

# **INAUGURAL-DISSERTATION**

zur

Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Christa Krämer  
aus Temeschburg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2003

**Di- und Triphenothiazine - Neue Modellsysteme  
für redoxschaltbare molekulare Drähte**

Gutachter: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Prof. Dr. Hermann Irgartinger

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, im November 2003

Christa Krämer

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert:

C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller\*, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3723-3726.

Synthesis of Functionalized Ethynylphenothiazine Fluorophores.

C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller\*, *Tetrahedron. Lett.* **2001**, 42, 8619-8624.

Synthesis of (Hetero)Aryl Bridged and Directly Linked Redox Active Phenothiazinyl Dyads and Triads.

C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller\*, *Synthesis* **2002**, 9, 1163-1170.

Synthesis of Phenothiazinylboronic Acid Derivatives – Suitable Starting Points for the Construction of Redox Active Materials.

C. S. Krämer, T. J. J. Müller\*, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534-3548.

Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines.

T. J. J. Müller\*, C. S. Krämer, DE0010143249, **2003**.

Verfahren zur Herstellung von konjugierten Oligo- und Polyphenothiazinen und deren Verwendung als Lochleiter.

## Danksagung:

Für das abwechslungsreiche Thema, die wertvollen Anregungen, die intensive Betreuung und die vielen Gelegenheiten an Tagungen und Forschungsaufenthalten teilzunehmen, bedanke ich mich bei meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. T. J. J. Müller.

Weiterhin danke ich:

- meinen Kollegen für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich M. Sailer, K. Memminger und N. Bucci für ihre Hilfsbereitschaft beim Korrekturlesen.
- Herrn Prof. Dr. J. Holze für die Unterstützung und das Interesse während meines Forschungsaufenthaltes in seiner Arbeitsgruppe an der TU Chemnitz.
- Herrn Dr. R. Guggenberger vom Max-Planck-Institut, Martinsried für die erfolgreiche Kooperation und die Aufnahme der STM-Bilder.
- Herrn Prof. K. Meerholz und Herrn Prof. Dr. U. Lemmer und ihren Mitarbeitern für den Bau und die Untersuchung der OLEDs.
- Frau B. Bischoff-Förster für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren.
- meinen Forschungspraktikanten Alexej Michailowski und Jan Blecken für ihr Engagement und die gute Zusammenarbeit.
- den Mitarbeitern in den analytischen Abteilungen der LMU München und der Universität Heidelberg für ihre sorgfältige Arbeit.

## Abkürzungsverzeichnis

Ber.	berechnet
br	breit
c	Konzentration
d	Tag
$\phi$	Durchmesser
DME	Ethylenglykoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EI	Elektronenstossionisation
Eq	Äquivalente
Ether	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment
Gef.	gefunden
h	Stunde
Hex	<i>n</i> -Hexyl
HOPG	Hochorientiertes pyrolytisches Graphit
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
l	Länge
$v$	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
m	mittel
MALDI/TOF	Matrix-unterstützte Laserdesorptions/Ionisations-Flugzeit- Massenspektrometrie
Me	Methyl
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz
Nr.	Nummer
QA	Fluoreszenzquantenausbeute
$R_f$	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur

s	stark
sh	Schulter
Smp.	Schmelzpunkt
ss	sehr stark
STM	Rastertunnelmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
w	schwach

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
0.1	Zusammenfassung (deutsch) .....	1
0.2	Abstract (english) .....	7
<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>27</b>
2.3	Literaturübersicht.....	27
2.3.1	Phenothiazine .....	27
2.3.1.1	Struktur .....	27
2.3.1.2	Synthese.....	33
2.3.1.3	Anwendung und Forschung.....	35
2.3.2	Cyclovoltammetrie als Methode zur Ermittlung elektronischer Kopplung.....	43
2.4	Synthesekonzepte .....	51
<b>3</b>	<b>Arylierte und alkinylierte Phenothiazinderivate</b> .....	<b>55</b>
3.1	Synthesestrategie und Darstellung der Edukte .....	55
3.2	Arylierte Phenothiazinderivate .....	58
3.2.1	Synthese arylierter Phenothiazinderivate .....	58
3.2.2	Strukturaufklärung.....	59
3.2.3	Elektronische Eigenschaften arylierter Phenothiazinderivate .....	61
3.3	Alkinylierte Phenothiazinderivate .....	65
3.3.1	Synthese alkinylierter Phenothiazinderivate .....	65
3.3.2	Strukturaufklärung.....	66
3.3.3	Elektronische Eigenschaften alkinylierter Phenothiazinderivate .....	69
3.4	Vergleich von arylierten und alkinylierten Phenothiazinderivaten und Schlussfolgerung.....	77
<b>4</b>	<b>Dimere und trimere Phenothiazinderivate</b> .....	<b>81</b>
4.1	Direkt- oder arylverknüpfte Phenothiazindiaden und –triaden .....	81
4.1.1	Synthese von direkt- oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und –triaden.....	81
4.1.2	Synthese von funktionalisierten direkt- oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und –triaden.....	85
4.1.3	Strukturaufklärung.....	90
4.1.4	Fluoreszenz und UV/Vis-Spektroskopie .....	93

---

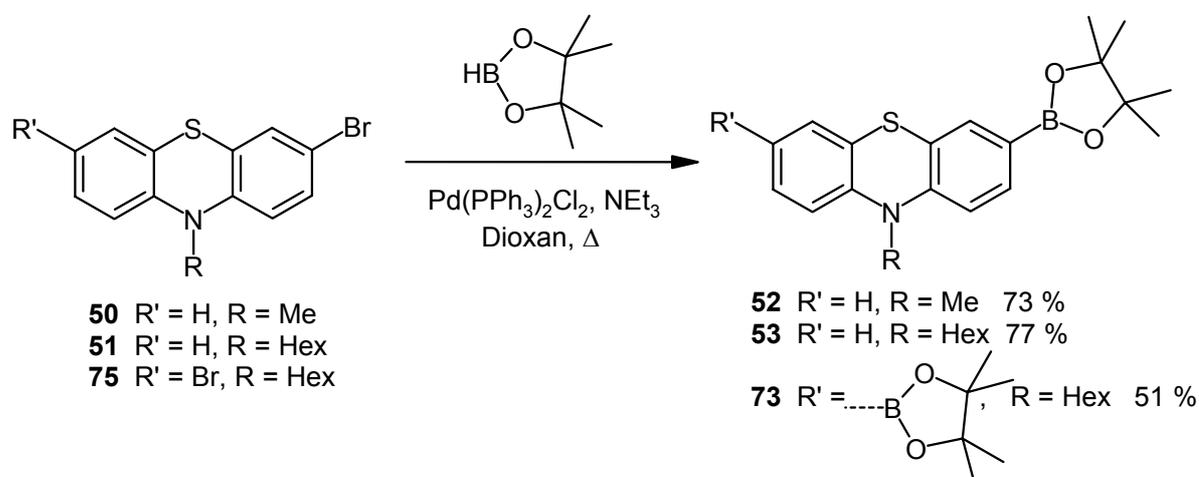
4.1.5	Elektrochemisches Verhalten .....	96
4.2	Alkynylverknüpfte Phenothiazindiaden und –triaden .....	111
4.2.1	Synthese von alkynylverknüpften Phenothiazindiaden und –triaden.....	111
4.2.2	Synthese von funktionalisierten alkynylverknüpften Phenothiazindiaden und –triaden.....	113
4.2.3	Strukturaufklärung.....	117
4.2.4	Fluoreszenz und UV/Vis-Spektroskopie .....	119
4.2.5	Elektrochemisches Verhalten .....	123
4.3	Polymerisation von 1,4-Bis-(10-alkyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-diinen ...	130
4.4	Selbstorganisation von 1,4-Bis-(10-alkyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-diinen auf Graphitoberflächen .....	134
4.5	Lochleitfähigkeit von 10,10',10''-Trihexyl-10 <i>H</i> ,10' <i>H</i> ,10'' <i>H</i> -[3,3',7',3'']-terphenothiazin (74).....	137
<b>5</b>	<b>Phenothiazine – Bausteine für molekulare Drähte?.....</b>	<b>139</b>
5.1	Synthese potentieller molekularer Drähte auf Phenothiazinbasis .....	139
5.2	Strukturaufklärung, optische und elektrochemische Eigenschaften.....	142
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick .....</b>	<b>148</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>150</b>
7.1	Arbeitsmittel .....	150
7.2	Darstellung der Edukte aus Kapitel 3.1 .....	154
7.3	Darstellung arylierter Phenothiazinderivate .....	161
7.4	Darstellung alkynylierter Phenothiazinderivate .....	172
7.5	Darstellung von direkt oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaden....	181
7.6	Darstellung von funktionalisierten direkt oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaden .....	191
7.7	Darstellung von alkynylverknüpften Phenothiazindiaden.....	202
7.8	Darstellung von funktionalisierten alkynylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaden.....	208
7.9	Darstellung von Phenothiazinderivaten mit Thioester-Terminus.....	225
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>231</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>239</b>
9.1	Cyclovoltammetrische Messdaten: Gesamtüberblick .....	239
9.2	Röntgenstrukturdaten .....	242

## 0 Zusammenfassung

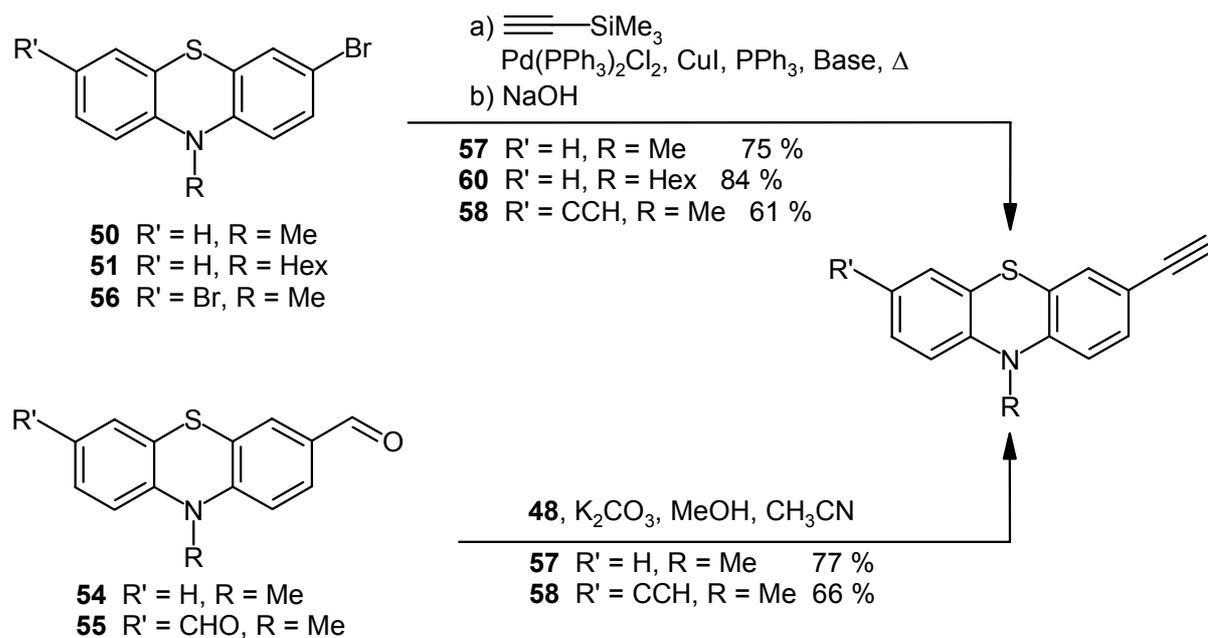
### 0.1 Zusammenfassung (deutsch)

1. Aus literaturbekannten Verbindungen können Phenothiazinboronsäureester und ethinylierte Phenothiazine als Ausgangsmaterialien für die Suzuki- und Sonogashira-Kupplung von Phenothiazinen dargestellt werden (Schema 0.1-0.2).

Schema 0.1 Synthese von Phenothiazinboronsäureestern.

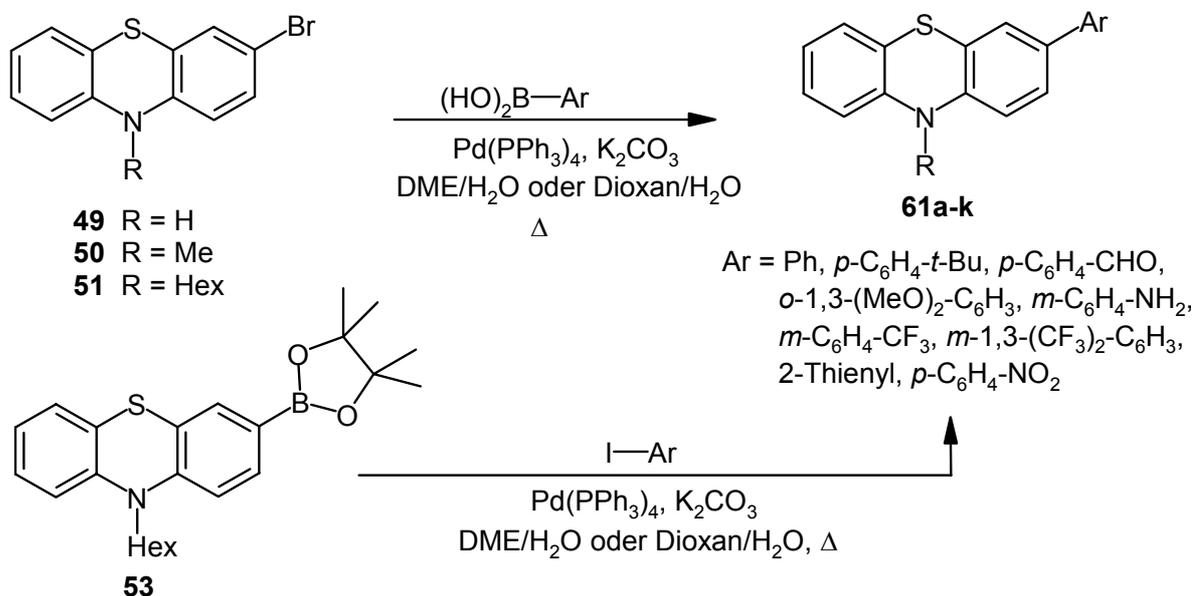


Schema 0.2 Synthese ethinylierter Phenothiazine.

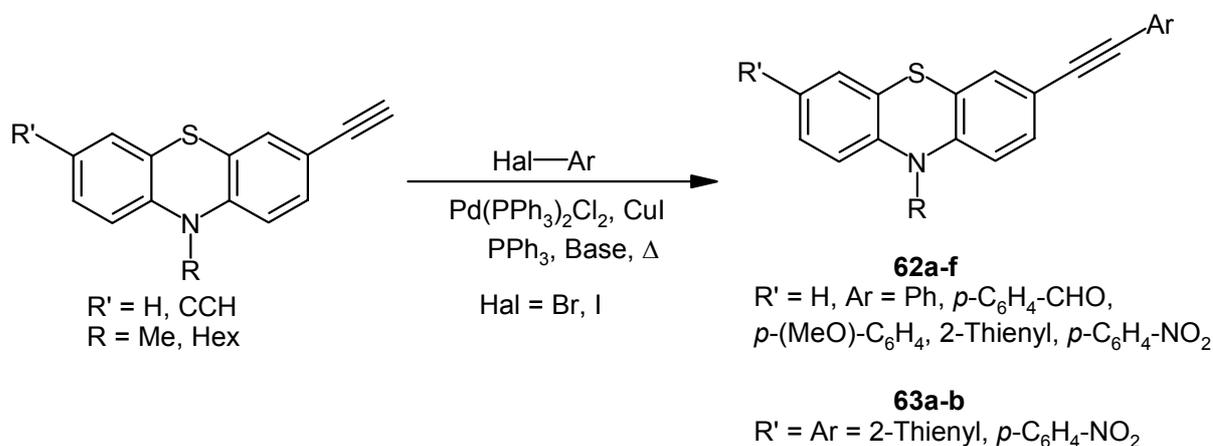


2. Arylierte und alkylierte Phenothiazine sind durch übergangsmetallkatalysierte Kreuzkuppelungsreaktionen in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 0.3-0.4).

Schema 0.3 Synthese arylierter Phenothiazinderivate.



Schema 0.4 Synthese alkylierter Phenothiazinderivate.

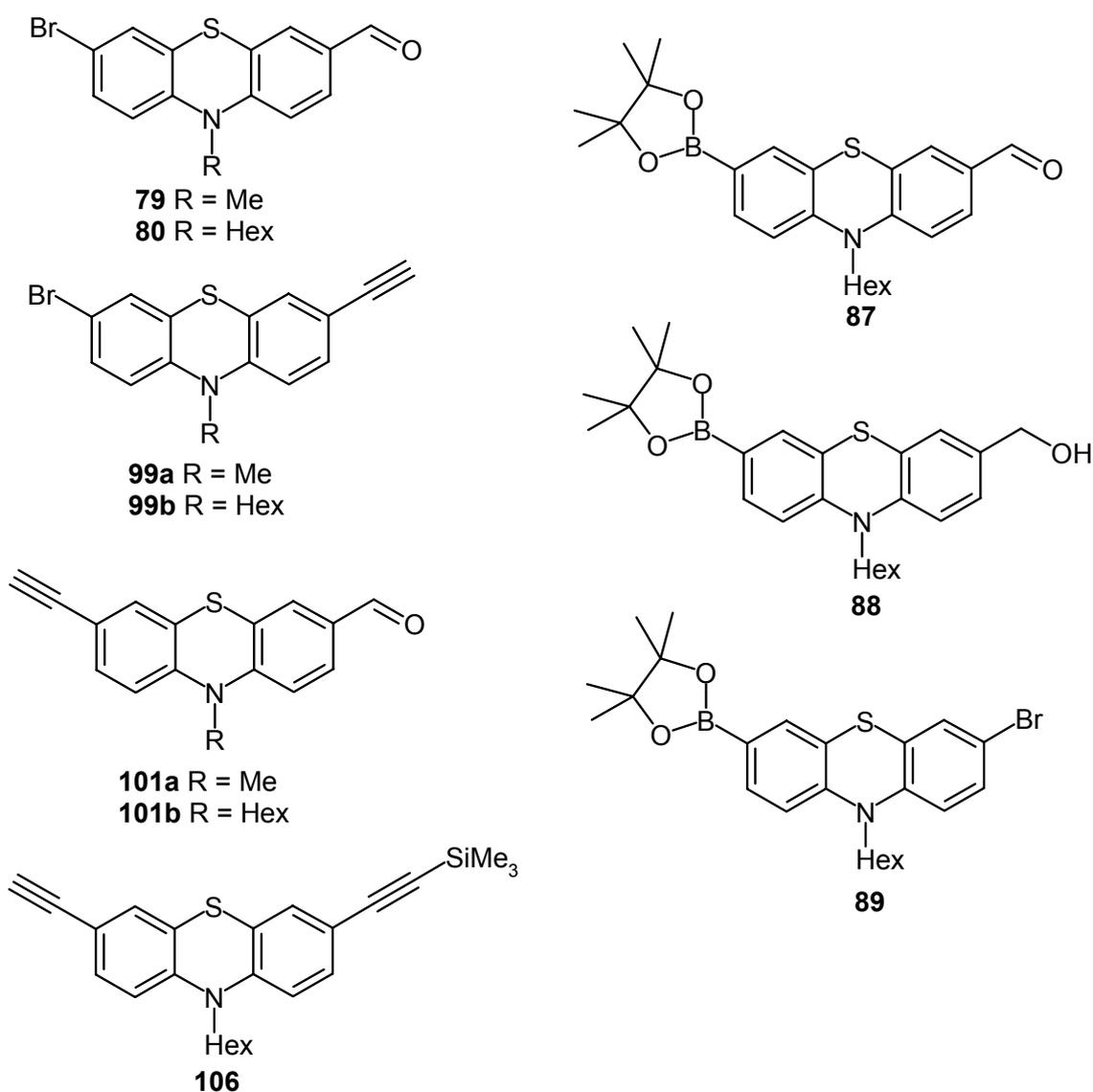


3. Die grünlich fluoreszierenden arylierten und alkylierten Phenothiazinderivate **61**, **62** und **63** weisen Stokes-Shifts im Bereich von 5000-9000 cm<sup>-1</sup> auf. Aufgrund des Schweratom-effekts beträgt die Quantenausbeute maximal 40 %. Alkylierte Derivate weisen dabei die höchsten Quantenausbeuten auf. Es ergibt sich eine gute Korrelation zwischen den längstwelligen Absorptionsmaxima und den  $\sigma_p$ -Parametern der Substituenten, sowohl in der Reihe der Aryle als auch in der Reihe der Alkine. Die Verbindungen können elektrochemisch reversibel

oxidiert werden. Dabei zeigt sich, dass das Potential wesentlich von der Art des Substituenten und des elektronegativen Brückenelements Acetylen beeinflusst wird. Die nitroarylierten Verbindung **61k** und **62d**, welche sowohl reversibel reduziert als auch oxidiert werden können, können als Modelle für molekulare Gleichrichter betrachtet werden.

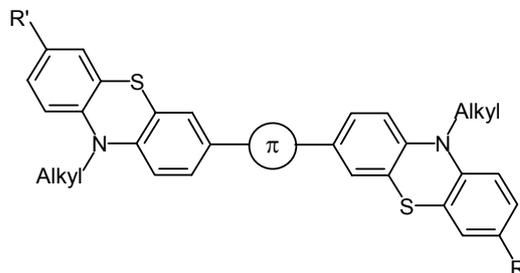
4. Aus den Bromaldehyden **79** und **80** und der Bisboronsäureester **73** kann ein Pool von unsymmetrisch substituierten Bausteinen für weitere Oligomersynthesen gewonnen werden (Schema 0.5).

Schema 0.5 Baukasten an unsymmetrisch substituierten Phenothiazinen.



5. Arylverknüpfte und alkinylverknüpfte dimere und trimere Phenothiazine können durch Suzuki- und Sonogashira-Kupplung dargestellt werden (Tabelle 0.1-0.2).

Tabelle 0.1 Arylverknüpfte dimere und trimere Phenothiazinoligomere.



Nr.	R'	R	Alkyl	π
66, 67	H	H	Me, Hex	keine
81	CHO	H	Hex	keine
82	C≡CH	H	Hex	keine
68	H	H	Hex	
69, 70	H	H	Me, Hex	
90	Br	Br	Hex	
71	H	H	Hex	
72	H	H	Hex	
74	H	H	Hex	
76	H	H	Hex	
83	CHO	CHO	Hex	
84	C≡CH	C≡CH	Hex	

Tabelle 0.2 Alkinylverknüpfte dimere und trimere Phenothiazinoligomere.

Nr.	R'	R	Alkyl	$\pi$
92	H	H	Hex	
93, 94	H	H	Me, Hex	
95	H	H	Me	
100a, 100b	Br	Br	Me, Hex	
102a, 102b	CHO	CHO	Me, Hex	
107	$C\equiv CSiMe_3$	$C\equiv CSiMe_3$	Hex	
110	$C\equiv CH$	$C\equiv CH$	Hex	
96	H	H	Hex	
98	H	H	Me	

6. Die Phenothiazindimere und –trimere erweisen sich als potente Fluorophore mit Stokes-Shifts von  $5000-9000\text{ cm}^{-1}$ . Die höchsten Quantenausbeuten erreicht man mit starren Butadienen und alkinverbrückten Oligomeren.

Die elektrochemischen Untersuchungen ergeben, dass in direkt verknüpften Phenothiazinoligomeren die größte elektronische Kommunikation zwischen den Einheiten herrscht, in biphenylen- und thiophenethinylverknüpften Bisphenothiazinen hingegen sind die Phenothiazinkörper elektronisch vollständig entkoppelt.

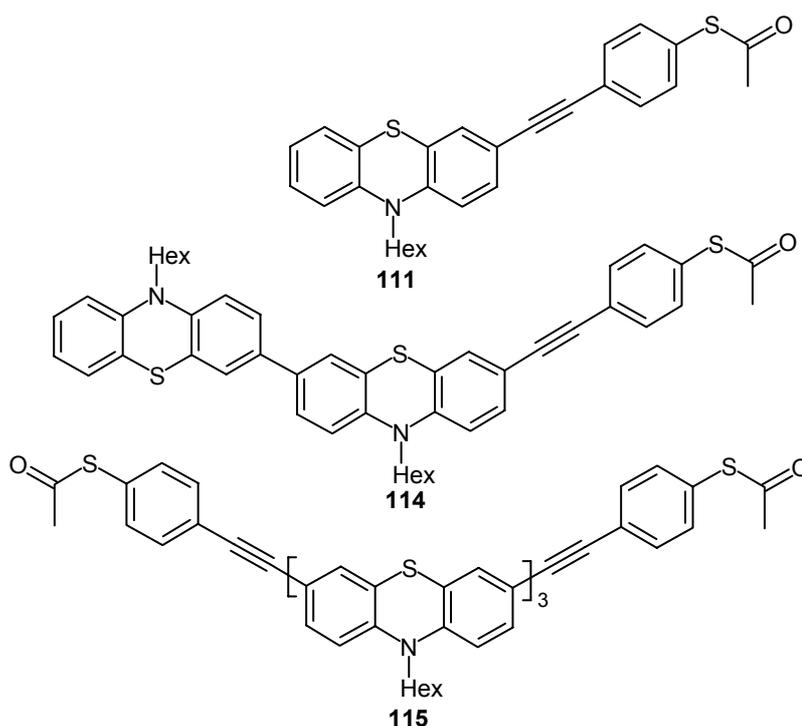
7. Die großen Abstände im Kristall lassen keine topochemische Polymerisation des Butadiins **94** zu. Hingegen gelingt die thermische Polymerisation zu Oligomeren mit 3-5 Monomereinheiten.

8. Zum ersten Mal konnten Phenothiazinderivate, die Butadiine **93** und **94** auf HOPG selbstorganisiert und mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops abgebildet werden. Bedingt durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen des Moleküls und der Bandstruktur des Graphits liegen die Moleküle flach auf der Oberfläche. Die Moleküle ordnen sich zueinander in Abhängigkeit von der Sperrigkeit des *N*-Alkylrestes leicht versetzt an.

9. In unterschiedlichen OLED-Anordnungen zeigt die Triade **74** in ihrer Funktion als Lochleiter beim Anlegen einer Spannung reversibel einen exponentiellen Anstieg der Stromdichte. Elektrolumineszenz wird nicht beobachtet.

10. Zur *in situ* Chemisorption auf Gold wurden fünf Phenothiazinderivate mit Thioester Termini synthetisiert. In zwei Fällen kann für eine auf eine Goldelektrode chemisorbierte Substratschicht im cyclovoltammetrischen Experiment reversible Oxidationen beobachtet werden (Schema 0.6).

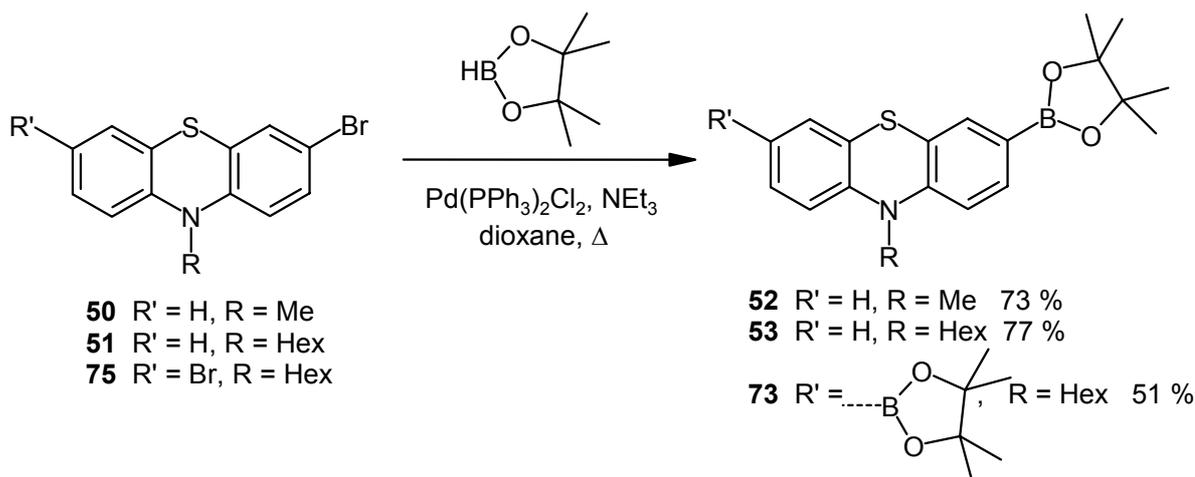
Schema 0.6 Als Substrat auf einer Goldelektrode untersuchte Verbindungen.



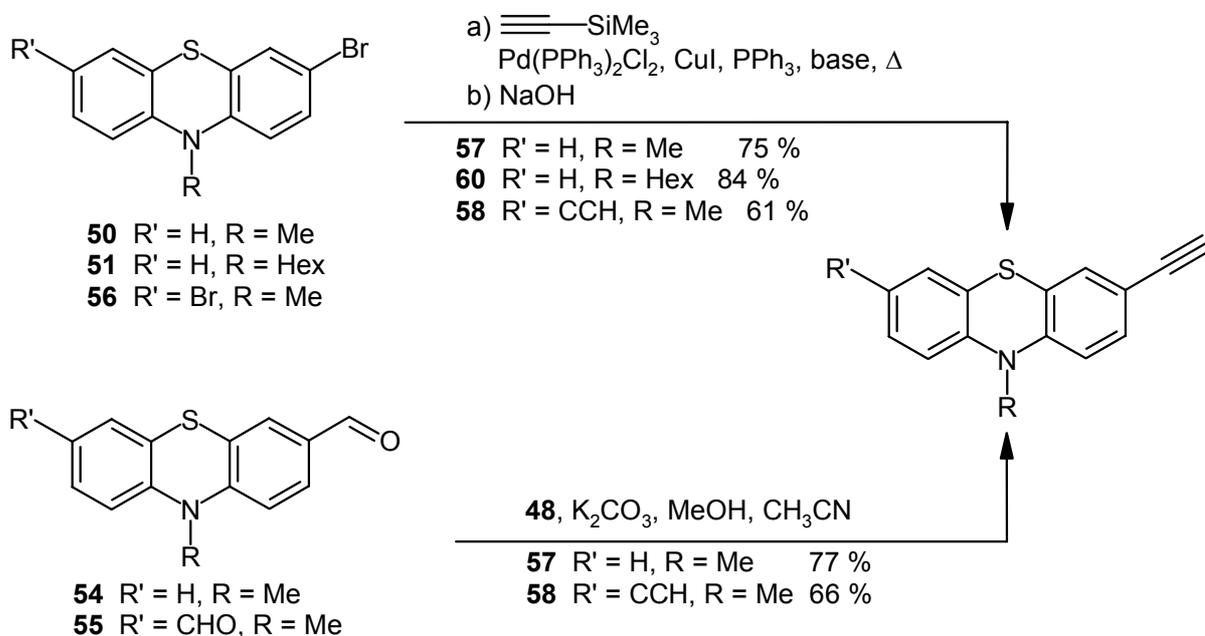
## 0.2 Abstract (english)

1. Phenothiazine boronic esters and ethynylated phenothiazines are synthesized from literature known compounds as starting materials for the Suzuki and Sonogashira coupling of phenothiazines (scheme 0.1-0.2).

Scheme 0.1 Synthesis of phenothiazine boronic esters.

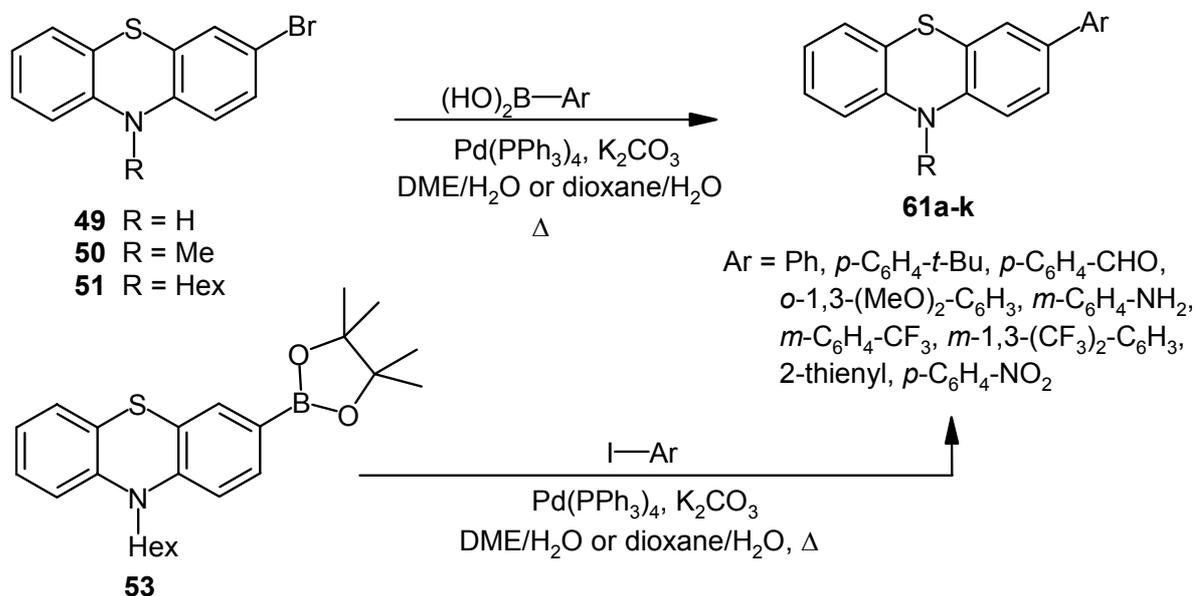


Scheme 0.2 Synthesis of ethynylated phenothiazines.

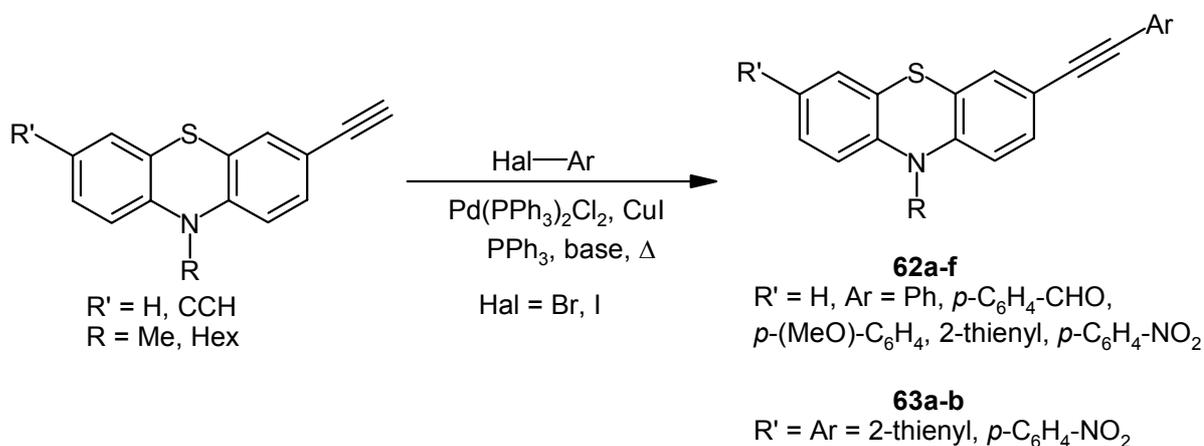


2. Arylated and alkynylated phenothiazine derivatives are available in good yields via transition metal catalyzed cross coupling reactions (scheme 0.3-0.4).

Scheme 0.3 Synthesis of arylated phenothiazine derivatives.



Scheme 0.4 Synthesis of alkynylated phenothiazine derivatives.

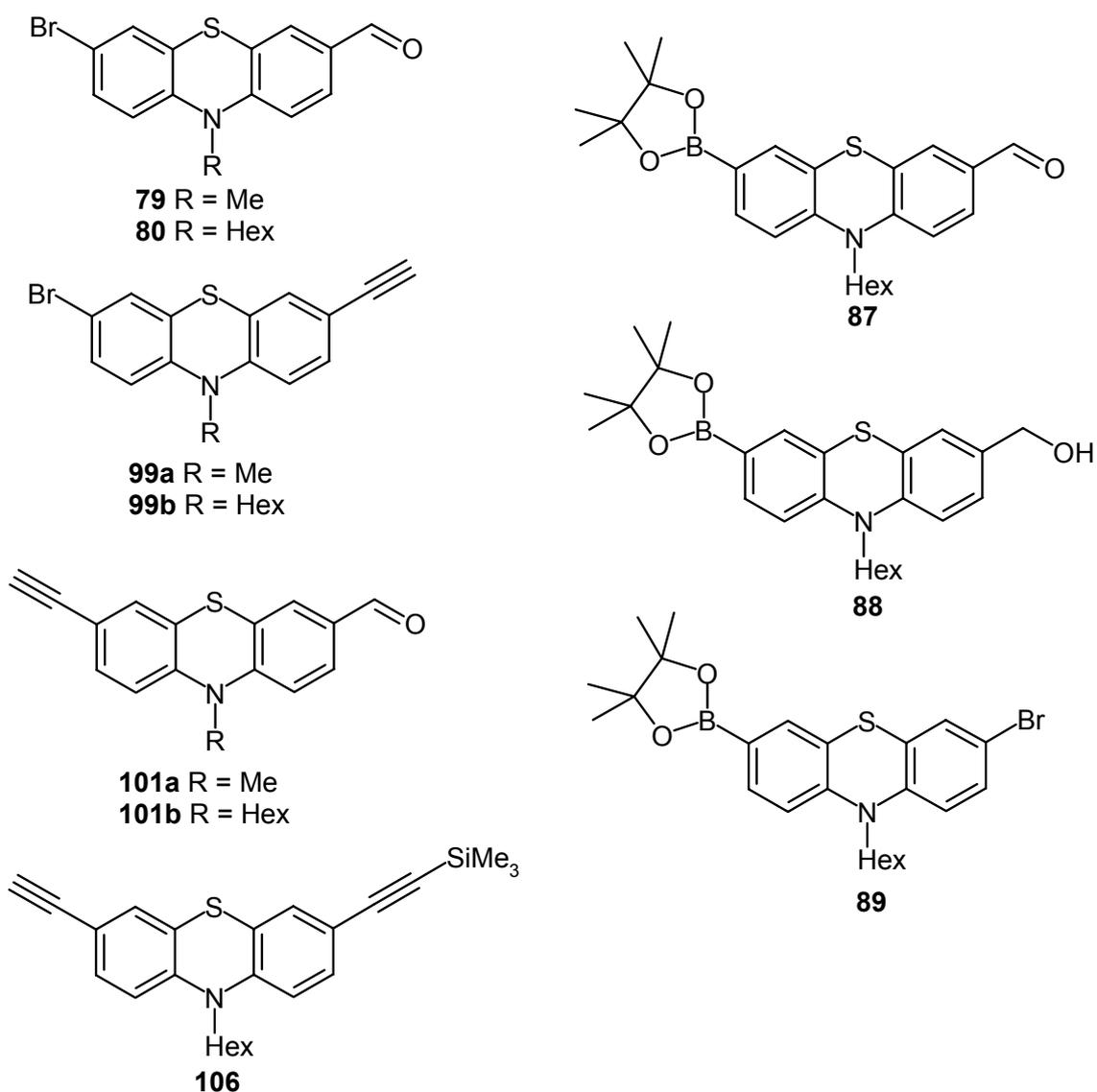


3. The arylated and alkynylated phenothiazines derivatives **61**, **62** and **63** with green fluorescence show Stokes Shifts between 5000-9000 cm<sup>-1</sup>. The maximum quantum yield is up to 40 % because of heavy atom induced fluorescence quenching. Alkynylated derivatives show here in general the greatest quantum yields. A good correlation is found between the longest absorption maxima and the  $\sigma_p$ -parameters of the substituents for aryls as well as alkyls. The electrochemical oxidation of the compounds is reversible. Thereby it becomes evident that the

potential is considerably influenced by the substituent and by the electron negative bridge element acetylene. The nitroarylated compounds **61k** and **62d**, which can be oxidized and reduced reversibly, can be regarded as models for molecular rectifiers.

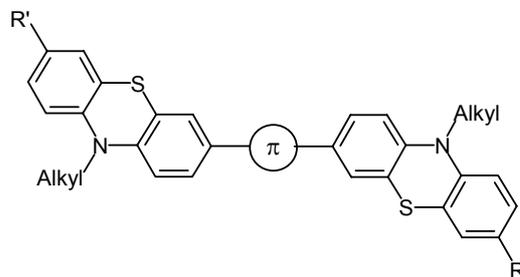
4. A starting kit on unsymmetrically substituted monomers for further oligomer syntheses can be obtained from the bromoaldehyds **79** and **80** and the bisboronic ester **73** (scheme 0.5).

Scheme 0.5 Starting kit on unsymmetrically substituted phenothiazines.



5. Arylbridged and alkynylbridged dyads and triads are synthesized by Suzuki and Sonogashira coupling (tables 0.1-0.2).

Table 0.1 Arylbridged dyades and triades.



Nr.	R'	R	Alkyl	$\pi$
<b>66, 67</b>	H	H	Me, Hex	no
<b>81</b>	CHO	H	Me, Hex	no
<b>82</b>	C $\equiv$ CH	H	Hex	no
<b>68</b>	H	H	Hex	
<b>69, 70</b>	H	H	Hex	
<b>90</b>	Br	Br	Me, Hex	
<b>71</b>	H	H	Hex	
<b>72</b>	H	H	Hex	
<b>74</b>	H	H	Hex	
<b>76</b>	H	H	Hex	
<b>83</b>	CHO	CHO	Hex	
<b>84</b>	C $\equiv$ CH	C $\equiv$ CH	Hex	

Table 0.2 Alkynylbridged dyads and triads.

Nr.	R'	R	Alkyl	$\pi$
92	H	H	Hex	
93, 94	H	H	Me, Hex	
95	H	H	Me	
100a, 100b	Br	Br	Me, Hex	
102a, 102b	CHO	CHO	Me, Hex	
107	$C\equiv CSiMe_3$	$C\equiv CSiMe_3$	Hex	
110	$C\equiv CH$	$C\equiv CH$	Hex	
96	H	Hex		
98	H	H	Me	

6. The phenothiazine dyads and triads are highly efficient fluorophors with Stokes-Shifts between  $5000-9000\text{ cm}^{-1}$ . The highest quantum yields are achieved with the rigid butadiins and alkynylbridged oligomers.

Electrochemical investigations show highest electronic communication between the units for directly bonded phenothiazine oligomers, whereas the units are electronically fully decoupled in biphenylene and thiophenethynylene bridged dyads.

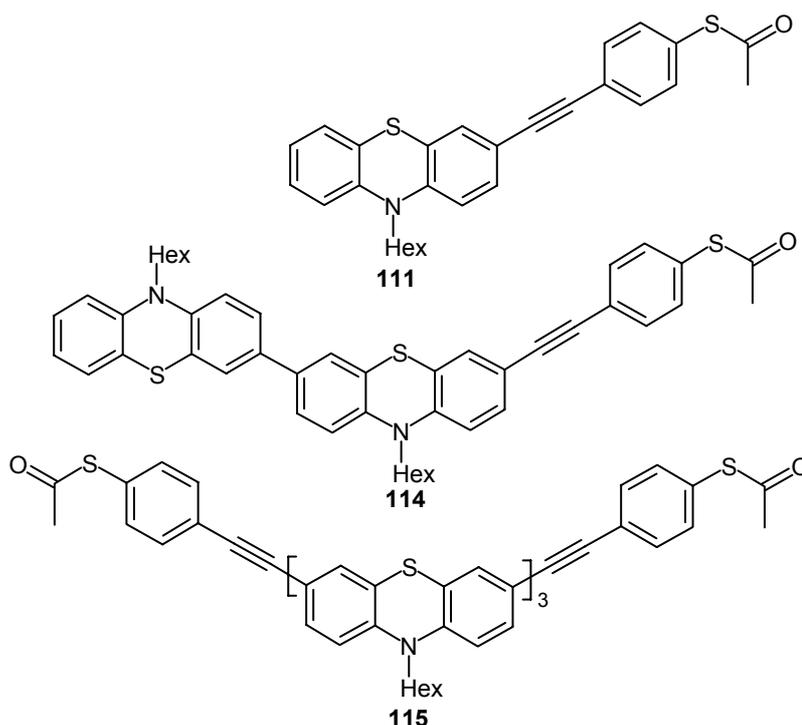
7. Topochemical polymerisation of the butadiin **94** is not possible because of large distances of the individual molecules in the crystal. Thermal polymerisation leads to oligomers with 3-5 monomeric units.

8. For the first time phenothiazines could be investigated by a scanning tunneling microscope (STM). The butadiines **93** and **94** could be self-organised on HOPG and imaged with STM. The molecules lie flat on the surface because of the  $\pi$ - $\pi$ -interactions between the  $\pi$ -electrons of the molecule and the metallic band structure of graphite. The molecules are shifted to each other in dependence of the bulkiness of the alkyl group.

9. The triad **74** was incorporated in different OLED assemblies in its function as a hole conductor and the measured current shows an exponential increase in the current density. No electroluminescence was observed.

10. Five phenothiazine derivatives have been synthesized with thioester termini for *in situ* chemisorption experiments on gold. Reversible oxidations can be observed for two compounds as chemisorbed layers on a gold electrode in an electrochemical setup (scheme 0.6).

Scheme 0.6 These compounds have been investigated as chemisorbed substrates on a gold electrode.



## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

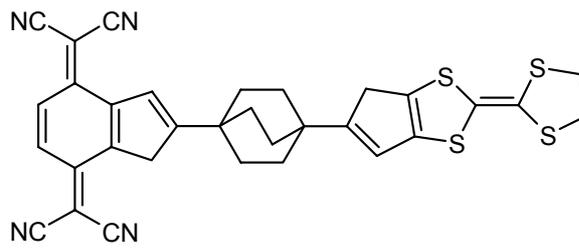
„There’s Plenty of Room at the Bottom“ und „The principle of physics do not speak against the possibility of manœuvring things atom by atom.“ stellte Feynman 1959 – zu einer Zeit als Computer noch ganze Räume füllten - bei der jährlichen Versammlung der American Physical Society im Hinblick auf die Miniaturisierung von Computern zukunftsweisend fest.<sup>[1]</sup> Nanoobjekte aus Atomen aufzubauen ist derzeit technisch nicht möglich, doch Chemiker fanden hierfür einen adäquaten Ersatz: Moleküle.

Ein Molekül ist 10 Millionen Mal kleiner als ein herkömmliches elektronisches Bauelement. Zwar verdoppelt sich nach dem Moore’schen Gesetz<sup>[2]</sup> etwa alle 24 Monate die Zahl der Siliciumtransistoren pro Chip, jedoch schätzt man, dass in etwa 20 Jahren mit den derzeit bekannten Methoden keine weitere Miniaturisierung der herkömmlichen Siliciumtransistoren möglich sein wird. Auf einem Quadratcentimeter könnte man folglich 100.000 bis eine Million Mal mehr molekulare Bauelemente mit einer Länge von 1 bis 3 nm unterbringen.

Getrieben von der Motivation einzelne Moleküle, kleinere Gruppen von Molekülen, Kohlenstoffnanoröhren oder nanometerlange metallische oder halbleitende Drähte zum Ausführen von elektronischen Funktionen zu nutzen, entstand in den letzten 30 Jahren das interdisziplinäre Forschungsgebiet der molekularen Elektronik.<sup>[3]</sup> Sie ist neben der molekularen Photonik und molekularen Ionik ein Teilgebiet der Chemionik,<sup>[4]</sup> der Chemie der molekularen und supramolekularen Funktionseinheiten. Dabei macht man sich die Fähigkeit von Molekülen zur Selbstorganisation<sup>[5]</sup> und die vielfältigen Funktionen, die durch ihre gezielte Synthese verwirklicht werden könnten, zunutze.

1974 stellten Aviram und Ratner das erste Modell für ein aus einem einzelnen Molekül bestehendes elektronisches Bauelement - einen Gleichrichter - vor. Dieses Molekül enthält eine  $\pi$ -Donor-Einheit (Tetracyanchinodimethan) und eine  $\pi$ -Akzeptor-Einheit (Tetrathiafulvalen), welche durch eine interne Tunnelbarriere (Bicyclo[2.2.2]-octanbrücke) voneinander getrennt sind (Schema 1.1). Rechnungen ließen vermuten, dass beim Einbringen des Moleküls zwischen zwei Metallelektroden und Anlegen einer Spannung eine starke Richtungsabhängigkeit des Stromflusses zu beobachten sein wird.<sup>[6]</sup>

Schema 1.1 Das erste Modell für einen molekularen Gleichrichter.



1

Mittlerweile wurde eine Vielzahl von viel versprechenden Modellen für molekulare Drähte, Schalter, Isolatoren, Gleichrichter und Speicher synthetisiert, charakterisiert und mit Hilfe von Einzelmolekülexperimenten oder auf Basis von Monoschichten auf ihre potentielle Funktion untersucht (Abbildung 1.1-1.5).

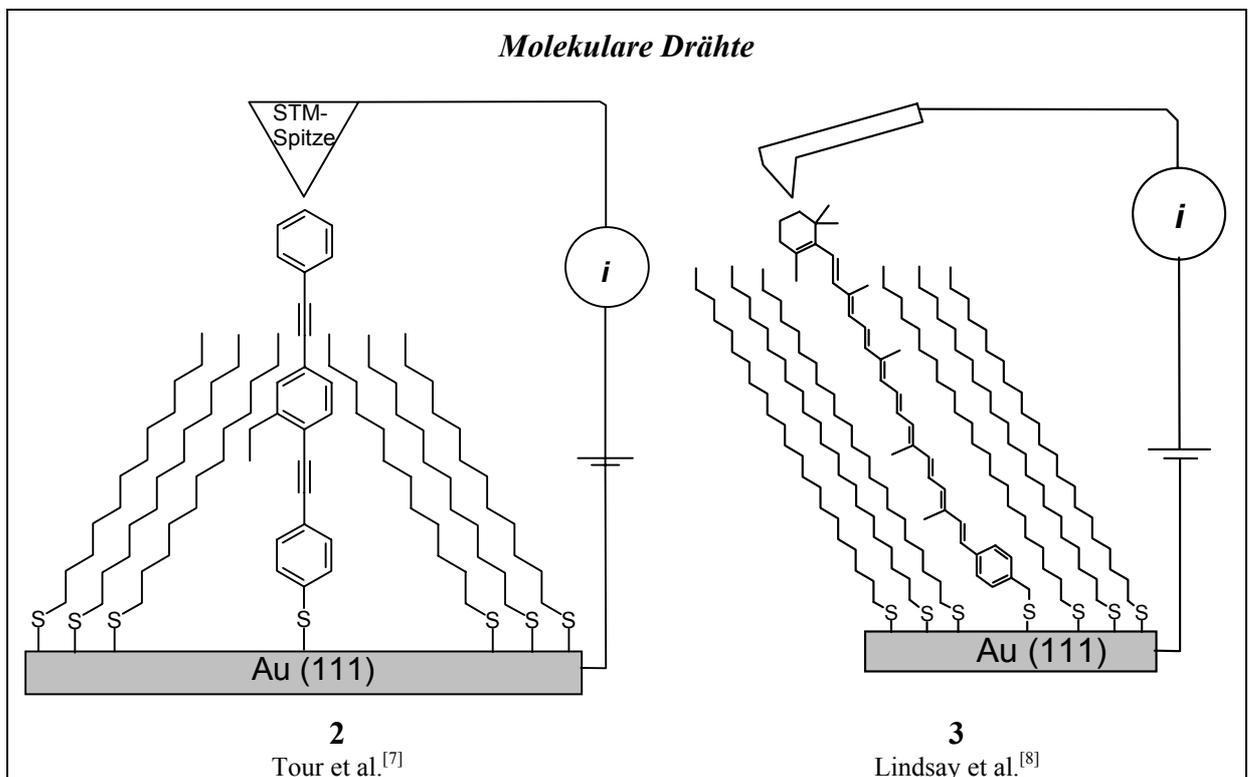


Abbildung 1.1 Einzelmolekülexperimente mit molekularen Drähten im Rasertunnel- bzw. Atomkraftmikroskop.

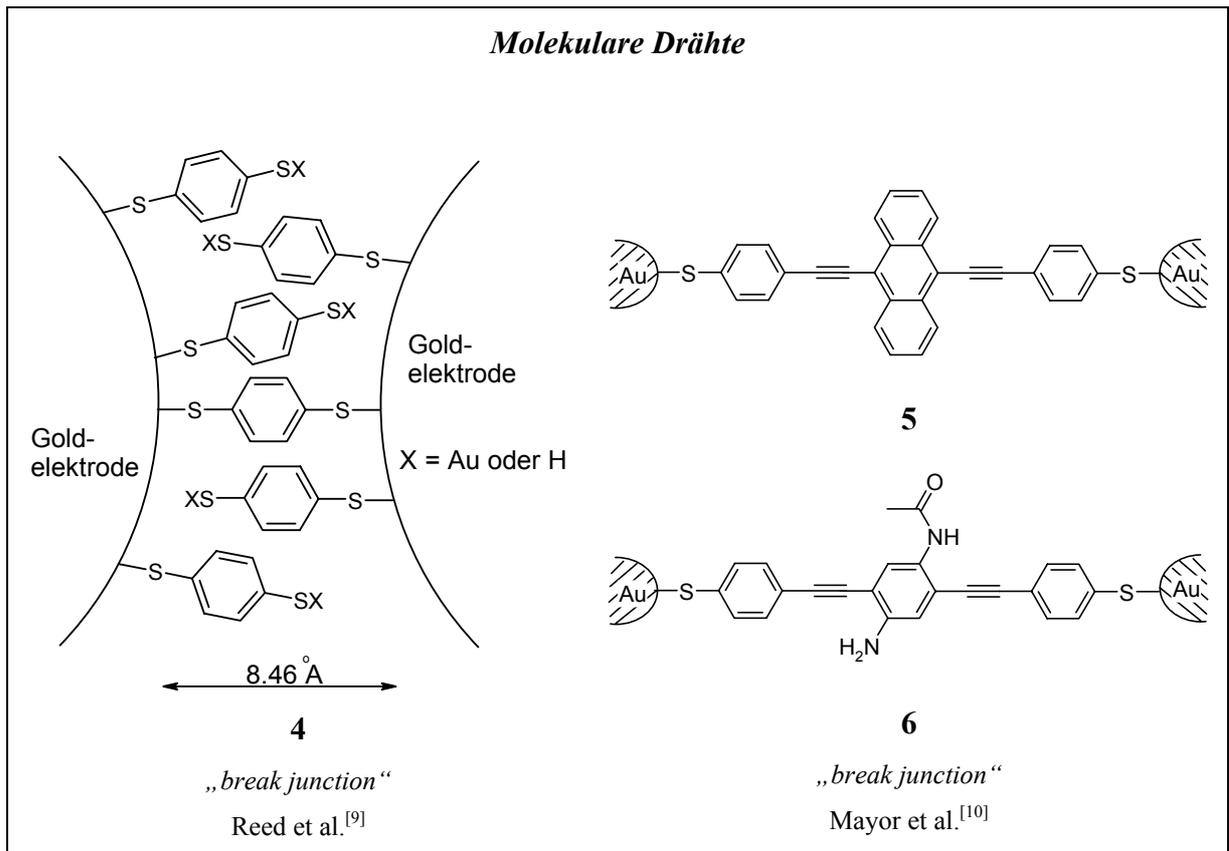


Abbildung 1.2 Einzelmolekülexperimente mit molekularen Drähten im „break junction“-Experiment.

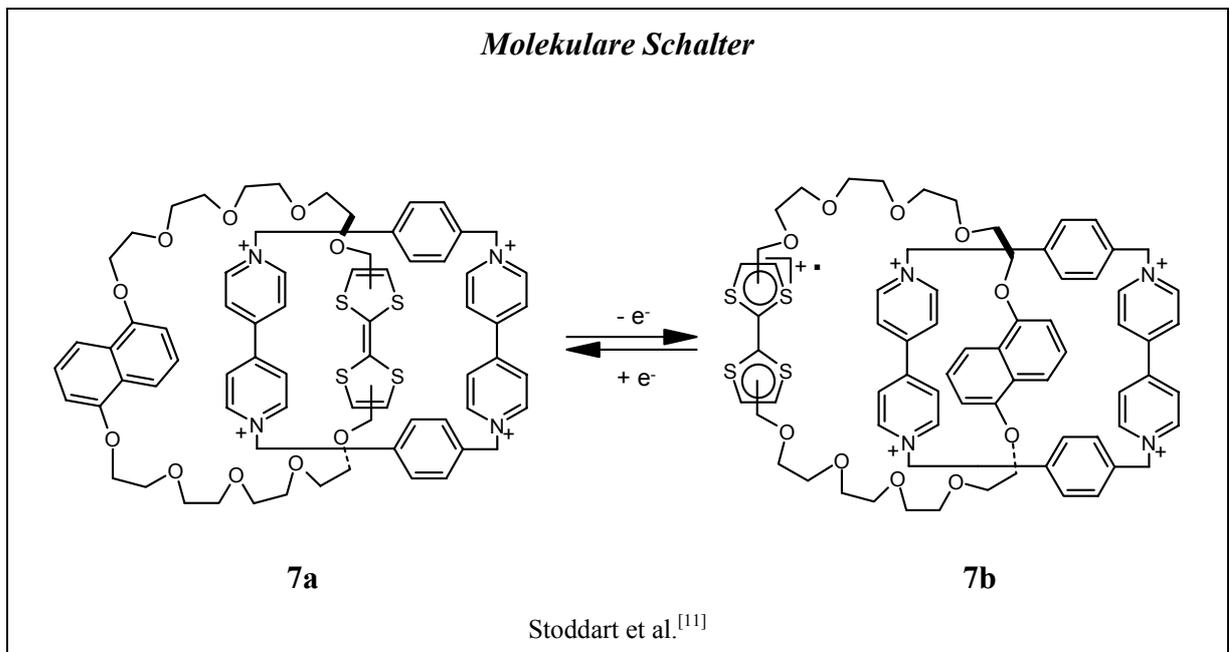


Abbildung 1.3 Modell für einen molekularen Schalter.

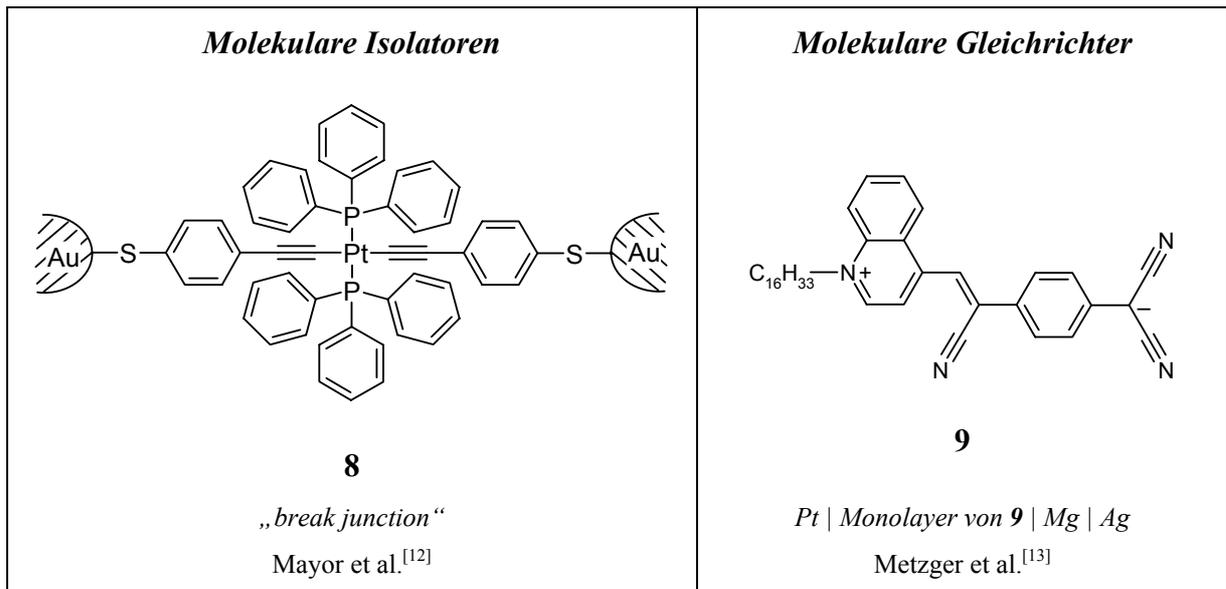


Abbildung 1.4 Modelle für molekulare Isolatoren und Gleichrichter.

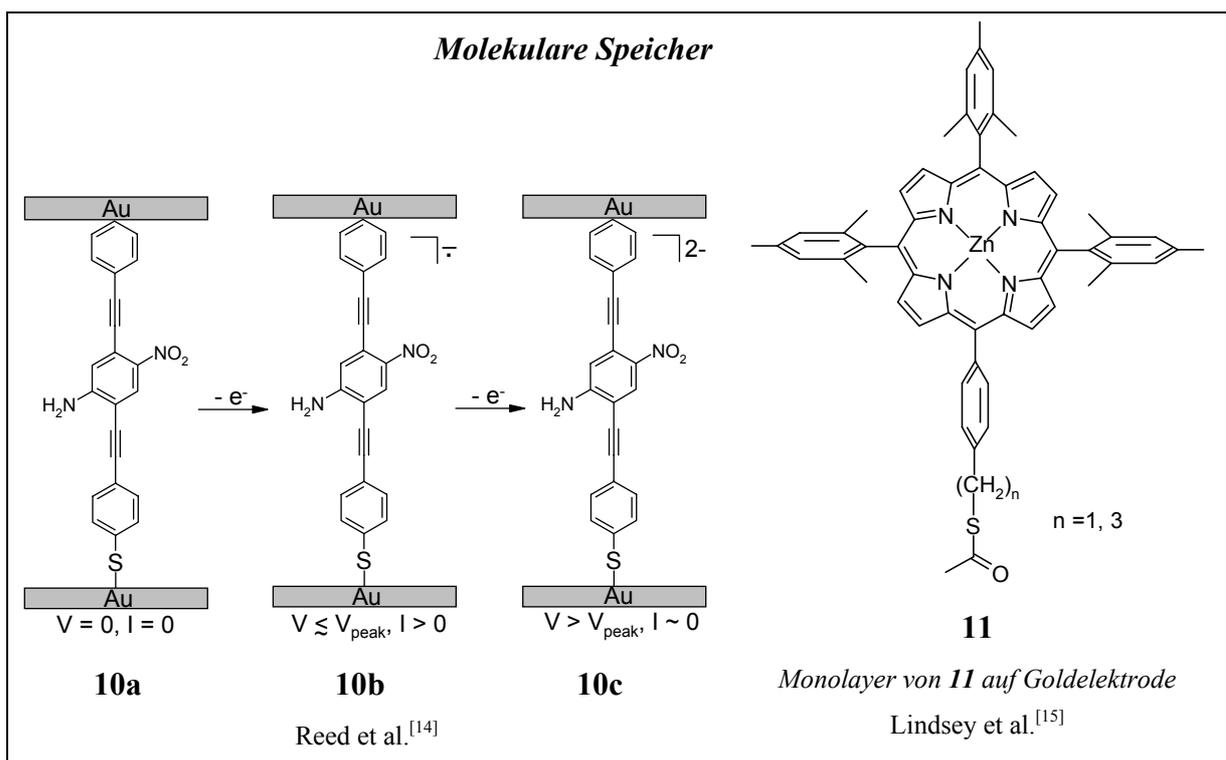


Abbildung 1.5 Modelle für molekulare Speicher.

In dieser Arbeit soll molekularen Drähten<sup>[16]</sup> und Schaltern<sup>[17]</sup>, den essentiellen Bestandteilen eines elektronischen Kreislaufs ein besonderes Augenmerk gelten.

Molekulare Drähte sind die Verbindungselemente zwischen zwei molekularen Bauelementen. Um die Einbindung in einen elektronischen Kreislauf zu gewährleisten benötigt man end-

funktionalisierte, nach Möglichkeit starre Moleküle von genau definierter Länge. Ihre Hauptaufgabe ist es, ein Signal – eine Anregungsenergie oder eine elektrische Ladung, d.h. Löcher (Defektelektronen) oder Elektronen – von einem Ende zum anderen zu transportieren. Sie erleichtern den Ladungstransport relativ zu einer isolierenden Umgebung, ihre Leitfähigkeit ist aber weder im Hinblick auf die Größenordnung noch im Hinblick auf den Mechanismus mit metallischen Leitern vergleichbar. In der Regel geschieht der Ladungstransfer über einen Tunnel(Superaustausch)-mechanismus, wobei die Geschwindigkeit des Elektronentransfers exponentiell von der zu überwindenden Distanz abhängt.<sup>[18]</sup> Durch ein abgestimmtes molekulares Design kann jedoch die Entfernungsabhängigkeit des Ladungstransfers umgangen werden. Ein überzeugendes Experiment lieferten Wasielewski et al.<sup>[19]</sup> Sie knüpften zwischen einem Donor und einem Akzeptor *p*-Phenylenvinyloligomere unterschiedlicher Länge. Der photoinduzierte Elektronentransfer zeigte über eine Länge von fast 40 Å eine nur sehr geringe Distanzabhängigkeit, welche für einen Hopping-Mechanismus charakteristisch ist. Dabei „hüpft“ die Ladung von einer Moleküleinheit zur nächsten und kann als eine Reihe aufeinanderfolgender Redoxreaktionen interpretiert werden.

Zum Leitverhalten einzelner Moleküle oder einer monomolekularen Schicht an Molekülen gibt es eine Reihe von Experimenten.

Kuhn et al. untersuchten als erste die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Dicke einer isolierenden, monomolekularen Fettsäureschicht zwischen zwei Metallschichten.<sup>[20]</sup> Mit der Entwicklung der Rastertunnel- (STM, „scanning tunneling microscopy“)<sup>[21]</sup> sowie der Atomkraftmikroskopie (AFM, „atomic force microscopy“) standen weitere Untersuchungsmethoden bis zu submolekularer Auflösung zur Verfügung. Tour et al. untersuchten so eine selbstorganisierende Monoschicht (SAM, „self-assembled monolayer“) aus Dodecanthiolat und einem Oligo(phenylenethinyl)derivat **2**, welche chemisorptiv an eine Goldoberfläche gebunden sind (Abbildung 1.1).<sup>[7]</sup> Das Abrastern mit einer STM-Spitze ergab, dass die Höhe der effektiven Tunnelbarriere (ATBH, „apparent tunnelling barrier height“), die als Maß für die relative Leitfähigkeit des Films betrachtet werden kann, in Bereichen, die Konglomerate von **2** enthielten doppelt so hoch wie in der umgebenden Dodecanthiol-SAM ist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass **2** als ein molekularer Draht geeignet sein könnte. Einen ähnlichen Versuchsaufbau, jedoch mit Carotin **3** und einem leitenden AFM, verwendeten Lindsey et al.<sup>[8]</sup> Sie stellten fest, dass der Widerstand der Alkanthiolschicht über eine Million Mal höher als der Widerstand der ähnlich langen Carotinmoleküle ist (Abbildung 1.1).

Das wohl schwierigste Experiment ist die „break junction“ (Bruchkontakt-Methode), welche erstmals von Reed et al. durchgeführt wurde.<sup>[9]</sup> Hierbei werden zwischen die Enden eines durchtrennten Metalldrahts einzelne oder wenige Dithiolmoleküle **4** eingebracht (Abbildung 1.2). Die Enden des Metalldrahtes dienen als Elektroden, an die eine Spannung angelegt werden kann. Durch Beobachtung des Stromflusses erhält man Strom-Spannungs-Kennlinien von Einzelmolekülen und kann so den Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und elektrischem Transportverhalten ergründen.<sup>[10]</sup> Die Interpretation der Strom-Spannungs-Kennlinien von Einzelmolekülen bleibt dennoch schwierig. Unklar ist der Beitrag interfacialer Prozesse, der Einfluß von Redoxzentren auf den Mechanismus des Elektronentransports, der Effekt des elektrischen Feldes auf die Energieniveaus des Moleküls sowie Struktur und elektronischer Aufbau des Kontakts zwischen Molekül und Metallelektrode.

Im Gegensatz zu molekularen Drähten wurden die Eigenschaften potentieller molekularer Schalter bisher hauptsächlich im Ensemble untersucht. Man kann molekulare Schalter nach zwei unterschiedlichen Gesichtspunkten definieren. Zum einen kann ein molekularer Schalter im herkömmlichen Sinne die Funktion eines Transistors übernehmen, welcher gesteuert durch externe Stimuli, den Ladungsfluss entlang eines leitenden Drahtes unterbrechen (OFF-Zustand) oder zulassen (ON-Zustand) kann. Zum anderen kann er allgemein als binärer Speicher betrachtet werden, welcher durch externe Stimuli in unterschiedliche stabile Zustände übergeführt werden kann. Als molekulare Schalter kommen bi- oder multistabile Moleküle in Frage. Die einzelnen Zustände müssen ohne Beeinträchtigung der Struktur eindeutig detektierbar, reversibel ineinander überführbar und als Teil eines makromolekularen Systems unter Beibehaltung ihrer Eigenschaften stabil sein. Die einzelnen Zustände können dabei auf Isomeren, unterschiedlicher elektronischer Struktur oder unterschiedlichem Komplexierungsverhalten beider Formen beruhen. Als externe Stimuli kommen Licht, Wärme, Druck, magnetische oder elektrische Felder sowie chemische und elektrochemische Reaktionen in Frage.<sup>[17b]</sup> In Abbildung 1.6-1.8 sind einige ausgewählte Beispiele zusammengestellt.

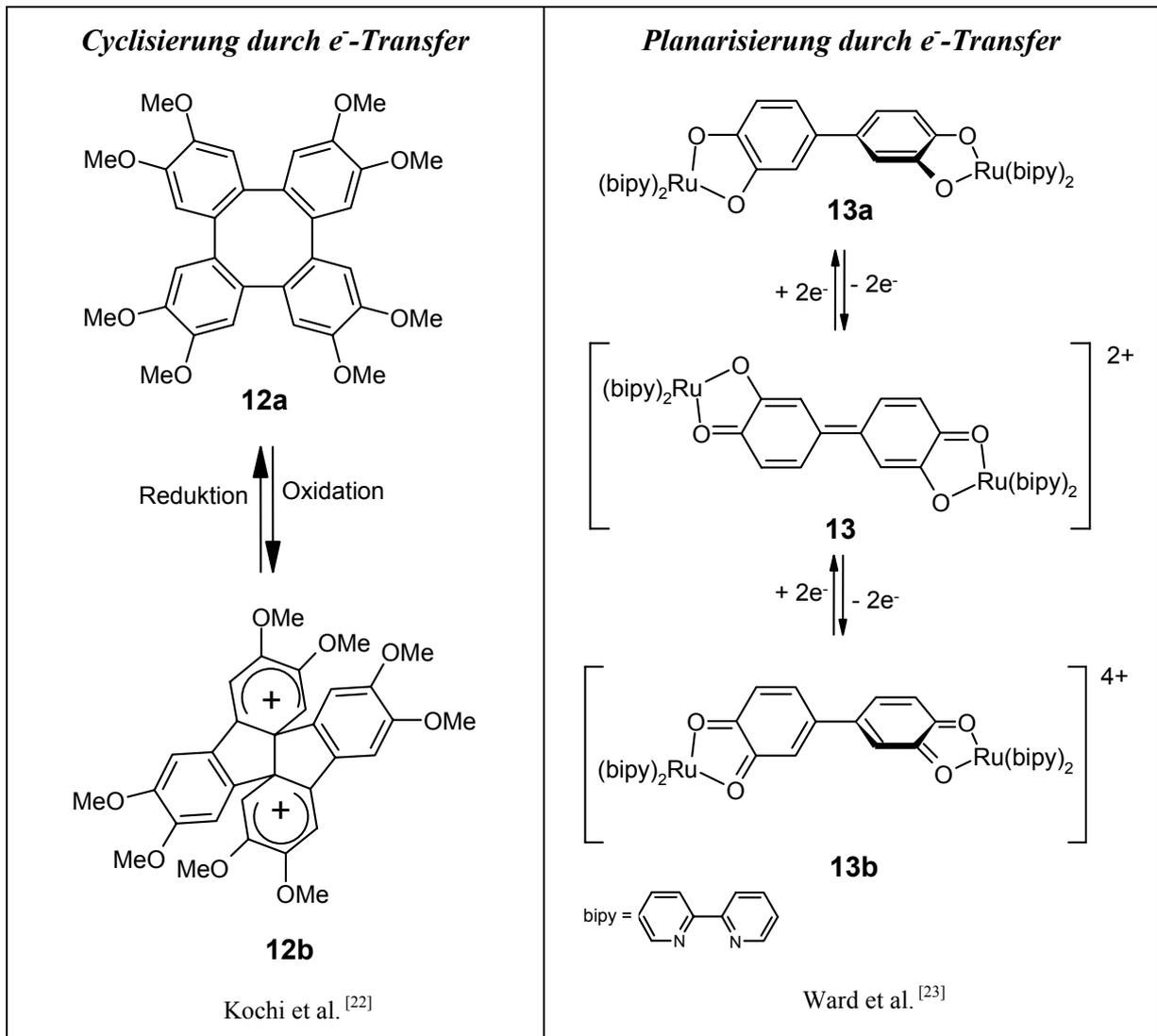


Abbildung 1.6 Elektrochemisch schaltbare Moleküle.

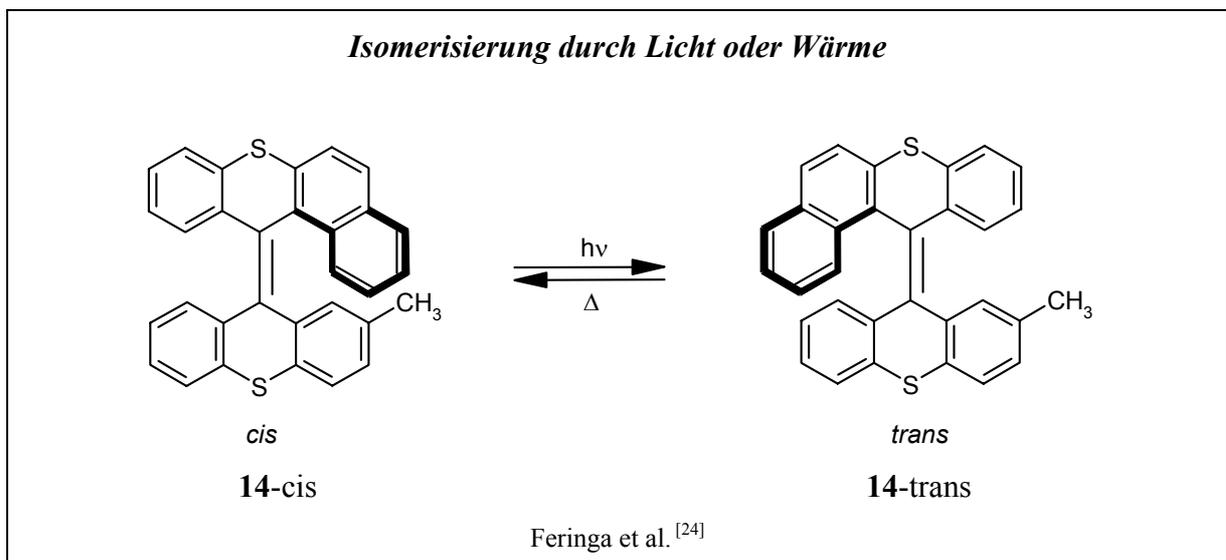
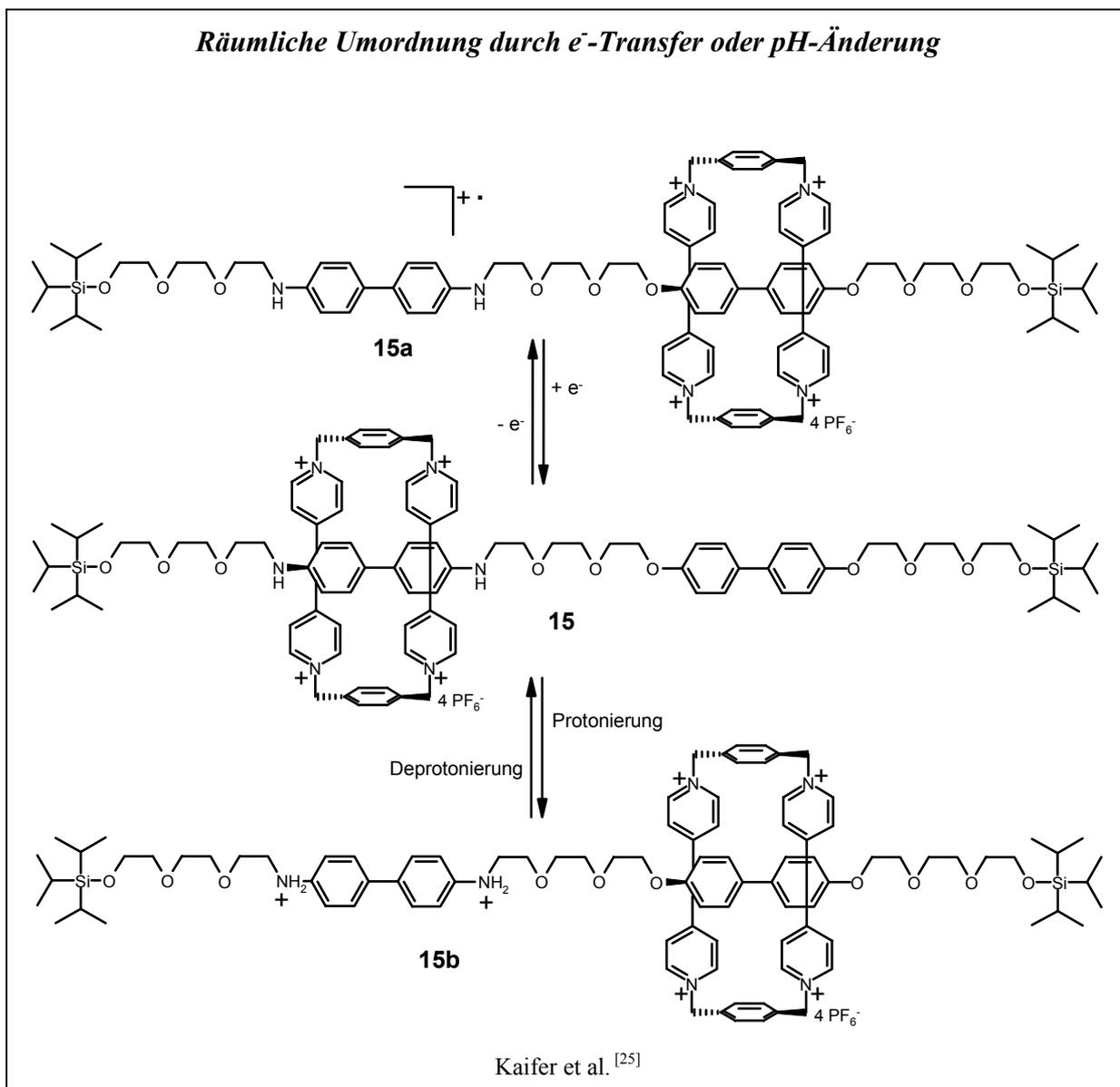


Abbildung 1.7 Modell für einen molekularen Schalter mit Licht oder Wärme als Stimuli.



**Abbildung 1.8** Beispiel für ein sowohl durch pH-Änderung als auch elektrochemisch schaltbares Molekül.

Durch Oxidation, sowohl elektrochemisch als auch durch Zugabe von Oxidationsmitteln wie Triethyloxoniumhexachloroantimonat oder aromatischen Radikalkationen, kann Octamethoxytetraphenylen **12a** in das Dikation **12b** übergeführt werden.<sup>[22]</sup> Dabei findet eine deutliche Farbänderung von gelb nach dunkelrot statt. Beide Zustände sind stabil und wurden mit Hilfe von Cyclovoltammetrie über mehr als 100 Cyclen auf chemische Reversibilität geprüft. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass anstelle des sattelförmigen Achtrings in der neutralen Form **12a**, in der oxidierten Form **12b** ein *cis*-verknüpftes Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst vorliegt (Abbildung 1.6).

Ward et al. synthetisierten einen binuklearen Rutheniumkomplex **13** und werteten seine elektronischen Spektren in verschiedenen Oxidationsstufen aus.<sup>[23]</sup> Aufgrund der Doppelbindung zwischen den semiquinoiden Ringen ist der Brückenligand in der Ausgangsverbindung **13** planar (Abbildung 1.6). Das Semiquinon **13** kann reversibel zum Catechol **13a** reduziert werden und zum Quinon **13b** oxidiert werden. Da die elektronischen Spektren in beiden Fällen Ähnlichkeit mit dem Spektrum des jeweiligen mononuklearen Komplexes aufweisen, gehen die Autoren davon aus, dass die beiden Catechol- bzw. Quinon- Fragmente elektronisch entkoppelt und somit zueinander verdrillt sind. Projiziert man auf dieses Beispiel den Gedanken des molekularen Drahtes, so könnte die konjugierte, planare Brücke als der „leitende“ Zustand, die jeweilige „twisted“ Konformation als der „isolierende“ bzw. „weniger leitende“ Zustand gelten.

Auf einem ganz anderen „Funktionsprinzip“ beruhen die von Feringa et al. untersuchten chiroptischen Moleküle.<sup>[24]</sup> Im gezeigten Beispiel isomerisiert das Molekül **14** sowohl bei Einwirkung von Licht als auch Wärme (Abbildung 1.7). Zum zerstörungsfreien Auslesen des Zustands strahlt man linear polarisiertes Licht ein, dessen Wellenlänge keinen Schaltvorgang auslöst und beobachtet die Änderung des Drehwerts.

Ein sehr schönes Beispiel für einen sowohl chemisch als auch elektrochemisch kontrollierbaren molekularen Schalter charakterisierten Kaifer et al.<sup>[25]</sup> Das schaltbare Rotaxan **15** besteht aus einem Cyclophan, welcher auf einer linearen Achse mit zwei sperrigen „Stoppnern“ an den Enden „aufgefädelt“ ist (Abbildung 1.8). NMR-Untersuchungen ergaben, dass sich bei -44 °C über 80 % der aus  $\pi$ -Akzeptoren (Bipyridiniumeinheiten) aufgebauten Cyclophane über dem Benzidinfragment aufhalten. Sowohl durch Protonierung der Stickstoffatome der Benzidineinheit zu **15b** als auch durch elektrochemische Oxidation derselben zu **15a** kann die Position des tetrakationischen Cyclophans aufgrund repulsiver elektrostatischer Wechselwirkungen über die Biphenoleinheit verschoben werden, was durch NMR- und UV/Vis-Studien belegt wurde.

Einen elektronisch konfigurierbaren Schalter **7a** in fester Phase (Abbildung 1.3) konstruierten Stoddart et al.<sup>[11]</sup> Dazu brachten sie zwischen eine n-dotierte polykristalline Si-Elektrode und eine Ti/Al-Gegenelektrode eine mit amphiphilen Phospholipid-Gegenionen verankerte [2]Catenan-Monoschicht **7a** ein. Der Schalter kann bei +2 V geöffnet, bei -2 V geschlossen und bei ~0.1 V ausgelesen werden. Legt man ausgehend vom Konformer **7a** eine Spannung

von +2 V an, so wird die Tetrathiafulvalen-Einheit oxidiert. Coulomb-Abstoßungen führen zu einer Circumrotation zum Konformer **7b**. Nachfolgende Reduktion führt zur Neutralisierung der positiven Ladung. Die jeweilige Schalterstellung (geschlossen oder offen) kann nun bei +0.1 V ausgelesen werden ohne sie zu zerstören. Partielle Reduktion der Cyclophaneinheit bei +2 V ist nötig, um über ein bisher unbekanntes Co-Konformer zum Ausgangszustand **7a** (Schalter offen) zu gelangen. Die Strom/Spannungskurve zeigt die Form einer Hystereseschleife.

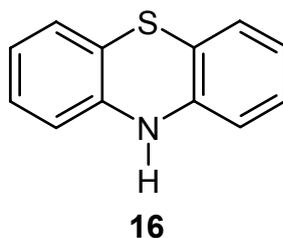
Obwohl bisher eine Reihe von Molekülen untersucht wurden, die prinzipiell als molekulare elektronische Bauelemente geeignet erscheinen, stellt die Herstellung eines kompletten Kreislaufs mit Schaltern, Drähten und Verstärkern auf molekularer Ebene nach wie vor eine große Herausforderung dar. Als größte zu überwindende Hürde erweist sich dabei das zielgerichtete Verbinden einzelner Moleküle.<sup>[3c]</sup>

Folgt man dem „top-down“-Ansatz („verfeinernd“, „von oben nach unten“) so käme eine herkömmliche Architektur in Betracht, bei der metallische Drähte als Verbindungselemente genutzt werden. Dieses Modell wird auch als „hybrid molecular electronic“ (HME)-Kreislauf bezeichnet. Für die Fertigung eines solchen Kreislaufs mit Millionen von Elektroden in Nanometerlänge, ihre Anordnung auf Oberflächen, das Einbringen von Molekülen oder Supermolekülen zwischen die Nanoelektroden ist noch die Entwicklung neuer Technologien notwendig.

Orientiert man sich hingegen an der Natur als Vorbild so erkennt man den „bottom-up“-Ansatz („aufbauend“, „von unten nach oben“) als ihr Grundprinzip, bei dem sich einzelne Moleküle, die sowohl funktionale Einheiten wie auch Verbindungselemente im selben Molekül tragen, durch Selbstanordnung zu komplexen Strukturen verbinden. Den ultimativen Fortschritt würde demnach eine mono-molekulare Elektronik (MME, „mono-molecular electronics“) verkörpern, welche Bauelemente wie Drähte, Schalter und Verstärker in einem einzelnen Molekül oder in einer supramolekularen Struktur vereint und den Aufbau komplexer Schaltungen durch gezielte Selbstanordnung erreicht. Dabei ist zu bedenken, dass durch jeden molekularen Draht oder durch jede molekulare Einheit, die an ein Molekül angefügt werden, neue Moleküle mit neuen, veränderten Eigenschaften entstehen. Methoden zur gezielten Selbstanordnung von Molekülen sowie weitere Erkenntnisse in synthetischer und supramolekularer Chemie sind nötig um das Feld der mono-molekularen Elektronik voranzubringen.

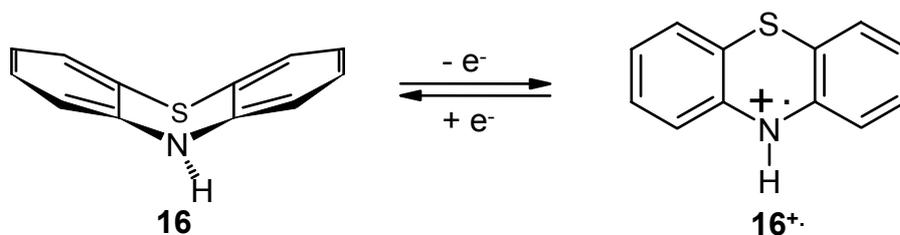
Vor diesem Hintergrund stellen schaltbare molekulare Drähte ein interessantes und lohnendes Ziel dar. Der Grundkörper muss dabei besonders sorgfältig ausgewählt werden, da er sowohl den Anforderungen eines molekularen Drahtes als auch jenen eines molekularen Schalters genügen muss. Ein geeignet erscheinender Kandidat ist 10*H*-Phenothiazin (**16**),<sup>[26]</sup> ein elektronenreicher Heterocyclus mit interessanten und viel versprechenden Redox Eigenschaften (Schema 1.2).

Schema 1.2 Struktur von 10*H*-Phenothiazin (**16**).



In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten zu den Absorptions- und magnetischen (ESR) Eigenschaften von kationischen und neutralen Phenothiazinradikalen, die in Lösung durch Bestrahlung,<sup>[27-29]</sup> durch Oxidation mit Säuren,<sup>[30-32]</sup> Radikalen<sup>[33]</sup> oder durch elektrochemische Oxidation<sup>[34-36]</sup> erzeugt wurden (Schema 1.3).

Schema 1.3 Reversible Oxidation von Phenothiazin (**16**) zum Phenothiazinradikalkation (**16<sup>+</sup>**).



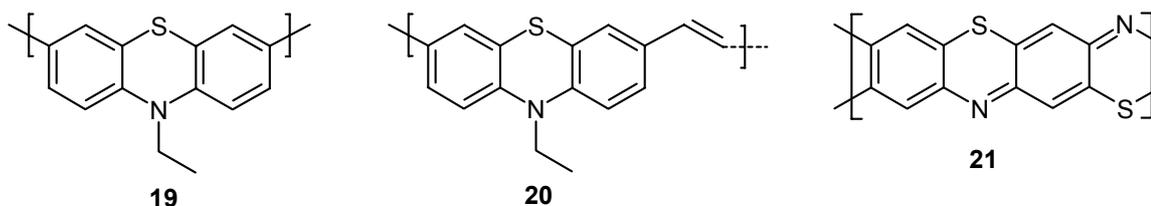
Billon<sup>[34]</sup> gelang es durch Komproportionierung equimolarer Mengen Phenothiazin und Phenothiazin-5-oxid in 70 %iger Perchlorsäure das luftstabile Perchloratsalz des Phenothiazinradikals zu isolieren. Shine et al. verbesserten die Synthese dahingehend, dass zunächst mit Iod als Oxidationsmittel das Radikalkation erzeugt wird und anschließend mit Silberperchlorat umgesalzen wird.<sup>[37]</sup> Litt und Radovic stellten weitere Ion-Radikalsalze dar und untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Festkörper und ihr magnetisches Verhalten.<sup>[38]</sup>

Aufgrund seiner Fähigkeit als Ein-Elektronendonator zu fungieren, begann man Phenothiazin in Studien von intermolekularen Elektrontransfer-Reaktionen einzusetzen, die mit Hilfe von

ESR- und UV/Vis Spektroskopie verfolgt wurden.<sup>[39-41]</sup> Struktur, elektrochemisches Verhalten und Leitfähigkeit von Donor-Akzeptor-Komplexen mit Phenothiazin- und Phenothiazin-derivaten als Donoren sowie Lewis-Säuren ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), Iod und  $\pi$ -Akzeptoren (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon, Tetracyanochinodimethan, 1,3,5-Trinitrobenzol) konnten ebenfalls bestimmt werden.<sup>[42-46]</sup>

Unter dem Aspekt der Leitfähigkeit längerer, oligomerer Moleküle ist es interessant einen Blick auf Polyphenothiazine zu werfen (Schema 1.4). Hierzu gibt es jedoch nur sehr wenige Arbeiten. Die niedrigmolekularen Polymere **19** und **20** zeigten bei Dotierung mit Iod im Vergleich zu dotierten Polyacetylen<sup>[47]</sup> ( $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  mit  $\text{AsF}_5$ ) nur geringe Leitfähigkeiten<sup>[48]</sup> von  $10^{-7}$ - $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

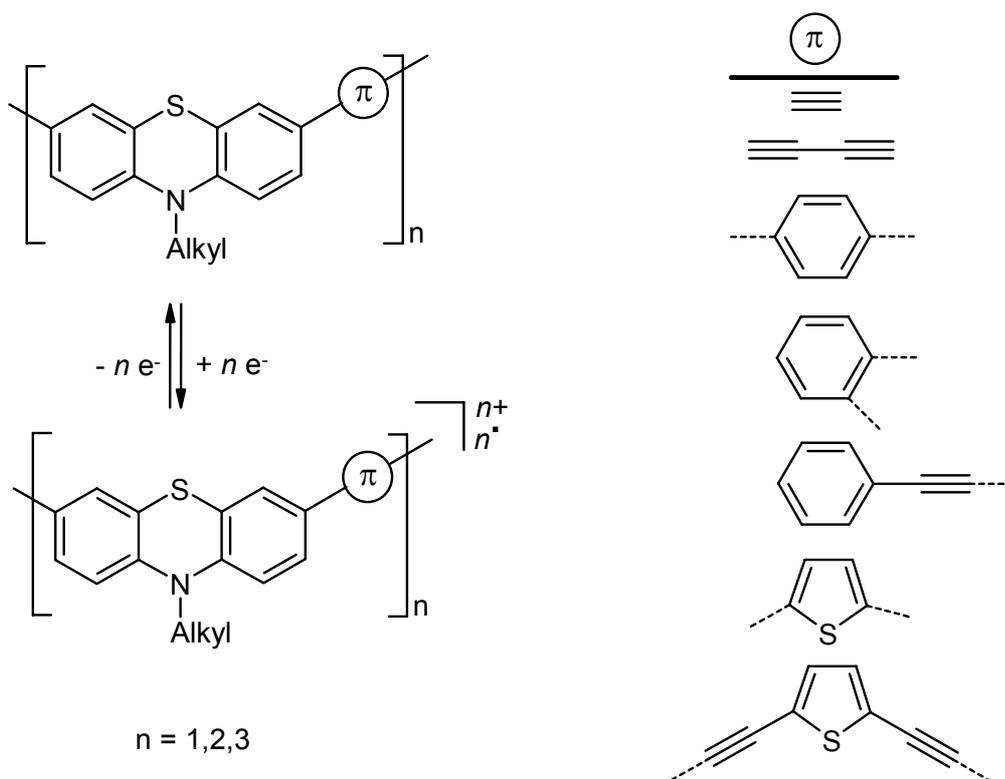
Schema 1.4 Polyphenothiazine.



Im Vergleich dazu weist das steife Polyphenothiazin<sup>[49]</sup> **21** bei Dotierung mit den Protonensäuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{ClSO}_3\text{H}$  die höchsten Leitfähigkeiten ( $5.6 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) auf, niedrige Werte im Bereich von  $10^{-4}$ - $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei Dotierung mit Iod bzw.  $\text{AsF}_5$ . Sie liegen aber selbst im günstigsten Fall um fast fünf Größenordnungen unter der von dotiertem Polyacetylen. ESR-Messungen und Rechnungen<sup>[50]</sup> deuten daraufhin, dass im protonierten Polyphenothiazin kationische Solitone<sup>[51]</sup> oder Polarone<sup>[52]</sup>, im p-dotierten Polyphenothiazin Polarone für den Ladungstransport verantwortlich sind.

Die Stabilität der radikalkationischen Spezies, die Eigenschaft inter- und intramolekulare Elektron-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen einzugehen und die Lochleitfähigkeit der Polymere lassen Phenothiazin als Schlüsselement für einen redoxmanipulierbaren Schalter geeignet erscheinen. Um längere Moleküle zu erhalten sowie um die Delokalisierung der durch Oxidation eingeführten positiven Ladung zu untersuchen bzw. zu erreichen, ist die Einbettung in ein ausgedehntes  $\pi$ -System erstrebenswert (Schema 1.5).

Schema 1.5 Beispiele für konjugierte Phenothiazinderivate.



Damit definieren sich die Ziele der vorliegenden Arbeit wie folgt:

a) Synthese von Di- und Triphenothiazinen

Ausgehend von gut verfügbaren Phenothiazinderivaten sollen geeignete Synthesen erschlossen werden, mit denen eine Funktionalisierung in der elektronenreichen 3-Position in guter Ausbeute möglich ist. Darauf aufbauend sollen in 3- und 7-Position unterschiedlich funktionalisierte Phenothiazinringkörper hergestellt werden, die effiziente Synthesen von monodispersen Oligomeren nach dem Baukastensystem erlauben.

b) Untersuchung der elektronischen Ensembleigenschaften

Die elektronischen Substituenteneffekte auf den Phenothiazinring sollen mittels Elektronenspektroskopie (UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie) und Cyclovoltammetrie systematisch untersucht werden. Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu etablieren soll die elektronische Kommunikation zwischen zwei und drei Phenothiazinzentren bei unterschiedlicher  $\pi$ -Verbrückung untersucht werden. Des Weiteren soll die elektronische Struktur der oxidierten Spezies näher charakterisiert werden.

c) Untersuchung ausgewählter Materialeigenschaften

Insbesondere starre Moleküle erscheinen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation auf Oberflächen als viel versprechend. Die Präparation selbstorganisierender Monoschichten soll optimiert werden. Mit Hilfe von STM-Messungen sollen die ersten Experimente zur Selbstorganisation von Phenothiazinmolekülen auf Graphit unternommen werden. Als Gütesiegel des Ladungstransports soll die Lochleitfähigkeit einer Phenothiazintriade untersucht werden.

d) Bereitstellung von geeignet funktionalisierten Molekülen für weitergehende Einzelmolekülexperimente

Ausgewählte symmetrische und unsymmetrische Verbindungen mit Thioacetatgruppen sollen synthetisiert werden, die zum einen zur Untersuchung der Selbstorganisation auf Goldoberflächen, zum anderen als Modelle für Leitfähigkeitsmessungen am einzelnen Molekül dienen können.

## 2 Allgemeiner Teil

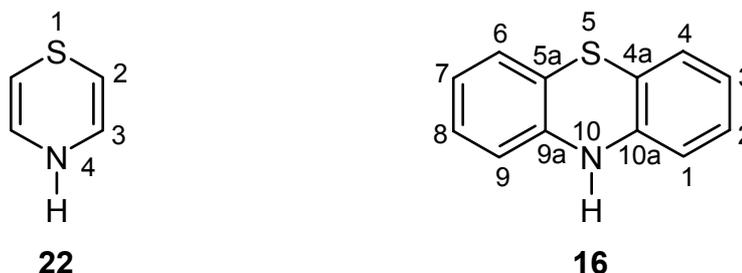
### 2.3 Literaturübersicht

#### 2.3.1 Phenothiazine

##### 2.3.1.1 Struktur

Sechsring-Heterocyclen mit einem Stickstoff- und einem Schwefelatom werden als Thiazine bezeichnet. Das Dibenzoologon des 4*H*-1,4-Thiazins (**22**) hat den anerkannten Trivialnamen Phenothiazin (**16**) (Schema 2.1).

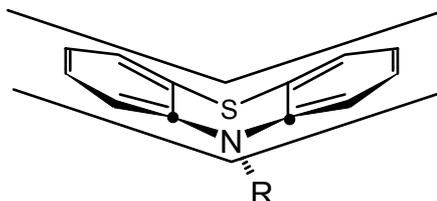
Schema 2.1 Nummerierung des 4*H*-1,4-Thiazins (**22**) und 10*H*-Phenothiazins (**16**).



Phenothiazin und seine Derivate sind meist kristalline Verbindungen und in organischen Solventien gut löslich. Sie sind über Jahrzehnte stabil, jedoch licht- und sauerstoffempfindlich, was sich durch Farbveränderungen bemerkbar macht.

Kristallstrukturanalysen zeigen, dass Phenothiazin (**16**) eine gefaltete, schmetterlingsähnliche Struktur aufweist, welche abhängig vom sterischen Anspruch und von der Art des Substituenten am Stickstoffatom, mehr oder weniger stark ausgeprägt ist (Tabelle 2.1). Ausserdem lassen sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR Verschiebungen der quartären C-Atome einiger pharmazeutisch wirksamer Phenothiazinderivate mit der Größe des Faltwinkels korrelieren.<sup>[53]</sup>

**Tabelle 2.1** Ausgewählte Kristallstrukturdaten und Oxidationspotentiale von 10*H*-Phenothiazinen.

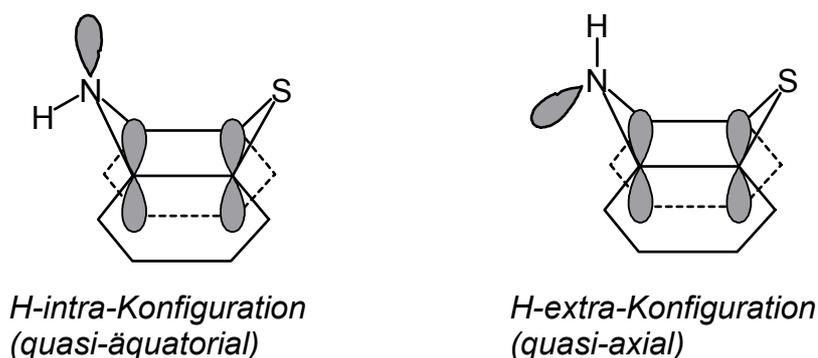


R	C-N-C [°]	Faltwinkel [°]	Stellung von R	$E_{1/2}$ [mV] <sup>[54](a)</sup>
H	124.4	158.5 <sup>[55]</sup>	quasi-äquatorial	547
		121.5		
Me	118.0	143.7 <sup>[57]</sup>	quasi-axial	652
Et	116.7	135.0 <sup>[58]</sup>	quasi-axial	-
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	116.4	138.0 <sup>[59]</sup>	quasi-axial	-
Ph	123.0	160.7 <sup>[60]</sup>	quasi-äquatorial	515

(a) 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung in Acetonitril als Elektrolyt, Referenzelektrode unbekannt,  $\nu = 100$  mV/s.

Für den Substituenten am Stickstoffatom sind zwei Konfigurationen denkbar, die quasi-äquatoriale oder quasi-axiale Stellung (Schema 2.2). Alkylketten nehmen bevorzugt die quasi-axiale Stellung ein, da die sterischen Wechselwirkungen zwischen den  $\alpha$ -Wasserstoffatomen der Alkylkette und den 1-H und 9-H Atomen des Phenothiazins am geringsten ist. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms kann sich hierbei nicht mehr an der Konjugation des  $\pi$ -Systems beteiligen. Dies hat eine Absenkung des HOMO zur Folge und erklärt den außergewöhnlichen Befund, dass das Oxidationspotential eines *N*-alkylsubstituierten Phenothiazins höher als das von 10*H*-Phenothiazin ist.

Schema 2.2 Quasi-äquatoriale (*H-intra*) bzw. quasi-axiale (*H-extra*) Konfiguration.<sup>[61]</sup>

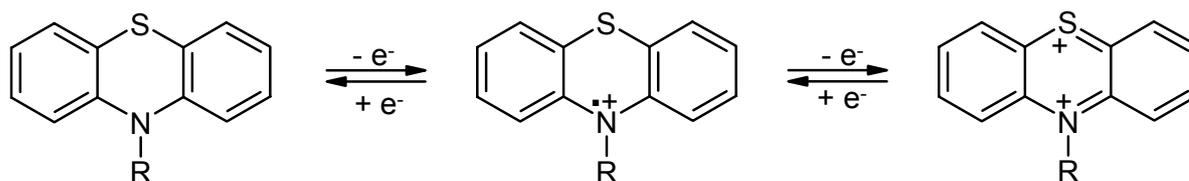


Durch Photoelektronen-Spektroskopie konnten die Ionisationspotentiale und die Energien der besetzten Orbitale bestimmt werden.<sup>[62,63]</sup> Man fand, dass *N*-Methylierung die Ionisationspotentiale des Phenothiazins um 0.1-0.2 eV herabsetzt. Der Effekt, der sich durch die Einführung der Methylgruppe ergibt, ist weitaus geringer, als in schwach konjugierten Aminen. Man vergleiche dazu die Differenz zwischen den ersten Ionisationspotentialen von Phenothiazin (7.26 eV) und *N*-Methylphenothiazin (7.15 eV), Dimethylamin (8.94 eV) und Trimethylamin (8.50 eV), *N*-Methylanilin (7.73 eV) und *N,N*-Dimethylanilin (7.51 eV).

Durch Vergleich der Höhe des ersten Ionisationspotentials mit jenen von Teilstrukturen wie Acridan (7.33 eV), Diphenylsulfid (7.86 eV) und Diphenylamin (7.44 eV) stellte man fest, dass das Vorhandensein der Aminogruppe für die Elektronendonoreigenschaften verantwortlich ist. Das Erscheinungsbild der ersten Ionisationsbande im Photoelektronenspektrum deutet auf ein freies Elektronenpaar am pyramidalen Stickstoffatom hin, das jedoch bei der Oxidation zum Radikalkation planarisiert. Hingegen rührt die zweite Ionisation aus dem Orbital eines freien Elektronenpaars am Schwefelatom. Die zwei folgenden Ionisationspotentiale können nicht eindeutig zugeordnet werden, da ihre Energien zu nahe beieinander liegen. Die fünfte und sechste Ionisation werden erneut auf die Donoreigenschaften des Schwefelatoms zurückgeführt.<sup>[63]</sup>

Elektrochemisch können Phenothiazine in aprotischen Lösemitteln reversibel zum Radikalkation und weiter zum Dikation oxidiert werden (Schema 2.3, Tabelle 2.2). Bei 10*H*-Phenothiazinen führt die Abspaltung des Protons am Stickstoffatom in wasserhaltigen Lösemitteln zur Bildung von Nebenprodukten.<sup>[64]</sup>

Schema 2.3 Oxidation von Phenothiazinen zum Radikalkation und weiter zum Dikation.

Tabelle 2.2 Elektrochemische Messdaten und UV/Vis-Daten der beiden Oxidationsstufen in Acetonitril vs. Ag/Ag<sup>+</sup>, falls nicht anders vermerkt (*D* = Diffusionskoeffizient).

R	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$D$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$\lambda$ [nm]
H <sup>[30,35,54,65]</sup>	-180 <sup>(a)</sup>	$8.3 \times 10^{-6}$	271, 437, 515 <sup>(b)</sup>	500 <sup>(a)</sup>	287, 455 <sup>(b)</sup>
Me <sup>[31,54,66,67]</sup>	400	$(0.5-1.9) \times 10^{-5(c)}$	265, 270, 513 <sup>(b)</sup>	1000	282, 290, 464 <sup>(b)</sup>
<i>n</i> -Pr <sup>[66]</sup>	370	$(0.5-1.9) \times 10^{-5(c)}$	-	1010	-
Ph <sup>[68]</sup>	410	-	274, 315, 515, 770, 860	1100	-

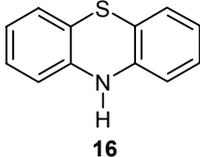
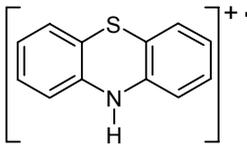
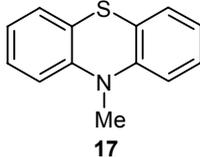
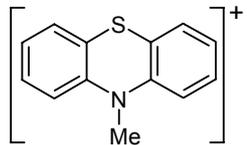
(a) In flüssigem SO<sub>2</sub> vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. (b) In 96 %iger Schwefelsäure. (c) Abhängig von der zugesetzten Menge an HClO<sub>4</sub>.

Weitere Untersuchungen zu Phenothiazinradikalkationen beschäftigen sich mit der Acidität des Radikalkations,<sup>[69]</sup> nucleophilen Substitutionsreaktionen,<sup>[70]</sup> der Abhängigkeit des Oxidationspotentials von der Donorzahl des Solvens,<sup>[71]</sup> seiner Interkalation in die DNA<sup>[72]</sup> sowie dem Zusammenhang zwischen der Bildungskonstanten des Radikalkations und der antihelminthischen Aktivität von Phenothiazinderivaten.<sup>[73]</sup>

Durch Ramanspektroskopie<sup>[74]</sup> und ESR-Messungen<sup>[75,76]</sup> bekam man weitere Einblicke in die Struktur der Radikalkationen. Phenothiazin ist ein Molekül mit C<sub>s</sub>-Symmetrie und hat somit ramanaktive Schwingungen (Tabelle 2.3). Hester et al. verglichen die Ramanspektren von 10-*H*-Phenothiazin (**16**), *N*-Methylphenothiazin (**17**) und ihren Radikalkationen **16**<sup>•+</sup> bzw. **17**<sup>•+</sup>.<sup>[74]</sup> Die Wellenzahlen der intensitätsstarken Deformationsschwingungen  $\delta$  (CNC) und  $\delta$  (CSC) nehmen beim Übergang der Neutalmoleküle zu den jeweiligen Radikalkationen deutlich zu. Solch ein Effekt wird in der Regel durch starke strukturelle Veränderungen verursacht. Im

vorliegenden Fall wird er auf die Planarisierung der Radikalkationen und der damit verbundenen Zunahme des Faltwinkels zurückgeführt.

Tabelle 2.3 Ausgewählte Ramanbanden [ $\text{cm}^{-1}$ ].<sup>[74](a)</sup>

	 16	 16 <sup>+•</sup>	 17	 17 <sup>+•</sup>
$\delta$ (CNC)	343 (s)	471 (ss)	331 (s)	459 (s)
$\delta$ (CSC)	184 (s)	224 (m)	185 (s)	245 (m)
$\nu$ (C-N)	1083 (s)	1103 (s)	1038 (ss)	1046 (s)

(a) In Klammern sind die qualitativen Intensitäten der Banden angegeben: m (mittel), s (stark), ss (sehr stark). Die Unterschiede zwischen den Aufnahmen in Lösung und als Feststoff sind vernachlässigbar.

Da die Änderungen der Wellenzahlen der Streckschwingung  $\nu$  (C-N) vom Neutramolekül zum Radikalkation im Falle von *N*-Methylphenothiazin (**17**) zu **17<sup>+•</sup>** geringer sind als für **16** und **16<sup>+•</sup>**, wird für letzteres keine vollständig planare Struktur angenommen. Es scheint, dass die  $\pi$ -Überlappung zwischen den Orbitalen der Stickstoff- und Kohlenstoffatome herabgesetzt ist, dafür spricht die geringere Differenz der C-N-Streckschwingungen zwischen **17** und **17<sup>+•</sup>** im Vergleich zu **16** und **16<sup>+•</sup>**. Die Resonanzstabilisierung der aromatischen Ringe erfolgt deshalb im Falle *N*-alkylsubstituierter Radikalkationen vermutlich bevorzugt über das Schwefelatom.<sup>[74]</sup>

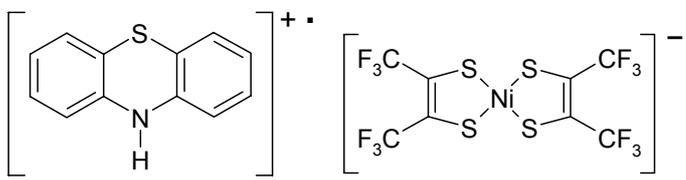
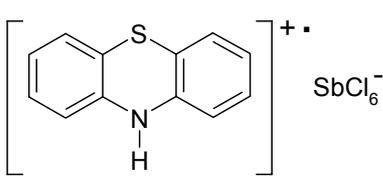
Durch ESR-Messungen können an allen Ringprotonen und am Stickstoffatom Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten gemessen werden, was die Verteilung der Spindichte über den gesamten Heterocyclus beweist (Tabelle 2.4). Die experimentell ermittelten Spindichten zeigen gute Übereinstimmung mit MO-Rechnungen nach der McLachlan und UHF-Methode.<sup>[75b]</sup>

**Tabelle 2.4** Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten  $a$  in mT für  $N$ -substituierte Phenothiazinradikalkationen als Perchloratsalze in Nitromethan.

<b>R</b>	$a^N$	$a_1^H$	$a_2^H$	$a_3^H$	$a_4^H$	<b>Literatur</b>
H	0.634	0.113	0.050	0.249	0.050	[75b]
Me	0.765	0.101	0.077	0.224	0.026	[75c]
Et	0.753	0.099	0.080	0.216	0.023	[75c]

In fester Form kann das Phenothiazinradikalkation durch Elektrokristallisation,<sup>[77]</sup> durch Umfällung nach der Billon'schen Methode<sup>[34]</sup> oder durch Fällung als Salz eines Akzeptors oder einer Lewis-Säure gewonnen werden. Kristallstrukturanalysen der Salze **23**<sup>[78]</sup> und **24**<sup>[79]</sup> brachten endgültige Aufklärung über die Struktur des Phenothiazinradikalkations (Tabelle 2.5). Der Faltwinkel bestätigt die angenommene planare Struktur. Die C-S-Bindung ist mit 1.71 bzw. 1.73 Å kürzer als im neutralen Phenothiazin (1.76 Å<sup>[55]</sup> bzw. 1.77 Å<sup>[56]</sup>) und ist ein Indiz dafür, dass die Ladung über das gesamte Molekül delokalisiert wird. Ähnliche Bindungsabstände von 1.71-1.73 Å findet man bei schwefelhaltigen Heterocyclen mit Doppelbindungscharakter wie zum Beispiel Thiophen-, 2-Aminothiazol- und Benzothiazoliumderivaten.<sup>[80]</sup>

**Tabelle 2.5** Kristallstrukturdaten von Phenothiazinradikalkationsalzen.

<b>Formel</b>	<b>Faltwinkel [°]</b>	<b>C-S-Bindung [Å]</b>
 <p style="text-align: center;"><b>23</b></p>	172.2 <sup>(a)</sup>	1.73
 <p style="text-align: center;"><b>24</b></p>	175.8	1.71

(a) Gemittelter Wert. Es besteht eine geringfügige Abweichung zwischen den Ebenen der Aromaten und dem mittleren gefalteten Ring.

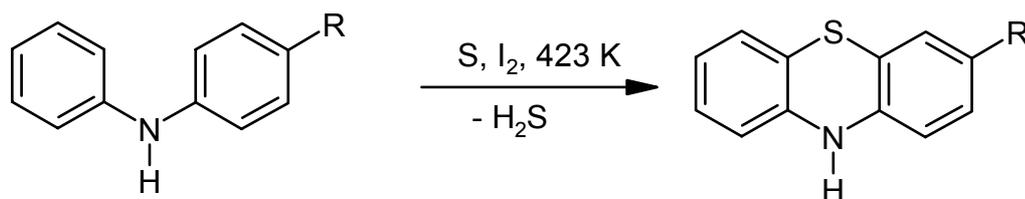
### 2.3.1.2 Synthese

Für Phenothiazin gibt es verschiedene Darstellungsmethoden, wovon die häufigsten auf Ringschlussreaktionen basieren.<sup>[26]</sup>

a) Reaktion eines Diarylamins mit Schwefel, Schwefelchlorid oder Thionylchlorid unter Knüpfung von zwei C-S-Bindungen.

Die Synthese, welche auch als Bernthsen-Synthese bekannt ist, kann in der Schmelze oder unter Rückfluss in hochsiedenden Lösemitteln wie Xylol oder 1,2-Dichlorbenzol durchgeführt werden. Die Verwendung von 0.1-1 % Iod oder Aluminiumchlorid als Katalysator setzt die Reaktionstemperatur um ca. 50 K herab (Schema 2.4).

Schema 2.4 Reaktion eines Diarylamins mit Schwefel.

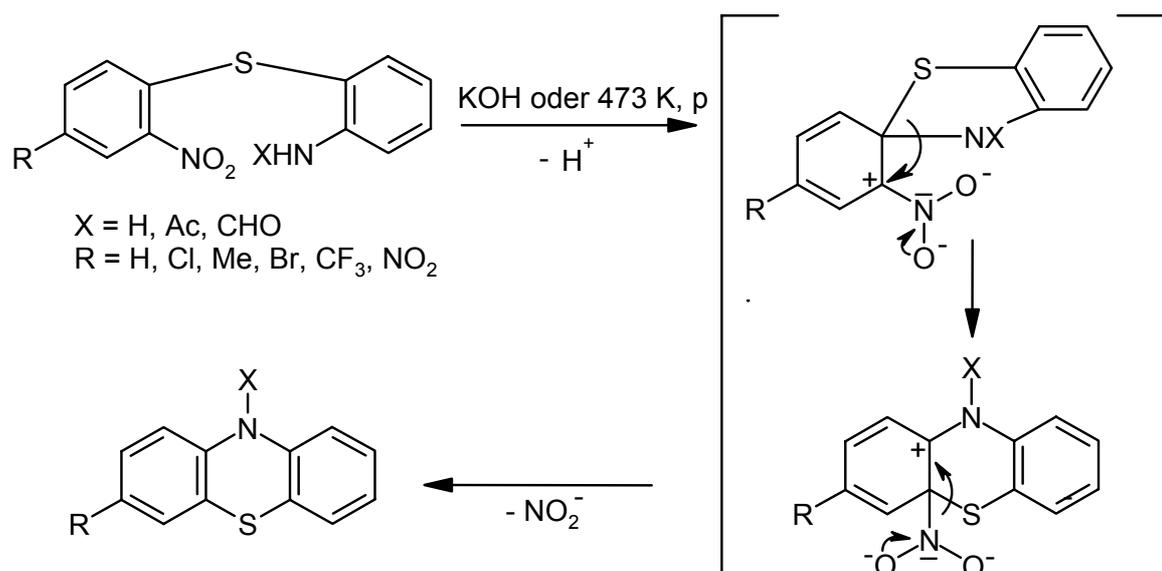


R = Me, Cl, OMe, OH

b) Umlagerung von 2-Amino-2'-Nitrodiarylsulfiden unter Knüpfung einer C-N-Bindung.

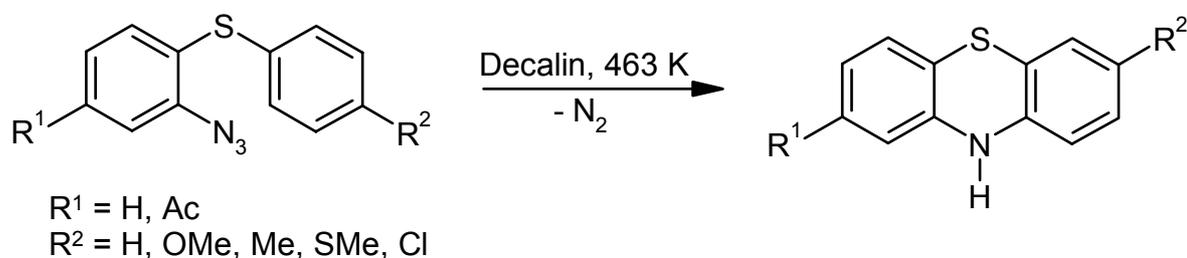
Für die als Smiles-Umlagerung<sup>[81]</sup> bekannte Reaktion muss einer der Benzolringe durch stark elektronenziehende Gruppen aktiviert werden. In alkalischer Lösung oder beim Erhitzen auf 190 °C erfolgt nach Abgabe eines Protons eine intramolekulare nukleophile aromatische Substitution. (Schema 2.5)

Schema 2.5 Reaktion von 2-Amino-2'-nitrodiarylsulfiden mit starken Basen.



Eine andere Variante der Smiles-Umlagerung ist die Thermolyse von 2-Azidodiarylsulfiden in Decalin, die in mittleren bis guten Ausbeuten verläuft (Schema 2.6).

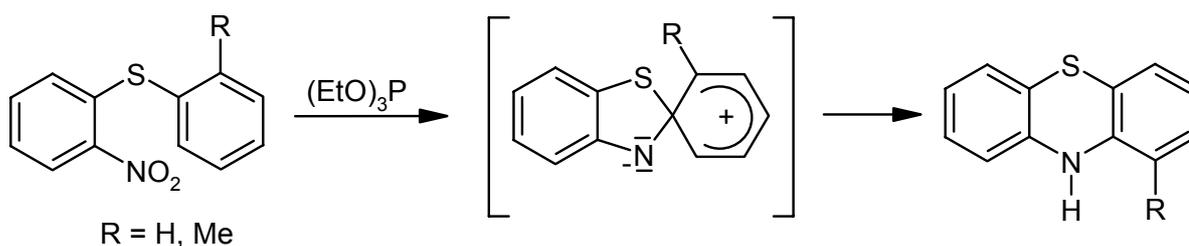
Schema 2.6 Thermolyse von 2-Azidodiarylsulfiden.



c) Reduktive Cyclisierung von 2-Nitrodiarylsulfiden mit Triethylphosphit.<sup>[82]</sup>

Bei der Reaktion von 2-Nitrodiarylsulfiden mit einem Überschuß Triethylphosphit wird zunächst die Nitrogruppe zu einem Nitren deoxygeniert. Der elektrophile Angriff an der zweiten Areneinheit führt zu einem spirocyclischen Zwitterion (Schema 2.7). Anschließend erfolgt die Smiles-Umlagerung zum Sechsring.

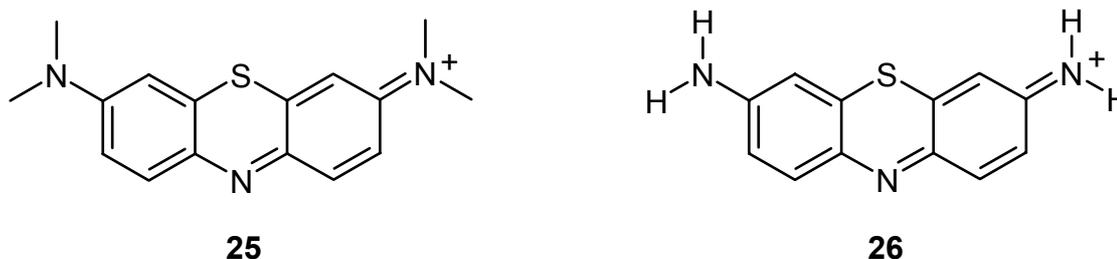
Schema 2.7 Reduktive Cyclisierung von 2-Nitrodiarylsulfiden.



### 2.3.1.3 Anwendung und Forschung

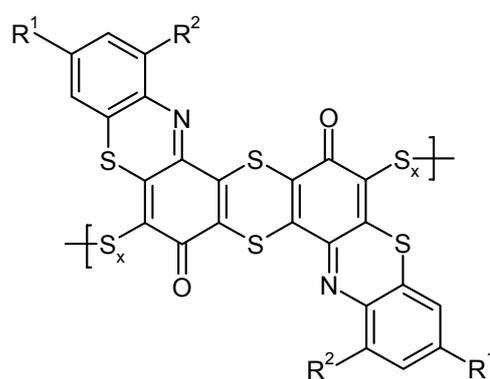
Phenothiazin ist ein bisher nur aus synthetischen Quellen bekanntes Molekül mit einer über 100jährigen Geschichte. Noch bevor es 1883 zum ersten Mal von Bernthsen<sup>[83]</sup> in Heidelberg dargestellt wurde, war es als Teilstruktur im ersten synthetischen Farbstoff enthalten, welcher 1877 von der BASF AG in Deutschland patentiert wurde. Seitdem hat es Einzug in nahezu alle Bereiche der Chemie gehalten.

Anfänglich konzentrierte sich das Interesse auf Phenothiazinfarbstoffe. Beispiele hierfür sind Methylenblau (**25**) und Lauth's Violett (**26**)<sup>[84]</sup> (Schema 2.8).

Schema 2.8 Methylenblau (**25**) und Lauth's Violett (**26**), welches auch Thionin genannt wird.

Durch Verschmelzen von Polysulfiden mit 2,4-Dinitrophenol wird der wichtigste schwefelhaltige Farbstoff Sulfur Black (**27**) gewonnen.<sup>[85]</sup> Seine Struktur ist bisher unbekannt. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Polyphenothiazonthioanthron (Schema 2.9). Seine Anwendung erfolgt nach den Prinzipien der Küpenfärberei: Der in Wasser unlösliche Farbstoff kann im Farbbad zu einer löslichen Verbindung reduziert werden. Nach dem Eindringen in die Faser wird der Farbstoff durch Luftsauerstoff zurückoxidiert. Man verwendet ihn hauptsächlich zum Einfärben von Cellulose oder synthetischen Fasern.

Schema 2.9 Sulfur Black (27), ein Farbstoff vom Phenothiazonthioanthronotyp.



27

In den 50iger Jahren des 20. Jahrhunderts wandte man sich verstärkt den pharmakologischen Wirkungen von Phenothiazinderivaten zu. Phenothiazin (16) selbst hat eine antiemetische und antiseptische Wirkung. Die Einführung von Chlorpromazin (Handelsname: Megaphen<sup>®</sup>) in die klinische Psychiatrie 1952 revolutionierte die Behandlung von psychotischen und manischen Erkrankungen<sup>[86]</sup>. Potentere und besser verträgliche Phenothiazinderivate<sup>[87]</sup> werden heute als Neuroleptika, Sedativa, Antihelmintika, Antihistaminika<sup>[88]</sup> oder Antiemetika eingesetzt (Tabelle 2.6).

Tabelle 2.6 Einige bedeutende Arzneimittel mit Phenothiazingerüst.

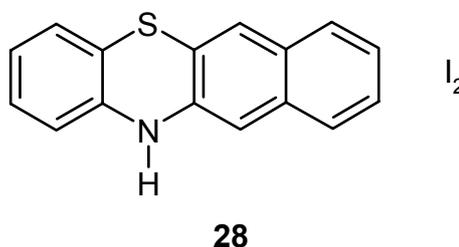


Trivialname <i>Handelsname</i>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Wirkung
Chlorpromazin <i>Megaphen</i> <sup>®</sup>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	Antipsychotikum Neuroleptikum Psychosedativum
Promethazin <i>Atosil</i> <sup>®</sup>	—CH <sub>2</sub> — $\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}^*}$ —N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	Antihistaminikum Sedativum
Levomepromazin <i>Neurocil</i> <sup>®</sup>	—CH <sub>2</sub> — $\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}^*}$ —CH <sub>2</sub> —N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (R)	OCH <sub>3</sub>	Breitband- Neuroleptikum
Thiopropazin <i>Mayeptil</i> <sup>®</sup>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —N $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ —CH <sub>3</sub>	—SO <sub>2</sub> —N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Antiemetikum Langzeit- Neuroleptikum

Seit Ende der 80iger Jahre überwiegt in Forschungsarbeiten über Phenothiazin und seine Derivate der materialwissenschaftliche Aspekt und die Einbindung als Funktionseinheit in supramolekulare Gerüste.

Kozawa et al.<sup>[45]</sup> kristallisierten Phenothiazin (**16**), 10-Methylphenothiazin (**17**) und Benzophenothiazine mit verschiedenen Lewis-Säuren und  $\pi$ -Acceptoren aus. Sie untersuchten den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit im Festkörper und der Anordnung der Moleküle im Kristall. Es zeigte sich, dass der Benzo[b]phenothiazin(B[b]PT) – Iod-Komplex **28** (Schema 2.10) isotrope metallische Leitfähigkeit aufweist, was darauf hindeutet, dass der Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor nur teilweise erfolgt ist. Der Beweis für die Anwesenheit von Phenothiazinkationen erfolgte durch ESR-Messungen und die Auswertung elektronischer Spektren. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte das Kristallgitter charakterisiert werden. Die Phenothiazinmoleküle bilden Kolonnen, die von  $I_3^-$ -Anionen und Polyiodidketten unterbrochen werden. Der Festkörper weist dabei die formale Zusammensetzung  $B[b]PT^{+} - I_{2.5}$  auf.

Schema 2.10 Benzo[b]phenothiazin (B[b]PT) - Iod Komplex **28**.

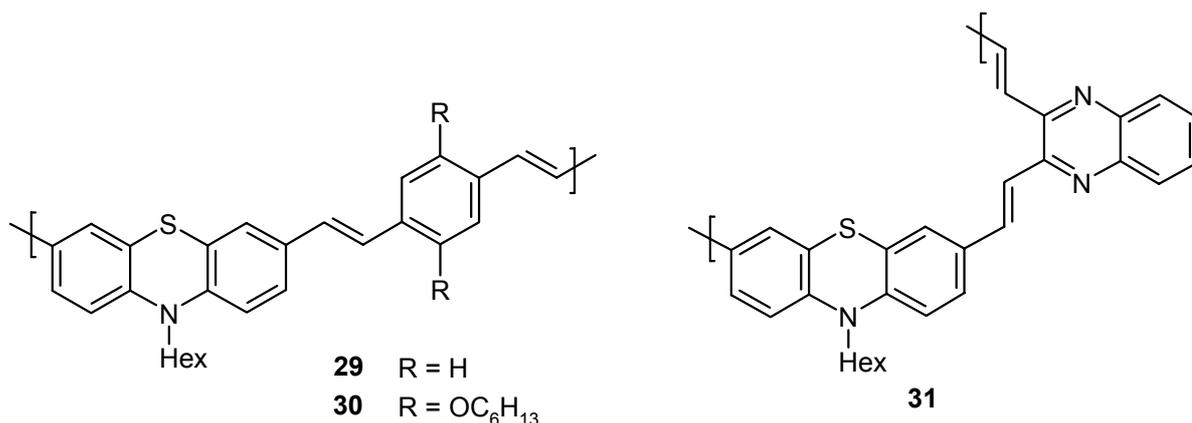


Von stickstoffhaltigen Chromophoren wie z. B. Carbazolen, Triphenylaminen und Alkyldiphenylaminen ist bekannt, dass sie gute Lochleitfähigkeiten, niedrige Oxidationspotentiale und niedrige Barrieren<sup>[89]</sup> für die Lochinjektion in LEDs (Licht Emittierende Dioden) aufweisen.<sup>[90]</sup> Mit Hilfe der Wittig-Reaktion synthetisierten Chen et al.<sup>[91]</sup> die neuen lumineszierenden Polymere **29-31** (Schema 2.11) mit der Absicht, vergleichbar gute Eigenschaften unter Verwendung eines Phenothiazinchromophors zu erhalten. Die Copolymere **29** und **30** zeigen in der Tat gelbe Elektrolumineszenz. Ihre HOMOs liegen allerdings mit 4.78 eV bzw. 4.74 eV über der Austrittsarbeit der ITO Elektrode (4.8 eV).

Das Polymer **31** verkörpert den Versuch, elektronen- und lochleitfähige Einheiten zu vereinen, um optimale LED-Eigenschaften zu erhalten (Schema 2.11). Da Phenothiazin jedoch als

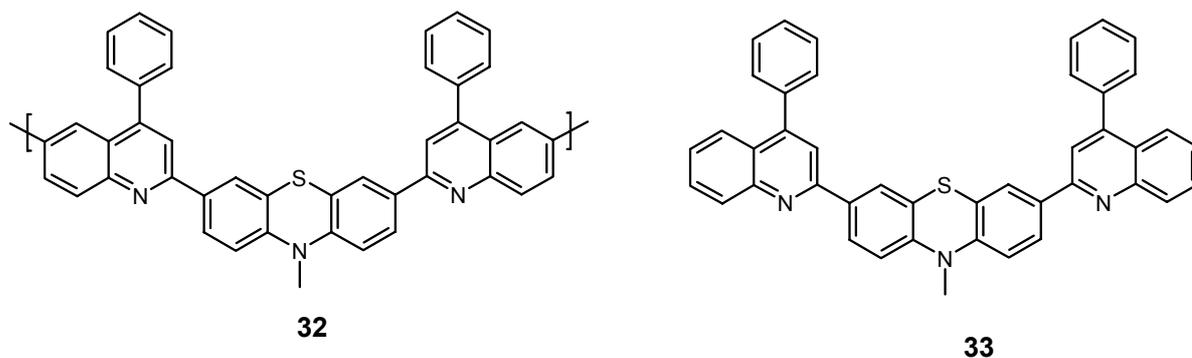
starker Elektronendonator fungiert, kommt es nach Anregung zum intramolekularen Charge Transfer, was sich in sehr niedrigen Quantenausbeuten und fehlender Elektrolumineszenz bemerkbar macht.

**Schema 2.11** Copolymere aus Phenothiazin- und Phenylvinyleneinheiten **29** und **30**; sowie Phenothiazin- und Divinylquinoxalineinheiten **31**.



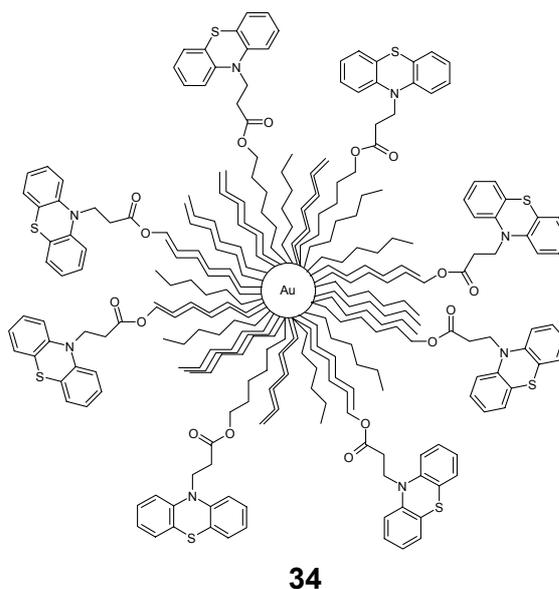
Ein konjugiertes Donor-Akzeptor Copolymer **32** (Schema 2.12) mit Phenothiazin- und Phenylchinolineinheiten stellten auch Jenekhe et al.<sup>[92]</sup> dar. Sie beobachteten eine im Vergleich zum jeweiligen Homopolymer erniedrigte optische Bandlücke. Das Oligomer **33** zeigte eine positive Solvatochromie im Absorptions- und Emissionsspektrum, welche auf die starken intramolekularen Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen der Phenothiazindonor- und der Phenylchinolinakzeptoreinheit zurückgeführt wird. Diese Wechselwirkungen sind im Vergleich zu den analogen Copolymeren und Oligomeren mit Carbazol als Donoreinheit stark erhöht.

**Schema 2.12** Copolymer aus Phenothiazin und Phenylquinolin **32**, sowie das entsprechende Oligomer **33**.



Im Bereich der nanometergroßen Strukturen synthetisierten Murray et al.<sup>[93]</sup> Goldcluster **34** mit einem Durchmesser von 1-3 nm, die mit Alkanthiolen bedeckt sind und ca. 10 damit verknüpfte Phenothiazinmoleküle enthalten (Schema 2.13). Aufgrund ihrer Fähigkeit zum multiplen Elektronentransfer kommen solche Cluster als nanometergroße Katalysatoren, Sensoren oder bei der Fertigung von Einzelelektron-Funktionseinheiten in Betracht.

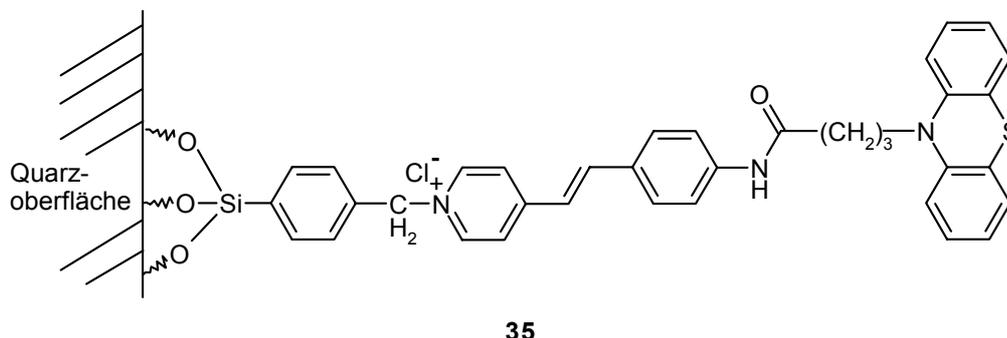
Schema 2.13 Goldcluster mit einer gemischten Monoschicht aus Hexanthiol und einem Phenothiazinderivat dekoriert.



Ähnlich wie die molekularen Drähte aus *p*-Phenylvinolenoligomeren von Wasielewski et al.<sup>[94]</sup> ist das NLO-aktive Phenothiazin-Stilbazol-Molekül **35** von Helvenston et al.<sup>[95]</sup> aus miteinander verbrückten Elektronendonoren und -akzeptoren aufgebaut.

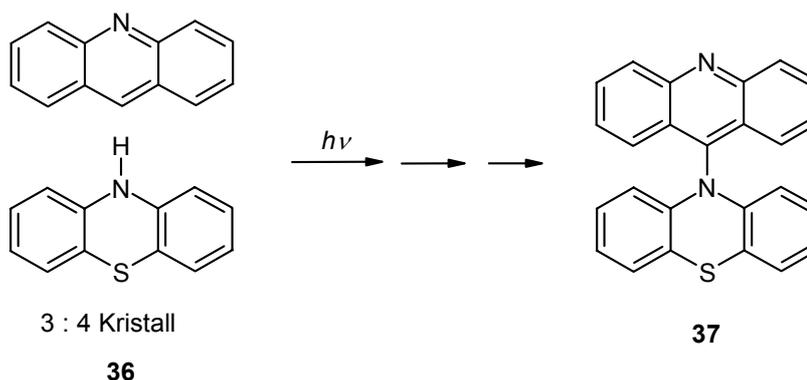
Die Stilbazoleinheit stellt mit dem Sauerstoffatom der Amidgruppe auf der einen und dem Stickstoffatom des Pyridiniumfragments auf der anderen Seite des  $\pi$ -Systems die polarisierbare, NLO-aktive Komponente dar (Schema 2.14). Nach Anregung des NLO-Chromophors wird das Stilbazol durch einen Elektronentransfer der Phenothiazineinheit reduziert. Der Aufbau des Moleküls **35** erfolgte auf Quarzsubstrat in mehreren Reaktionssequenzen ähnlich einer Festphasensynthese und konnte durch AFM, SHG (second harmonic generation), FTIR- und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die SHG-Messungen zeigen, dass der auf die Quarzoberfläche aufgebrauchte Film stark polarisierbar ist und dass die Moleküle polar ausgerichtet sind.

**Schema 2.14** Ausschnitt einer selbstangeordneten Monoschicht eines Moleküls aus Phenothiazin- und Stilbazoleinheiten auf Quarz.



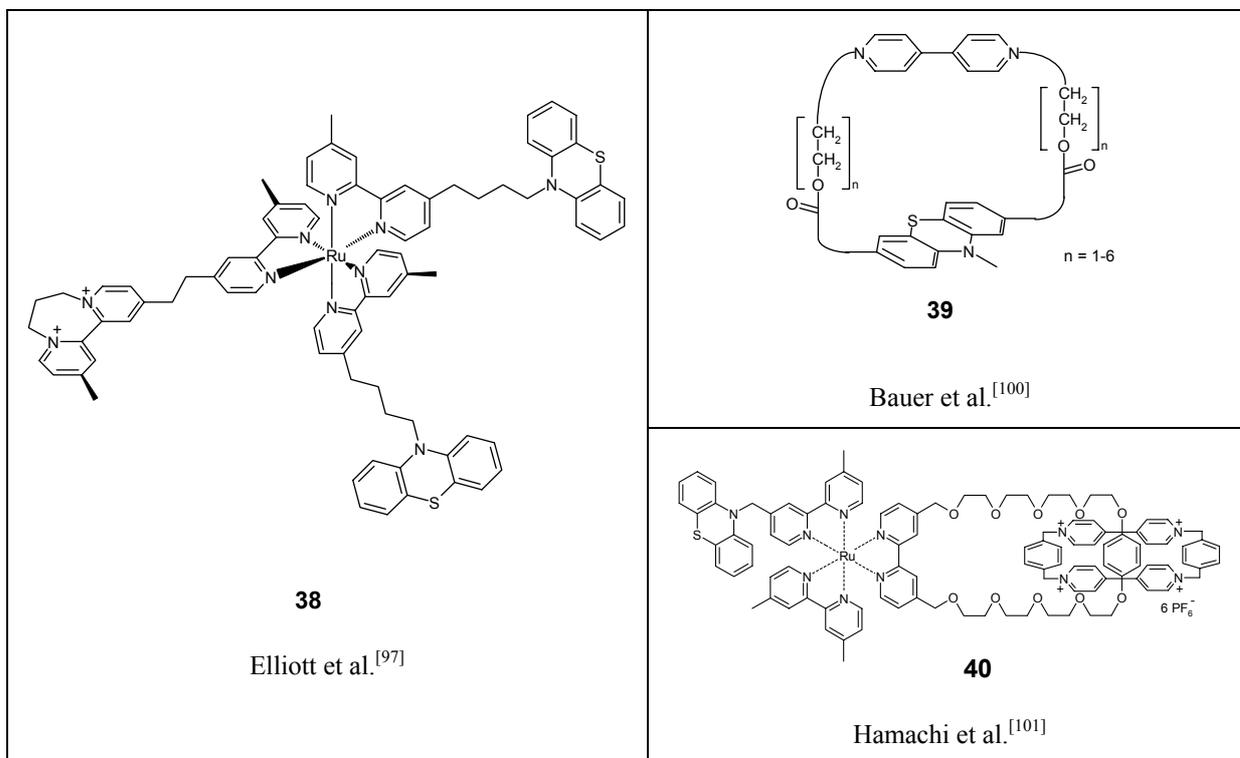
Den größten Anteil an aktuellen Forschungsergebnissen machen Untersuchungen der photoinduzierten Elektronentransfer-Eigenschaften des Phenothiazins aus. Koshima et al.<sup>[96]</sup> gelang es an einem bimolekularen 3 : 4 Kristall **36** aus Acridin und Phenothiazin zum ersten Mal, Photoelektronentransfer im Festkörper nachzuweisen. Nach Bestrahlung von **36** isolierten sie das durch Photoaddition entstandene Produkt **37** (Schema 2.15). Die Entstehung des Acridin-anion- und Phenothiazinkationradikals als Folge des photoinduzierten Elektronentransfers von Phenothiazin auf Acridin ist der erste Schritt der Reaktionsfolge und konnte durch Transientenabsorptionsspektroskopie verfolgt werden.

**Schema 2.15** Photoaddition von Acridin und Phenothiazin.



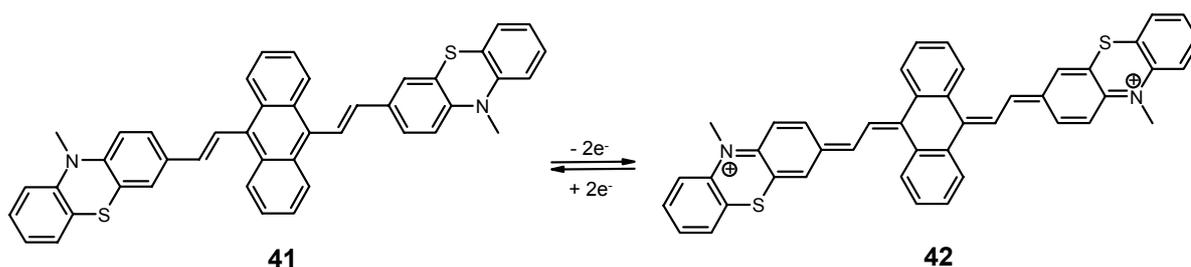
Sowohl der intramolekulare kovalente als auch eine Kombination aus kovalentem und nicht-kovalentem Elektronentransfer standen mehrfach im Mittelpunkt des Forschungsinteresses. Paradebeispiele hierfür sind metallorganische Donor-Chromophor-Akzeptor-Komplexe aus der Forschungsgruppe von Elliott et al.<sup>[97,98]</sup> und Meyer et al.<sup>[99]</sup>, ein Phenothiazin-Bipyridinium-Cyclophan **39** von Bauer et al.<sup>[100]</sup> und eine catenanbasierte supramolekulare Struktur **40** von Hamachi et al.<sup>[101]</sup> (Schema 2.16).

**Schema 2.16** Ruthenium(bipyridin)<sub>3</sub>-Donor-Akzeptor Komplex **38**, Phenothiazin-Bipyridinium Cyclophan **39** und ein ähnlich aufgebautes Catenan **40**.

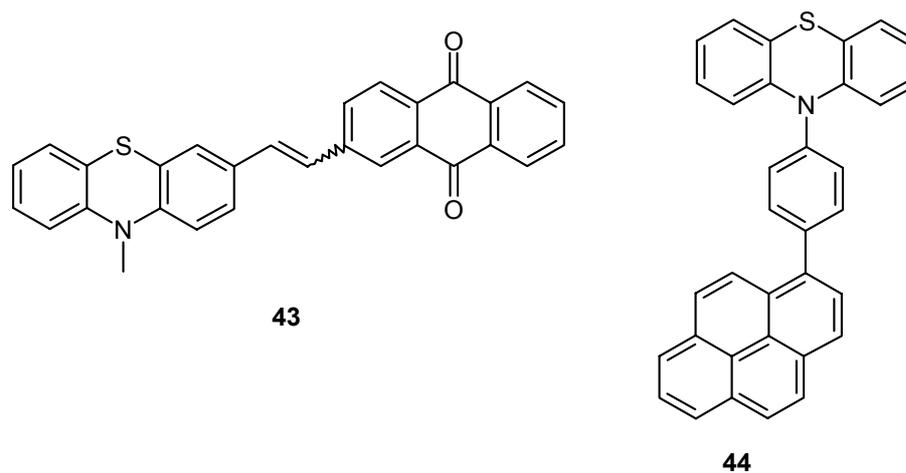


Grundlagenforschung auf dem Gebiet neuartiger optoelektronischer Materialien und optoelektronischer Schaltprozesse leistet die Arbeitsgruppe von Daub et al. in Regensburg.

Aufgrund ihres photo- und elektrochromen Verhaltens gelten Stilbene als vielversprechende Modellsubstanzen für den Aufbau von molekularen Schaltern. Daub et al. untersuchten die Redox Eigenschaften eines Stilbenanalogons **41**, das Phenothiazin als elektronentransferaktive Einheit und Anthracen als ausgedehntes  $\pi$ -System enthält. Das elektrochemisch erzeugte Dikation **42** absorbiert im nahen Infrarot bei 1015 nm, was auf das Vorliegen einer delokalisierten chinoiden Spezies hinweist (Schema 2.17). Dies wird durch semiempirische quantenchemische Rechnungen gestützt: Die senkrecht angeordneten, nur geringfügig miteinander wechselwirkenden Untereinheiten des Neutalmoleküls gehen nach Oxidation in eine planare chinoiden Struktur über.<sup>[102]</sup>

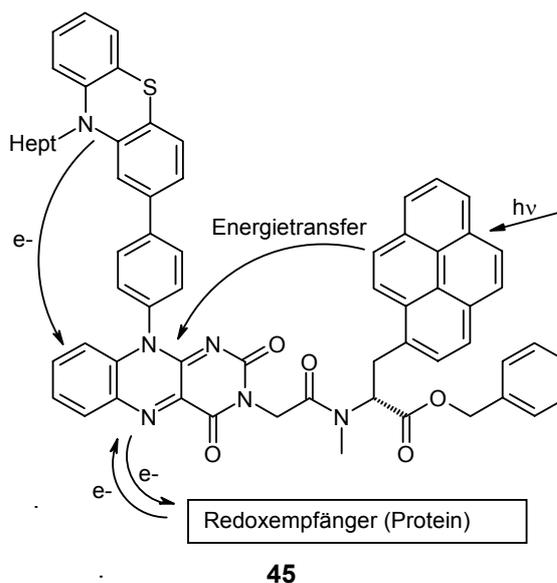
Schema 2.17 Strukturelle Reorganisation eines Stilbenanalogon **41** durch Oxidation.

Weiterführende Arbeiten beschäftigten sich unter anderem mit den Elektrontransfer-eigenschaften und der Redoxisomerisierung von push-pull substituierten Stilbenen<sup>[103]</sup> sowie der photoinduzierten Ladungstrennung in Phenothiazin-Pyren Diaden<sup>[104]</sup> (Schema 2.18).

Schema 2.18 Beispiel für ein push-pull substituiertes Stilben **43** und ein Donor-Brücke-Akzeptor (D-B-A) System **44**.

Diese Arbeiten gipfelten in der Darstellung eines künstlichen Blau-Licht-Photorezeptors **45**. Dabei dient Phenothiazin als Elektronendonor, ein Phenylring als Spacer, eine Isoalloxazineinheit als Redoxvermittler, eine Peptidkette als Erkennungseinheit und Pyren als Antenne (Schema 2.19). Nach photochemischer Anregung des Pyrens erfolgt ein Energietransfer mit einer Effizienz >90 % auf die Isoalloxazineinheit. Das angeregte Isoalloxazin wird intramolekular durch die Phenothiazineinheit reduziert. Durch die Sequenz der Peptidkette könnte die Übertragung des Elektrons aus dem reduzierten Isoalloxazin auf unterschiedliche Substrate kontrolliert werden.<sup>[105]</sup>

Schema 2.19 Aufbau und Funktion eines künstlichen Blau-Licht-Photorezeptors 45.



### 2.3.2 Cyclovoltammetrie als Methode zur Ermittlung elektronischer Kopplung

Die Voltammetrie umfasst all jene Methoden, bei denen an einer Elektrode der Strom gemessen wird, der in Abhängigkeit von der angelegten Spannung fließt.

Eine der dynamischen Messmethoden ist die Cyclovoltammetrie.<sup>[106]</sup> Man verwendet eine Dreielektrodenanordnung, welche in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht (Abbildung 2.1). Zwischen der stromlosen Referenzelektrode und der Arbeitselektrode legt man eine Spannung  $E$  an, die zeitlich linear mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit („scan“, „sweep“)  $v = dE/dt$  – üblich sind 10 mV/s bis 1000 mV/s – variiert wird. Nach Erreichen eines Umkehrpotentials  $E_\lambda$  kehrt man zum Ausgangswert zurück. Gemessen wird der Strom  $i$  zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode.

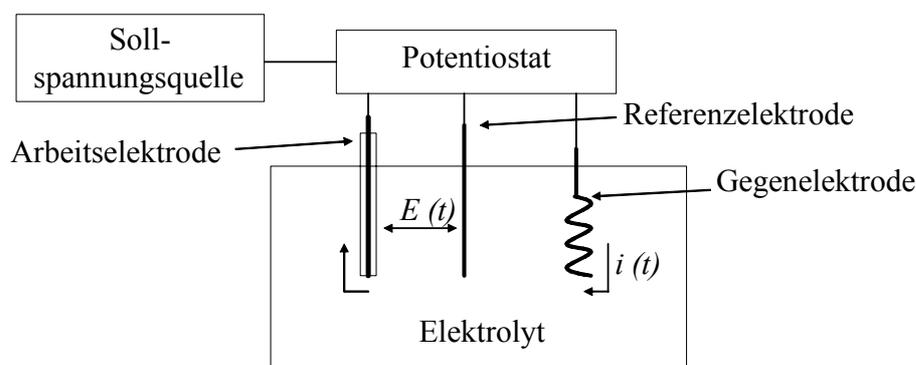


Abbildung 2.1 Elektrochemische Messzelle.

Die erhaltene Strom-Spannungs-Kurve ist das elektrochemische Equivalent zu einem Spektrum aus der „klassischen“ Spektroskopie (Abbildung 2.2).

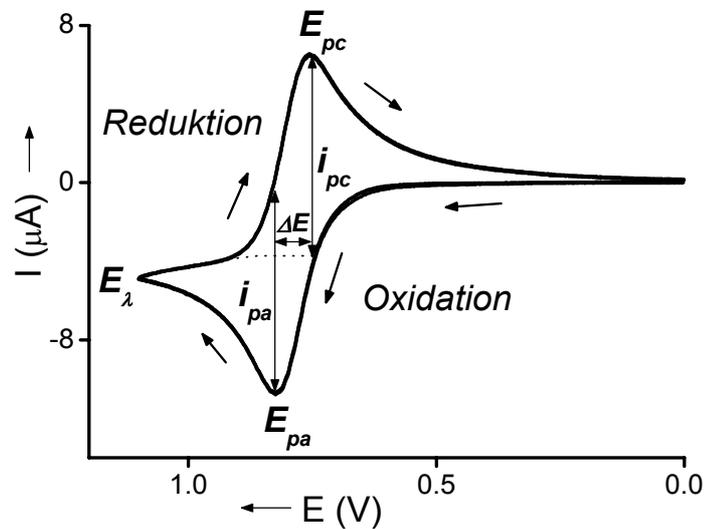


Abbildung 2.2 Cyclovoltammogramm:  $E_{pa}$  bzw.  $E_{pc}$  = anodisches bzw. kathodisches Spitzenpotential,  $E_{\lambda}$  = Umkehrpotential,  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$  = Spitzenpotentialaufspaltung,  $i_{pa}$  bzw.  $i_{pc}$  = anodischer bzw. kathodischer Spitzenstrom.

Die Cyclovoltammetrie liefert sowohl quantitative und qualitative als auch kinetische und thermodynamische Informationen über das elektrochemische System. Neben apparativen Einstellungen wie dem Verhältnis Elektrodenfläche/Zellvolumen oder der Art der Elektrode wird das Erscheinungsbild der Strom-Spannungs-Kurve maßgeblich von der Geschwindigkeit zweier Prozesse geprägt: dem heterogenen Ladungstransfer (Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt) und dem diffusionsbedingten Massentransport in der Lösung. Anhand diagnostischer Kriterien kann man erkennen, ob dem untersuchten Redoxvorgang ein reversibler, quasireversibler oder elektrochemisch irreversibler Ladungstransfer zugrunde liegt (Abbildung 2.3, Tabelle 2.7).

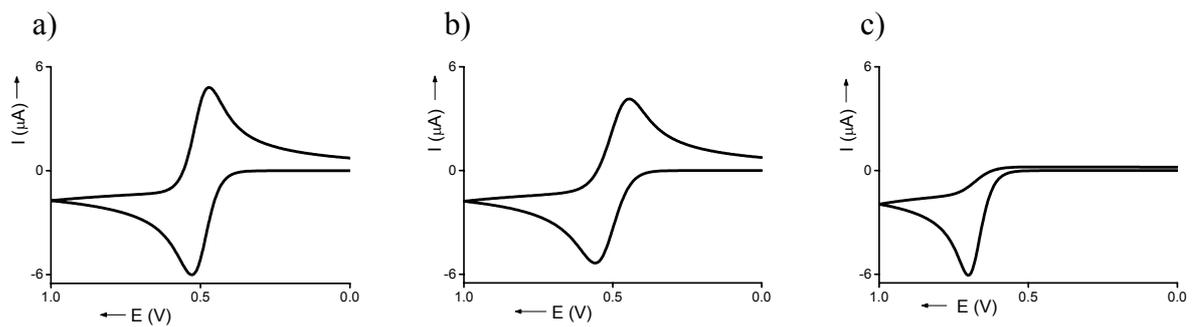


Abbildung 2.3 Simulation eines a) reversiblen, b) quasireversiblen und c) elektrochemisch irreversiblen Ladungstransfers.<sup>[107]</sup>

Tabelle 2.7 Diagnostische Kriterien für reine Elektronentransferprozesse (allgemeine Abkürzung E).

Reversibler Ladungstransfer $E_{rev}$	Quasireversibler Ladungstransfer $E_{quasirev}$	Irreversibler Ladungstransfer $E_{irrev}$
$\Delta E = 60 / n$ mV für alle $v$	$\Delta E = 60 / n$ mV für kleine $v$ , bei hohen $v$ wird $\Delta E > 60 / n$ mV	Gegenpeak fehlt
$E_{pa}$ und $E_{pc}$ sind von $v$ unabhängig	$E_{pa}$ und $E_{pc}$ verschieben sich mit zunehmender $v$	$E_{pa}$ bzw. $E_{pc}$ verschieben sich mit zunehmender $v$
$i_{pa} = i_{pc}$	$i_{pa} = i_{pc}$	-
Auftragen von $i_p$ gegen $v^{1/2}$ ergibt eine Gerade	Auftragen von $i_p$ gegen $v^{1/2}$ ergibt mit steigender $v$ eine abnehmende Kurve	Auftragen von $i_p$ gegen $v^{1/2}$ ergibt eine Gerade
-	CV nähert sich bei hoher $v$ dem irreversiblen Grenzfall	-

Beim reversiblen Ladungstransfer ist die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze so hoch, dass der Strom als Messgröße für den Ladungsfluss ausschließlich durch den synchron ablaufenden Massentransport als langsamsten Schritt kontrolliert wird. Man spricht bei einem sehr schnellen Ladungsdurchtritt auch von Nernst-Bedingungen. Als Beispiel dient das Cyclovoltammogramm (CV) einer Oxidation in Abbildung 2.2. Mit zunehmendem Potential  $E$  wird das neutrale Edukt **A** elektrochemisch zum Radikalkation **A<sup>+</sup>** oxidiert und die Konzentration des Edukts **A** an der Oberfläche der Elektrode nimmt ab. Der Strom erreicht ein Maximum  $i_{pa}$  (anodischer Spitzenstrom). Am Peakmaximum  $E_{pa}$  (anodi-

ches Peakpotential) ist die Elektrodenoberfläche an Edukt **A** verarmt. Aufgrund des Konzentrationsunterschieds zur übrigen Lösung kommt es gleichzeitig mit der Oxidation des Edukts **A** zu einem diffusionskontrollierten Massentransport von **A** aus der Lösung zur Elektrode und von **A**<sup>+</sup> weg von der Elektrode. Bei weiterer Erhöhung des Potentials  $E$  sinkt der Strom  $i$  proportional zu  $1/\sqrt{t}$ . Diese fundamentale Beziehung gilt für diffusionskontrollierte Grenzströme in der Chronoamperometrie<sup>[108]</sup> und für den absteigenden Ast in der Cyclovoltammetrie und wird als Cottrell-Gleichung (1) bezeichnet.

$$i(t) = \frac{nFAD_A^{1/2}C_A}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1)$$

$i$  = Strom,  $n$  = Zahl der pro Redoxzentrum übertragenen Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante,  $A$  = Elektrodenoberfläche,  $D_A$  = Diffusionskoeffizient,  $C_A$  = Substratkonzentration in der Elektrolytlösung,  $t$  = Zeit.

Wird die Spannungsrichtung umgekehrt laufen analoge Vorgänge ab und **A**<sup>+</sup> wird zum Edukt **A** reduziert.

Ebenfalls sehr häufig beobachtet man den quasireversiblen Fall. Hierbei spielen sowohl die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts als auch der Massentransport eine Rolle.

In beiden vorgestellten Fällen ( $E_{\text{rev}}$  und  $E_{\text{quasirev}}$ ) kann die Nernst-Gleichung (2) angewandt werden.

$$E_{1/2} = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{1/2} \quad (2)$$

$E_{1/2}$  = Halbstufenpotential,  $E^0$  = thermodynamisches Redoxpotential (Standardpotential),  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $D_R$  bzw.  $D_O$  = Diffusionskoeffizienten der reduzierten bzw. oxidierten Spezies.

Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  ist der Mittelwert der Spitzenpotentiale (Gleichung (3)).

$$E_{1/2} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad (3)$$

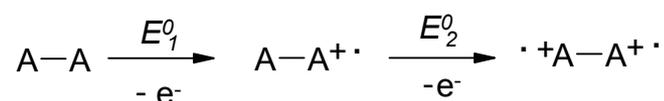
Unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Spezies wenig bis gar nicht voneinander, so kann  $E_{1/2}$  dem thermodynamischen Redoxpotential  $E^0$  des untersuchten Redoxpaares gleichgesetzt werden.  $E^0$  ist eine Größe, die für eine bestimmte elektrochemische Reaktion in einem bestimmten Lösemittel, an einer bestimmten Elektrode, gemessen gegen eine bestimmte Referenzelektrode charakteristisch ist.

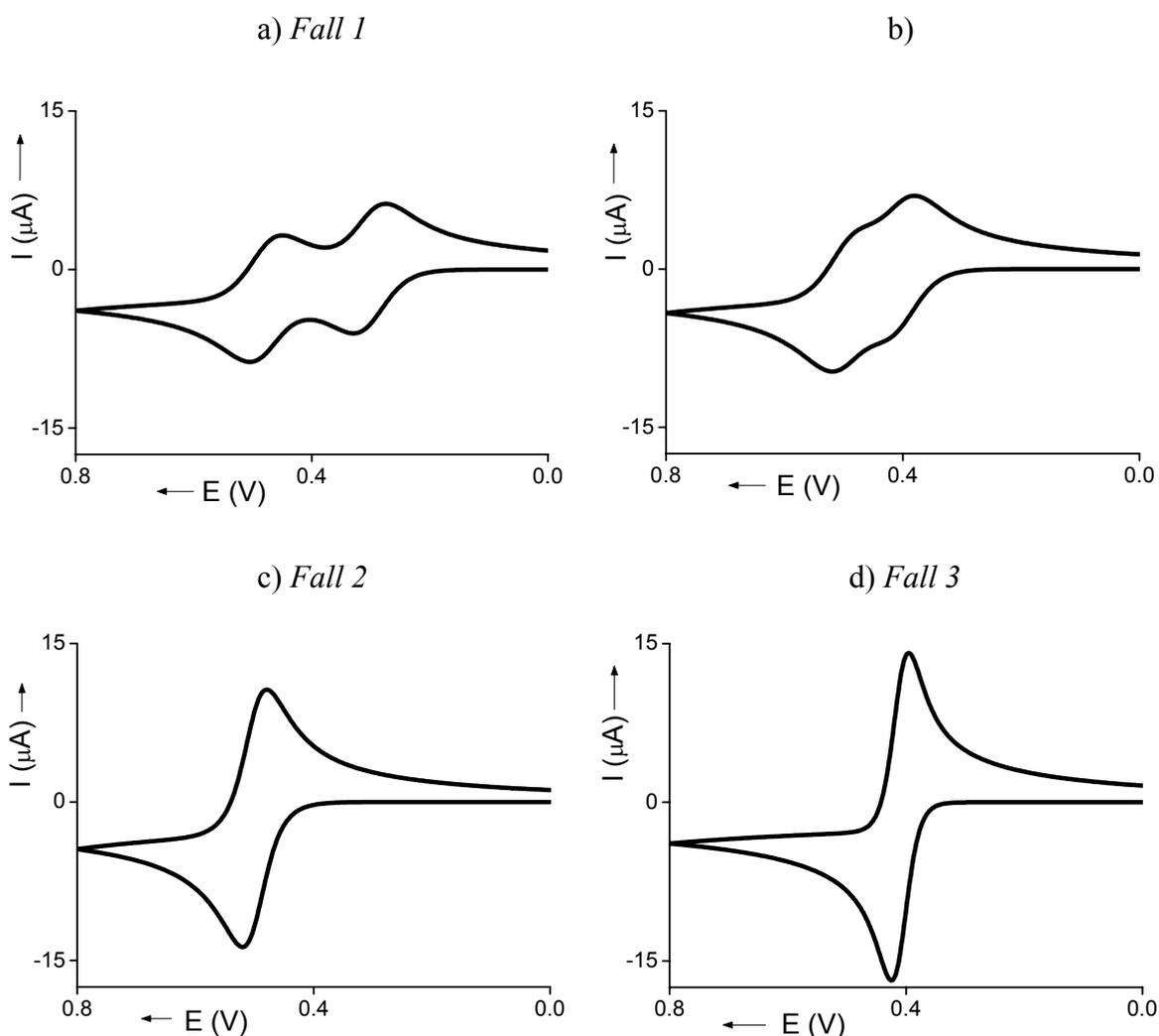
Die Nernst-Gleichung ist für den irreversiblen Elektronentransfer  $E_{\text{irrev}}$  nicht mehr anwendbar. Hier hat nur die kathodische oder anodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit, durch die der Strom weitgehend kontrolliert wird. Da die Oberflächenkonzentrationen an der Elektrode weit von einem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind, spricht man von einem elektrochemisch irreversiblen Prozess.

Neben Elektrodenreaktionen können auch vor-, zwischen- oder nachgelagerte chemische Reaktionen (Abkürzung C) ablaufen. Die Zeitskala des CV-Experiments kann genutzt werden, um chemische Reaktionen zu unterdrücken, zu begünstigen oder Zwischenstufen nachzuweisen. Des Weiteren können an oder in der Nähe der Elektrodenoberfläche ablaufende Prozesse wie Adsorption, Ausbildung von Polymerfilmen oder Oxidschichten und kovalente Anbindung von Substraten die Deutung der Cyclovoltammogramme erschweren.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Cyclovoltammetrie unter anderem genutzt, um die Oxidation von Phenothiazindiaden und -traden zu untersuchen. Bei Molekülen mit mehreren identischen Redoxzentren sind verschiedene Mechanismen für den mehrfachen Elektronentransfer denkbar. Im Folgenden wird nur der zweifache Elektronentransfer (EE-Mechanismus) genauer betrachtet (Schema 2.20) (Abbildung 2.4):

Schema 2.20 Schrittweiser zweifacher Elektronentransfer.

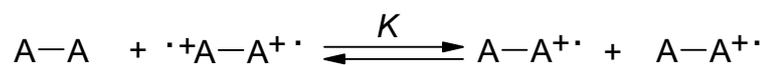




**Abbildung 2.4** a) Großer, b) kleiner, c) kein Potentialabstand und d) negativer Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen. Simulation mit identischen homogenen und heterogenen Parametern.<sup>[107]</sup>

*Fall 1.* Ist der Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxübergängen groß, sind im Cyclovoltammogramm zwei separierte Einelektronenübergänge sichtbar. Man spricht hierbei auch von einer elektronischen Kommunikation zwischen den beiden Redoxzentren. Neben dem heterogenen Ladungstransfer finden in Lösung schnelle, homogene Elektronentransferreaktionen statt, die zur Kom- oder Disproportionierung führen können (Schema 2.21). Prinzipiell kann jeder **EE**-Mechanismus auch als **EE<sub>disp</sub>**-Mechanismus angesehen werden.

Schema 2.21 Komproportionierung.



Die Komproportionierungskonstante  $K$  lässt sich aus der Differenz der Standardpotentiale nach Gleichung (4) berechnen.

$$K = \frac{[A-A^{\cdot+}]^2}{[A-A] \cdot [^+A-A^+]} = \exp \left[ \frac{nF|E_1^0 - E_2^0|}{RT} \right] \quad (4)$$

*Fall 2.* Üben die strukturell identischen Redoxzentren in einem Molekül keine Wechselwirkungen aufeinander aus, so findet der Ladungstransfer zu beiden Zentren rein statistisch statt. Im Cyclovoltammogramm erscheint eine Kurve entsprechend dem einfachen **E**-Mechanismus mit  $\Delta E = 60$  mV. Der Stromfluss ist jedoch doppelt so hoch, was durch Eichung mit equimolaren Mengen eines geeigneten, internen Standards festgestellt werden kann.

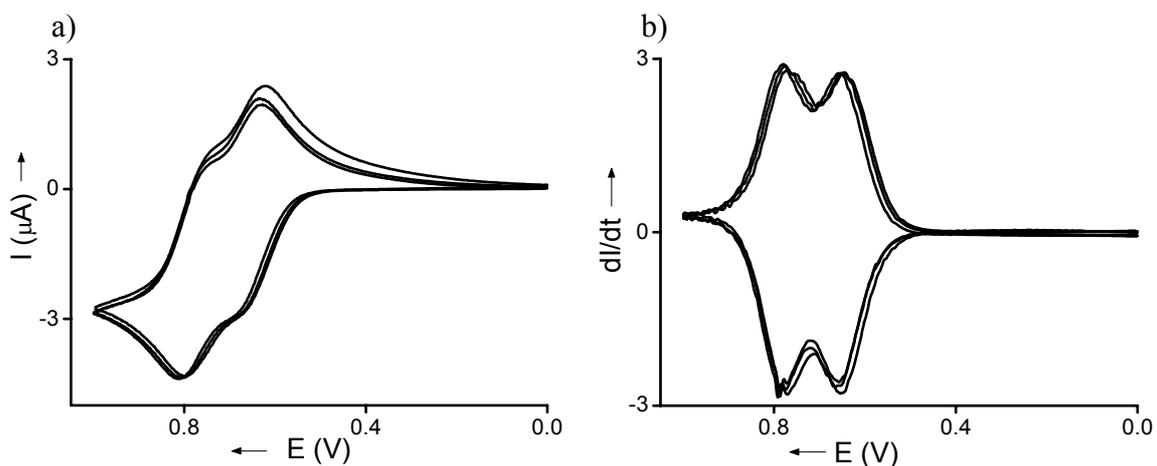
*Fall 3.* In seltenen Fällen ist der Energieaufwand für den zweiten Elektronentransfer geringer als für den ersten. Im Idealfall sinkt  $\Delta E$  bis auf 28 mV und der messbare Strom erhöht sich im Vergleich zu einem Einelektronentransfer um das 2.8 fache. Beispiele für diesen Sonderfall findet man sowohl für anorganische Metallverbindungen<sup>[109]</sup> als auch für organische Verbindungen.<sup>[110]</sup>

Zwischen *Fall 1* und *Fall 2* findet man Cyclovoltammogramme, bei denen die einzelnen Elektronenübergänge nur noch durch Schultern angedeutet sind. Die einzelnen Standardpotentiale lassen sich mit Hilfe spezieller Techniken wie der Differenzial-Puls-Voltammetrie<sup>[111]</sup> („differential pulse voltammetry“) auflösen oder durch mathematische Bearbeitung der Kurve („convolution-deconvolution voltammetry“)<sup>[112]</sup> ermitteln. Letztere Methode wurde in dieser Arbeit angewendet.

Betrachtet man den Graphen b) in Abbildung 2.4 so ergibt sich folgende Interpretation: Die beginnende Oxidation des Edukts **A-A** zu **A-A<sup>+</sup>** ist klar am Anstieg des Stromflusses zu erkennen. Die Kurve geht jedoch nach Überschreiten des anodischen Peakpotentials nicht wieder auf Null zurück, sondern der Stromfluss steigt weiter an. Ursächlich ist der zweite Oxidationsprozess von **A-A<sup>+</sup>** zu **A<sup>+</sup>-A<sup>+</sup>**, welcher in den Grenzstrombereich der ersten Oxi-

dation fällt. D.h. der Rückgang des Stromflusses, welcher proportional zu  $1/\sqrt{t}$  verläuft (Gleichung 1), wird von dem Elektronentransfer der zweiten Oxidation überlagert.

Der Gesamtstromwert setzt sich im reversiblen Fall  $E_{\text{rev}}$  aus dem Anteil des diffusionskontrollierten Stromes (Gleichung (1)) und dem Stromfluss, der sich durch den Ladungstransfer an der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit vom angelegten Potential ergibt, zusammen. Der Anteil am Gesamtstromwert, welcher wohlgermerkt, während des gesamten elektrochemischen Zyklus' durch Diffusion zustande kommt, kann durch Konvolution (Faltung) eliminiert werden. Die übrig gebliebene Funktion entspricht dem Aussehen eines Cyclovoltammogramms, das man erhält, wenn eine vollständige Oxidation der in der Messzelle befindlichen Teilchen stattfindet. Für einen reversiblen Ladungstransfer  $E_{\text{rev}}$  mit schneller heterogener Durchtrittskonstante stimmen die Peakmaxima mit dem thermodynamischen Redoxpotential  $E^0$  überein (Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.5** a) Cyclovoltammogramm für einen zweifachen reversiblen **EE**-Mechanismus mit geringem Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen. b) Funktion nach Konvolution der Daten mit einer  $1/\sqrt{t}$  Funktion.

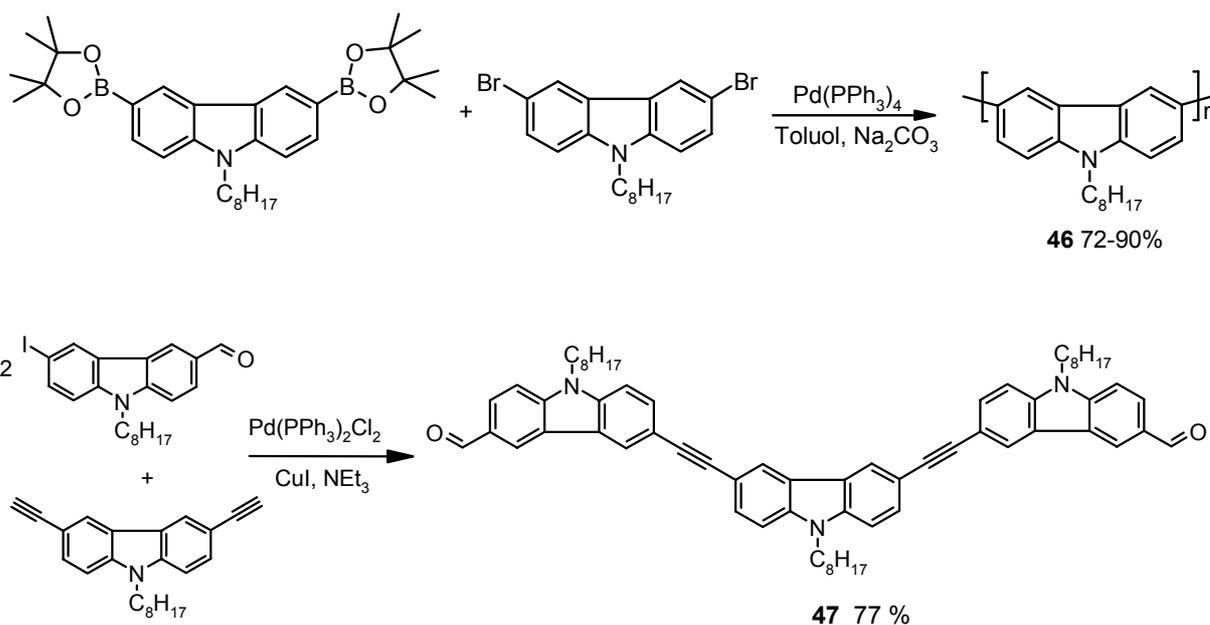
## 2.4 Synthesekonzepte

Will man Biaryle mit unterschiedlicher Verknüpfung effizient und selektiv herstellen, so führt der retrosynthetische Schnitt zu metallkatalysierten Kupplungen.<sup>[113]</sup> Diese sind aufgrund ihrer hohen Toleranz von funktionellen Gruppen, Atomökonomie und milden Reaktionsbedingungen ein erprobtes und vielseitig angewandtes Verfahren zur C-C-Verknüpfung (Schema 2.22).

Schema 2.22 Retrosynthetische Schnitte.



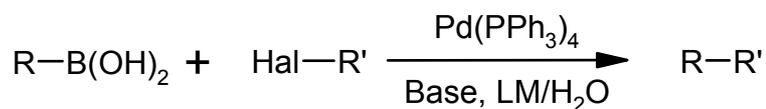
Was macht metallkatalysierte Kreuzkupplungen für die Synthese von arylierten und alkinylierten Phenothiazinen sowie Phenothiazindiaden und -triaten attraktiv? Ein Blick auf elektronisch ähnliche Moleküle wie Carbazol beantwortet diese Frage. Mit Hilfe moderner, metallkatalysierter Kupplungsreaktionen, im speziellen der Suzuki- und Sonogashira-Kupplung, konnten das Homopolymer **46**<sup>[114]</sup> und Trimer **47**<sup>[115]</sup> in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden (Schema 2.23).

Schema 2.23 Synthese von **46** und **47** durch metallorganische Kreuzkupplungen.

Auch hinsichtlich palladiumkatalysierter Kupplungen von Phenothiazinen wie der Sonogashira- und der Stille-Kupplung wurden von Müller<sup>[116]</sup> und Daub et al.<sup>[104a]</sup> bereits erste Schritte unternommen.

Eine Möglichkeit zur Aryl-Aryl-Kupplung ist die Suzuki-Kupplung.<sup>[117]</sup> Bei der Suzuki-Kupplung werden eine Arylboronsäure und ein Arylhalogenid eingesetzt (Schema 2.24).

Schema 2.24 Reaktionsschema der Suzuki-Kupplung.



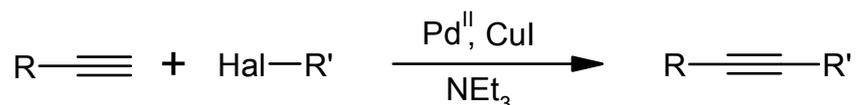
Phenothiazinboronsäuren waren zu Beginn dieser Arbeit nicht literaturbekannt. In der Regel werden Boronsäuren aus lithium- oder magnesiumorganischen Verbindungen und Trialkylborat nach anschließender Hydrolyse erhalten. Eine Methode mit hoher Toleranz an funktionellen Gruppen ist die palladiumkatalysierte Herstellung von Boronsäureestern nach Masuda et al.<sup>[118]</sup>

Geht man statt von einer Boronsäure von einer Stannylverbindung aus, so spricht man von der Stille-Kupplung. Phenothiazinstannane sind jedoch auf der Chromatographiesäule nicht stabil

und nur als Rohprodukt einsetzbar,<sup>[119]</sup> weshalb eine Ausweitung dieses Syntheseansatzes verworfen wurde.

Ein weiteres lohnenswertes Ziel sind alkinverbrückte Phenothiazinaryle. Hierfür ist die Sonogashira-Kupplung<sup>[120]</sup> die Methode erster Wahl (Schema 2.25).

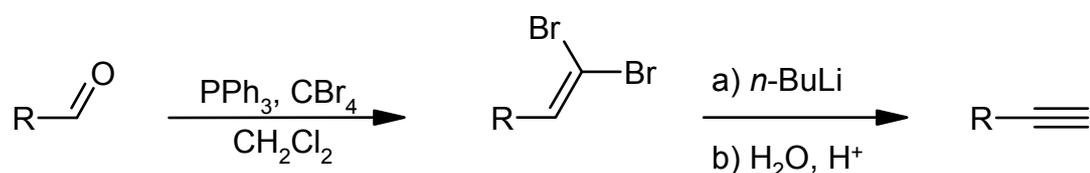
Schema 2.25 Reaktionsschema der Sonogashira-Kupplung



Bei der Sonogashira-Kupplung werden ein terminales Alkin und ein Halogenaren eingesetzt. Neuartige Synthesemethoden erlauben auch den effizienten Einsatz von elektronenreichen Arylbromiden. Nach Fu et al.<sup>[121]</sup> können sie unter Verwendung sperriger, elektronenreicher Liganden am Pd(II)-Komplex bereits bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht werden.

Die erforderlichen 3-mono und 3,7-di-alkinylierten Phenothiazine wurden bereits in guten Ausbeuten über die Corey-Fuchs-Reaktion<sup>[122]</sup> von Müller dargestellt.<sup>[116]</sup> Dabei werden Aldehyde mit dem aus Triphenylphosphin und Tetrabrommethan entstandenen Ylid in einer Wittig-Reaktion zu einem 1,1-Dibromolefin umgesetzt. Nach Behandlung mit zwei Äquivalenten Butyllithium und anschließender saurer Hydrolyse erhält man das terminale Alkin (Schema 2.26).

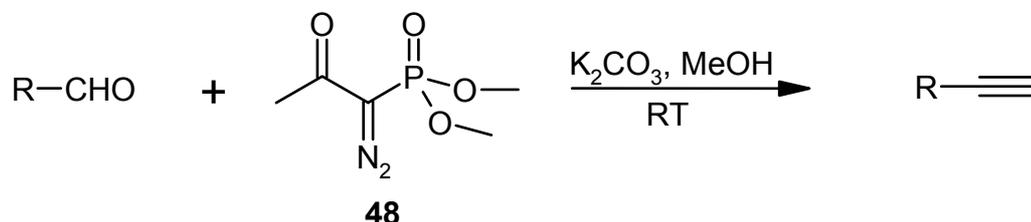
Schema 2.26 Aldehyd-Alkin-Transformation nach Corey-Fuchs.<sup>[122]</sup>



Die Umwandlung von Phenothiazin-3-carbaldehyden in Alkinerivate könnte auch über die Ohira-Reaktion<sup>[123]</sup> erfolgen. Dabei greift das Anion, das sich durch Acylspaltung aus **48** bildet, das Carbonyl-Kohlenstoffatom an. Nach einer Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion, Freisetzung von Stickstoff und Umlagerung des Vinylidencarbens erhält man das terminale Alkin (Schema 2.27). Im Gegensatz zu der Corey-Fuchs-Reaktion, bei der das mit Triphenyl-

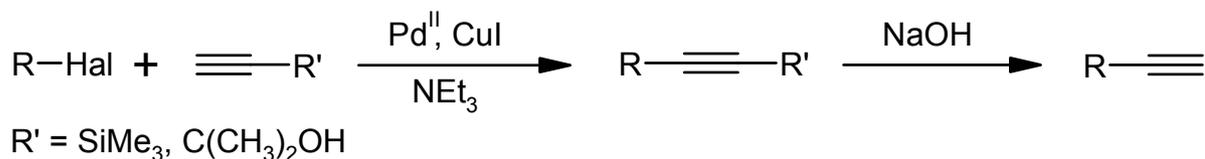
phosphinoxid verunreinigte Dibromolefin mehrfach mit Pentan digeriert werden muss, wäre hierbei die Reinigung des Endprodukts weniger aufwendig.

Schema 2.27 Synthese von Alkinen ausgehend von den entsprechenden Aldehyden.<sup>[124]</sup>



Neben dem Aufbau der Dreifachbindung können Alkine auch über die Sonogashira-Kupplung von Aryliodiden oder -bromiden mit Trimethylsilylacetylen und anschließender basischer Entschützung, oder durch Kupplung mit 2-Methyl-3-buten-2-ol und basischer Entschützung unter Acetonabspaltung dargestellt werden (Schema 2.28). Ein Versuch beide Kupplungsmöglichkeiten auf Phenothiazin zu übertragen erscheint als nahe liegend, da für *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin und elektronenreiche Aromaten erfolgreiche Synthesevorschriften bekannt sind.<sup>[125]</sup>

Schema 2.28 Darstellung von terminalen Alkinen über die Sonogashira-Kupplung aus Arylhalogeniden und Trimethylsilylacetylen oder 2-Methyl-3-buten-2-ol.

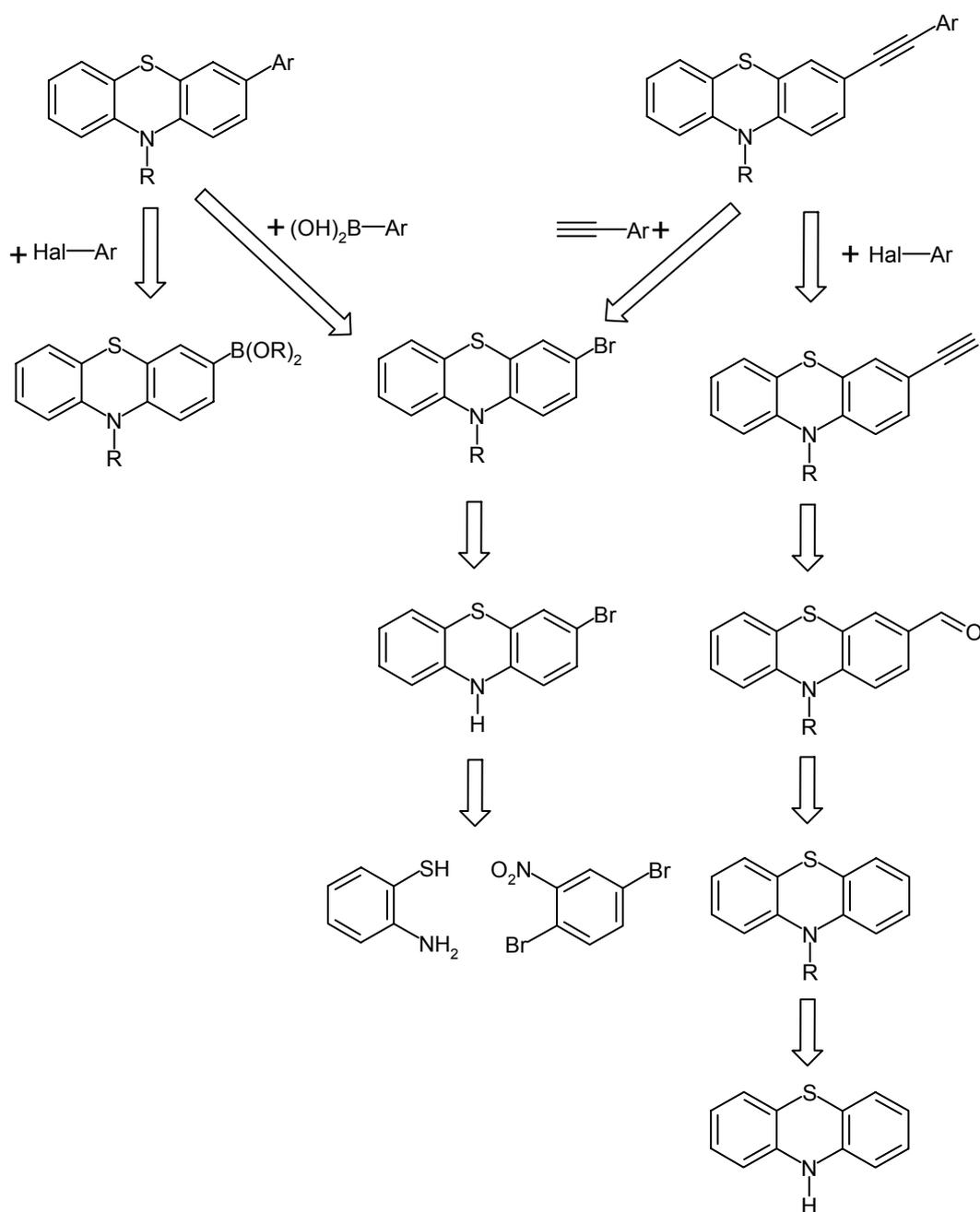


### 3 Arylierte und alkylierte Phenothiazinderivate

#### 3.1 Synthesestrategie und Darstellung der Edukte

Retrosynthetisch lassen sich arylierte und alkylierte Phenothiazine wie in Kapitel 2.2 beschrieben auf einfache kommerziell erhältliche Bausteine zurückführen (Schema 3.1).

Schema 3.1 Retrosynthetische Schritte.



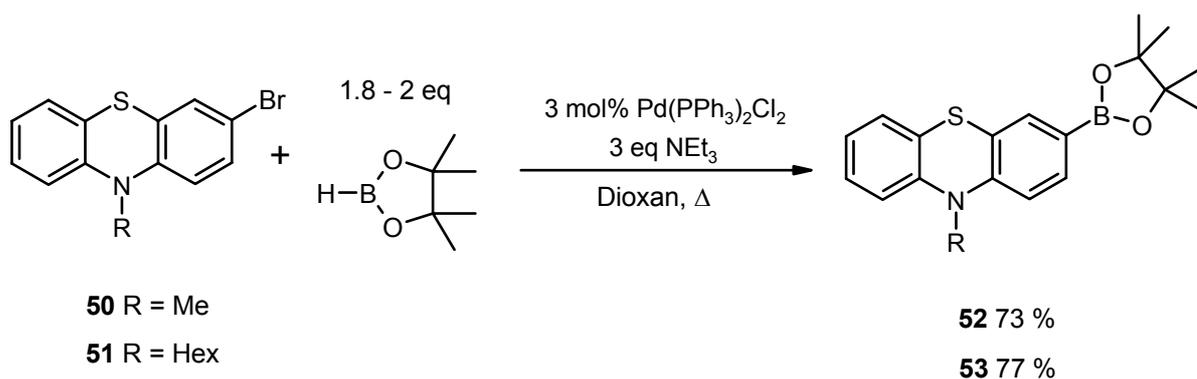
3-Brom-10H-phenothiazin (**49**) kann ausgehend von 2,5-Dibromnitrobenzol und 2-Aminobenzothiol über eine mehrstufige Synthese, welche die Smiles-Umlagerung<sup>[126]</sup> beinhaltet,

nach einer von Zimmermann verbesserten Literaturvorschrift<sup>[127]</sup> dargestellt werden. Durch S<sub>N</sub>2-Substitution an Alkylhalogeniden sind daraus die *N*-methyl<sup>[128]</sup> (**50**) und *N*-hexylsubstituierten 3-Bromphenothiazine<sup>[76,129]</sup> (**51**) im Mehr-Grammmaßstab zugänglich.

Versuche, die 3-Bromphenothiazine **50** bzw. **51** durch direkte Bromierung von *N*-Methyl- (**17**) bzw. *N*-Hexylphenothiazin (**18**) mit einem Äquivalent Brom<sup>[130,131]</sup> oder 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexadien-1-on<sup>[132]</sup> als eine reine Monobromverbindung zu erhalten, scheiterten. Der Anteil an Verunreinigung mit Edukt und der Dibromverbindung betrug zwischen 5-30 % und konnte weder durch Säulenchromatographie noch durch Kristallisation entfernt werden. Die direkte Iodierung von *N*-Alkylphenothiazinen nach analogen Vorschriften zur Iodierung von *N*-Methyldiphenylamin<sup>[133]</sup>, 4-Phenylpiperazin<sup>[134]</sup> und 9-Methylcarbazol<sup>[135]</sup> misslang ebenfalls.

Die Herstellung von Phenothiazinboronsäurederivaten für die Suzuki-Kupplung durch die palladiumkatalysierte Kupplung von Pinakolboran mit Arylhalogeniden gelang auf Anhieb analog der allgemeinen Literaturvorschrift von Masuda et al. (Schema 3.2).<sup>[136]</sup> Bei der Umsetzung entsteht in geringen Mengen durch Hydro-Enthalogenierung das entsprechende 10-Alkyl-10*H*-Phenothiazin als Nebenprodukt.

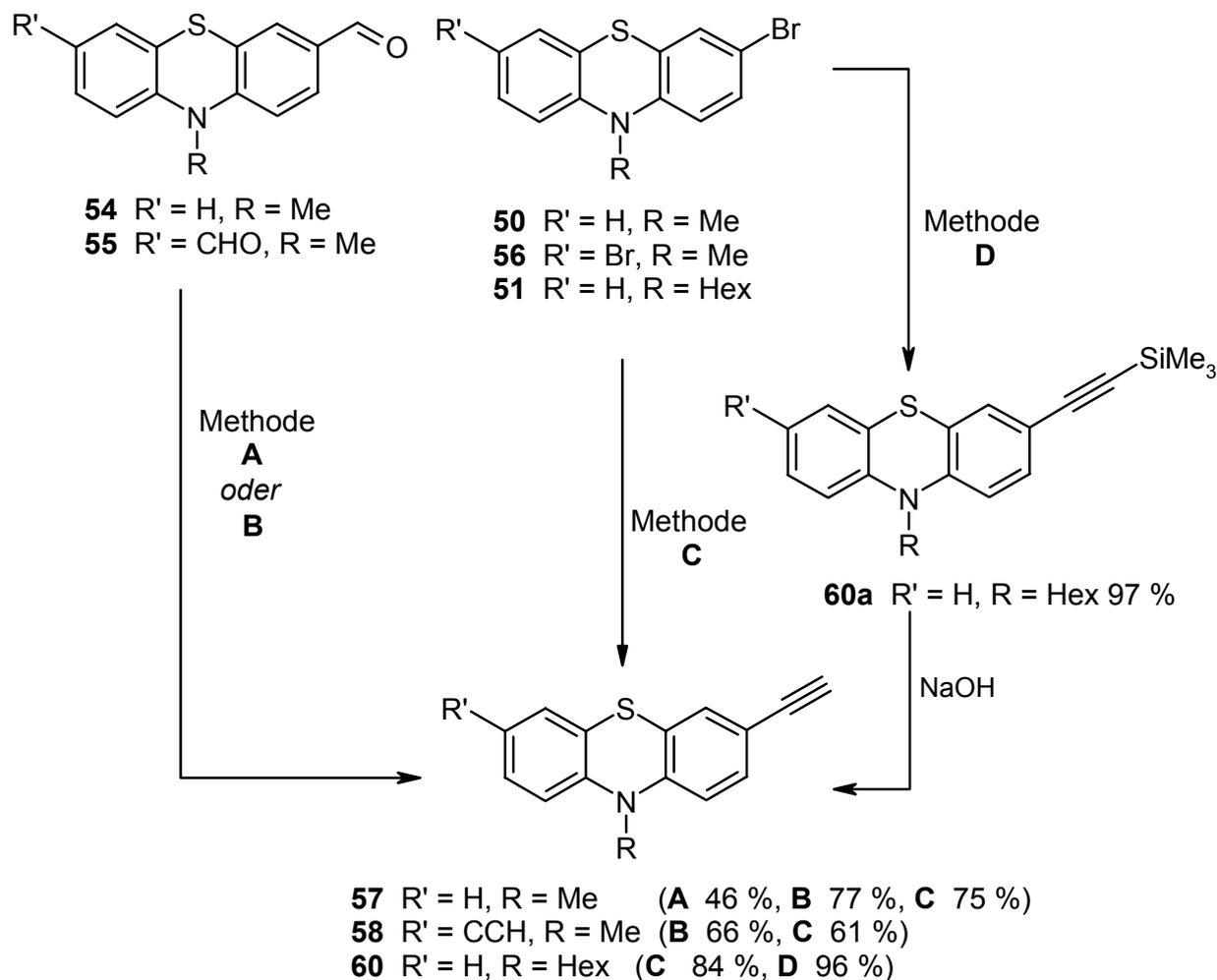
Schema 3.2 Darstellung von Boronsäureestern durch die palladiumkatalysierte Kupplung von Pinakolboran.

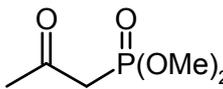
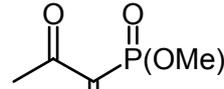


Für alkylierte Phenothiazine gibt es verschiedene Synthesewege (Schema 3.3). Die durch Vilsmeier<sup>[137]</sup> oder Bergman-Formylierung<sup>[138]</sup> erhaltenen stark fluoreszierenden, intensiv gelben Phenothiazin-3-carbaldehyde oder -3,7-dicarbaldehyde können sowohl nach der Corey-Fuchs<sup>[116]</sup> als auch nach der Ohira-Methode<sup>[123]</sup> (Methode **B**) in Alkine umgewandelt werden. Diese Transformation verläuft sehr langsam, über mehrere Tage. Das Ende der Reaktion wird durch Entfärbung des Reaktionsgemisches angezeigt. Von Nachteil dabei sind

die mehrstufige Darstellung<sup>[139]</sup> des Reagenzes **48** und die Toxizität der dabei erforderlichen Lösemittel und Reaktanten.

Schema 3.3 Synthese von 3-mono- und 3,7-diethinylierten Phenothiazinen.



Method A	Method B	Method C	Method D
Ohira-Bestmann-Reaktion	Ohira Reaktion	Sonogashira-Kupplung und Ein-Topf-Entschützung	Sonogashira-Kupplung
1.2 eq  3 eq K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1.2 eq TosylN <sub>3</sub> MeOH, CH <sub>3</sub> CN	1.5-3 eq  <b>48</b> 2-4 eq K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> MeOH, CH <sub>3</sub> CN	a) 1.4-2.6 eq $\equiv$ -SiMe <sub>3</sub> 4 mol% Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CuI, PPh <sub>3</sub> , Piperidin, Δ b) NaOH	1.5 eq $\equiv$ -SiMe <sub>3</sub> 3 mol% Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CuI, PPh <sub>3</sub> , NEt <sub>3</sub> , Δ

Eine Alternative stellt die Ein-Topf-Synthese nach Bestmann<sup>[124]</sup> (Methode **A**) dar. Dabei entsteht **48** *in situ*. Trotz Variation der Versuchsbedingungen wie veränderte Zugabe der Edukte, Veränderung der Lösemittelmengen oder Zugabe an CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zur Erhöhung der Löslichkeit von **54** konnte die Ausbeute an **57** nicht über 46 % gesteigert werden. Die Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Entschützung im Ein-Topf-Verfahren (Methode **C**) lieferte gute Ausbeuten. Die Verwendung von Piperidin oder Triethylamin als Base veränderte die Ausbeute nicht. Die besten Ausbeuten an **60** von bis zu 96 % wurde durch Isolierung und anschließende Entschützung des silylierten Alkens **60a** erhalten (Methode **D**)

## 3.2 Arylierte Phenothiazinderivate

### 3.2.1 Synthese arylierter Phenothiazinderivate

Die Suzuki-Kupplung von 3-Bromphenothiazinen mit aromatischen Boronsäuren verlief in Gegenwart katalytischer Mengen Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 2-3 Äquivalenten K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in wässrigem Dioxan oder Ethylenglykoldimethylether in guten bis sehr guten Ausbeuten (Tabelle 3.1). Der Phenothiazinboronsäureester **53** lässt sich mit Iodnitrobenzol ebenfalls in sehr guter Ausbeute umsetzen (Schema 3.4).

Schema 3.4 Umsetzung des Phenothiazinboronsäureesters **53** mit Iodnitrobenzol.

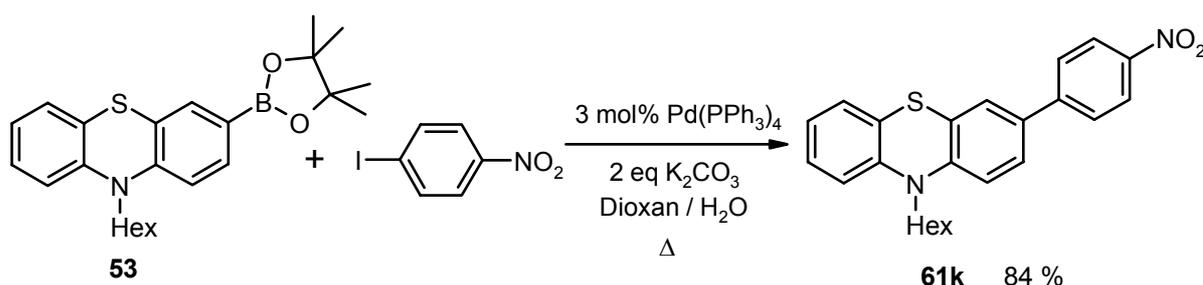
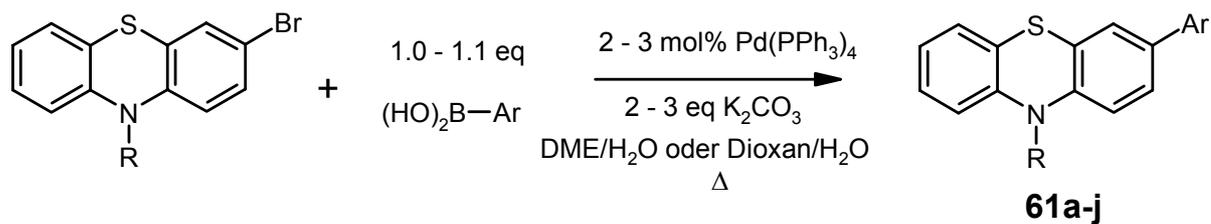


Tabelle 3.1 Umsetzungen von 3-Bromphenothiazinen mit aromatischen Boronsäuren.



Nr.	R	Ar	Ausbeute [%]	Nr.	R	Ar	Ausbeute [%]
61a	H		67	61f	H		97
61b	H		80	61g	H		87
61c	H		80	61h	H		68
61d	H		78	61i	Me		83
61e	H		78	61j	Hex		56

### 3.2.2 Strukturaufklärung

10*H*-Phenothiazine sind mikrokristalline Pulver. *N*-Methylierte Phenothiazine ließen sich ebenfalls leicht auskristallisieren, während *N*-hexylierte Phenothiazine überwiegend als Öle erhalten wurden. In den <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren findet man charakteristische chemische Verschiebungen, die der Verbindungsklasse der Phenothiazine eigen sind.<sup>[140]</sup> In

allen Fällen war keine spezielle Probenpräparation (Luftausschluss o.ä.) nötig. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren äußern sich die Resonanzen des Wasserstoffatoms der N-H-Gruppe als Singulets bei  $\delta$  8.6-8.8 (DMSO), für die Resonanzen der Wasserstoffatome der N-CH<sub>3</sub> bzw. N-CH<sub>2</sub>-Gruppe findet man Singulets bzw. Triplets bei  $\delta$  ca. 3.3 bzw. 3.8-3.9 (CDCl<sub>3</sub>). Die Signale der aromatischen Protonen erstrecken sich in D<sub>6</sub>-DMSO, CDCl<sub>3</sub> oder D<sub>6</sub>-Aceton über den Bereich von  $\delta$  6.6-7.4. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR findet man als charakteristisches Signal die N-CH<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta$  35, die N-CH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\delta$  47. Die aromatischen Kohlenstoffatome führen zu Resonanzen zwischen  $\delta$  114-129. Für die Phenothiazinprotonen erhält man bei 3-substituierten Phenothiazinen stets sieben einzelne Signale. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome C-4a und C-5a bzw. C-9a und C-10a findet man bei den N-H-substituierten Phenothiazinen **61a-h** zwischen  $\delta$  116-117 bzw.  $\delta$  140-142 (D<sub>6</sub>-DMSO). Für die N-alkylsubstituierten Phenothiazinaryle sind diese Signale tieffeldverschoben. Die Kohlenstoffatome C-4a und C-5a bzw. C-9a und C-10a führen für das N-methylsubstituierte Derivat **61i** zu Resonanzen bei  $\delta$  123 bzw.  $\delta$  145 (CDCl<sub>3</sub>), für die N-hexylsubstituierten Derivate **61j-k** zu Resonanzen bei  $\delta$  124-126 bzw.  $\delta$  145-147 (D<sub>6</sub>-Aceton). Die quartären Kohlenstoffatome C-3 geben Signale zwischen  $\delta$  127-136. Die Verschiebungen können größtenteils durch Inkrementrechnungen zugeordnet werden.<sup>[141]</sup> Im IR-Spektrum<sup>[142]</sup> zeigen Phenothiazine charakteristische (N-H)-Streckschwingungen zwischen 3300-3400 cm<sup>-1</sup>, die (C-H)-Streckschwingungen der CH<sub>3</sub>- bzw. CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen 2900-3000 cm<sup>-1</sup> und (C=C)-Streckschwingungen im Bereich von 1300-1600 cm<sup>-1</sup>. Eine intensive Bande bei 1200-1270 cm<sup>-1</sup> entspricht der symmetrischen (C-N-C)-Streckschwingung. In den Massenspektren sind die Molekülpeaks der Radikalkationen die intensivsten Signale. Eine charakteristische Fragmentierung erfolgt durch  $\alpha$ -Spaltung der Methyl- oder Hexylgruppe am Stickstoffatom.

Von 10-Methyl-3-phenyl-10*H*-phenothiazin (**61i**) konnten für die Kristallstrukturanalyse taugliche Kristalle gewonnen werden (Abbildung 3.1). Das Molekül hat die typische schmetterlingsähnliche Struktur. Die Faltwinkel betragen 151.4° (C2-C1-S1-C12) und 146.8° (C8-C7-N1-C6). Die Methylgruppe nimmt die extra-Konfiguration ein. Der Phenylring in 3-Position ist um 36.9° verdrillt (C15-C14-C10-C9). Durch die Schmetterlingsstruktur ist es in **61i** vermutlich nicht möglich im Kristall analog zu Biphenylen Stapelungseffekte auszubilden. Für Biphenyl selbst beträgt die Verdrillung der Phenylringe in der Gasphase 44°, im Kristall sind es durch Packungseffekte 0°.<sup>[143]</sup>

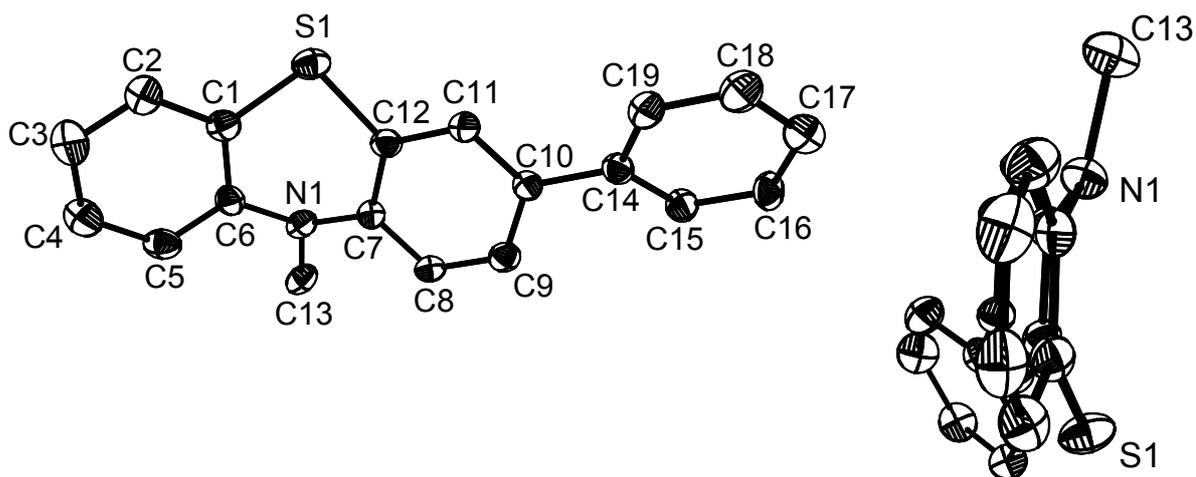
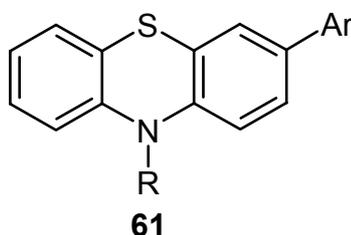


Abbildung 3.1 ORTEP-Darstellung von 10-Methyl-3-phenyl-10*H*-phenothiazin (**61i**). Rechts die Vorderansicht, links die senkrechte Sicht durch die von C13, N1 und S1 gebildete Ebene.

### 3.2.3 Elektronische Eigenschaften arylierter Phenothiazinderivate

Mit der Ausdehnung des Chromophors wird die längstwellige UV-Bande bei den arylierten Phenothiazinderivaten **61a** und **61i** im Vergleich zum Grundkörper **16** bzw. **17** leicht bathochrom verschoben. Das Einführen der Formylgruppe in **61c** als elektronenziehender Substituent führt zu einem push-pull-Chromophor und zu einer deutlichen Erhöhung des längstwelligsten Absorptionsmaximums von 335 nm (**61a**) auf 402 nm (**61c**) (Tabelle 3.2). Das gleiche Phänomen beobachtet man bei Verbindung **61g**, welche ebenfalls als push-pull-Chromophor betrachtet werden kann. Die CF<sub>3</sub>-Gruppen sind dabei die Akzeptoreinheit, das Phenothiazingerüst und der Phenylring die Donoreinheit.

**Tabelle 3.2** Spektroskopische und elektrochemische Daten der arylierten Phenothiazine **61**: UV/Vis-Spektren in DMSO und Redoxpotentiale in einer 0.1 M Lösung von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, mit Ferrocen als interner Standard bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

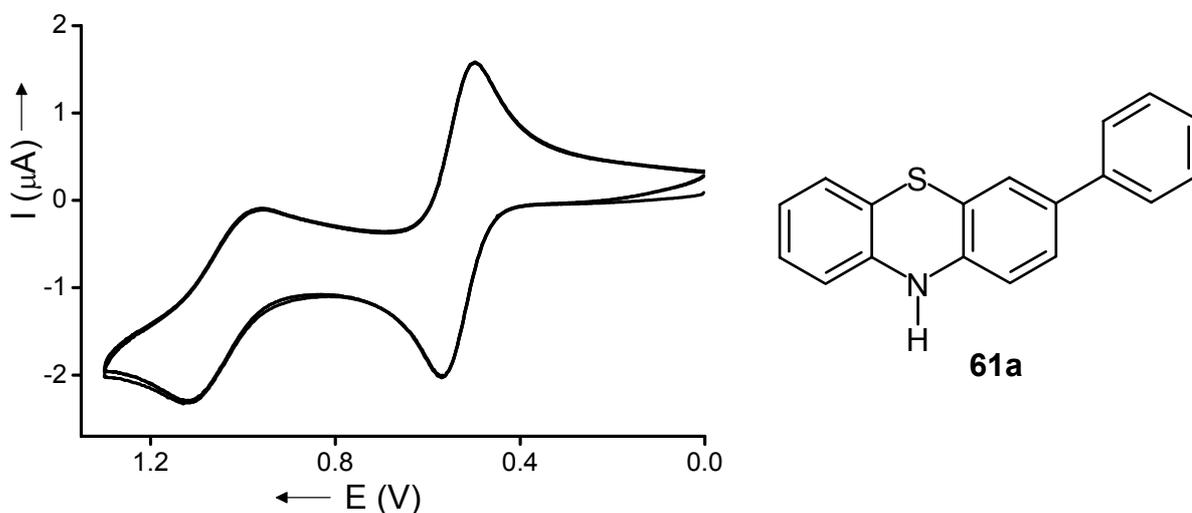


Nr.	R	Ar	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/-1}$ [mV]	$\sigma_p$
<b>16</b>	H	-	254, 320 <sup>[65](a)</sup>	624	-	-	-
<b>61a</b>	H	Ph	268, 335	611	1153	-	0
<b>61b</b>	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <sup>t</sup> Bu	270, 333	587	1185	-	-0.20
<b>61c</b>	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	284, 402	671	1267	-1802 <sup>(d)</sup>	0.42
<b>61d</b>	H	<i>o</i> -1,3-(OMe) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	262, 322	542	1170	-	-
<b>61e</b>	H	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	265, 329	589	784 <sup>(c)</sup>	-	-0.16
<b>61f</b>	H	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CF <sub>3</sub>	265, 328 <sup>(b)</sup>	-	-	-	-
<b>61g</b>	H	<i>m</i> -1,3-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	271, 340, 372	-	-	-	-
<b>61h</b>	H	2-Thienyl	265 sh, 287, 346	-	-	-	-
<b>17</b>	Me	-	254, 310 <sup>(b)</sup>	764	-	-	-
<b>61i</b>	Me	Ph	265, 318 <sup>(b)</sup>	741	-	-	-

(a) In Acetonitril. (b) In CHCl<sub>3</sub>. (c)  $E_{an}$  einer irreversiblen Oxidation. (d)  $E_{kath}$  einer irreversiblen Reduktion.

Das Einführen aromatischer Substituenten und ihr elektronenziehender oder -schiebender Effekt machen sich auch im Oxidationspotential deutlich bemerkbar. Sämtliche Phenothiazin-

derivate lassen sich reversibel oxidieren (Abbildung 3.2). Die zweite Oxidation ist quasireversibel und wurde in einigen Fällen nicht mehr verfolgt.



**Abbildung 3.2** Cyclovoltammogramm von **61a** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Wie erwartet erniedrigt die *tert.*-Butylgruppe das Oxidationspotential von **61b** im Vergleich zum „nur“ phenylsubstituierten Grundkörper **61a**, während die Carbonylgruppe in **61c** eine Erhöhung bewirkt. Die Reduktionswelle für **61c** bei  $E_{\text{kath}} = -1802 \text{ mV}$  entspricht der irreversiblen Reduktion der Benzaldehydeinheit. Für Benzaldehyd beträgt  $E_{\text{kath}} = -2581 \text{ mV}$  in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  in Sulfolan vs. Ag/AgClO<sub>4</sub> bei  $\nu = 167 \text{ mV/s}$  und  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[144]</sup> Der *m*-Anilin Substituent in **61e** wirkt ebenfalls als Elektronenlieferant, so dass  $E_{1/2}^{0/+1}$  auf 589 mV verringert wird. Die Tatsache, dass die Ionisationspotentiale von Phenothiazin (7.02 eV) und Anilin (7.55 eV)<sup>[62]</sup> nah aufeinander folgen, lässt die Schlussfolgerung zu, dass die nächstfolgende Oxidation auf die Oxidation des primären Amins zurückzuführen ist (Abbildung 3.3). Vermutlich kommt es anschließend zu Folgereaktionen (Dimerisierung, Protonierung),<sup>[145]</sup> die den reversiblen Verlauf der elektrochemischen Reaktion verhindern.

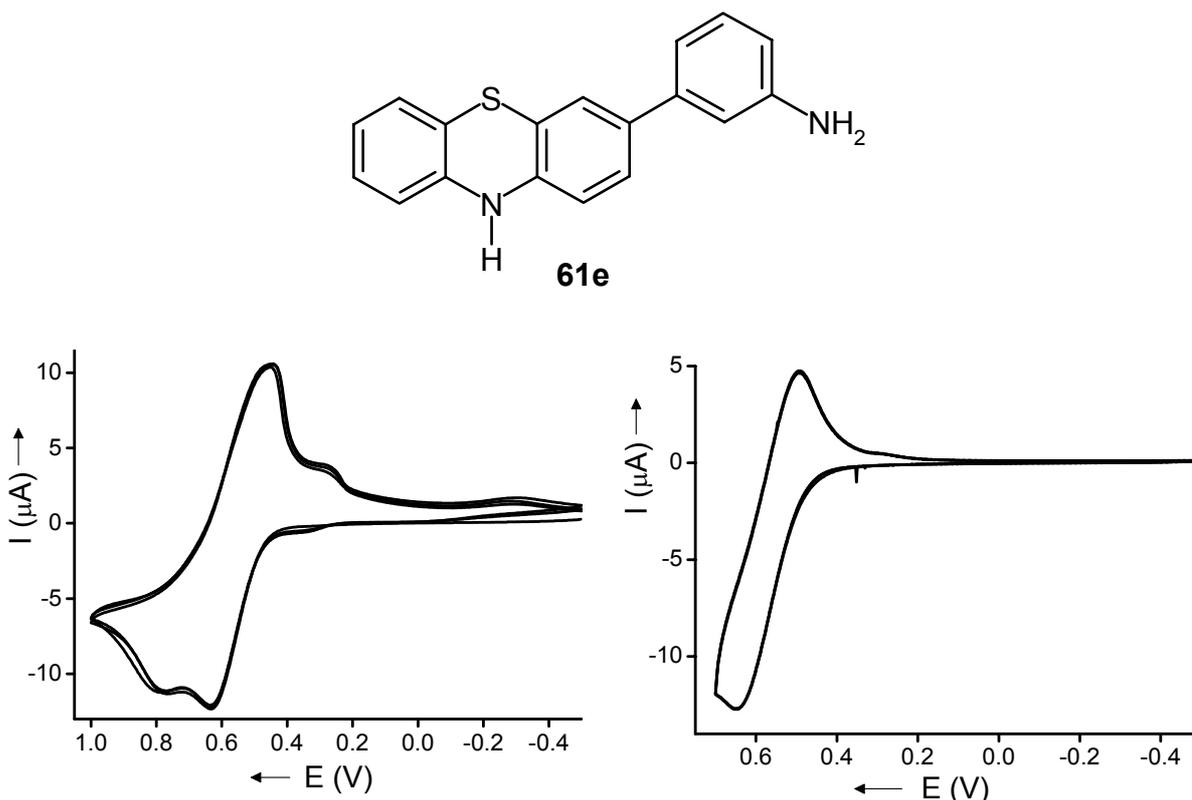


Abbildung 3.3 Cyclovoltammogramme von **61e** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Zur stärksten Absenkung des Oxidationspotentials in der Reihe kommt es durch die doppelte Methoxysubstitution des Benzolrings in **61d**. ESR-Messungen an 1,3-Dimethoxybenzol zeigten, dass der Methoxyrest im Radikalkation eine nennenswerte Spindichte aufweist.<sup>[146]</sup> Es ist anzunehmen, dass die Delokalisierung des Radikals über den Methoxyrest auch im Radikalkation **61d**<sup>+</sup> stattfindet. Aufgrund der zweifachen *o*-Substitution kommt es vermutlich in **61d** zu einer stärkeren Verdrillung der Biphenyleinheit als in **61i**. Für das Strukturelement eines Biphenyls mit zwei Methoxygruppen in *o*-Stellung wurde ein Torsionswinkel von  $52^\circ$  gefunden.<sup>[147]</sup>

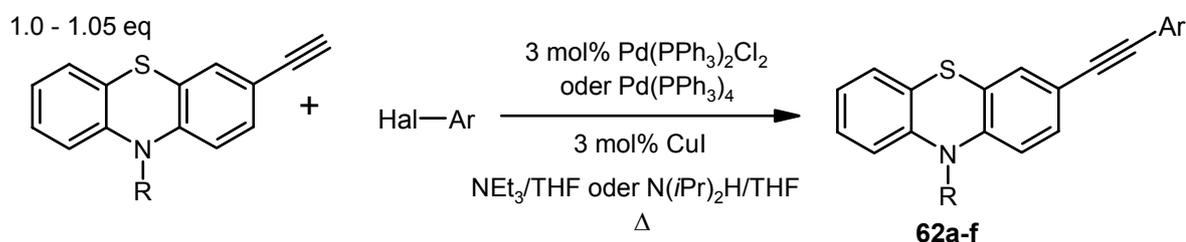
Zwischen den  $\sigma_p$ -Parametern der Verbindungen **61a,b,c,e** und den  $E_{1/2}^{0/+1}$ -Werten besteht ein linearer Zusammenhang ( $r^2 = 0.998$ ), was den Einfluss des Substituenten in 3-Position auf das HOMO des gesamten Moleküls bestätigt.

### 3.3 Alkylierte Phenothiazinderivate

#### 3.3.1 Synthese alkylierter Phenothiazinderivate

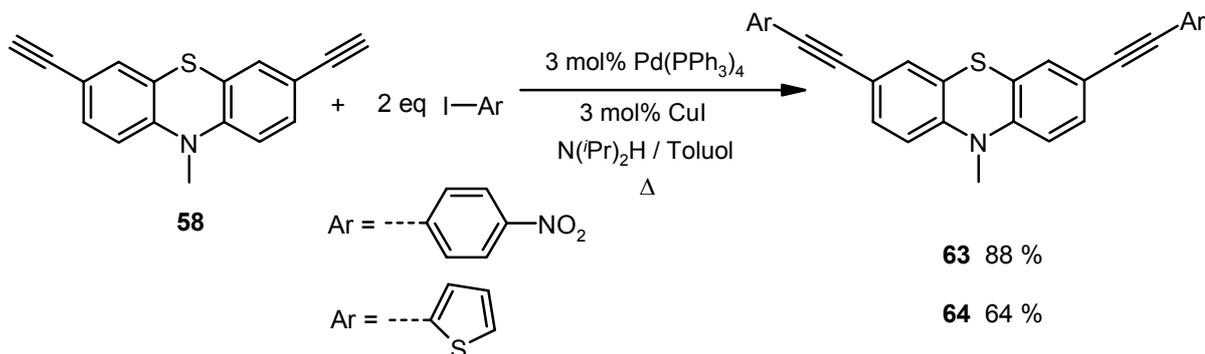
Auch die Sonogashira-Kupplung mit Aryliodiden verlief sowohl mit dem Mono- (Tabelle 3.4) als auch dem Dialkin (Schema 3.3) durchweg in guten Ausbeuten. Elektronenreiche Brom-aryle wie 4-Bromanisol reagierten wie erwartet weitaus schlechter. Neben dem erwünschten Produkt wurde das Butadiin **93** (Produkt der Glaser-Kupplung) isoliert.

Tabelle 3.3 Umsetzungen von 3-Ethynylphenothiazinen mit Arylhalogeniden. Die Nummern beziehen sich auf das Produkt.



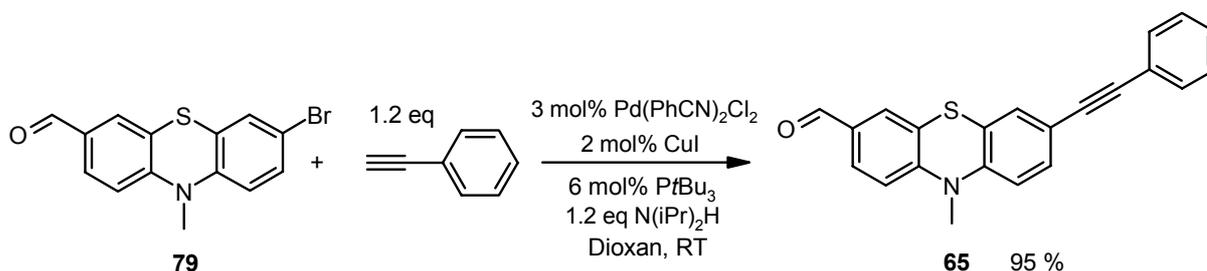
Nr.	R	Hal-Ar	Ausbeute [%]	Nr.	R	Hal-Ar	Ausbeute [%]
<b>62a</b>	Me		80	<b>62d</b>	Me		89
<b>62b</b>	Me		66	<b>62e</b>	Me		72
<b>62c</b>	Me		70	<b>62f</b>	Hex		62
<b>62c</b>	Me		32				

**Schema 3.5** Sonogashira-Kupplung von *N*-Methyl-3,7-diethynylphenothiazin (**58**) mit Arylhalogeniden



Für den umgekehrten Fall, bei dem Phenothiazin die Halogenkomponente darstellt, können mit der Sonogashira Kupplung nach Fu<sup>[121]</sup> ausgezeichnete Ausbeuten erzielt werden (Schema 3.6).

**Schema 3.6** Sonogashira Kupplung nach Fu.



### 3.3.2 Strukturaufklärung

Zwischen arylierten und alkinylierten Derivaten gibt es durch die eingeführte C≡C-Bindung nur wenig Unterschiede. Ähnlich wie für arylierte Phenothiazinderivate findet man <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die Resonanzen der Wasserstoffatome der N-CH<sub>3</sub> bzw. N-CH<sub>2</sub>-Gruppe man Singulets bzw. Triplets bei δ ca. 3.3 bzw. 3.8-3.9 (CDCl<sub>3</sub>). Die Signale der aromatischen Protonen ergeben ein typisches Kopplungsmuster. Man erkennt in der Regel für nahezu jedes 3-aryl- oder 3-alkinylsubstituierte Phenothiazin zwei nahe beieinander liegende Dubletts (Protonen a und g) sowie zwei separierte Dubletts von Triplets (Protonen e und f), die nicht überlagert sind (Abbildung 3.4).

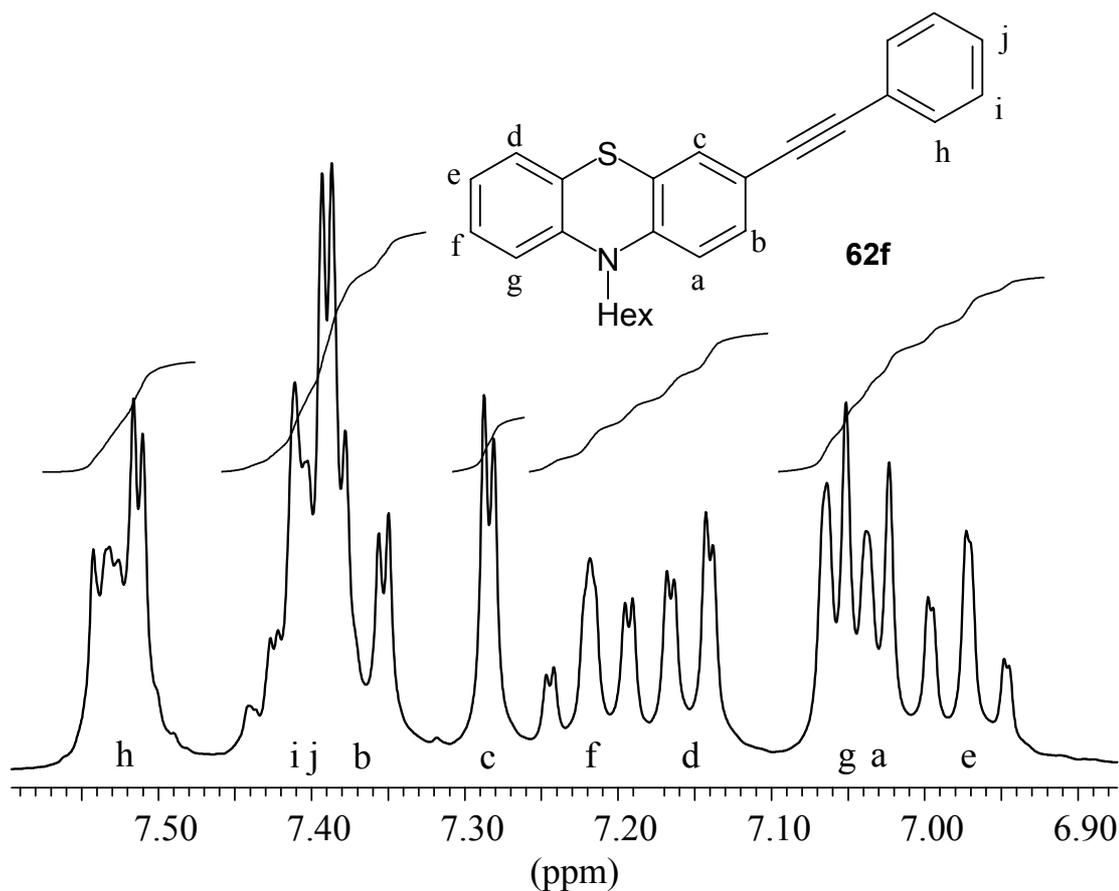
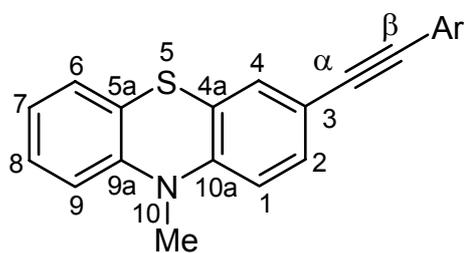


Abbildung 3.4 Auszug aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **62f** in  $\text{D}_6$ -Aceton (300 MHz, 20 °C).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man bei alkinylierten Phenothiazinen zusätzlich die quartären Kohlenstoffatome der Alkinbrücke (Tabelle 3.4). Die Differenz zwischen  $\delta(\text{C}_\beta)$  und  $\delta(\text{C}_\alpha)$  korreliert gut mit den Hammett-Substituenten-Konstanten<sup>[148]</sup>  $\sigma_p$  ( $r^2 = 0.991$ ). Dies zeigt, dass der Einfluss des Substituenten durch Resonanz- und induktive Effekte über die Alkinbrücke übertragen wird und die Delokalisierung der Elektronen sowohl über die  $\pi$ - als auch  $\sigma$ -Orbitale stattfindet.

**Tabelle 3.4** Ausgewählte quartäre  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Phenothiazinderivate **62** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 20 °C).



**62a-e**

Nr.	Ar	$\delta$ (C-4a, C-5a) <sup>(a)</sup>	$\delta$ (C-3)	$\delta$ (C-9a, C-10a) <sup>(a)</sup>	$\delta$ (C $_{\alpha}$ )	$\delta$ (C $_{\beta}$ )	$\sigma_p$
<b>57</b>	-	124.1, 124.8	115.7	144.6, 145.8	83.1	-	-
<b>62a</b>	Ph	122.9, 123.4, 123.5	117.2	145.2, 145.8	88.8	89.2	0
<b>62b</b>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	122.7, 123.6	116.2	145.0, 146.4	88.6	93.2	0.42
<b>62c</b>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OMe	122.8, 123.3	115.5	145.2, 145.5	89.2	87.4	-0.27
<b>62d</b>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	122.6, 123.7	115.8	144.9, 146.7	87.8	94.6	0.78
<b>62e</b>	2-Thienyl	122.8, 123.5	116.8	145.1, 145.9	92.5	82.5	-

(a) Keine eindeutige Zuordnung durch Inkrementrechnung möglich.

Bei einigen alkinylierten Phenothiazinen kann man im IR-Spektrum zusätzlich zu den in Kapitel 3.2.2 vorgestellten charakteristischen Schwingungen des Phenothiazinrings bei ca. 2200  $\text{cm}^{-1}$  die (C $\equiv$ C)-Streckschwingung als schwache Bande identifizieren.

Das terminale Dialkin **58**, welches das Ausgangsmaterial für zweifach Sonogashira-gekuppelte Derivate ist, wurde in Form gelblicher Nadeln kristallin erhalten (Abbildung 3.5). Die Methylgruppe am Stickstoffatom steht auch hier in extra-Konfiguration. Die Faltwinkel betragen 138.0° (C8-C7-N1-C6) bzw. 141.9° (C2-C1-S1-C12). Die Länge der Dreifachbindung liegt im erwarteten Bereich von C13-C14: 1.156 Å bzw. C16-C17: 1.169 Å.

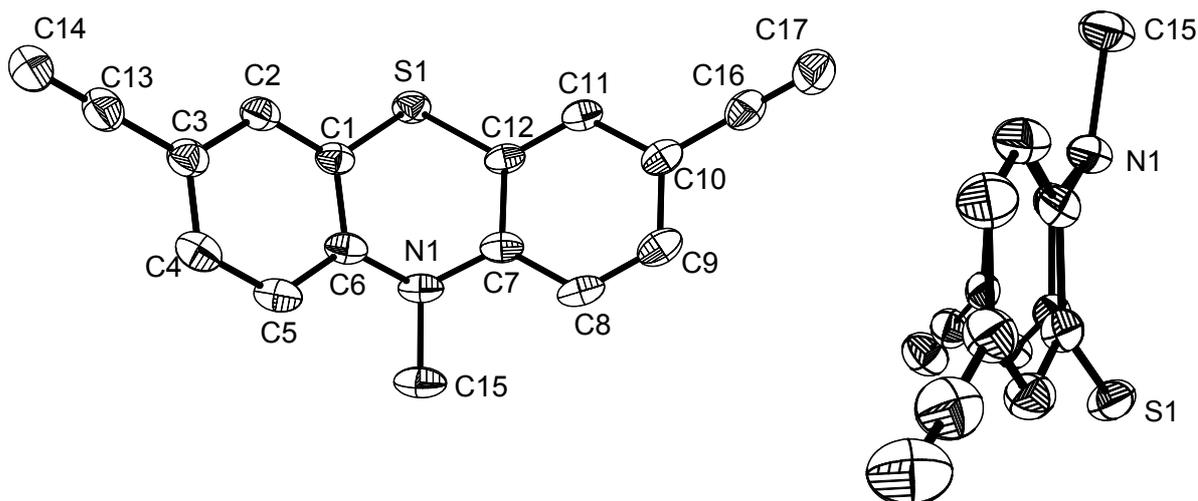
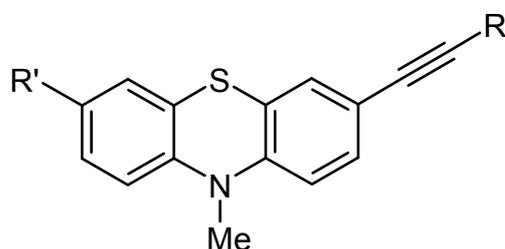


Abbildung 3.5 ORTEP-Darstellung von 3,7-Diethynyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**58**). Rechts die Vorderansicht, links die senkrechte Sicht auf die Spiegelebene des Moleküls.

### 3.3.3 Elektronische Eigenschaften alkylierter Phenothiazinderivate

Die elektronische Struktur und Eigenschaften der alkylierten Phenothiazinderivate **62** wurde sowohl experimentell als auch durch DFT-Rechnungen<sup>[149]</sup> bestimmt (Tabelle 3.5). Alkine sind aufgrund ihrer  $sp$ -Hybridisierung leicht acide ( $pK_s = 25$ ). Die Alkingruppe ist schwach elektronenziehend ( $\sigma_p = 0.23$ <sup>[148]</sup>, Elektronegativitätsparameter  $\chi_p = 3.03$ <sup>[150]</sup>). Unsymmetrische Alkine besitzen ein Dipolmoment. Dies äußert sich in **57** durch eine schwach bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximas von 310 nm für *N*-Methylphenothiazin (**17**) auf 319 nm für terminale Alkin **57**.

**Tabelle 3.5** UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzdaten alkinylierter Phenothiazine in CHCl<sub>3</sub> (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diente Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienen zur Berechnung des Stokes Shift.



Nr.	R'	R	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]	$\sigma_p$
17	H	-	254, 310	-	-	-	-
57	H	H	267, <b>319</b>	<b>475</b>	10300	14	-
62a	H	Ph	240, 274, 294, <b>344</b> <sup>(a)</sup>	<b>462</b>	7400	39	0
62b	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	248, 274 sh, 294, 320 sh, 386 <sup>(a)</sup>	-	-	-	0.42
62c	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OMe	274 sh, 288, 297 sh, 338	-	-	-	-0.27
62d	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	264, 306, 405	- <sup>(b)</sup>	-	-	0.78
62e	H	2-Thienyl	268, 306, <b>354</b>	<b>463</b>	6600	23	0.05
64	2-Thienyl- ethinyl	2-Thienyl	250, 302, <b>375</b>	<b>479</b>	5800	22	-
65	CHO	Ph	295, <b>395</b>	<b>533</b>	6500	29	-

(a) In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Abweichungen zwischen den Spektren in CHCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind im Allgemeinen sehr gering. (b) Zeigt keine detektierbare Fluoreszenz.

ZINDO/CI-Rechnungen<sup>[151]</sup> an einer DFT optimierten Struktur von 3-Ethinyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**) führen diese Absorptionsbande zu gleichen Teilen auf HOMO-LUMO

Übergänge mit beachtlichen Orbitalkoeffizienten in der Alkinbrücke und Übergänge innerhalb des Phenothiazinrückkörpers vom HOMO bzw. HOMO-1 ins LUMO+1 bzw. LUMO+2 zurück (Abbildung 3.6).

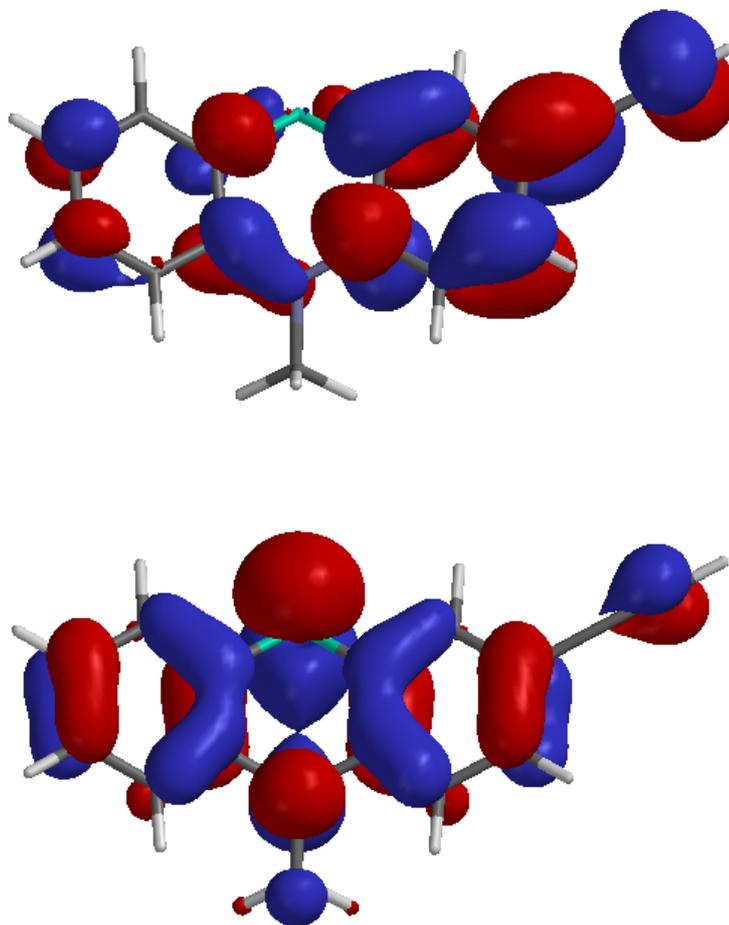


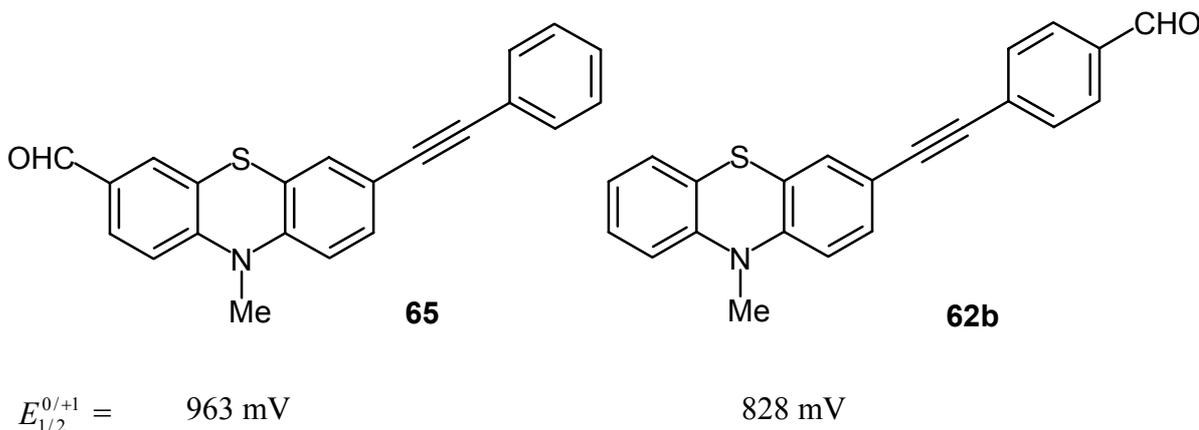
Abbildung 3.6 Berechnetes LUMO (oben) und HOMO (unten) von 3-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**).<sup>[151]</sup>

Nach UV-Anregung kommt es für **57** zur spontanen blauen Fluoreszenz ( $\lambda_{em} = 475$  nm) mit einer Quantenausbeute von 14 % und einem sehr hohen Stokes Shift von  $10300$   $\text{cm}^{-1}$ , was eine sehr geringe Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum bedeutet. Die Ausdehnung des  $\pi$ -Systems in 10-Methyl-3-phenylethynyl-10H-phenothiazin (**62a**) bewirkt sowohl eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 344 nm als auch nahezu eine Verdreifachung der Quantenausbeute auf 39 %. Hingegen ist die Quantenausbeute für das thienylsubstituierte Dialkin **64** trotz ausgedehnterem  $\pi$ -System geringer. Dieser Effekt ist bereits von Oligothiophenen bekannt. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird durch Intersystem Crossing auf ca. 20 % erniedrigt. Dabei kommt es aufgrund der relativ starken

Spin-Bahn-Kopplung des Schwefelatoms zu einem Systemübergang von Singulett- in Triplettzustände.<sup>[152]</sup> Die Emission erfolgt nach wie vor ohne Überlagerung der Absorption, was sich in Stokes Shifts von 6000-7000 cm<sup>-1</sup> äußert.

Bei **65** und **62b** handelt es sich um Konstitutionsisomere (Schema 3.7). Durch den Dipolcharakter beider Moleküle erhöht sich die längstwellige Absorptionsbande im Vergleich zu **62a** (344 nm) auf 386 nm für **62b** bzw. 395 nm für **65**. Deutlichere Unterschiede machen sich im Oxidationspotential bemerkbar. Die direkt an den Phenothiazinring gebundene CHO-Gruppe ( $\chi_p = 3.18^{[150]}$ ) setzt die Elektronendichte am *p*-ständigen Stickstoffatom deutlich herab, so dass das Oxidationspotential auf 963 mV ansteigt. In **62b** wird der Elektronensog der CHO-Gruppe durch den dazwischen "geschalteten" Phenylring kompensiert. Das Oxidationspotential entspricht mit 828 mV dem Oxidationspotential des terminalen Alkins **57**.

Schema 3.7 Redoxpotentiale der Konstitutionsisomere **65** und **62b** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.



Zwischen  $\sigma_p$  und den längstwelligen Absorptionsmaxima der alkylierten Phenothiazine kann eine gute Korrelation aufgestellt werden ( $r^2 = 0.966$ ). Dies bedeutet, dass der Substituent durch Resonanz- und induktive Effekte großen Einfluss auf die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge und Orbitalenergien hat.

Wie erwartet spiegeln auch die elektrochemischen Daten den Substituenteneinfluss auf den Phenothiazingrundkörper wider. Die Oxidationspotentiale  $E_{1/2}^{0/+1}$  können mit den  $\sigma_p$ -Parametern und den berechneten HOMO-Energien<sup>[149]</sup> korreliert werden. Es ergeben sich gute lineare Zusammenhänge ( $r^2 = 0.985$  bzw.  $r^2 = 0.934$ ) (Abbildung 3.7, Tabelle 3.6). Insgesamt sind jedoch durch die Alkinbrücke die potentialerniedrigenden oder –erhöhenden Einflüsse auf den phenylacetylen-substituierten Grundkörper **62a** weitaus weniger stark als in den arylierten Phenothiazinen **61**.

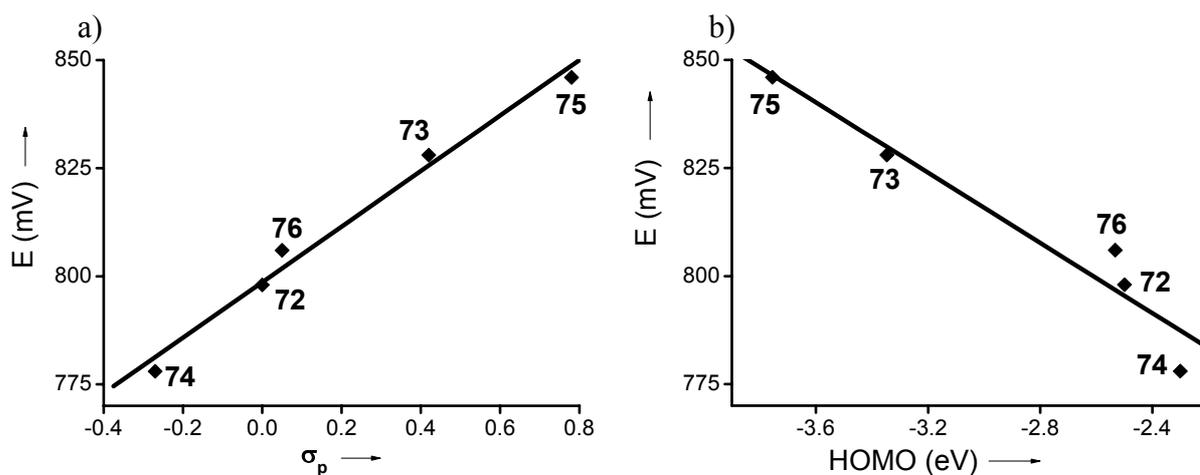
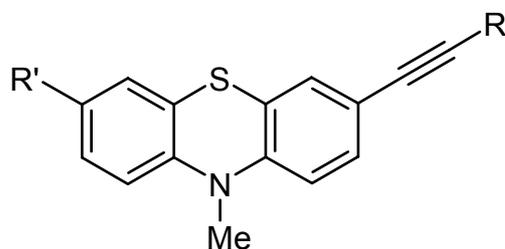


Abbildung 3.7 a) Korrelation von  $E_{1/2}^{0/+1}$  können mit  $\sigma_p$ -Parametern. b) Korrelation von  $E_{1/2}^{0/+1}$  mit berechneten HOMO-Energien.<sup>[149]</sup>

**Tabelle 3.6** Elektrochemische Daten alkinylierter Phenothiazine und berechnete Grenzorbitalenergien. Redoxpotentiale in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , mit Ferrocen als interner Standard bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Nr.	R'	R	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/-1}$ [mV]	$\sigma_p$	HOMO [eV] <sup>[149]</sup>	LUMO [eV] <sup>[149]</sup>
17	H	-	764	-	-	-	-4.807	-1.717
57	H	H	825	-	-	-	-4.905	-2.161
62a	H	Ph	798	-	-	0	-4.854	-2.500
62b	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	828	1535 <sup>(b)</sup>	-1675 <sup>(c)</sup>	0.42	-5.095	-3.347
62c	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OMe	778	-	-	-0.27	-4.711	-2.301
62d	H	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	846	-	-1048	0.78	-5.196	-3.755
62e	H	2-Thienyl	806	-	-	0.05	-4.824	-2.533
64	2-Thienyl- ethinyl	2-Thienyl	833	-	-	-	-	-
65	CHO	Ph	963	-	-	-	-	-

(a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Abweichungen zwischen den Spektren in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind im Allgemeinen sehr gering. (b)  $E_{\text{an}}$  einer irreversiblen Oxidation. (c)  $E_{\text{kath}}$  einer irreversiblen Reduktion.

Ein sehr interessantes Molekül stellt die bordeauxfarbene Nitroverbindung **62d** dar (Schema 3.9). Im geringen Ausmaß zeigt **62d** Solvatochromie. Mit steigender Polarität des Lösemittels<sup>[153]</sup> (in Klammern die normalisierten Solvatationsparameter  $E_T^N$ ) verschiebt sich die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums bathochrom:  $\lambda_{\max, \text{Pentan}} = 389 \text{ nm}$  ( $E_T^N = 0.009$ ),  $\lambda_{\max, \text{THF}} = 404 \text{ nm}$  ( $E_T^N = 0.207$ ),  $\lambda_{\max, \text{Chloroform}} = 405 \text{ nm}$  ( $E_T^N = 0.259$ ),  $\lambda_{\max, \text{Aceton}} = 399 \text{ nm}$  ( $E_T^N = 0.355$ ),  $\lambda_{\max, \text{DMSO}} = 413 \text{ nm}$  ( $E_T^N = 0.444$ ) (Abbildung 3.8). Diese Charge-Transfer Bande kann durch ZINDO/CI-Rechnungen<sup>[151]</sup> einem stark polarisierten HOMO-1 – LUMO Übergang zugeordnet werden. Beide Orbitale enthalten große Orbitalkoeffizienten im Phenothiazingrundkörper und in der *p*-Nitrophenyleinheit (Abbildung 3.9).

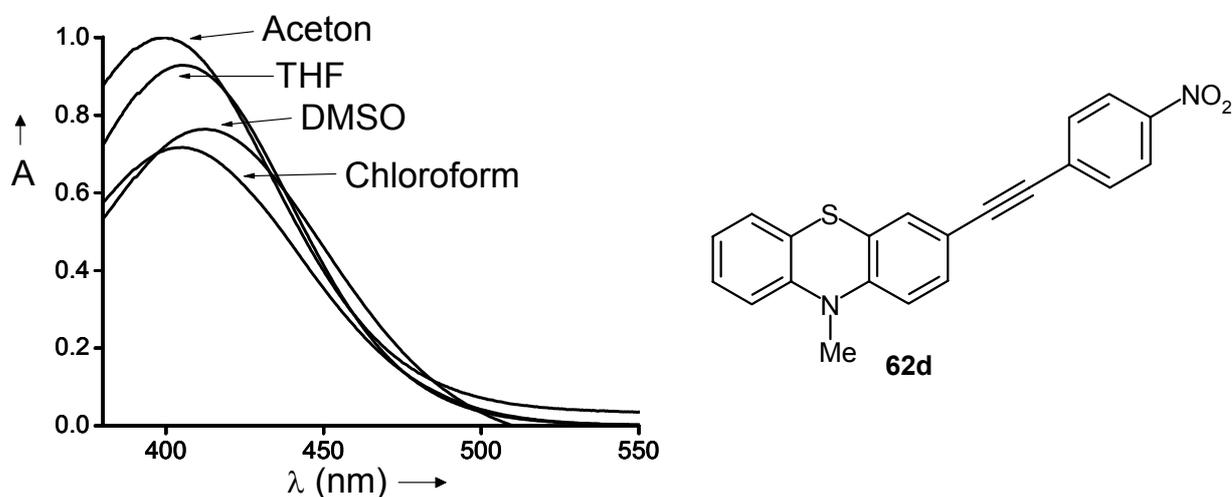


Abbildung 3.8  $\lambda_{\max}$  von 10-Methyl-3-(4-nitrophenylethynyl)-10H-phenothiazin (**62d**) in ausgesuchten Lösemitteln.

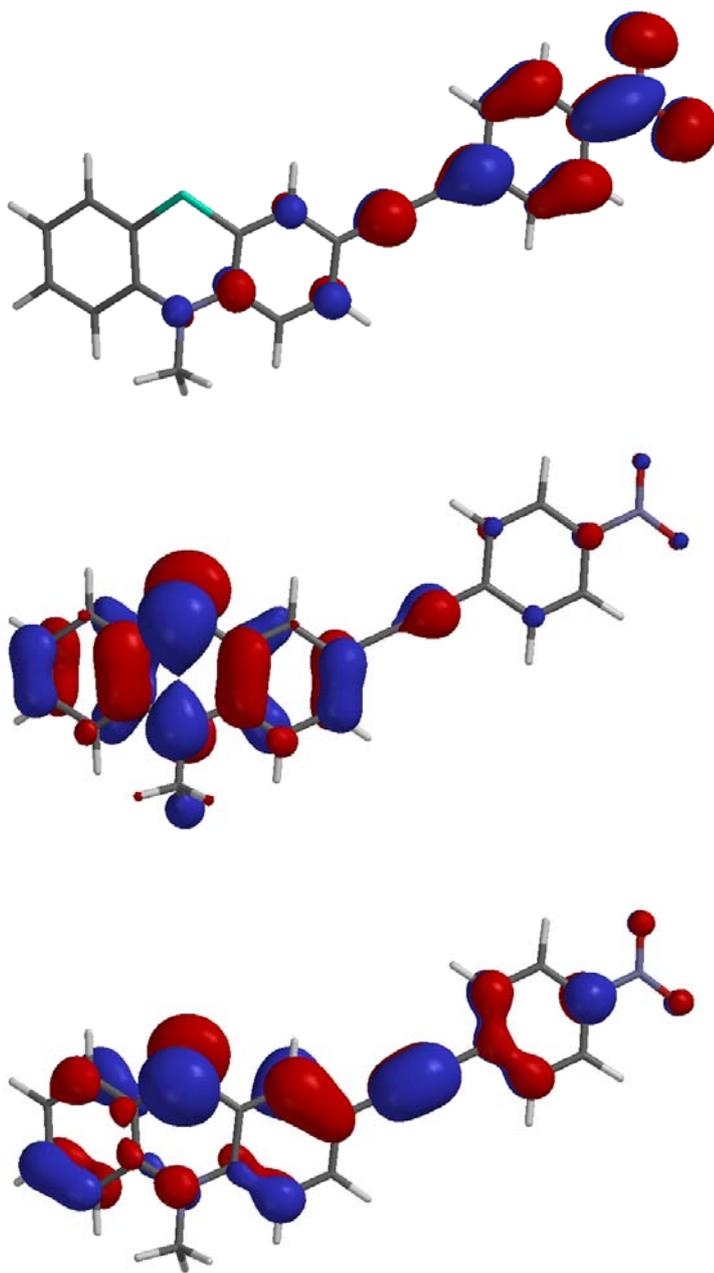
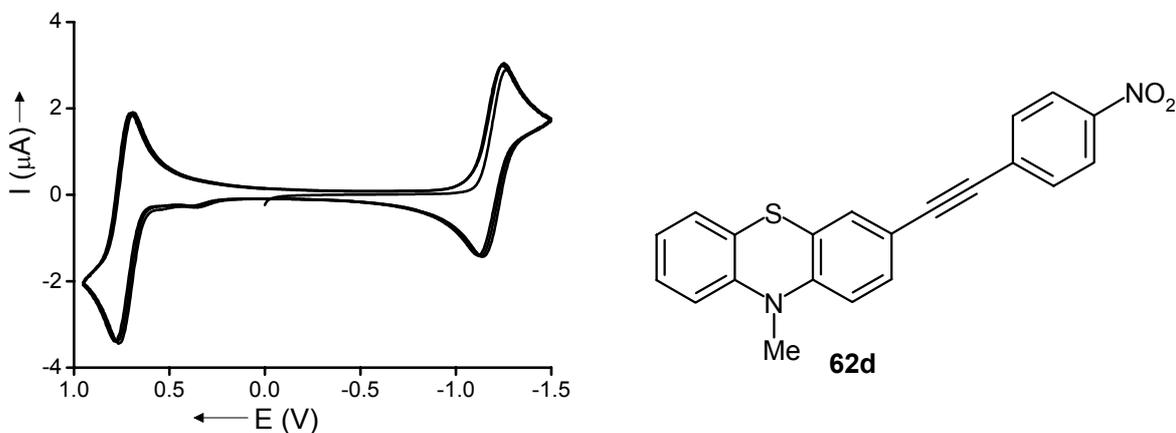


Abbildung 3.9 Berechnetes LUMO (oben) und HOMO (Mitte) und HOMO-1 von 10-Methyl-3-(4-nitro-phenylethynyl)-10*H*-phenothiazin (**62d**).<sup>[151]</sup>

Das Molekül **62d** kann sowohl bei 864 mV reversibel oxidiert, als auch bei -1100 mV reversibel reduziert werden (Abbildung 3.10). Im Vergleich zu Nitrobenzol<sup>[154]</sup> ( $E_{1/2}^{0/-1} = -1147$  mV) ist die Entstehung des Radikalanions **62d<sup>-</sup>** durch die ausgedehnte  $\pi$ -Konjugation und den leichten Elektronenzug der Alkingruppe erleichtert. Die Darstellung des LUMO bestätigt, dass die Orbitalkoeffizienten größtenteils in der Ethinyl-*p*-nitrophenylseitenkette lokalisiert sind. Der vorliegende push-pull-Chromophor könnte somit sowohl als Loch- als auch als

Elektronenleiter in OLEDs<sup>[90]</sup> und OFETs<sup>[155]</sup> (Organische Feldeffekt-Transistoren) fungieren. Da die Richtung des Ladungsflusses festgelegt ist, ist es auch ein Modell für einen molekularen Gleichrichter.



**Abbildung 3.10** Cyclovoltammogramm der Verbindung **62d** in einer 0.1 M Lösung von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

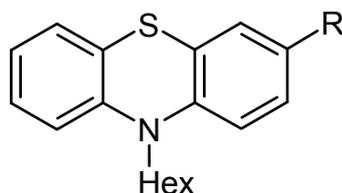
### 3.4 Vergleich von arylierten und alkinylierten Phenothiazinderivaten und Schlussfolgerung

Aryle und Alkine sind Strukturelemente, die für den Aufbau von Modellen für die molekulare Elektronik attraktive Eigenschaften bieten. Sie sind konjugiert, starr und in der Regel in guten Ausbeuten verfügbar. Um die durch Alkynyl-, Phenyl- und Phenylacetylenfragmente hervorgerufenen Substituenteneffekte gegenüberzustellen, werden Derivate mit demselben *N*-Alkylrest betrachtet (Tabelle 3.7). Als Grundkörper wurde *N*-Hexylphenothiazin (**18**) verwendet, da es die besten Löslichkeiten in organischen apolaren Lösemitteln bietet. Die optischen Eigenschaften unterscheiden sich bei Substitution durch ein terminales Alkin oder einen Phenylrest kaum voneinander. Beide Verbindungen **60** und **61j** haben ihr längstwelliges Absorptionsmaximum bei ca. 320 nm mit Intensitäten derselben Größenordnung. Die Emission überlagert kaum mit der Absorption, man erhält Stokes Shifts um 9000 cm<sup>-1</sup>. Die Quantenausbeuten sind vermutlich aufgrund des Schweratomeffekts niedrig und betragen ca. 10 %.<sup>[152]</sup> Signifikante bathochrome und hyperchrome Verschiebungen treten in **62f** bei 3-Substitution des Phenothiazinrings durch Phenylacetylen auf. Die Absorptionsbande beträgt 342 nm und der Extinktionskoeffizient 11000. Durch die Ausweitung und Starrheit des Fluorophors steigt die

Quantenausbeute auf 39 %. Die Emissionsbande und der Stokes Shift unterscheiden sich mit 463 nm und 7600 nur geringfügig von jenen der Verbindungen **60** und **61j**.

Größere Unterschiede ergeben sich im elektrochemischen Verhalten. Durch das Alkynylfragment oder den Phenylring werden bezogen auf die elektrochemischen Eigenschaften des Grundkörpers **18** zwei gegenläufige Wirkungen erzielt. Die Elektronegativität der sp-hybridisierten C-Atome in **60** verursacht im Vergleich zu **18** mit  $E_{1/2}^{0/+1} = 728$  mV eine anodische Verschiebung des Oxidationspotentials um ca. 70 mV. Kathodisch und zwar um ca. -30 mV bewegt es sich jedoch durch den resonanzstabilisierenden Phenylring in **61j** auf  $E_{1/2}^{0/+1} = 701$  mV. Im phenylacetylen-substituierten Phenothiazin **62f** scheint es zu einem additiven Effekt zu kommen. Da für **60** durch ZINDO/CI Rechnungen ein signifikanter Orbitalkoeffizient im HOMO der Alkinbindung bestimmt wurde, kann angenommen werden, dass in **62f** Spindichte in den Phenylring delokalisiert wird. Die Resonanzstabilisierung durch den Phenylring und der Elektronensog der Alkinbrücke pendeln das Redoxpotential in **62f** auf  $E_{1/2}^{0/+1} = 759$  mV ein.

**Tabelle 3.7** Vergleich von UV/Vis- und Fluoreszenzdaten in CHCl<sub>3</sub> und Redoxpotentialen in einer 0.1 M Lösung von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, mit Ferrocen als interner Standard bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C für ausgewählte arylierte und alkinylierte Phenothiazinderivate. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienen zur Berechnung des Stokes Shift.

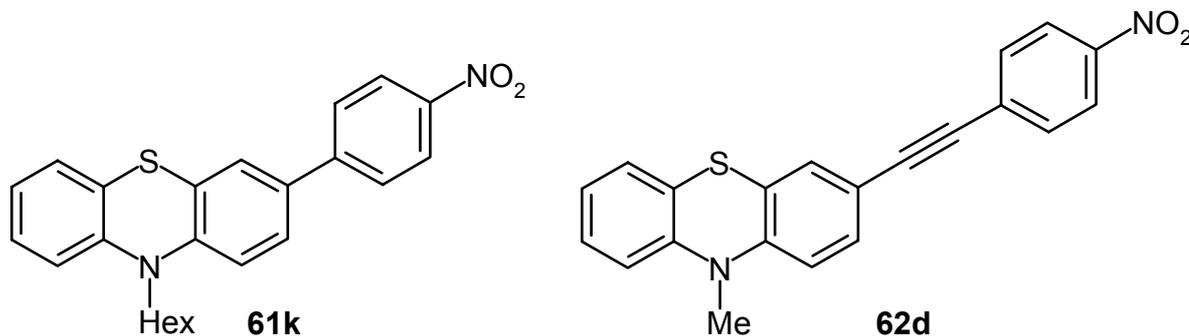


Nr.	R	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]
<b>18</b>	H	256 (33000), 311 (5000)	-	-	-	728
<b>60</b>	-C≡CH	268 (36000), <b>321</b> (7000)	<b>452</b>	9000	14	800
<b>61j</b>	Ph	236 (20000), 268 (37000), <b>322</b> (8000) <sup>(a)</sup>	<b>456</b>	9100	10	701
<b>62f</b>	-C≡CPh	276 (31000), 290 sh (26000), <b>342</b> (11000)	<b>463</b>	7600	39	759

(a) In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Abweichungen zwischen den Spektren in CHCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind im Allgemeinen sehr gering.

In der direkt verknüpften bzw. alkinverbrückten Nitroverbindung **61k** bzw. **62d** wird der Einfluß der Verknüpfung offenkundig (Schema 3.8). Auch unter der Berücksichtigung, dass das Vorhandensein einer Hexyl- statt einer Methylgruppe am Stickstoffatom, durchwegs die Erniedrigung von  $E_{1/2}^{0/+1}$  um fast 40 mV bewirkt, kann die Nitroverbindung **61k** nach wie vor leichter oxidiert werden als die vergleichbare, alkinylierte Nitroverbindung **62d**. Andererseits ist bei **61k** wegen des ausgeprägten Donoreffekts der Phenothiazineinheit das Nitrophenylfragment schwerer reduzierbar als bei Verbindung **62d**.

**Schema 3.8** Redoxpotentiale von **61k** und **62d** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.



$E_{1/2}^{0/+1} =$	773 mV	846 mV
$E_{1/2}^{+1/+2} =$	1544 mV	-
$E_{1/2}^{0/-1} =$	-1111 mV	-1048 mV

Dieses Beispiel und auch die in Kapitel 3.2.3 und 3.3.3 vorgestellten demonstrieren, dass es möglich ist, die elektronische Ausstattung der Moleküle gezielt zu modulieren. Dies gilt nicht nur für das Oxidationspotential des Phenothiazinrings. Auch das elektrochemische Verhalten der in 3-Position befindlichen Phenylringe kann fein abgestimmt werden. Die untersuchte Alkinverknüpfung hat veranschaulicht, dass hierbei die Art der Verknüpfung sorgfältig ausgewählt werden muss, da sie sowohl selbst elektronenschiebende oder -ziehende Eigenschaften mitbringt als auch die Reichweite des Donoreffekts durch den Phenothiazinring kontrolliert.

## 4 Dimere und trimere Phenothiazinderivate

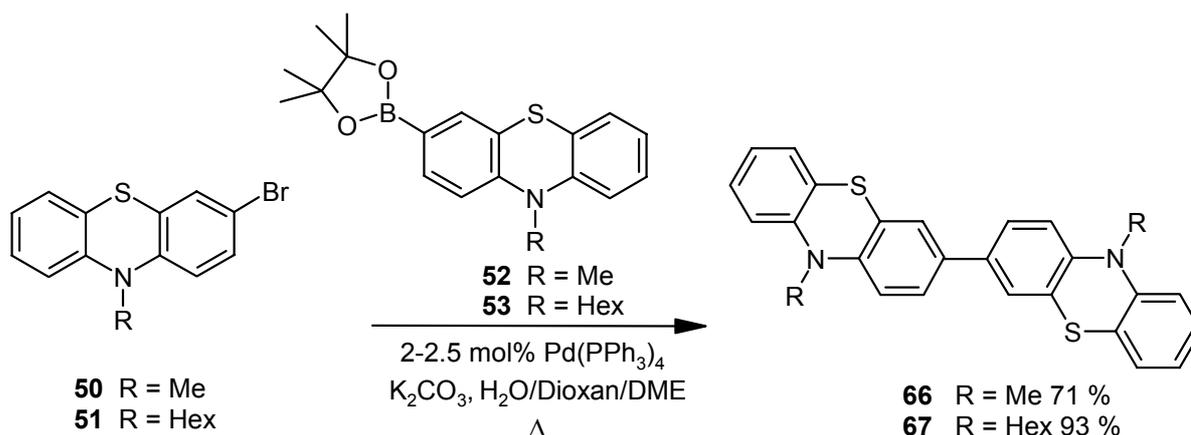
### 4.1 Direkt- oder arylverknüpfte Phenothiazindiaden und –triaden

#### 4.1.1 Synthese von direkt- oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und –triaden

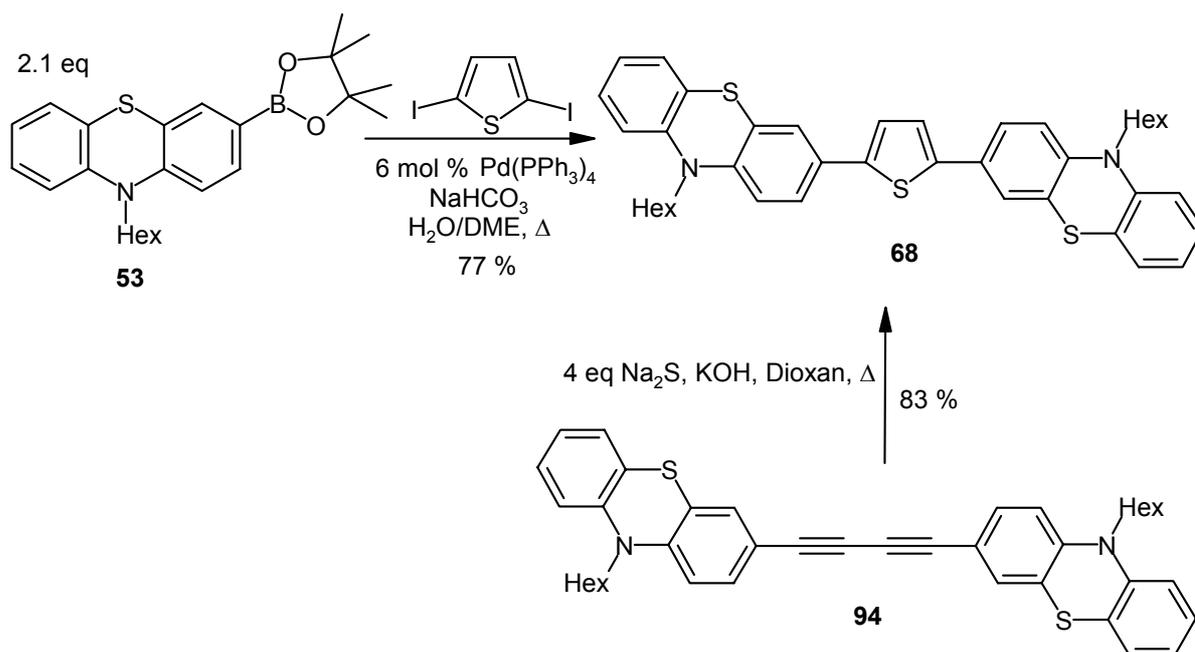
Eine der ältesten Methoden zur Darstellung symmetrischer Biaryle ist die reduktive Dimerisierung von Arylhalogeniden nach Ullmann.<sup>[156]</sup> Die oft sehr hohen Reaktionstemperaturen machen jedoch ihre Anwendung unattraktiv. Mit einer neuen Variante nach Semmelhack,<sup>[157]</sup> bei der Ni (0) die aktive Katalysatorkomponente ist, können Arylhalogenide in homogener Lösung bereits bei 40-50 °C umgesetzt werden. Trotz mehrerer Versuche, bei denen Ni (0) aus NiCl<sub>2</sub>/Zn oder NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Zn *in situ* generiert wurde,<sup>[158]</sup> konnte 3-Brom-*N*-methylphenothiazin (**50**) in einer Homokupplung nicht in befriedigendem Ausmaß zum Produkt **66** umgesetzt werden.

Hingegen gelang die Suzuki-Kupplung der 3-Brom-*N*-alkylphenothiazine **50** und **51** mit den entsprechenden Phenothiazinboronsäureestern bereits mit geringen Katalysatormengen in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 4.1). Die Produkte **66** und **67** fielen in Form leicht gelblicher Kristalle an.

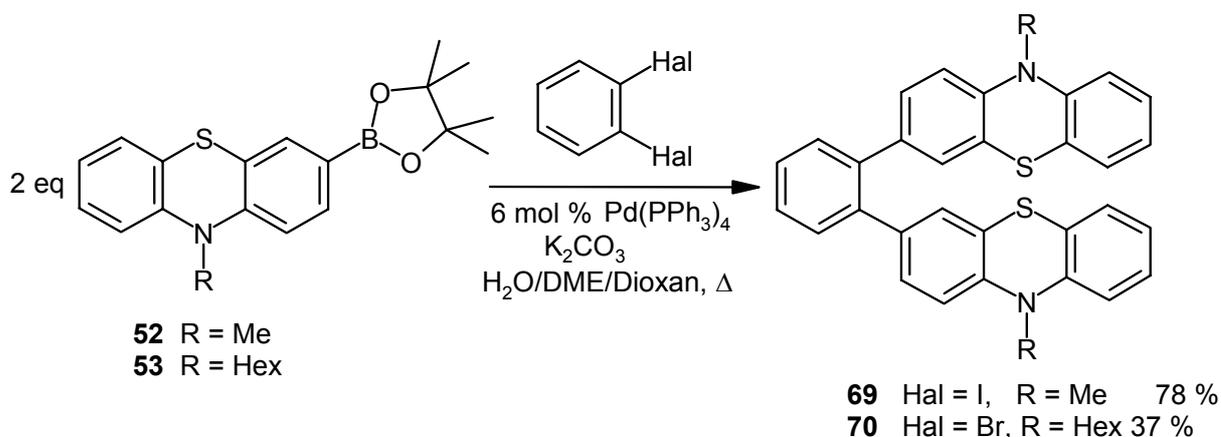
Schema 4.1 Synthese direkt verknüpfter Phenothiazindiaden.



Die Diade **68**, bei der zwei Phenothiazinfragmente durch eine Thiophenbrücke verknüpft sind, war sowohl über die bereits vorgestellte Suzuki-Kupplung als auch durch Behandlung des Butadiins **94** mit Natriumsulfid<sup>[159]</sup> in guten Ausbeuten als orangegelbes Öl zugänglich (Schema 4.2).

Schema 4.2 Darstellung von 2,5-Bis[10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]thiophen (**68**).

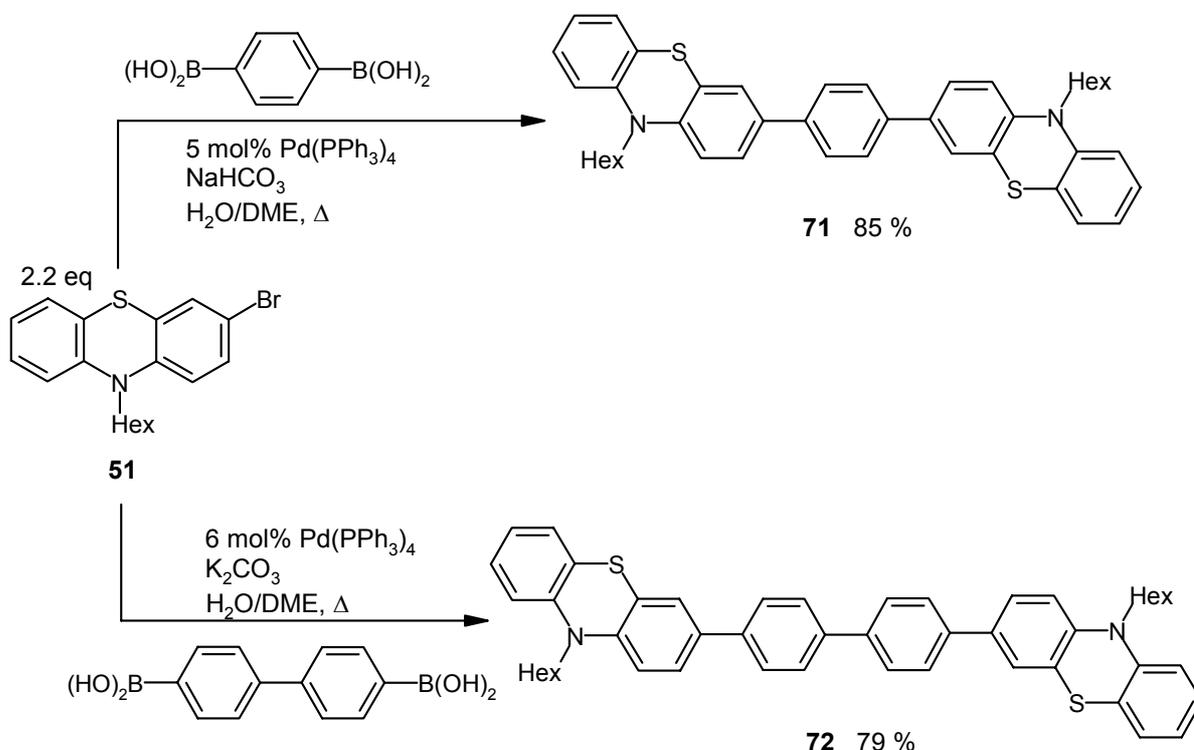
Als Bindeglied zwischen zwei Phenothiazineinheiten darf das einfachste aromatische System, der Phenylring nicht fehlen. Die Suzuki-Kupplung von **52** mit 1,2-Diiodbenzol lieferte **69** in einer guten Ausbeute von 78 %. Die Reaktion von **53** mit 1,2-Dibrombenzol brachte überraschenderweise **70** in mäßiger Ausbeuten (Schema 4.3). Die Aufarbeitung ist in diesem Fall nicht optimiert, so dass eine Steigerung der Ausbeute durch geänderte Bedingungen bei der Säulenchromatographie zu erwarten ist.

Schema 4.3 Darstellung von 1,2-Bis[10-alkyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]benzolen.

Bei der Kupplung von **51** mit der käuflichen 1,4-Phenyl und 4,4'-Biphenyldiborsäure sind die Rollen der Kupplungspartner vertauscht, so dass dadurch eine weitere Stufe eingespart

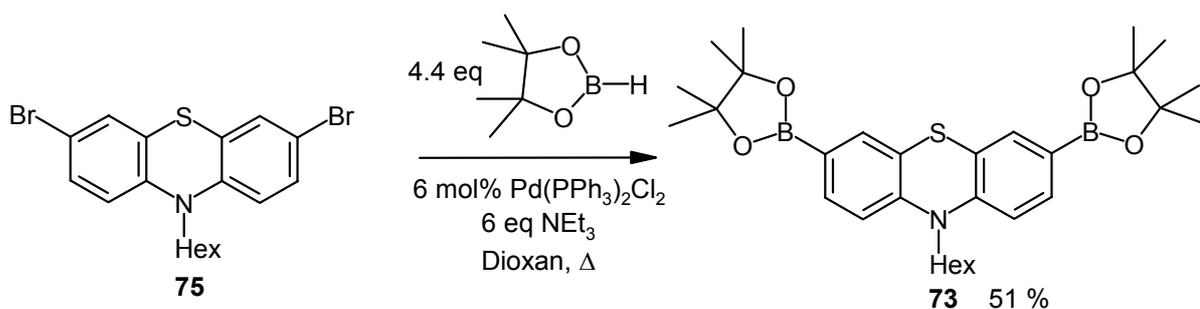
werden konnte. **71** und **72** konnten auf Antrieb als leuchtendgelbe Harze in 85 bzw. 79 % Ausbeute isoliert werden (Schema 4.4).

Schema 4.4 Kupplung von **51** mit Phenyldiboronsäuren.



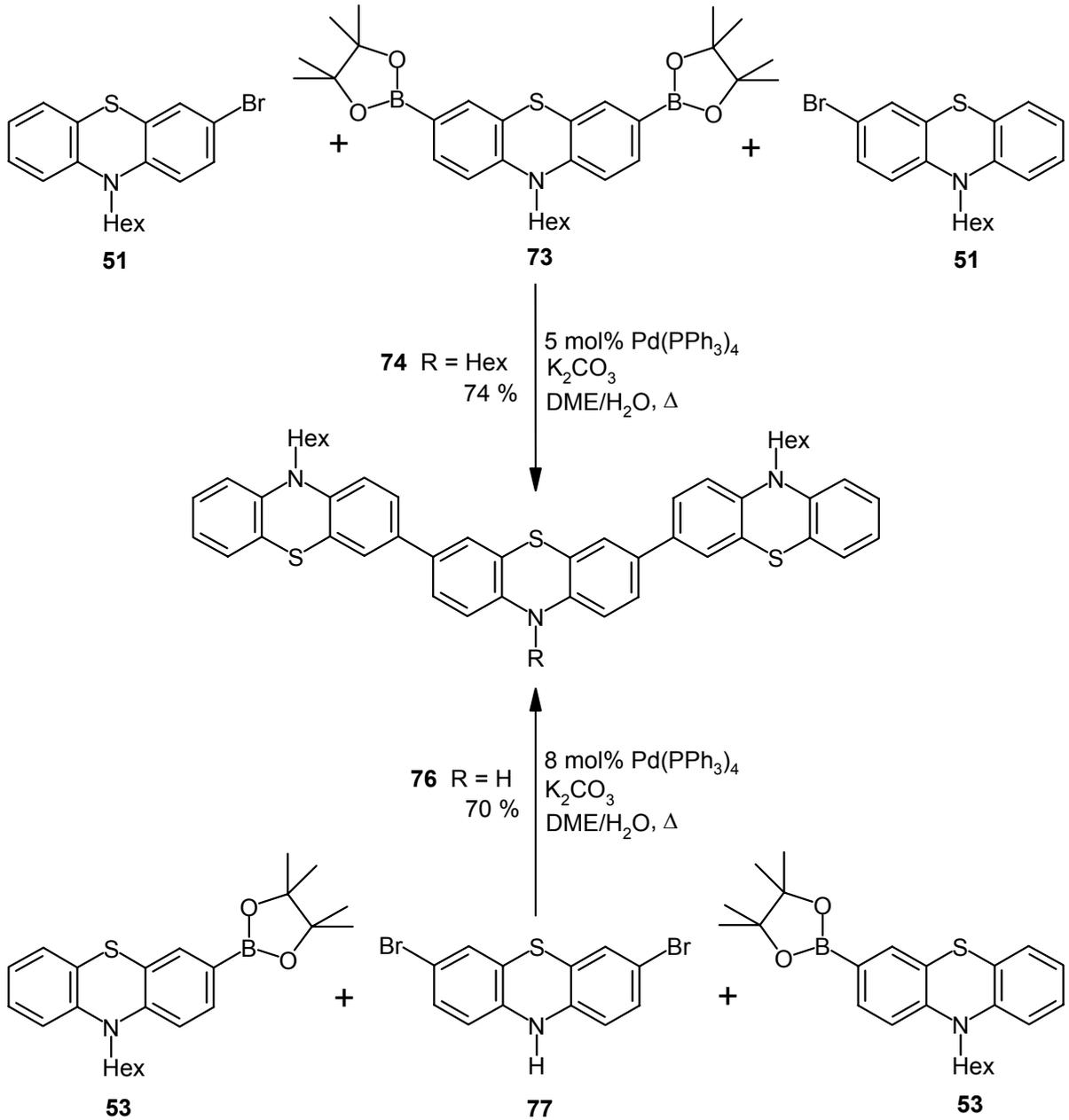
Prinzipiell kann Phenothiazin bei einer Triade auch als Brücke betrachtet werden. Für eine direkte Verknüpfung dreier Phenothiazineinheiten konnte die Diboronsäure **73** als zentrales Verknüpfungsmolekül dienen. Sie wurde analog den Monoboronsäuren dargestellt (Schema 4.8). Unter Standardbedingungen ergab die Suzuki-Kupplung von **73** mit dem Bromid **51** die Triade **74** als gelbes Harz in 74 % Ausbeute (Schema 4.5).

Schema 4.5 Darstellung des Diboronsäureesters **73**.



Auch die Suzuki-Kupplung des literaturbekannten Dibromids<sup>[130]</sup> **77** mit der Monoboronsäure **53** verlief auf Anhieb zufrieden stellend und führte zu einem hellgelben, mikrokristallinen Feststoff **76** (Schema 4.6).

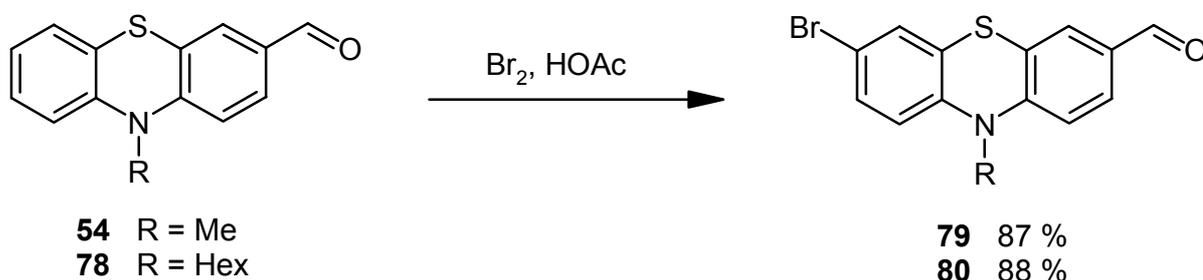
Schema 4.6 Darstellung symmetrischer Phenothiazintriaden.



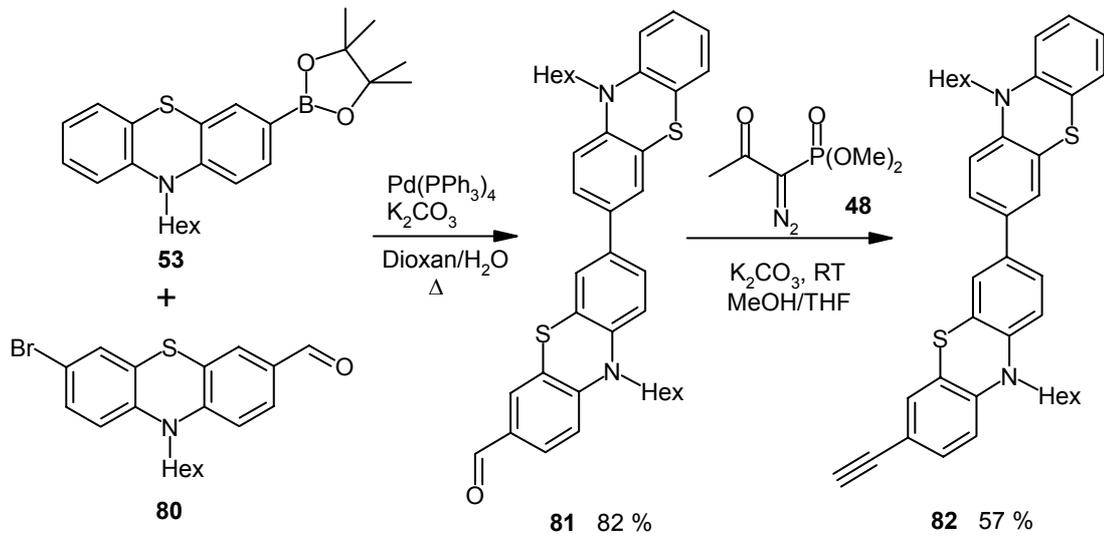
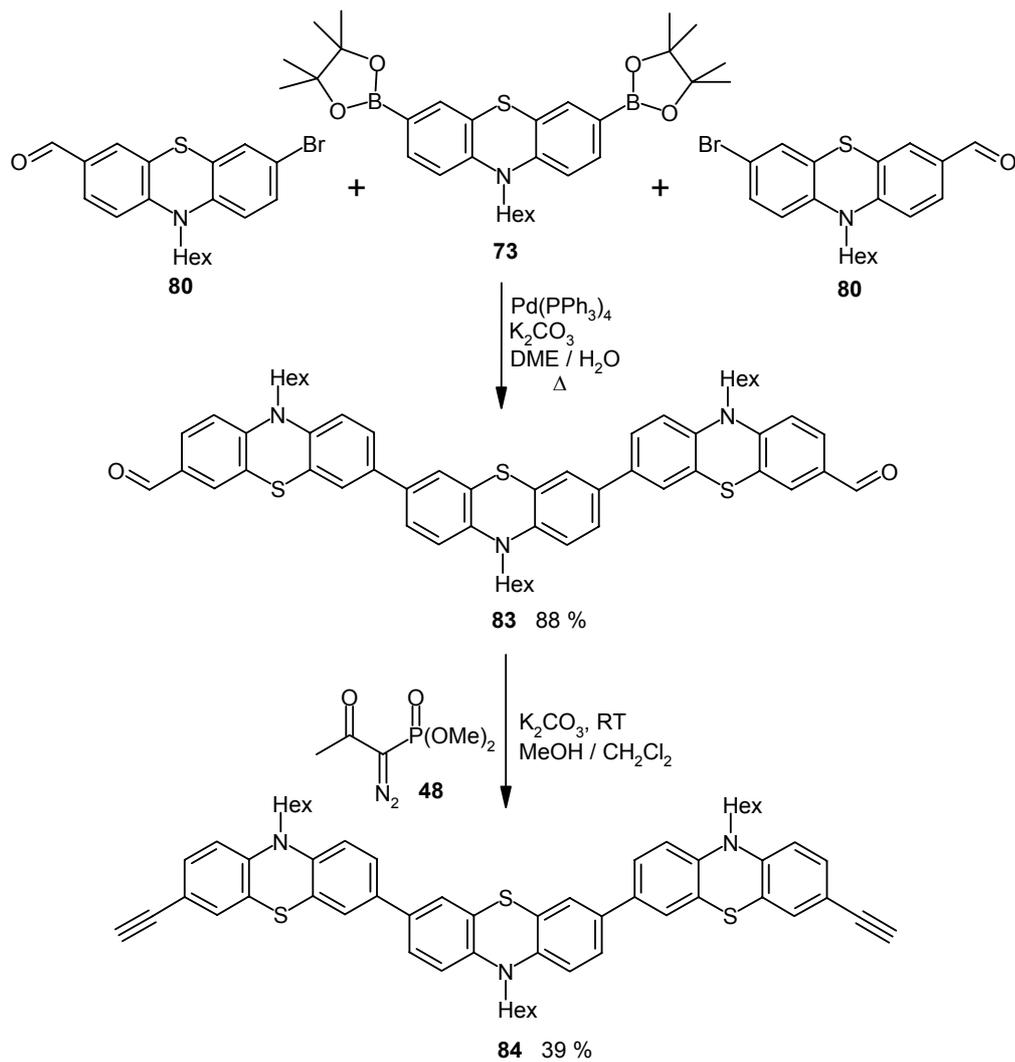
#### 4.1.2 Synthese von funktionalisierten direkt- oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaden

Um eine Funktionalisierung der Enden zu ermöglichen, musste ein in 3- und 7-Position unterschiedlich substituiertes Phenothiazin hergestellt werden. Durch die Bromierung der *N*-Alkylphenothiazin-3-carbaldehyde **54** und **78** mit einem Äquivalent Brom in Eisessig entstanden in sehr guten Ausbeuten die Bromaldehyde **79** und **80** (Schema 4.7). Sie stellten die Schlüssel-moleküle für die Funktionalisierung von Oligomeren dar.

Schema 4.7 Bromierung von Phenothiazincarbaldehyden.

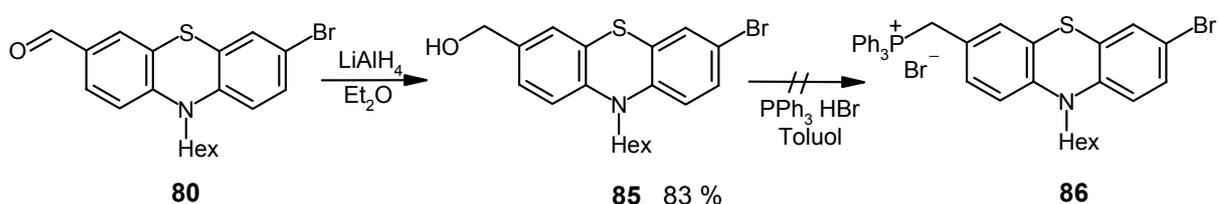


Aus leicht zugänglichen Edukten konnten die ethylierte Diade **82** (Schema 4.20) und das diethylierte Trimer **84** hergestellt werden (Schema 4.9). Die ersten Schritte der mehrstufigen Synthesen, die Suzuki-Kupplungen von **80** mit **53** bzw. von **80** mit **73** unter Standardbedingungen stellten mit 82 % Ausbeute für **81** bzw. 88 % für **83** einen sehr guten Auftakt dar. Die Ohira-Reaktion verlief trotz des Überschusses an Phosphonat **48** und portionierter Zugabe von **48** um eine Zersetzung aufgrund der langen Reaktionszeit zu vermeiden, nicht quantitativ. Dennoch stellten die erhaltenen analysenreinen gelben Harze **82** und **84** eine gute Ausgangsbasis für die ersten Modellverbindungen für molekulare Drähte auf Phenothiazinbasis dar (s. Kapitel 5.1.).

Schema 4.8 Synthese der Diaden **81** und **82**.Schema 4.9 Synthese der Triaden **108** und **109**.

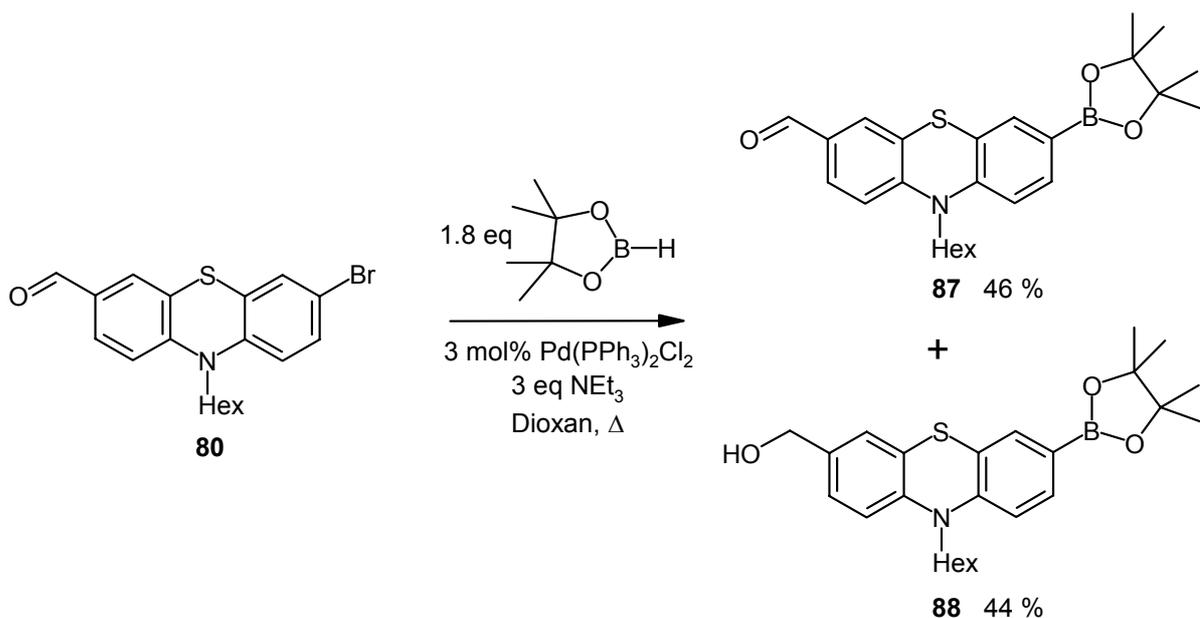
Für das Molekül **80** sind weitere Transformationen denkbar. Die Formylgruppe in **80** lädt zur Verknüpfung zweier Moleküle über eine Wittig-Kupplung ein. Während die Reduktion des Aldehyds **80** zum Alkohol **85** in sehr guter Ausbeute verlief, ergaben sich bei der weiteren Umsetzung mit Triphenylphosphanhydrobromid Probleme (Schema 4.10).<sup>[160]</sup> Bei der Reaktion setzte sich ein grünelbes Öl ab, welches mit fünffachem Volumen Ether ausgefällt werden konnte. Die Aufreinigung gelang nicht, das angestrebte Phosphoniumsalz **86** konnte nicht isoliert und identifiziert werden.

Schema 4.10 Versuchte Umsetzung von **80** zum Phosphoniumsalz **86**.



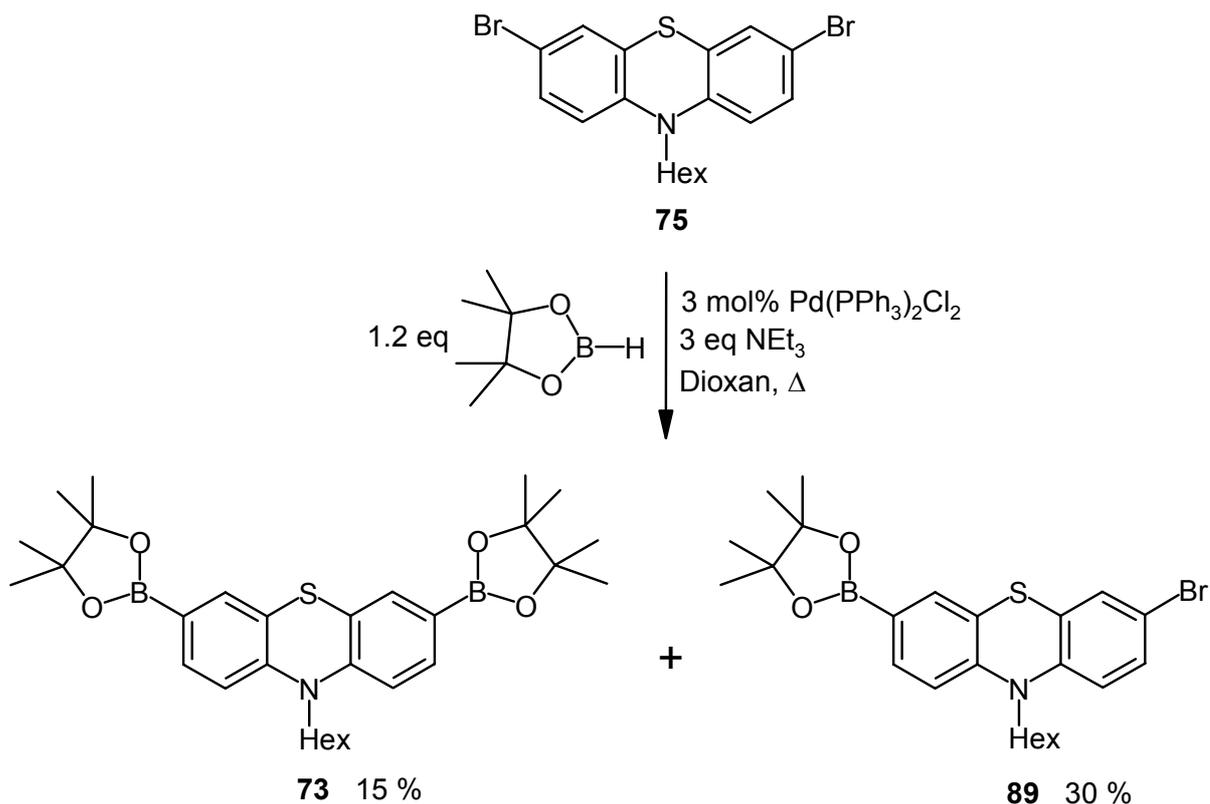
Hingegen konnte **80** als Ausgangsmaterial für die Suzuki-Kupplung modifiziert werden. Mit 1.8 Äquivalenten Pinakolboran erhielt man zu gleichen Anteilen den 7-borylierten Aldehyden **87** und den 7-borylierten Alkohol **88** (Schema 4.11). Hierbei fungierte Pinakolboran offenbar als Reduktionsmittel.

Schema 4.11 Umsetzung von **80** zu den Boronsäureestern **87** und **88**.

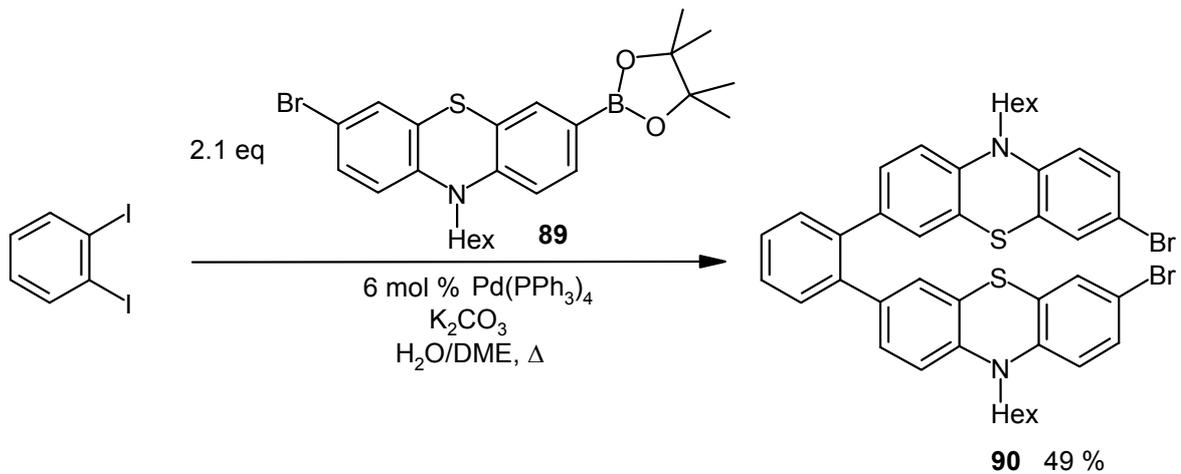


Um diesen Bausteine an unsymmetrischen Phenothiazinen zu erweitern wurde die Dibromverbindung **75** vorgelegt und über einen längeren Zeitraum 1.2 Äquivalente Pinakolboran zugegeben. Man erhielt sowohl das erwünschte monosubstituierte Produkt **89** als auch den Diboronsäureester **73** (Schema 4.12).

Schema 4.12 Desymmetrisierung von **75** zu **89**.

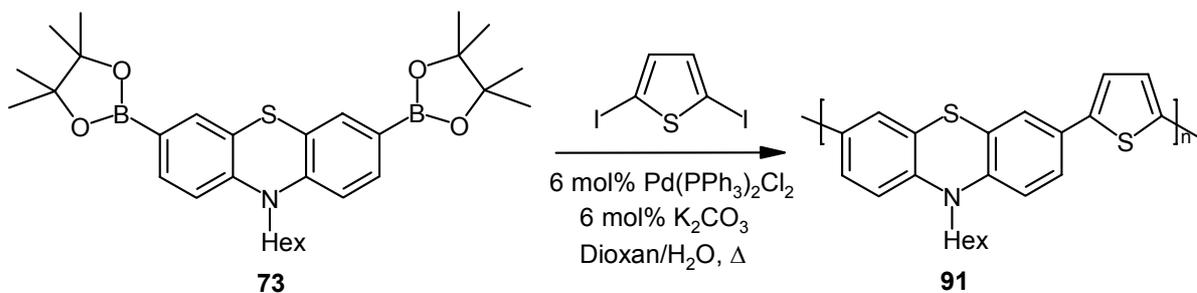


Die höhere Reaktivität von Iodaromaten gegenüber Bromaromaten machte man sich nun in einer Suzuki-Kupplung zu Nutze. Durch tropfenweise Zugabe von **89** zu Diiodbenzol erhielt man das Dimer **90** in 49 % Ausbeute (Schema 4.13).

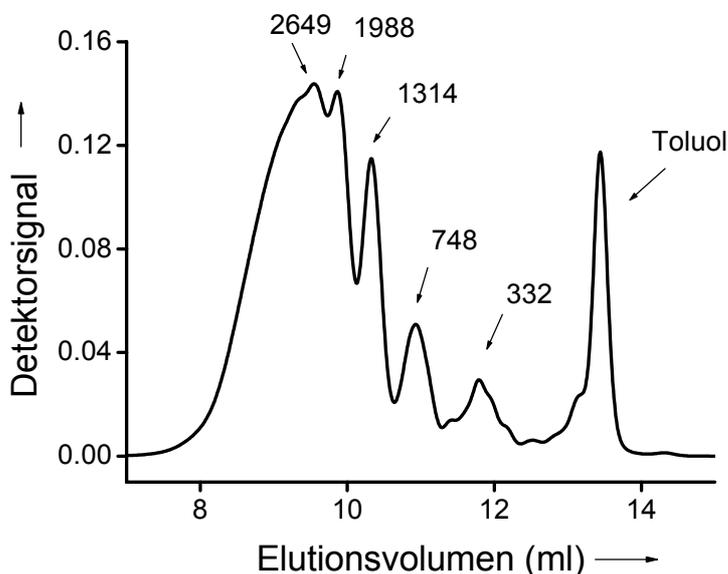
Schema 4.13 Synthese des dibromfunktionalisierten Dimers **90**.

Einen Sonderfall stellt der Polymerisationsversuch<sup>[161]</sup> **91** dar. Da Poly- und Oligothiophene<sup>[162]</sup> aufgrund ihrer leicht oxidierbaren  $\pi$ -Elektronensysteme elektrisch leitfähig sind, erschien es interessant Diiodthiophen mit dem Phenothiazindiboronsäureester **73** in einer Suzuki-Kupplung zur Reaktion zu bringen (Schema 4.14). Man erhielt ein gelbbraunes Pulver, welches teilweise in THF löslich war.

Schema 4.14 Versuch zur Herstellung eines Copolymers aus Thiophen und Phenothiazin.



Das Gelpermeationschromatogramm zeigte, dass der lösliche Anteil des Produkts aus Oligomeren niedrigen Molekulargewichts besteht (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1** Gelpermeationschromatogramm von **91** mit Molmassenangaben am Peakmaximum. Geeicht auf Polystyrolstandards mit Toluol als internem Standard.

### 4.1.3 Strukturaufklärung

Die in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellten Verbindungen sind meist hell- bis dunkelgelbe zähflüssige Öle, Harze oder Feststoffe. Die Einführung von Thiophen oder Formylverbindungen bewirkt eine Farbintensivierung nach orangerot bis rotbraun. *N*-Hexylreste erniedrigen die Schmelzpunkte in Vergleich zu *N*-Methylresten, im Beispiel der analogen Bisphenothiazinyle **67** und **66** um ca. 140 °C.

Unter Anwendung der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnten die Strukturen der vorgestellten Verbindungen aufgeklärt werden. Bei direkt verknüpften Phenothiazindimeren und -trimeren muss die Substanz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{D}_6$ -DMSO oder  $\text{D}_6$ -Aceton gelöst werden, da es in  $\text{CDCl}_3$  zur Zersetzung kommt. Die Resonanz der *N*-Methylgruppe gibt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta$  3.3-3.4. Die Resonanz der Methylgruppe des *N*-Hexylrests gibt ein Triplett bei  $\delta$  0.8-0.9, die Resonanzen der Methylengruppen geben teils zusammenfallende Multipletts bei ca.  $\delta$  1.2-1.3, 1.4-1.5 und 1.7-1.8. Die Resonanz der Methylengruppe am Stickstoffatom erscheint als Triplett bei  $\delta$  3.8-3.9. Die Signale der aromatischen Protonen

findet man bei  $\delta$  6.7-7.4. Für die symmetrischen Dimere **66**, **67**, **68**, **69**, **70**, **71**, **72**, **90** und Trimere **74**, **76**, **83**, **84** erhält man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur den halben Signalsatz. Die Verschiebungen des Kohlenstoffatoms der N-CH<sub>3</sub>-Gruppe beträgt  $\delta$  ca. 35, für das Kohlenstoffatom der N-CH<sub>2</sub>-Gruppe beträgt sie  $\delta$  46-48. Die CH-Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome können durch Inkrementrechnung größtenteils eindeutig zugeordnet werden.<sup>[141]</sup> Ihre Werte bewegen sich bei  $\delta$  114-132. Das quartäre Kohlenstoffatom in *ipso*-Position (C-3, C-7) führt bei Substitution durch Phenyl- oder Phenothiazinreste wie in den Dimeren **66**, **67**, **69**, **70**, **71**, **72**, **90**, **81**, **82** und Trimeren **74**, **76**, **83**, **84** zu Verschiebungen von  $\delta$  133-137. Bei Substitution durch Thiophen in der Verbindung **68** registriert man für das Kohlenstoffatom C-3 Verschiebungen von  $\delta$  128. Charakteristisch sind bei allen Verbindungen die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome C-4a, C-5a bei  $\delta$  123-126 und C-9a, C-10a bei  $\delta$  140-151. Beim Vorhandensein von elektronenziehenden Resten am Phenothiazinring wie zum Beispiel der Formylgruppe in **81** und **83** wird die Verschiebung des in *para*-Position stehenden Kohlenstoffatoms C-9a verglichen mit dem unsubstituierten Dimer **67** bzw. Trimer **74** um nahezu 5 ppm tieffeldverschoben.

In der unsymmetrisch funktionalisierten Verbindung **79** und **80** konnte die 7-Substitution durch Brom durch NOESY-Spektroskopie bewiesen werden. Für die Boronsäureester **87**, **88** und **89** fand man im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei jeweils  $\delta$  30.4, 22.2 bzw. 30.2. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR fehlte die Resonanz des *ipso*-Kohlenstoffatoms, da das elektrische Quadrupolmoment des  $^{11}\text{B}$ -Kerns durch rasche Spin-Gitter-Relaxation eine starke Verbreiterung der Resonanzlinien verursacht.<sup>[141]</sup>

Im Massenspektrum oligomerer Phenothiazine werden die Molekülpeaks und die wichtigsten Fragmentpeaks, die auf  $\alpha$ -Spaltung der Alkylgruppen, CO oder Br-Verlust zurückgeführt werden können, oft von mehreren Isotopenpeaks begleitet. Bei Trimeren sind die Signale doppeltgeladener Molekülonen noch von erheblicher Intensität.

Im IR-Spektrum findet man zwischen 2800-3000 cm<sup>-1</sup> die (C-H)-Streckschwingungen der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen. Bei ca. 1450-1680 cm<sup>-1</sup> treten die (C=C)-Streckschwingungen der aromatischen Ringe auf, wobei die stärkste der Banden bei ca. 1460 cm<sup>-1</sup> anzutreffen ist. Bei den terminalen Alkinen **82** und **84** können bei 3400 cm<sup>-1</sup> die (C-H)-Streckschwingungen und bei 2100 cm<sup>-1</sup> die (C $\equiv$ C)-Streckschwingungen der Alkingruppe identifiziert werden.

Von dem direkt verknüpften Dimer **67** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die Schwefel-, Stickstoff- und die Kohlenstoffatome der mittleren Biphenyleinheit liegen in einer Ebene. (Abbildung 4.2). Der Diederwinkel zwischen C7-C8-C9-C9' ist mit  $2.5^\circ$  minimal. Der Faltwinkel am Phenothiazin beträgt  $133.8^\circ$  (C1-C6-N1-C12) bzw.  $133.5^\circ$  (C7-C12-N1-C6) und  $139.9^\circ$  (C12-C7-S1-C1) bzw.  $142.8^\circ$  (C6-C1-S1-C7). Die Einfachbindung zwischen C9-C9' ist mit  $1.485 \text{ \AA}$  leicht verkürzt. Die Hexylreste sind fehlgeordnet. Im Kristallgitter wurde keine Stapelachse gefunden (Abbildung 4.3).

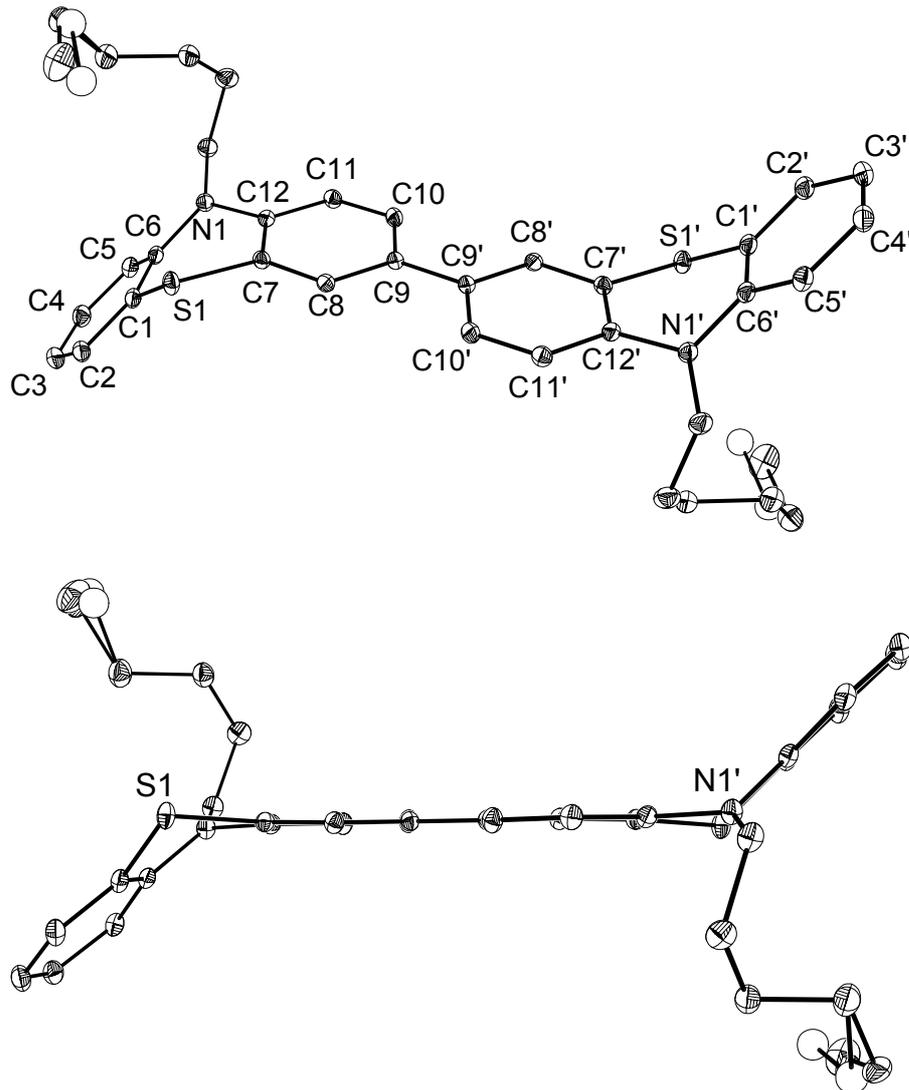


Abbildung 4.2 ORTEP-Darstellung von 10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3']biphenothiazinyl (**67**). Unten die Sicht in der Ebene der Biphenyleinheit. Die benannten Atome S1 und N1' stehen in der vordersten Ebene.

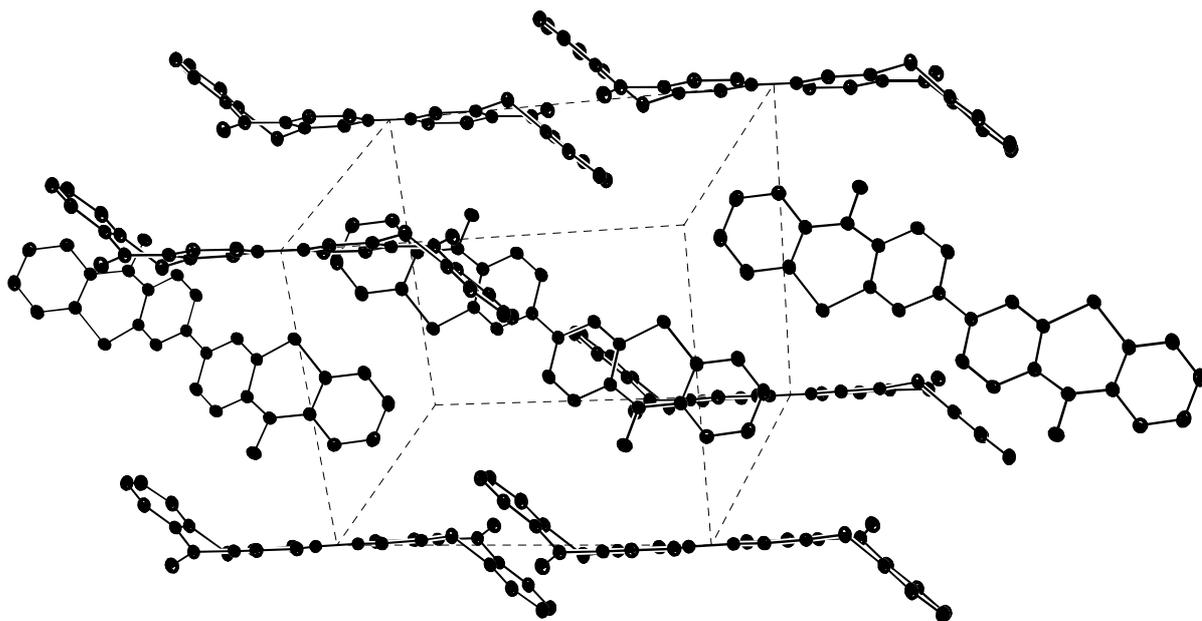
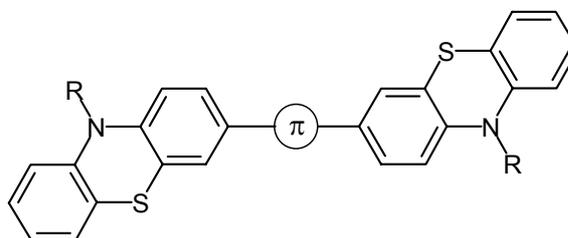


Abbildung 4.3 ORTEP-Darstellung von **67** mit eingezeichneter Zelle. Der *N*-Hexylrest wurde zur vereinfachten Darstellung um fünf Kohlenstoffatome gekürzt.

#### 4.1.4 Fluoreszenz und UV/Vis-Spektroskopie

Zwischen einer Methyl- und einer Hexylsubstitution am Stickstoffatom ergeben sich im UV/Vis-Spektrum vernachlässigbare bis keine Unterschiede. Durch die direkte Verknüpfung zweier Phenothiazineinheiten in **67** wird eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums, verglichen mit den Monomerem **18**, um 45 nm erreicht. Die Quantenausbeute ist aufgrund des Schweratomeffekts gering. Die Emissionsbanden überlagern nur sehr geringfügig mit den Absorptionsbanden, die Stokes Shifts betragen 6000-7000  $\text{cm}^{-1}$ . Gleiches gilt auch für das thiophenverbrückte Dimer **68**. Durch den auxochromen und chromophoren Charakter des Thiophens tritt eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande auf (Tabelle 4.1). Die Quantenausbeute ist jedoch wie für die in Kapitel 3.3.3 besprochenen thienylsubstituierten Monomere **62e** und **63a** niedrig.

Tabelle 4.1 UV/Vis- und Fluoreszenzdaten  $\pi$ -konjugierter Phenothiazindiaden in  $\text{CHCl}_3$  (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diente Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienen zur Berechnung des Stokes Shift.

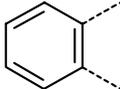
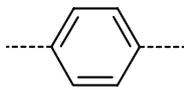
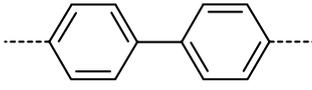


Nr.	R	$\pi$	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Emission $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Stokes Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	QA [%]
66	Me	keine	266, 274 sh, 319, <b>356</b> sh <sup>(a)</sup>	<b>458</b>	7100	10
67	Hex	keine	236 sh, 268, 280 sh, 322, <b>356</b> sh <sup>(a)</sup>	<b>454</b>	6100	10
68	Hex		245, 258, 321, <b>390</b>	<b>493</b>	5300	17

(a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Abweichungen zwischen den Spektren in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind im Allgemeinen sehr gering.

Interessant ist die Gegenüberstellung von **69**, **71** und **72** (Tabelle 4.2). Das *o*-phenylenverbrückte Dimer **69** weist keine koplanare Struktur auf.<sup>[163]</sup> Die beiden Phenothiazineinheiten stehen orthogonal zur Ebene des Benzolrings. Die *p*-Phenylenbrücke in **71** und die *p*-Biphenylenbrücke in **72** sorgen für die zunehmende Koplanarität der Phenothiazin- und Phenylenheiten. Die höhere Konjugation und Rigidität äußert sich in höheren längstwelligen Absorptionsbanden und sehr deutlich in fast verzehnfachten Quantenausbeuten.

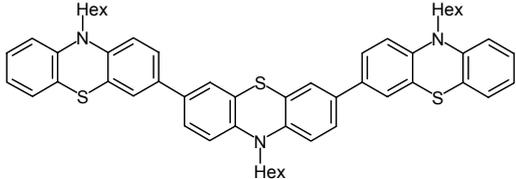
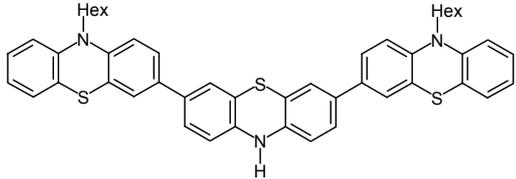
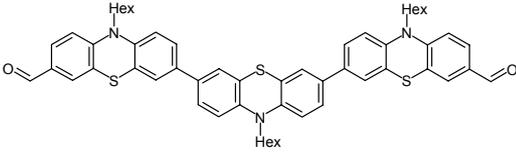
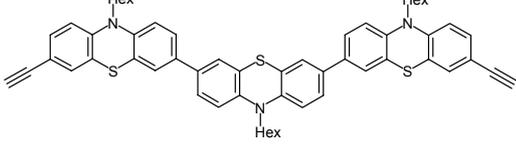
Tabelle 4.2 UV/Vis- und Fluoreszenzdaten von phenylenverbrückten Bisphenothiazinylenen in  $\text{CHCl}_3$  (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diene Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienen zur Berechnung des Stokes Shift.

Nr.	R	$\pi$	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Emission $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Stokes Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	QA [%]
69	Me		262, <b>321</b>	<b>450</b>	8900	4
71	Hex		240, 271, 287, <b>345 sh<sup>(a)</sup></b>	<b>471</b>	7500	27
72	Hex		242, 269, 306, <b>351 sh<sup>(a)</sup></b>	<b>477</b>	8400	36

(a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Abweichungen zwischen den Spektren in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind im Allgemeinen sehr gering.

Bei ausführlicher Betrachtung der Triaden **74**, **76**, **83** und **84** geben die Substituenteneffekte ein schlüssiges Bild (Tabelle 4.3). Die Werte der längstwelligen Absorptionsbande ändern sich erst durch die Einführung der Aldehydgruppen in **83**. Es kommt zu einer bathochromen Verschiebung und sichtbar grünlichen Fluoreszenz der Lösung. Die Absorption und Emission überkreuzen sich für alle vier vorgestellten Triaden kaum. Die Stokes Shifts betragen zwischen 6000 und 7000  $\text{cm}^{-1}$ . Im Allgemeinen beobachtet man für direkt verknüpfte Oligomere die niedrigsten Quantenausbeuten. So liegen sie auch hier bei ca. 15 %. Lediglich **84** hat aufgrund von zwei Alkylgruppen doppelt so hohe Werte wie das unfunktionalierte Trimer **74**. Ebenfalls eine Ausnahme ist die Verbindung **76**. Durch die polarisierte N-H-Bindung in **76** kommt es im angeregten Zustand leichter zur Relaxation mit Lösemittelmolekülen, was im Vergleich zu **74** eine noch schwächere Intensität der Fluoreszenz zur Folge hat.

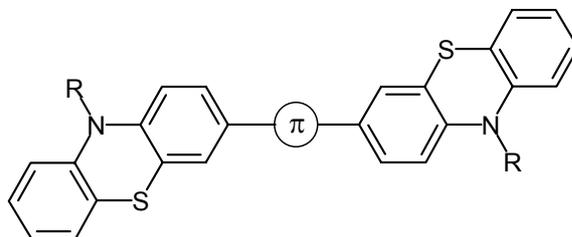
**Tabelle 4.3** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten von direkt verknüpften Triaden in CHCl<sub>3</sub> (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diene Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienen zur Berechnung des Stokes Shift.

Nr.	Strukturformel	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]
74		275 (62000), 322 (27000) sh, <b>363</b> (21000) sh	<b>471</b>	6300	15
76		272 (49000) sh, 287 (51000), <b>344</b> (23000) sh	<b>462</b>	7400	7
83		291 (75000), <b>404</b> (17000)	<b>556</b>	6700	17
84		277 (51000), 335 (22400), <b>363</b> (20000) sh	<b>472</b>	6400	28

#### 4.1.5 Elektrochemisches Verhalten

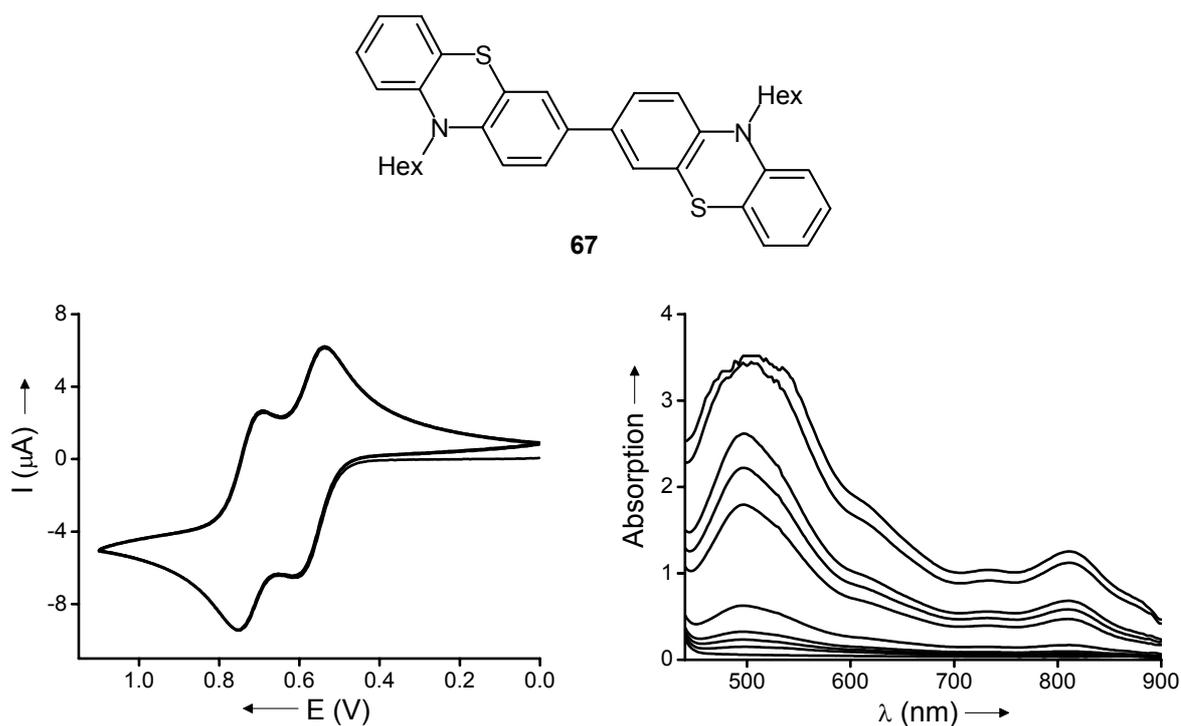
Bei den direkt verknüpften Bisphenothiazinylen **66** und **67** findet eine sukzessive Oxidation zum Radikalkation und dann zum Dikation statt (Abbildung 4.4, Tabelle 4.4). Die Oxidation ist durch die gegenseitige Elektronendotation und die bessere Mesomeriestabilisierung positiver Ladungen gegenüber den *N*-Alkylphenothiazinen ( $E_{1/2}^{0/+1} = 764$  mV für *N*-Methylphenothiazin (**17**) und  $E_{1/2}^{0/+1} = 728$  mV für *N*-Hexylphenothiazin (**18**)) um jeweils 70-80 mV erleichtert. Die Differenz der beiden Redoxpotentiale  $\Delta E = E_{1/2}^{+1/+2} - E_{1/2}^{0/+1}$  ist jedoch von der Alkylsubstitution unbeeinflusst und beträgt für **66** 151 mV und für **67** 146 mV.

Tabelle 4.4 Elektrochemische Daten für Phenothiazindiaden mit unterschiedlichen  $\pi$ -Brücken. Cyclovoltammogramme in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, mit Ferrocen als Standard, bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

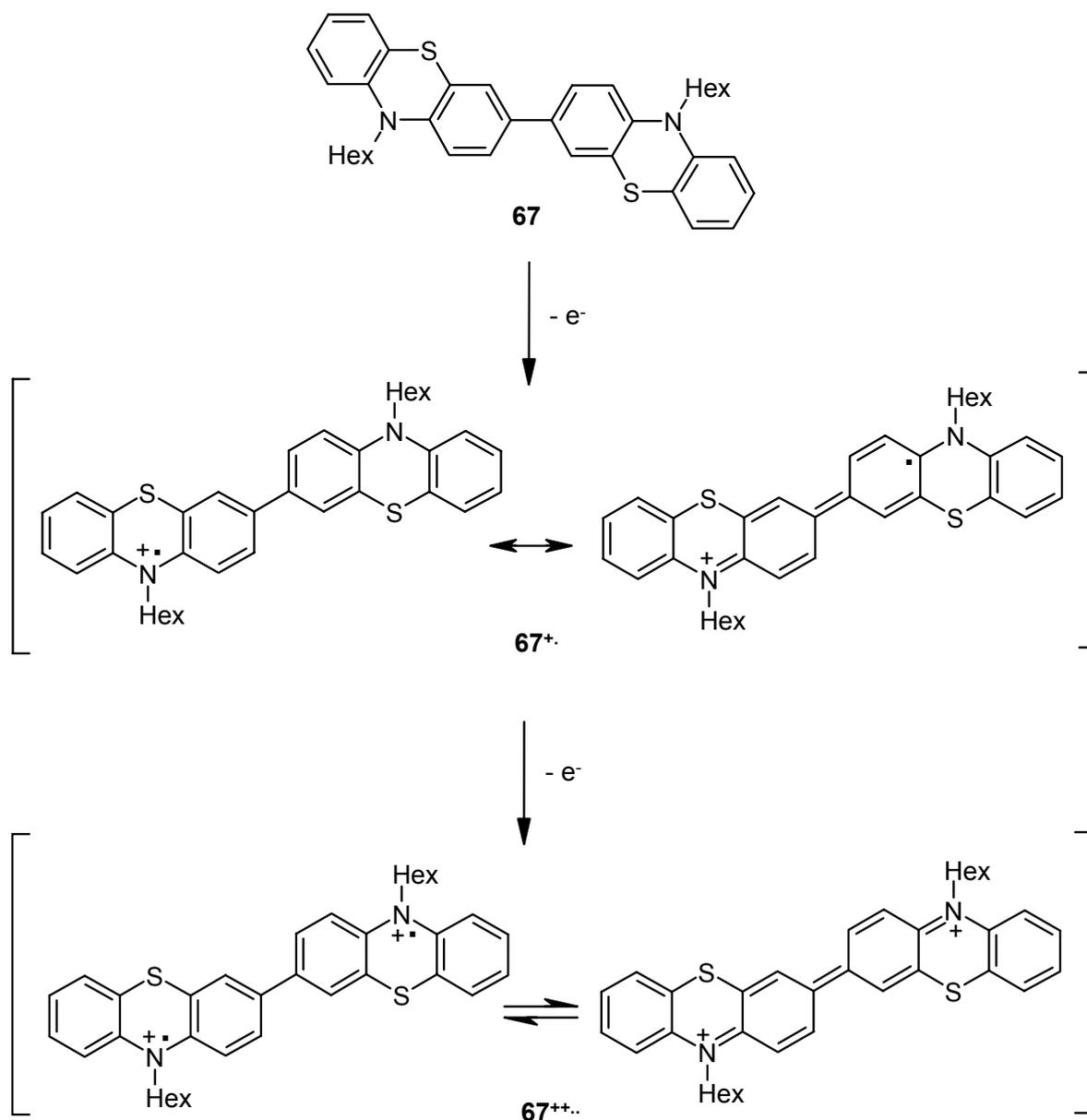


Nr.	R	$\pi$	$E_{1/2}^{0/+1}$	$E_{1/2}^{+1/+2}$	K	$E_{1/2}^{0/+2}$	$E_{1/2}^{+2/+3}$	$E_{1/2}^{+3/+4}$
			[mV]	[mV]		[mV]	[mV]	[mV]
66	Me	keine	695	846	395	-	-	-
67	Hex	keine	642	788	324	-	-	-
68	Hex		649	758	75	-	-	-
70	Hex		-	-	-	708	1395	1446
71	Hex		700	736	4	-	-	-
72	Hex		-	-	-	705	-	-

Die Semiquinonbildungskonstante  $K$  (Komproportionierungskonstante) nach Gleichung 4 (Kapitel 2.1.2) ist in beiden Fällen größer 300. Nach dem Überschreiten der ersten Oxidationswelle liegen **66** und **67** im Gleichgewicht zu 99.99 % als Radikalkationen und zu 0.01 % zu gleichen Teilen als neutrale bzw. dikationische Spezies vor.<sup>[164]</sup> Die Struktur der radikal-kationischen sowie dikationischen Spezies ist ungeklärt. Da eine schrittweise Oxidation beider Einheiten erfolgt, ist anzunehmen, dass die positive Ladung im Radikalkation über das gesamte Molekül delocalisiert wird. Das Dikation könnte sowohl in einer Triplett- als auch in der chinoiden Singulett-Konfiguration vorliegen (Schema 4.15).



**Abbildung 4.4** Rechts: UV/Vis-Spektrum von **67** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E$  (mV)/ $I$  (mA) = 130/0, 640/0.02, 670/0.04, 700/0.05, 730/0.07, 750/0.09, 770/0.11, 850/0.15, 890/0.17, 920/0.20. Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert. Links: Cyclovoltammogramm der Verbindung **67** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $v = 100$  mV/s, 20 °C.

Schema 4.15 Oxidation von **67**.

Bei spektroelektrochemischen Messungen, die allerdings nicht in einer Dünnschichtzelle durchgeführt wurden, erhielt man für **67** mit einer großflächigen Elektrode eine intensiv weinrote Lösung (Eine Zusammenfassung aller spektroelektrochemischer Messungen findet man am Ende dieses Kapitels, in Tabelle 4.6). Das Spektrum mit Absorptionsmaxima bei 498, 738 und 810 nm zeigt Ähnlichkeiten mit dem Spektrum des Monomeren,<sup>[31,165]</sup> hat jedoch zusätzlich eine ausgeprägte Schulter bei 606 nm (Abbildung 4.4, Tabelle 4.6). Es ist zu betonen, dass aufgrund der die Diffusionsschicht um ein Vielfaches überschreitenden Messzelle mehrere Spezies nebeneinander vorliegen.

Im unsymmetrisch substituierten Biphenothiazin **81** werden zwei reversible Einelektronenübergänge bei 687 und 945 mV beobachtet. Der elektronenziehende Einfluss der Formylgruppe ist so hoch, dass die Redoxpotentiale stark anodisch verschoben werden (Abbildung 4.5). Dabei entspricht die erste Oxidation der in 7-Position unsubstituierten Phenothiazineinheit, die zweite Oxidation erfolgt aus dem formylsubstituierten Phenothiazinkörper.

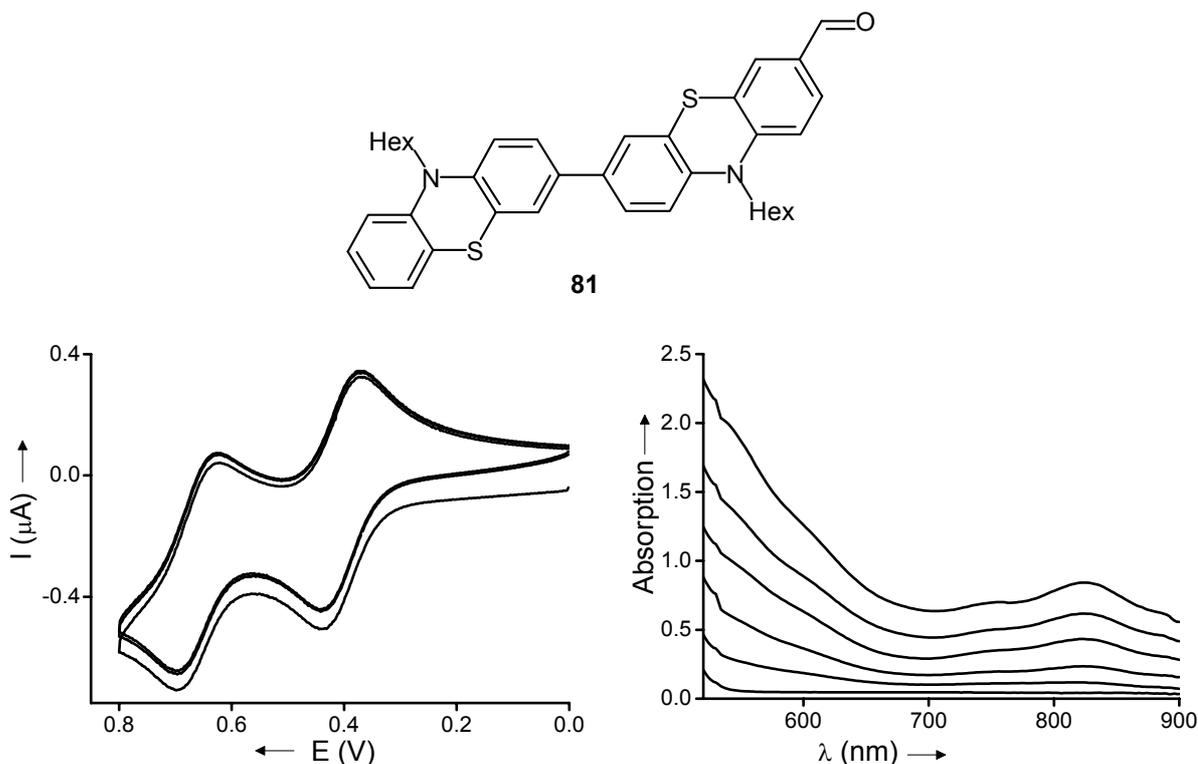


Abbildung 4.5 Rechts: UV/Vis-Spektrum von **81** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E$  (mV)/ $I$  (mA) = 344/0, 800/0.09, 900/0.11, 1000/0.13, 1100/0.19, 1200/0.21. Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert. Links: Cyclovoltammogramm der Verbindung **81** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

Die intensiv gelbe Lösung ist im spektroelektrochemischen Experiment bei Versuchsende tiefrot. Das geringe Beobachtungsfenster (500-900 nm) des UV-Vis-Experiments zeigt keine Änderung der Peaklagen bei Potentialerhöhung. Man beobachtet lediglich einen Anstieg der Intensität im langwelligen Bereich und ein Absorptionsmaximum bei 824 nm (Tabelle 4.6). Wie für das symmetrische Dimer **67** ist dieses Absorptionsmaximum stark ausgeprägt (Abbildung 4.5).

Für das thienylverbrückte Dimer **68** wird eine Aufspaltung der Redoxpotentiale von  $\Delta E = 109$  mV gemessen (Abbildung 4.5). Der entscheidende Unterschied zwischen **68** und dem eben-

falls mit einem aromatischen Spacer versehenen Dimer **71** besteht in der Höhe des ersten Oxidationspotentials. Die sterische Wechselwirkungen der *o*-Wasserstoffatome am Phenothiazin mit den Wasserstoffatomen des Thiophens in 2- und 5- Position sind in **68** gering. Die Planarisierung des Radikalkations **68**<sup>+</sup> kann deshalb leichter erfolgen.

Das spektroelektrochemische Experiment ergibt ein breites Absorptionsmaximum bei 562 nm, dessen Intensität mit dem angelegten Potential ansteigt (Abbildung 4.6). Die anfangs intensivgelbe Lösung ist bei Versuchsende grün.

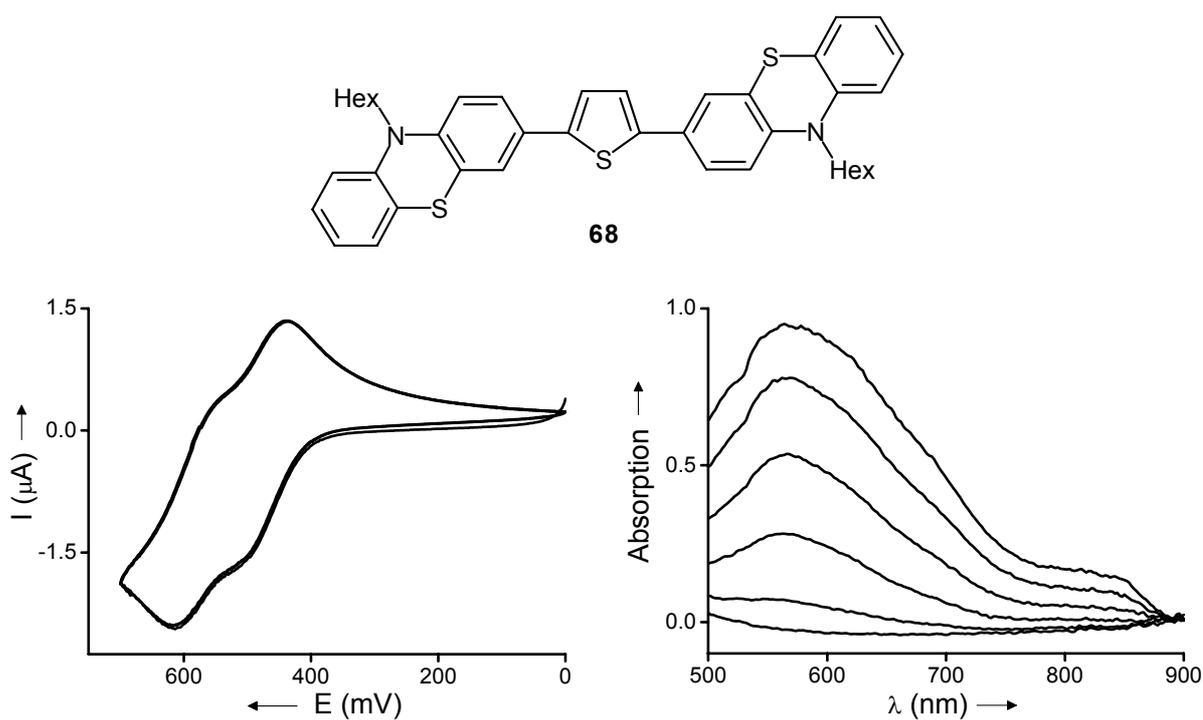


Abbildung 4.6 Rechts: UV-Vis-Spektren von **68** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E$  (mV)/ $I$  (mA) = 345/0, 700/0.05, 800/0.11, 900/0.14, 1000/0.15, 1100/0.16. Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert. Links: Cyclovoltammogramm der Verbindung **68** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , bei  $\nu = 100$   $\text{mV}/\text{s}$ ,  $20$   $^\circ\text{C}$ .

Ein Beispiel für Konstitutionsisomere, deren unterschiedliche Struktur sich im elektrochemischen Verhalten widerspiegelt, sind die Verbindungen **70** und **71**. Die Orthogonalität der beiden Phenothiazineinheiten zur Ebene des Benzolrings in **70** und ihre daraus resultierende Entkopplung zeigen sich im Cyclovoltammogramm.<sup>[163]</sup> Der Transfer von jeweils zwei Elektronen bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 708$  mV geschieht voneinander unabhängig (Abbildung 4.7, Tabelle 4.4).

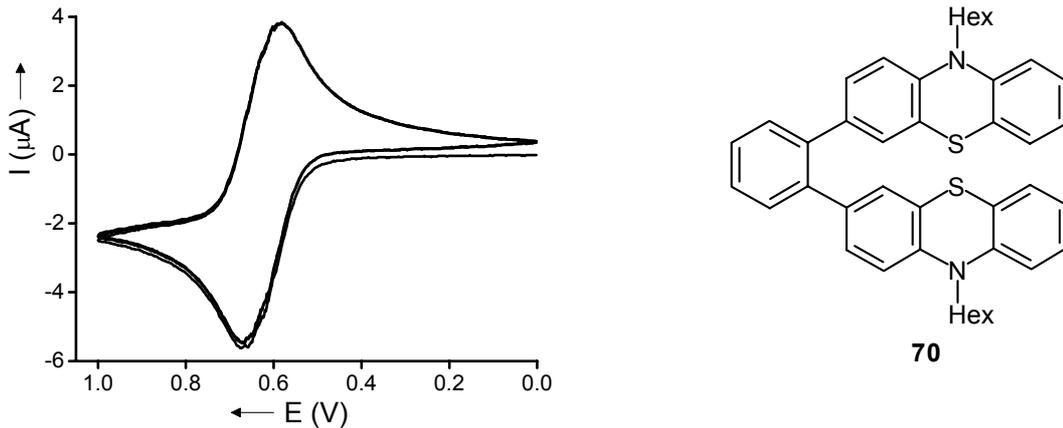
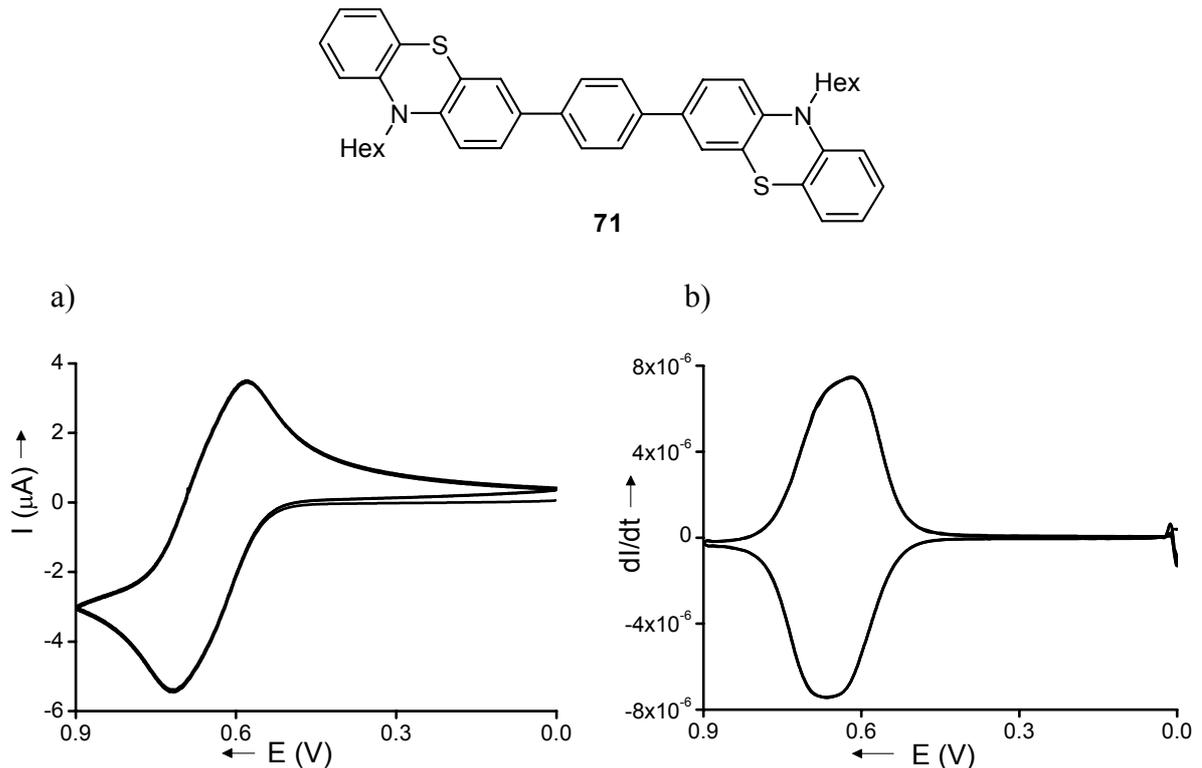


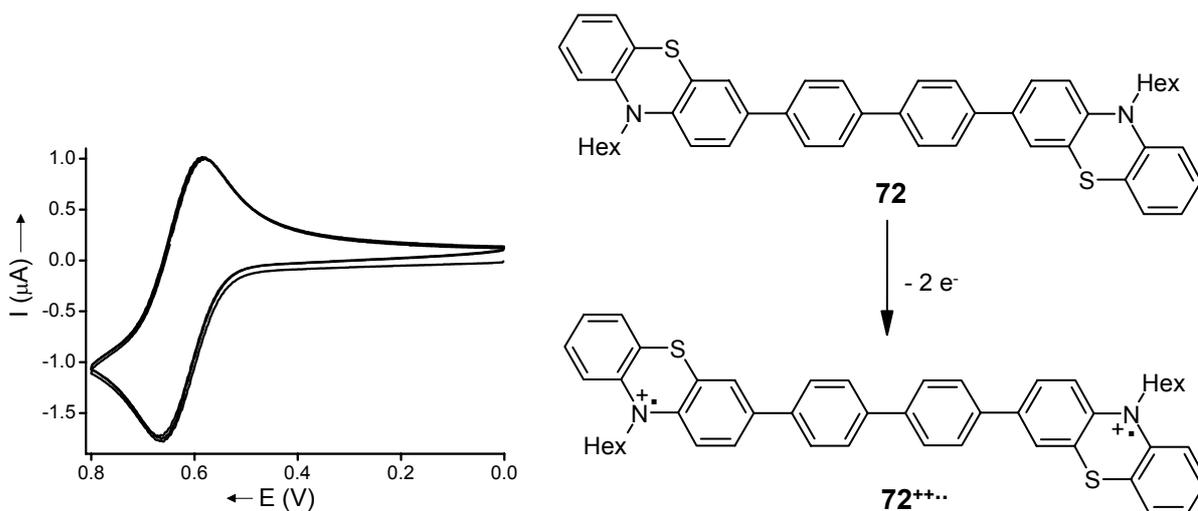
Abbildung 4.7 Cyclovoltammogramm der Verbindung **70** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

Im *p*-phenylenverbrückten Dimer **71** hingegen, befinden sich die drei Struktureinheiten in einer Ebene. Aufgrund des sterischen Anspruchs der *o*-Wasserstoffatome wird es vermutlich zu einer leichten Verdrillung der Ringe kommen. Obwohl damit eine ausgedehnte  $\pi$ -Konjugation und  $\pi$ -Orbitalüberlappung verringert wird, ist dennoch eine schwache elektronische Kommunikation der Phenothiazinringe möglich. Mit Hilfe der Konvolutionsmethode kann man Andeutungen von zwei Oxidationsstufen sichtbar machen (Abbildung 4.8).



**Abbildung 4.8** a) Cyclovoltammogramm der Verbindung **71** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . b) Funktion nach Konvolution der Daten mit einer  $1/\sqrt{t}$  Funktion.

Eindeutig ist der Fall für das *p*-biphenylverbrückte Dimer **72**, bei dem beide Phenothiazineinheiten distanzbedingt elektronisch vollständig entkoppelt sind. Hier erhält man die gleichzeitige Oxidation der beiden Phenothiazineinheiten bei  $E_{1/2}^{0/+2} = 705$  mV. Aufgrund der für die Biphenylenbrücke anzunehmenden Verdrillung wird sich die Struktur des Diradikaldikations vermutlich auf einen Triplettzustand beschränken (Abbildung 4.9).



**Abbildung 4.9** Cyclovoltammogramm der Verbindung **72** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

Die elektronische Kommunikation über die Phenylenbrücken ist in allen drei Fällen so gering, dass die Donorwirkung des benachbarten Phenothiazins nicht zur Geltung kommt. Man erkennt dies daran, dass sich die Redoxpotentiale für alle phenylenverbrückten Substrate (Tabelle 4.4) im Bereich von 700 mV bewegen wie für den einfachen Baustein, das 3-phenylsubstituierte Phenothiazin **61j** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 701$  mV).

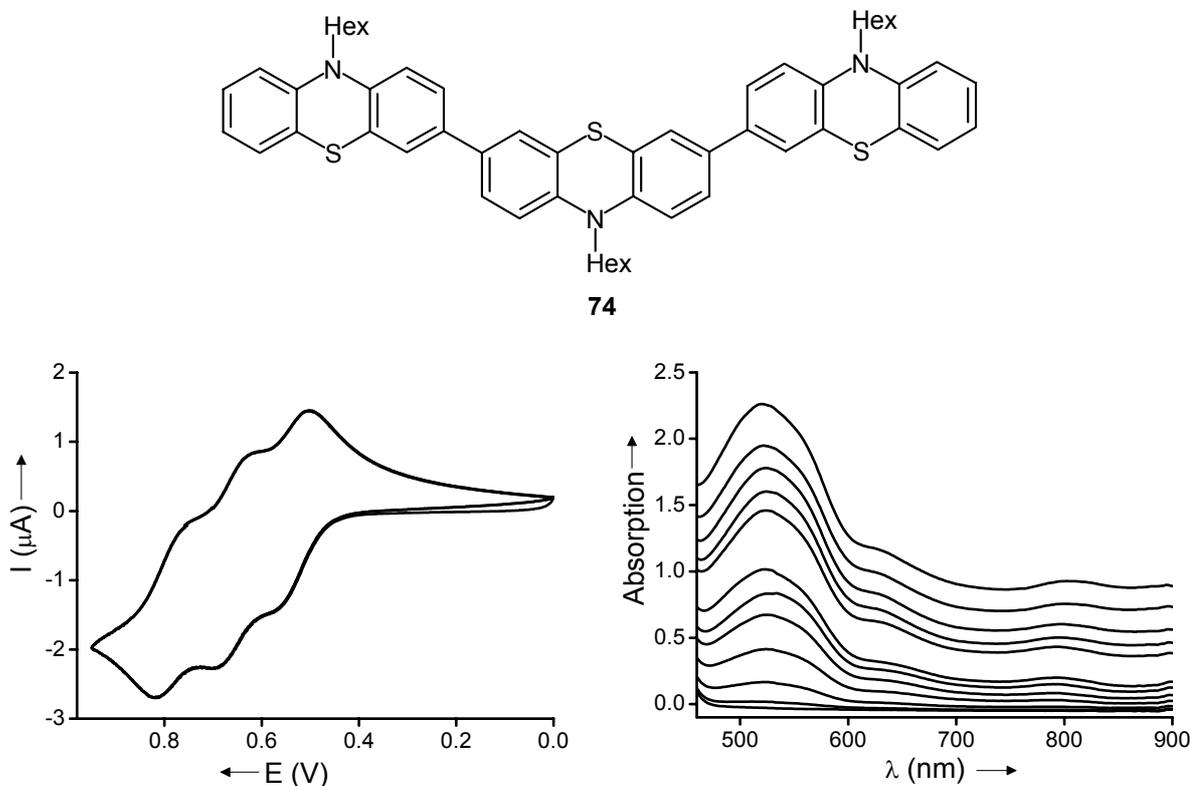
Mit den aus der Elektrochemie der Diaden gewonnenen Erkenntnissen kann die Struktur von Oligomeren so gewählt werden, dass verschiedene Potentiallagen erreicht werden (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5 Elektrochemische Daten für funktionalisierte Phenothiazindiaden und -triaden. Cyclovoltammogramme in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, mit Ferrocen als Standard, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

Nr.	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{+2/+3}$ [mV]	$\Delta E_1$ [mV]	$K$	$\Delta E_2$ [mV]
<b>74</b>	606	727	861	121	-	134
<b>76</b>	509	742	832	233	-	90
<b>81</b>	687	945	-	258	$2.7 \cdot 10^4$	-
<b>83</b>	646	932	963	286	-	31
<b>84</b>	622	806	884	184	-	78

Im Trimer **74** sind drei gleiche Einheiten miteinander verbunden. Da die mittlere Einheit die elektronenreichste ist, wird sie zuerst oxidiert. Die positiven Ladungen werden über das gesamte Molekül delokalisiert, so dass die zweite und dritte Oxidation separiert stattfinden können. Diese Prozesse konnten reversibel über 50 Cyclen detektiert werden (Abbildung 4.10).

Die anfangs nahezu farblose Lösung ist im spektroelektrochemischen Experiment bei Versuchsende intensiv weinrot. Das intensivste Absorptionsmaximum ist im Vergleich zur der Diade **67** leicht bathochrom auf 524 nm verschoben (Abbildung 4.10, Tabelle 4.6).

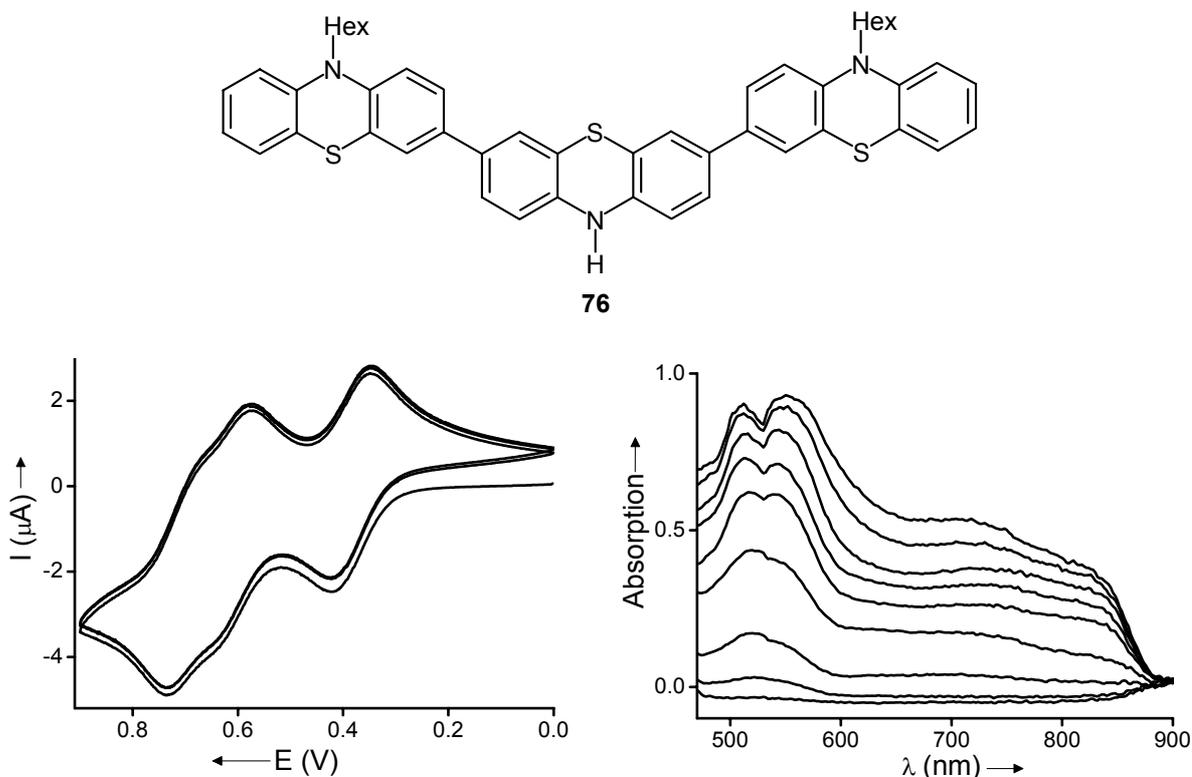


**Abbildung 4.10** Rechts: UV-Vis-Spektren von **74** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E$  (mV)/ $I$  (mA) = 263/0, 600/0.01, 650/0.03, 700/0.05, 750/0.07, 800/0.09, 850/0.11, 900/0.15, 950/0.18, 1000/0.24, 1050/0.26, 1100/0.28. Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert. Links: Cyclovoltammogramm der Verbindung **74** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

In der Triade **76** wird zunächst der Phenothiazinring bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 509 \text{ mV}$  in der Mitte oxidiert. Durch den Elektronenschub der umgebenden *N*-Hexylphenothiazine lässt sich das Elektron leichter entfernen als im Phenothiazin (**16**) ( $E_{1/2}^{0/+1} = 624 \text{ mV}$ ). Die Oxidation der endständigen Fragmente erfolgt sukzessive in geringem Potentialabstand  $\Delta E_2 = 35 \text{ mV}$ . Insgesamt werden die weiteren positiven Ladungen wegen elektrostatische Abstoßung mit den bereits vorhandenen schwerer übertragen (Abbildung 4.11).

Die gelbe Lösung ist im spektroelektrochemischen Experiment bei Versuchsende intensiv weinrot. Die unterschiedliche Substitution am mittleren Phenothiazin im Vergleich zu **74**

bewirkt offensichtlich eine Änderung im Absorptionsverhalten (Tabelle 4.6). Bei Erhöhung des Potentials auf 700 mV wächst ein zweites Absorptionsmaximum bei 542 nm (Abbildung 4.11).



**Abbildung 4.11** Rechts: UV-Vis-Spektren von **76** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E$  (mV)/ $I$  (mA) = 340/0, 550/0.03, 600/0.05, 650/0.07, 700/0.08, 800/0.09, 850/0.12, 900/0.15, 1000/0.20. Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert. Links: Cyclovoltammogramm der Verbindung **76** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20^\circ\text{C}$ .

Sehr interessant ist der Vergleich zwischen den endfunktionalisierten Triaden **83** und **84**. Wie in den vorherigen Beispielen wird zunächst das mittlere Phenothiazinfragment oxidiert. In **83**, dem 7,7''-Diformylterphenothiazin werden die endständigen Einheiten nahezu gleichzeitig oxidiert. Die beiden Redoxwellen können fast nicht mehr aufgelöst werden (Abbildung 4.12).

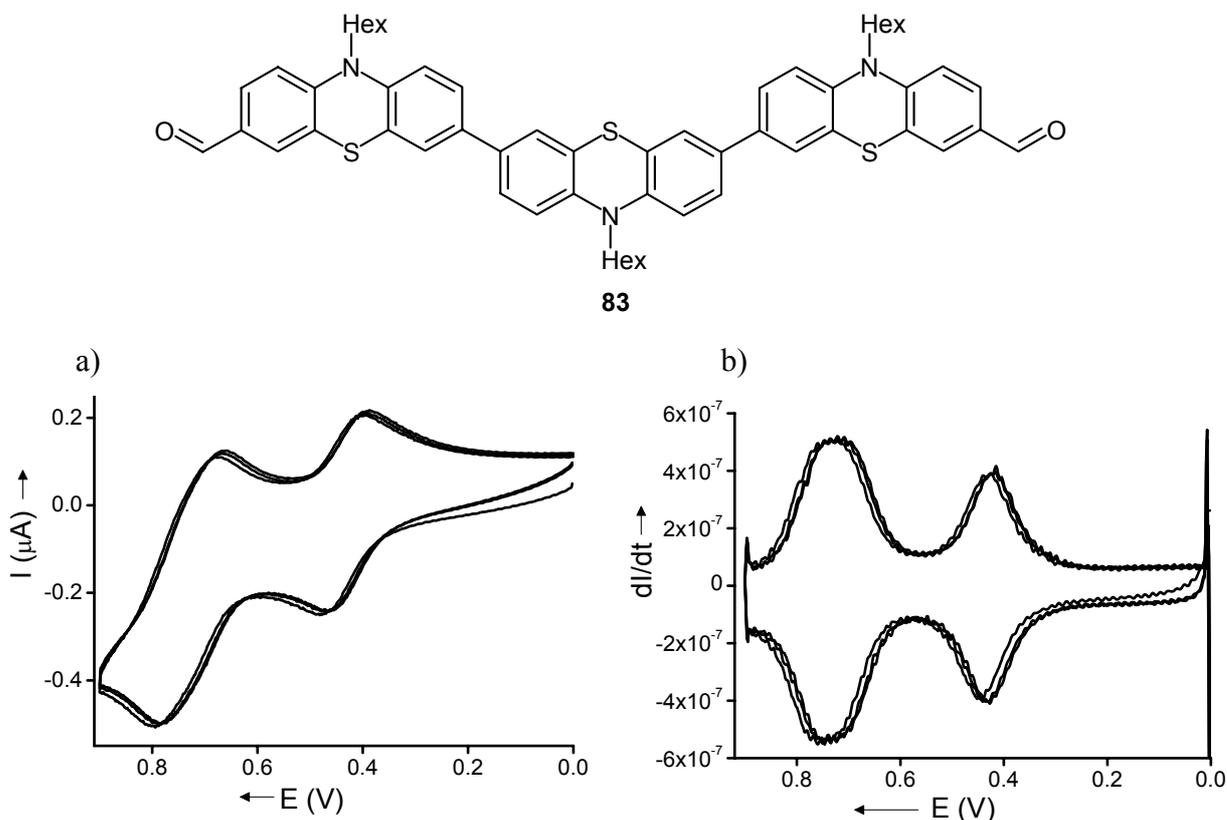
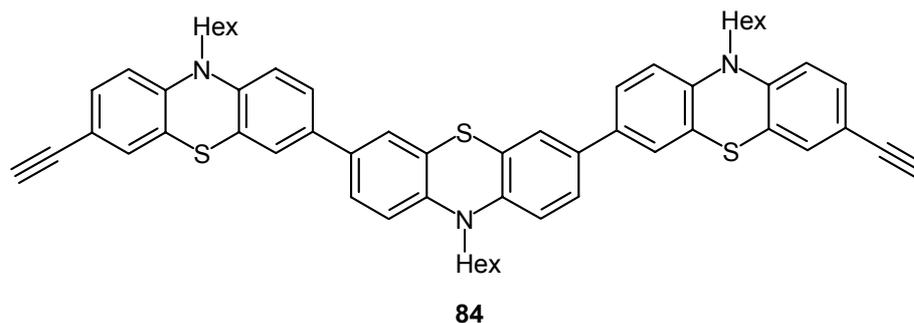
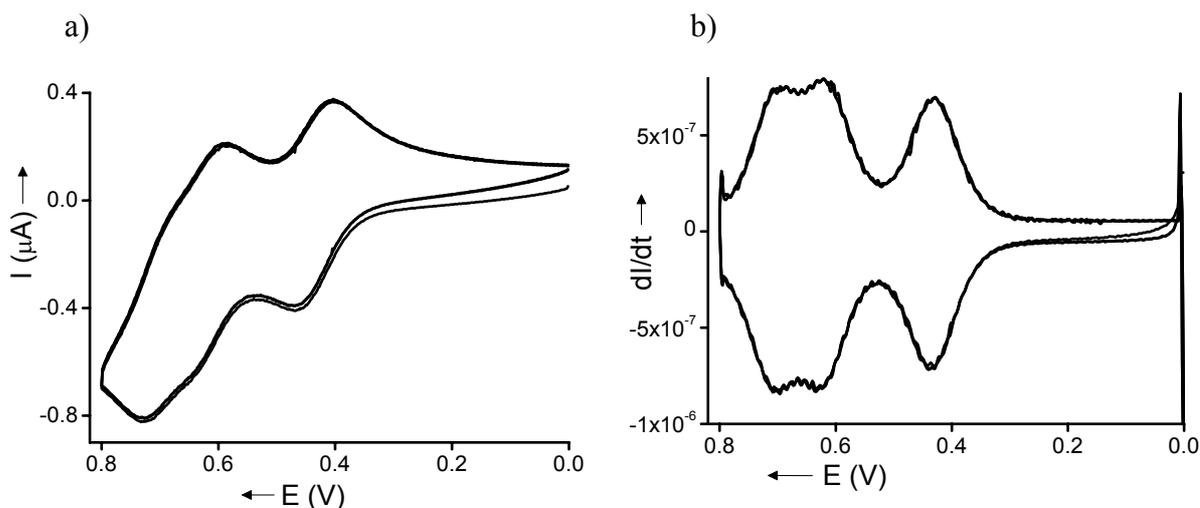


Abbildung 4.12 a) Cyclovoltammogramm der Verbindung **83** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . b) Funktion nach Konvolution der Daten mit einer  $1/\sqrt{t}$  Funktion.

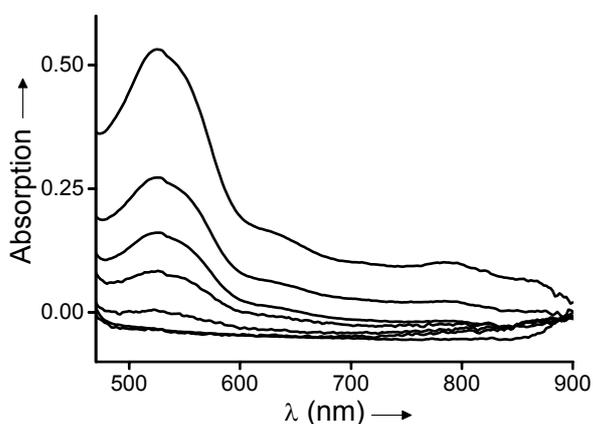
In **84** hingegen ist die Delokalisierung der positiven Ladungen über das gesamte Molekül etwas stärker ausgeprägt. In kurzem Abstand, jedoch klar separiert werden, die acetylenfunktionalisierten Phenothiazinkörper oxidiert (Abbildung 4.13).





**Abbildung 4.13** a) Cyclovoltammogramm der Verbindung **84** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . b) Funktion nach Konvolution der Daten mit einer  $1/\sqrt{t}$  Funktion.

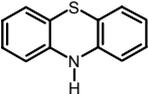
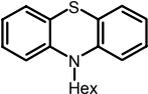
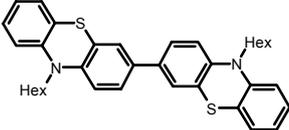
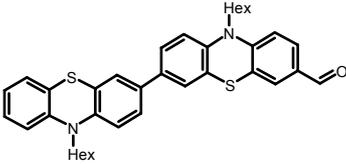
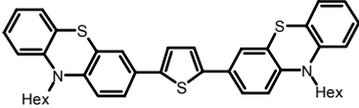
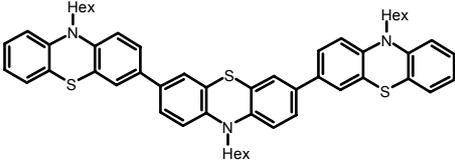
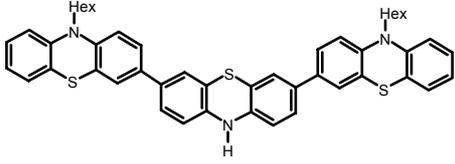
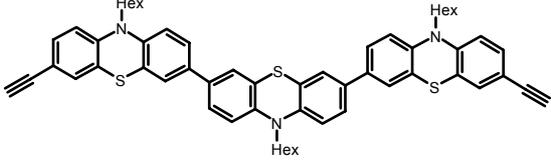
Im spektroelektrochemischen Experiment ist die intensiv gelbe Lösung bei Versuchsende hellrot. Die langwelligeren Absorptionsmaxima bei 526 und 790 nm sind mit jenen der unsubstituierten Triade **74** nahezu identisch (Abbildung 4.14, Tabelle 4.6).



**Abbildung 4.14** UV-Vis-Spektren von **84** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E \text{ (mV)}/I \text{ (mA)} = 362/0, 700/0.03, 800/0.04, 900/0.06, 1000/0.09, 1100/0.10, 1300/0.10$ . Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert.

In Tabelle 4.6 werden zur Übersicht für alle spektroelektrochemisch untersuchten Verbindungen die Absorptionsmaxima beim jeweils höchsten Potential gegenübergestellt.

Tabelle 4.6 Absorptionsmaxima der mit einem spektroelektrochemischen Setup untersuchten Verbindungen in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  beim höchsten Potential. Die einzelnen Messwerte findet man bei den jeweiligen Graphen.

Nr.	Ausgangsverbindung	$\lambda$ (nm) bei höchstem Potential
16		440 (s), 460 (sh), 502 (sh), 520 (s), 635 (br), 750 (sh), 823 (w).
18		450 (m), 465 (sh), 480 (sh), 500 (sh), 514 (s), 693 (sh), 770 (w), 850 (w).
67		498 (s, br), 606 (sh), 738 (w), 810 (w).
81		600 (sh), 740 (w), 824 (w).
68		562 (s, br), 671 (sh).
74		524 (s, br), 635 (sh), 785 (w).
76		514 (s), 542 (s), 720 (w).
84		526 (s, br), 630 (sh), 790 (w).

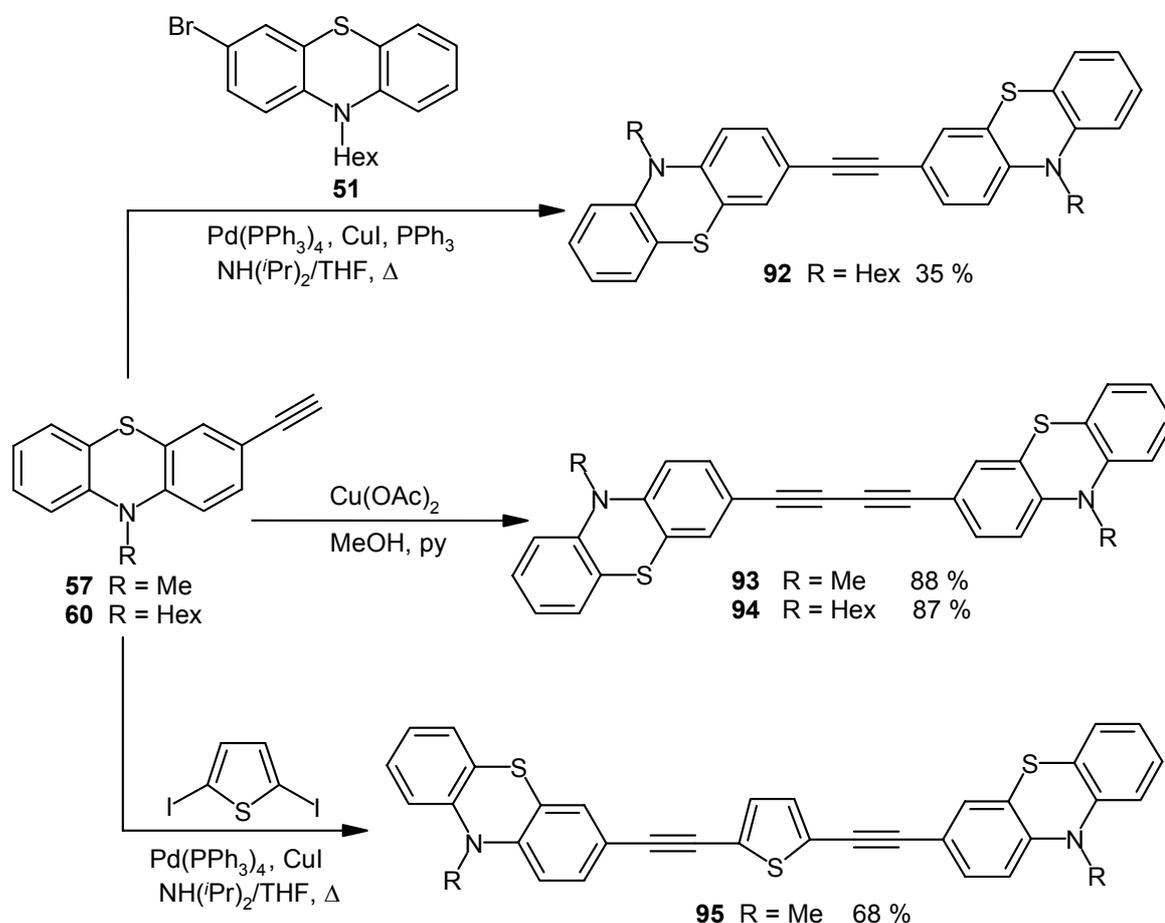
In Klammern sind die Intensitäten angegeben: s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.

## 4.2 Alkynylverknüpfte Phenothiazindiaden und -triaten

### 4.2.1 Synthese von alkynylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaten

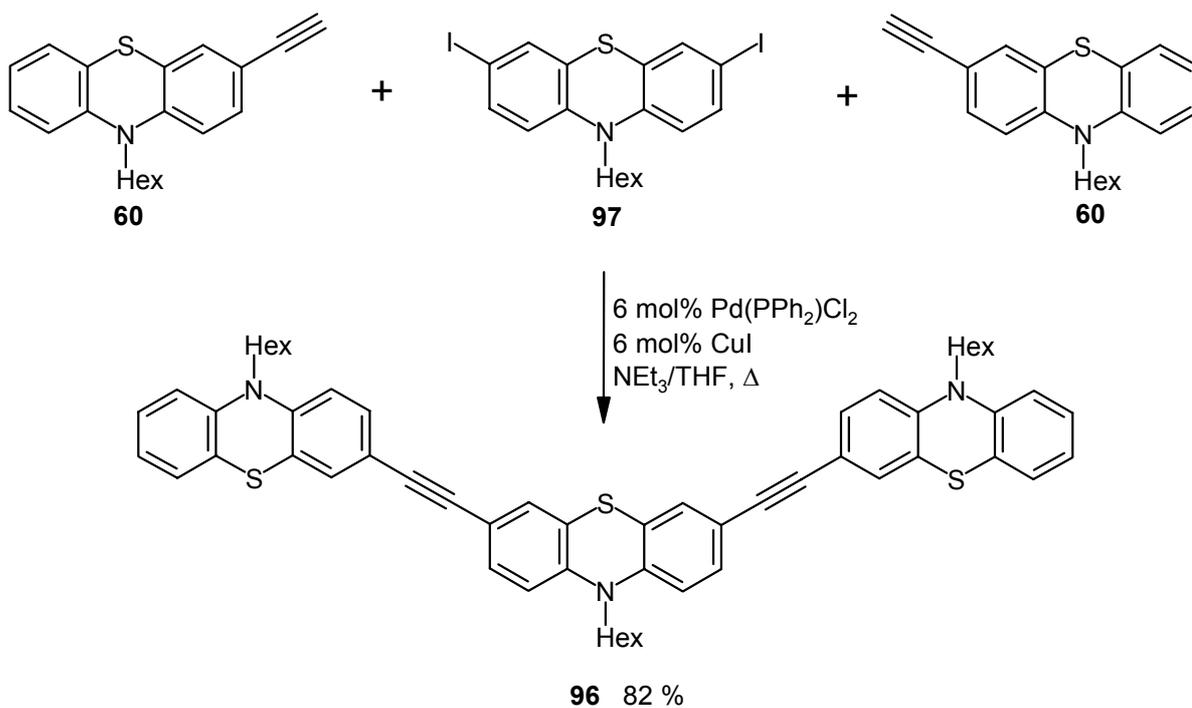
Bei der Synthese von alkynylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaten ist die Sonogashira-Kupplung von großer Relevanz. Die Reaktion von 3-Brom-*N*-hexylphenothiazin (**51**) mit dem Alkin **60** zum acetylenverknüpften Dimer **92** verlief aufgrund des Elektronenreichtums von **60** in mäßiger Ausbeute und konnte auch durch Variation der eingesetzten Base (NEt<sub>3</sub>, Piperidin) nicht weiter optimiert werden. Eine längere Brücke erhielt man durch die von Müller<sup>[116]</sup> optimierte Glaser-Eglinton-Kupplung von **57** und **60** zu den Butadiinen **93** und **94**. Sie fielen bereits aus dem Reaktionsgemisch als intensiv gelbe Feststoffe aus, so dass ihre Isolierung mit geringem Aufwand möglich war. In der Reihe der Alkine ist **95** zweifellos das längste Molekül. Es ließ sich mittels der Sonogashira-Kupplung von 2,5-Diodthiophen und **57** als dunkelgelber Feststoff gewinnen und zeigt wie alle vorgestellten Alkine in Lösung grünliche Fluoreszenz (Schema 4.16).

Schema 4.16 Synthetisierte alkinverbrückte Phenothiazindiaden.



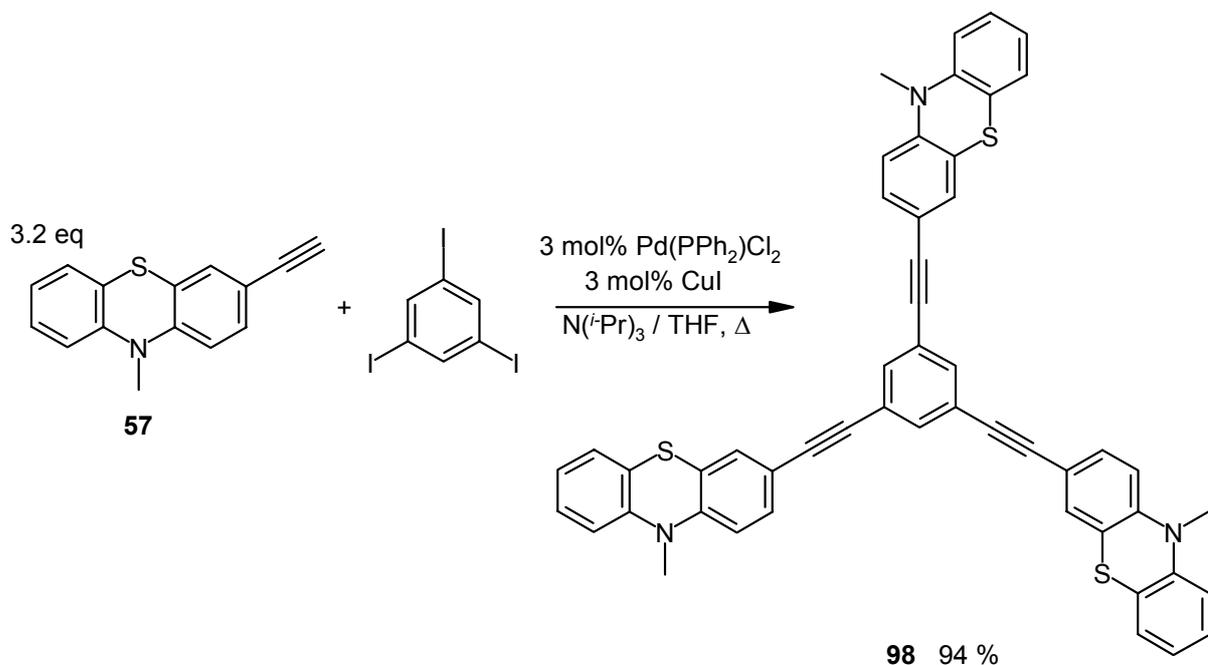
Da die Sonogashira-Kupplung von 3-Ethynyl-*N*-hexylphenothiazin (**60**) mit dem entsprechenden 3-Bromphenothiazin **51** in mäßiger Ausbeute verlief, wurde bei der Synthese der alkinylverknüpften Triade **96** 3,7-Diiod-*N*-hexylphenothiazin<sup>[166]</sup> (**97**) eingesetzt. Bei der Kupplung mit dem Alkin **60** erhielt man ein leuchtend oranges Harz (Schema 4.17).

Schema 4.17 Sonogashira-Kupplung mit einem Diiodphenothiazin.



Eine sternförmige Triade entstand durch die beispielhafte Kupplung von 1,3,5-Triiodbenzol mit **57** (Schema 4.18).<sup>[167]</sup> Das Produkt **98** ist in gängigen organischen Lösemitteln wie Ether, Chloroform oder THF schwerlöslich.

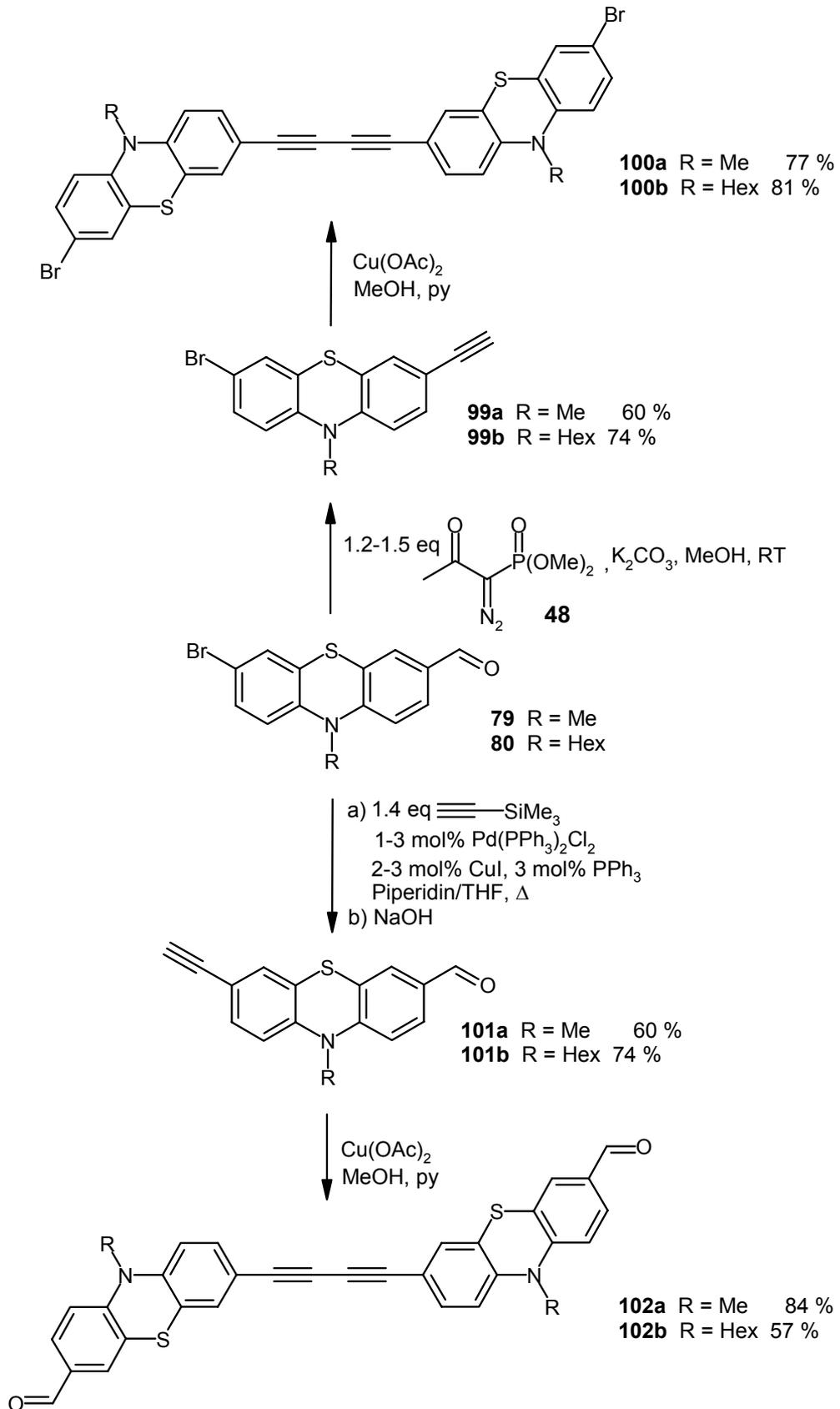
Schema 4.18 Synthese eines sternförmigen Phenothiazinderivates.



#### 4.2.2 Synthese von funktionalisierten alkinylverknüpften Phenothiazindiaden und – triaden

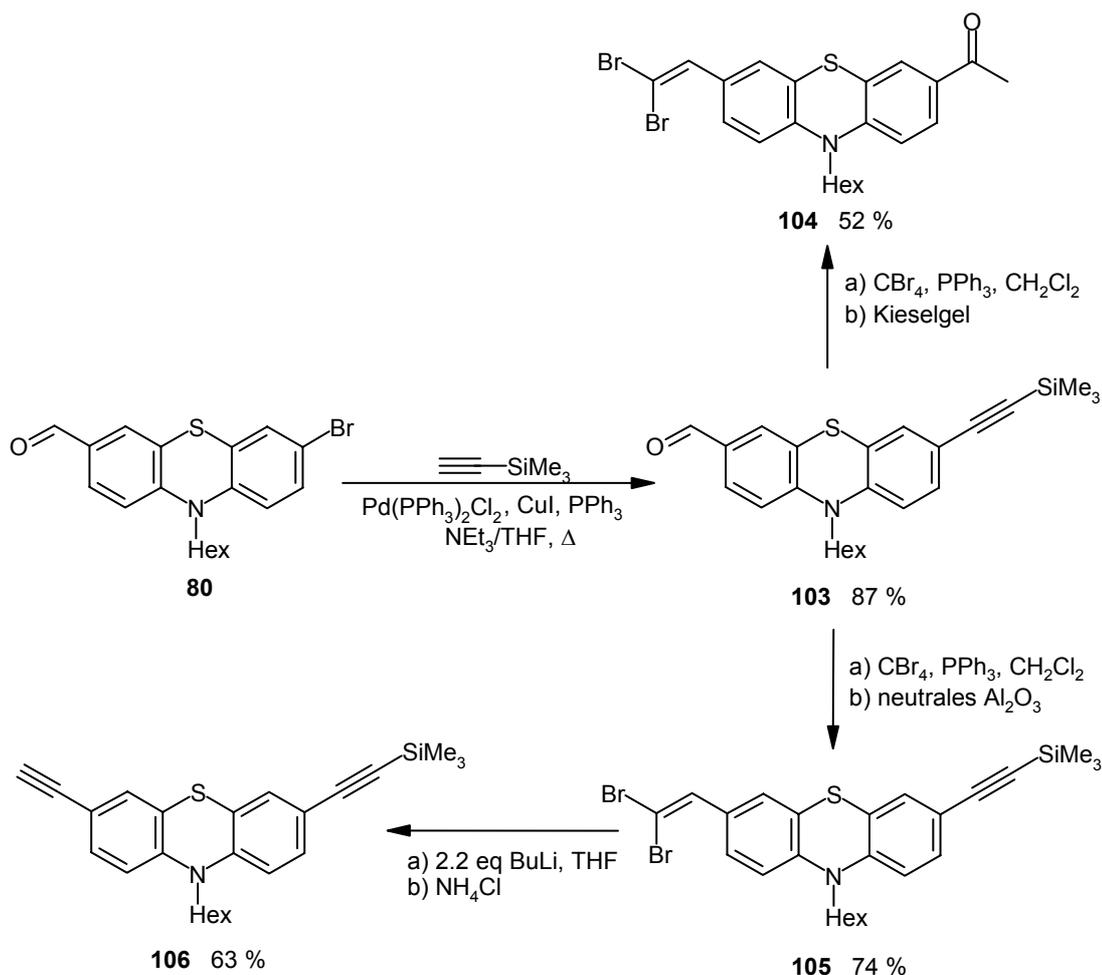
Die Bromaldehyde **79** und **80** konnten unter sparsamer Verwendung des Reagenzes **48** in der Ohira Reaktion in guten Ausbeuten in die 3-Brom-7-ethinyl-*N*-alkylphenothiazine **99a** und **99b** umgewandelt werden. Diese ließen sich in einer Glaser-Eglinton-Kupplung mit geringem Überschuß an Kupfer(II)acetat zu den leuchtend gelben dibromfunktionalisierten Butadiinen **100a** und **100b** dimerisieren. Des Weiteren konnten **79** und **80** aber auch durch Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und Entschützung mit NaOH im Ein-Topf-Verfahren in die 7-ethinylierten Phenothiazincarbaldehyde **101a** und **101b** übergeführt werden. Durch die Glaser-Eglinton-Kupplung erhielt man die Dialdehyde **102a** und **102b** als orangefelbe Feststoffe (Schema 4.19).

**Schema 4.19** Die Verbindungen **79** und **80**: vielseitiges Ausgangsmaterial für Transformationen.



In der folgenden Reaktionssequenz werden über unterschiedliche Reaktionsbedingungen beide funktionelle Gruppen des Moleküls in unterschiedliche Alkylgruppen verwandelt. Der Start, die Sonogashira-Kupplung von **80** mit Trimethylsilylacetylen verlief wie erwartet in sehr guter Ausbeute zu **103**. Die Umwandlung der Formylgruppe in ein Dibromolefin scheiterte zunächst an der Aufarbeitung. Auf der kieselgelgefüllten Chromatographiesäule bildete sich vermutlich aus überschüssigem Triphenylphosphoniumbromid HBr, welches die Addition von Wasser an die Dreifachbindung katalysiert. Dabei wurde das Keton **104** in 52 % Ausbeute isoliert. Zweifelsohne musste **105** jedoch von Triphenylphosphanresten befreit werden. Eine kurze Filtration über neutralem Aluminiumoxid führte letztendlich zu einem beigen Öl, dessen Reinheit für die weiteren Umsetzungen ausreichend war. Der folgende Halogenmetall-austausch mit Butyllithium und die HBr-Eliminierung endeten erfolgreich in einem terminalen und trimethylsilylgeschützten unsymmetrischen Dialkin **106** (Schema 4.20).

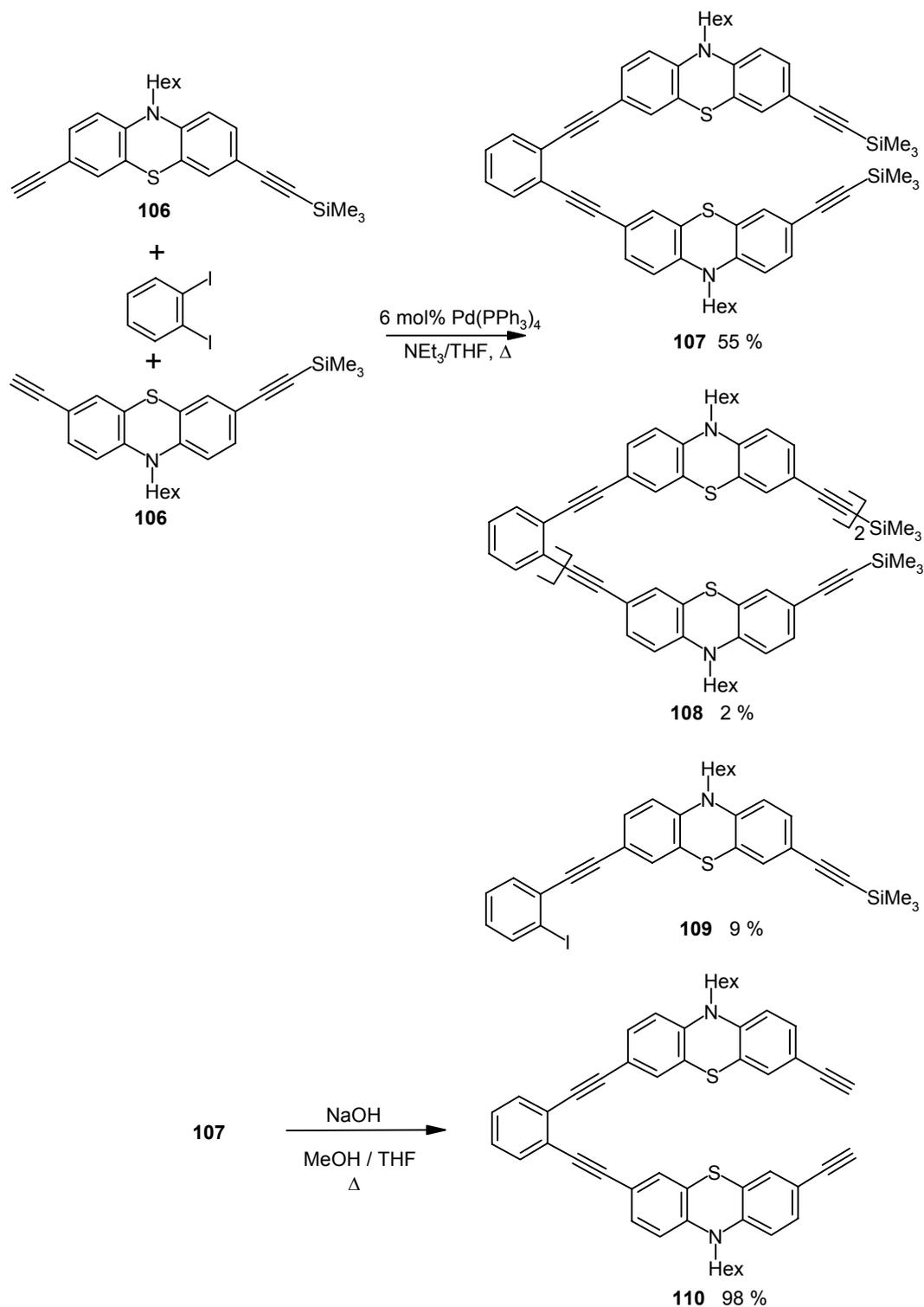
Schema 4.20 Mehrstufige Synthese von **106**.



Die Sonogashira-Kupplung von **106** mit einem halben Äquivalent Diiodbenzol wurde mit einem sichelförmigen Dimer **107** in 55 % Ausbeute belohnt (Schema 4.21). Mit NaOH in

Methanol/THF konnte **107** quantitativ zum analysenreinen gelben Harz **110** entschützt werden. Mit Hilfe der Flashchromatographie wurden die Nebenprodukte **108** und **109** der Sonogashira-Kupplung isoliert. **108** könnte durch geringe Spuren des beidseitig terminalen Dialkyls im Edukt entstanden sein.

Schema 4.21 Sonogashira-Kupplung von **106** mit Diiodbenzol.



### 4.2.3 Strukturaufklärung

Die vorgestellten alkinträchtigen Verbindungen sind in der Regel Harze oder Feststoffe. Sie zeigen in Lösung eine starke blaugrüne Fluoreszenz. *N*-methylierte Derivate sind in gängigen Lösemitteln wie Chloroform, Ether, THF oder Aceton schwerlöslich. Die Schmelzpunkte der butadiinverbrückten *N*-methylierten Diade **100a** sowie dem Trimer **98** liegen in der Größenordnung von 240 °C, während für die synthetisierten *N*-hexylierten Derivate niedrigere Schmelzpunkte, zwischen 130-160 °C gemessen werden.

Die <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren weisen die gleichen charakteristischen Signale wie für die direkt oder arylverknüpften Dimere auf. Zusätzlich findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Resonanz des Alkinprotons bei  $\delta$  3.0. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren begegnet man bei terminalen Alkinen den Resonanzen der acetylenischen CH-Gruppe bei  $\delta$  77, den Resonanzen der quartären acetylenischen Kohlenstoffatome bei  $\delta$  82-83. In alkinverbrückten Phenothiazinoligomeren ist die Resonanz des acetylenischen Kohlenstoffatoms auf  $\delta$  88 tieffeldverschoben. Silyl, Thienyl- sowie Phenylreste in direkter Nachbarschaft zur sp-Bindung rufen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung von  $\delta$  93-104 hervor. In den Butadiinen **94**, **100b** und **102b** sind die acetylenischen C <sub>$\alpha$</sub> -Kohlenstoffatome stark entschirmt und geben Signale bei  $\delta$  81. Die Resonanz der C <sub>$\beta$</sub> -Kohlenstoffatome findet man bei  $\delta$  74. Die unterschiedlichen Substituenten in 7-Position wie H, Br, CHO wirken sich nicht auf die Höhe der Verschiebung aus.

In den IR-Spektren konnte die (C $\equiv$ C)-Streckschwingung zwischen 2100-2220 cm<sup>-1</sup> als Bande schwacher oder mittlerer Intensität identifiziert werden. Für terminale Alkine wurde bei Wellenzahlen von ca. 3290 cm<sup>-1</sup> die (C-H)-Streckschwingung der C $\equiv$ CH-Bindung beobachtet.

Im Massenspektrum sind die Molekülpeaks von höchster Intensität, gefolgt von den Fragmentpeaks, die durch  $\alpha$ -Spaltung der Alkylgruppen verursacht werden.

Das Butadiin **94** fällt aus etherischer Lösung in Form blassgelber Nadeln aus, so dass eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Die beiden Ringe an der Butadiinbrücke liegen nicht in einer Ebene, sondern sind zueinander um 49.4° (C24-C23-C10-C11) verdrillt (Abbildung 4.15). Die Faltwinkel an den Phenothiazinringen betragen 145.2° und 133.3°. Dieser Unterschied zeigt, dass die Konformation sehr flexibel ist und sich an die unmittelbare Umgebung im Kristallgitter anpassen kann. Die Bindungslängen an der Butadiineinheit sind

mit C10-C19: 1.43 Å, C19-C20: 1.19 Å, C20-C21: 1.37 Å mit jenen im 1,4-Diphenylbutadiin identisch.<sup>[168]</sup>

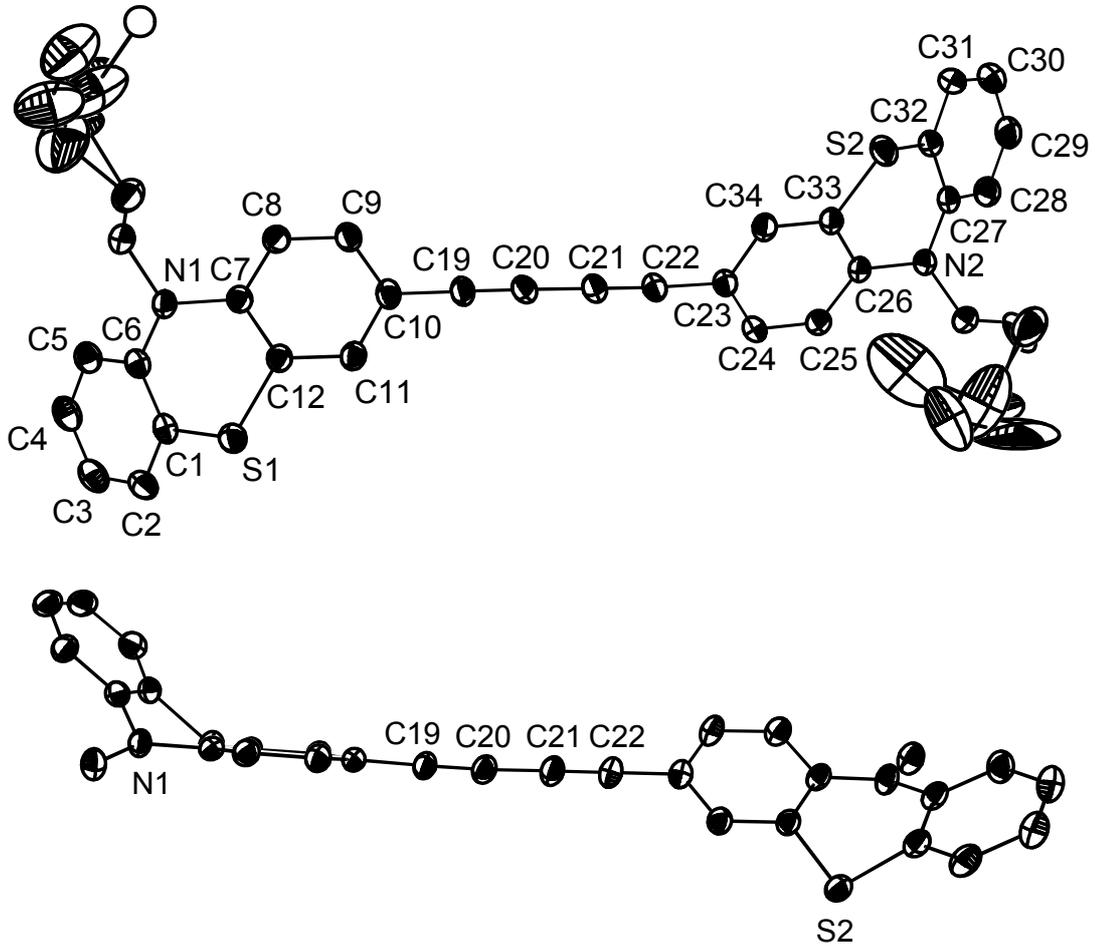
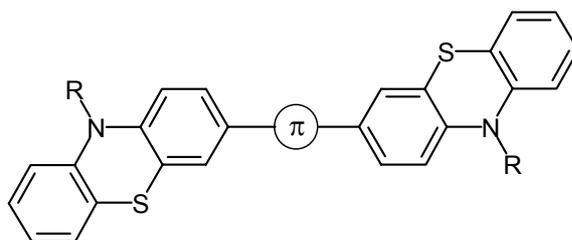


Abbildung 4.15 ORTEP-Darstellungen von 1,4-Bis-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-dien (**94**). Die *N*-Hexylreste sind fehlgeordnet. In der unteren Abbildung wurden fünf Kohlenstoffatome des *N*-Hexylrests entfernt.

## 4.2.4 Fluoreszenz und UV/Vis-Spektroskopie

Mit der Ausweitung der  $\pi$ -Konjugation vom direkt verknüpften Dimeren **66** bzw. **67** über das Acetylen **92** bis hin zu den Butadiinen **93** und **94** ist eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsmaximas zu verzeichnen. Im selben Größenmaßstab erhöht sich die längstwellige Absorptionsbande beim Vergleich von Diphenylacetylen ( $\lambda_{\max}$  = 303 nm in Ethanol)<sup>[169]</sup> und Diphenylbutadiin ( $\lambda_{\max}$  = 330 nm in Ethanol).<sup>[170]</sup> Einen starken bathochromen Shift verzeichnet man in **95** durch Bis-2,5-diethinylthiophen als längste Brücke der Reihe (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7 UV/Vis- und Fluoreszenzdaten  $\pi$ -konjugierter Phenothiazindiaden in  $\text{CHCl}_3$  (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diene Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienten zur Berechnung des Stokes Shift.



Nr.	R	$\pi$	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	QA [%]
<b>92</b>	Hex	$\equiv$	273, 293, <b>370</b>	<b>462</b>	5400	26
<b>93</b>	Me	$\equiv\text{---}\equiv$	281, 315, <b>388</b>	<b>483</b>	5100	42
<b>94</b>	Hex	$\equiv\text{---}\equiv$	243, 281, 316, <b>389</b>	<b>485</b>	5100	43
<b>95</b>	Me		270, 333, <b>394</b>	<b>496</b>	5200	20

Wegen des starren Grundgerüsts der Acetylene sind die Schwingungsmoden über die Relaxation erfolgen kann, eingeschränkt, so dass sie sowohl in Lösung als auch in fester Form hoch-effiziente Fluorophore sind (Abbildung 4.16). Absorption und Emission überkreuzen sich kaum, ihre Stokes Shifts betragen um die  $5000\text{ cm}^{-1}$ . Die stäbchenförmigen Butadiine **93** und **94** erzielen mit einer Quantenausbeute von 42 bzw. 43 % die höchsten Werte in der Reihe

dimerer Phenothiazine. Für **95** hingegen ist die Quantenausbeute aufgrund des Schweratom-effekts geringer.

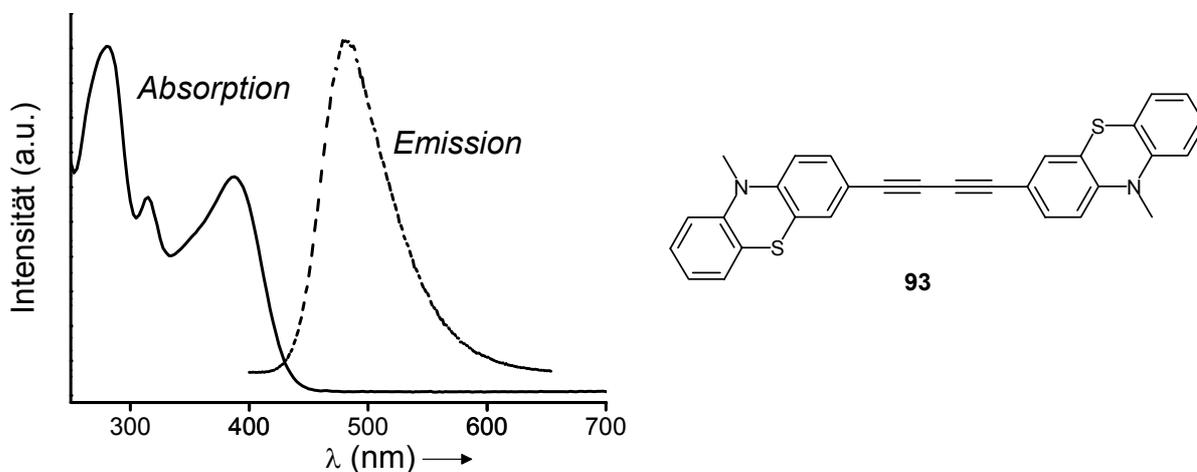
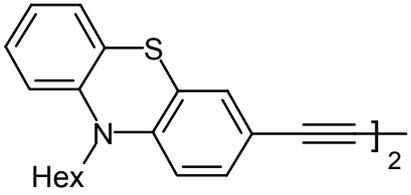
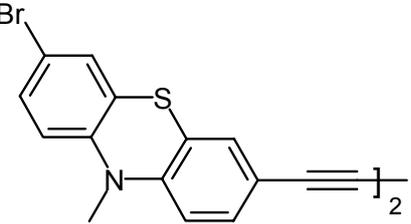
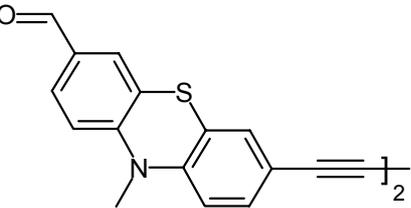
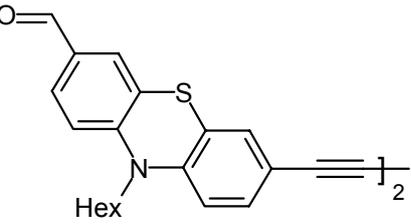


Abbildung 4.16 Schematisiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von **93** in  $\text{CHCl}_3$  bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

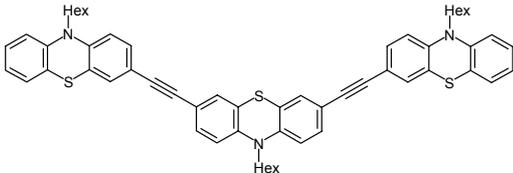
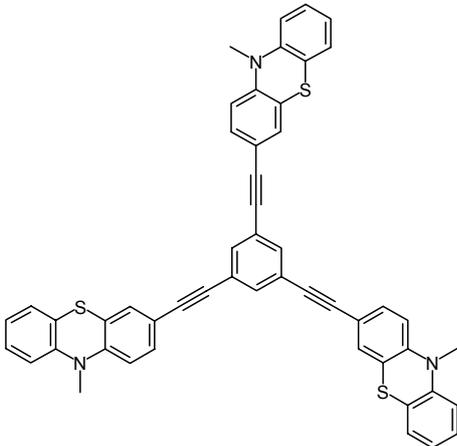
Für formyl- und bromfunktionalisierte Butadiene **100a**, **102a** und **102b** beobachtet man einen bathochromen und hyperchromen Effekt im Absorptionsspektrum. Sie fluoreszieren im grünen und haben eine etwas schwächere Quantenausbeute als unsubstituierte Verbindungen (Tabelle 4.8). Ihre Stokes Shifts unterscheiden sich nicht von den unfunktionalisierten Vertretern.

**Tabelle 4.8** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten von funktionalisierten Butadiinen in  $\text{CHCl}_3$  (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diente Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienten zur Berechnung des Stokes Shift.

Nr.	Strukturformel	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Stokes Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	QA [%]
94		243 (38000), 281 (46000), 316 (25000), <b>389 (29000)</b>	<b>485</b>	5100	43
100a		275 (57000), 320 (27000, sh), 343 (25000, sh), <b>388 (31000)</b>	<b>475</b>	4700	35
102a		292 (74400), <b>408 (33000)</b>	<b>527</b>	5500	31
102b		296 (63200), <b>411 (27400)</b>	<b>534</b>	5600	32

Verglichen mit dem terminalen Dialkin **84** (s. Kapitel 4.1.4) sind die Phenothiazinringe im Konstitutionsisomeren **96** und im sternförmigen Molekül **98** fixierter. Die Struktur wird dadurch rigider, so dass sich die Quantenausbeuten von **96** und **98** im Vergleich zu **84** nahezu verdoppeln (Tabelle 4.9). Absorptions- und Emissionsbande fallen jedoch wie erwartet kaum zusammen.

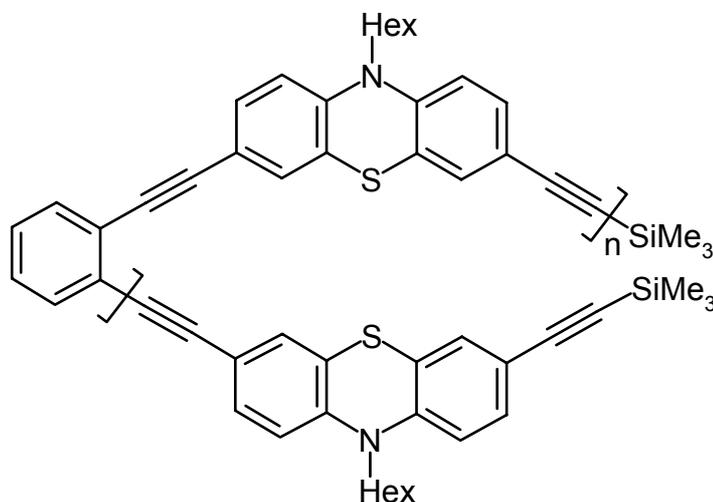
**Tabelle 4.9** UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzdaten von ethinylverknüpften Triaden in CHCl<sub>3</sub> (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diente Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienten zur Berechnung des Stokes Shift.

Nr.	Strukturformel	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]
96		238 (48000), 276 (67000), 296 (79000), <b>388 (42000)<sup>(a)</sup></b>	<b>481</b>	5000	43 <sup>(b)</sup>
98		278 (96000), 295 (76000) sh, <b>356 (47000)</b>	<b>470</b>	6800	45

(a) In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Abweichungen zwischen den Spektren in CHCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind im Allgemeinen sehr gering. (b) Als Standard zur Bestimmung der Quantenausbeute diente 3,4,9,10-Perylen-tetrakis-carbonsäuremethylester.

Mit 72  $\pi$ -Elektronen ist **108** die ausgedehnteste, monodisperse Verbindung dieser Arbeit. Durch das Zwischenschalten einer C-C-Dreifachbindung kann bei den 1,2-disubstituierten Benzolen eine koplanare Anordnung der Phenylringe und Phenothiazinkörper ermöglicht werden. Die Verbindungen **107** und **108** sind leuchtendgelbe Harze. Die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge sind deutlich größer als 30000. Die Stokes Shifts bewegen sich im Bereich von 5000 cm<sup>-1</sup>. Die Oligomere **107** und **108** haben nahezu identische Absorptions- und Emissionswerte sowie Fluoreszenzquantenausbeuten, eine Tatsache, die vermuten lässt, dass bereits ab 3 Monomereinheiten die effektive Konjugationslänge erreicht ist (Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10 UV/Vis- und Fluoreszenzdaten von o-phenylenethinylenverknüpften Phenothiazinoligomeren in  $\text{CHCl}_3$  (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diene Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienen zur Berechnung des Stokes Shift.



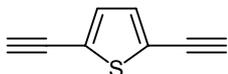
Nr.	n	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	QA [%]
<b>107</b>	1	238 (58000), 286 (125000), <b>382</b> (33000) <sup>(a)</sup>	<b>486</b>	5600	46
<b>108</b>	2	244 (59000), 286 (123000), <b>382</b> (33000) <sup>(a)</sup>	<b>496</b>	6000	40

(a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Abweichungen zwischen den Spektren in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind im Allgemeinen sehr gering.

#### 4.2.5 Elektrochemisches Verhalten

Beim acetylenverbrückten Dimer **92** findet man eine deutliche elektronische Kommunikation zwischen den Phenothiazineinheiten (Abbildung 4.17, Tabelle 4.11). Die Potentialdifferenz der beiden Redoxstufen beträgt 112 mV und ist mit der Potentialdifferenz im thienylverbrückten Dimer **68** identisch. Die erste Oxidationswelle ist mit  $E_{1/2}^{0/+1} = 731$  mV im Vergleich zum terminalen Alkin **60** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 800$  mV) kathodisch verschoben. Der elektronenschiebende Effekt der Phenothiazinringe kann den  $-I$ -Effekt der  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatome fast vollständig kompensieren, so dass das erste Oxidationspotential nahezu dem Oxidationspotential von *N*-Hexylphenothiazin (**18**) ( $E_{1/2}^{0/+1} = 728$  mV) entspricht.

Tabelle 4.11 Elektrochemische Daten für Phenothiazindiaden mit unterschiedlichen  $\pi$ -Brücken. Cyclovoltammogramme in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, mit Ferrocen als Standard, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

Nr.	R	$\pi$	$E_{1/2}^{0/+1}$	$E_{1/2}^{+1/+2}$	K	$E_{1/2}^{0/+2}$	$E_{1/2}^{+2/+3}$
			[mV]	[mV]		[mV]	[mV]
92	Hex	$\equiv$	731	843	84	-	-
94	Hex	$\equiv\text{---}\equiv$	804	845	5	-	-
95	Me		-	-	-	773	1504 <sup>(a)</sup>

(a)  $E_{\text{an}}$  einer reversiblen Oxidation, bei der Rückreaktion erschweren Adsorptionsphänomene die Auswertung.

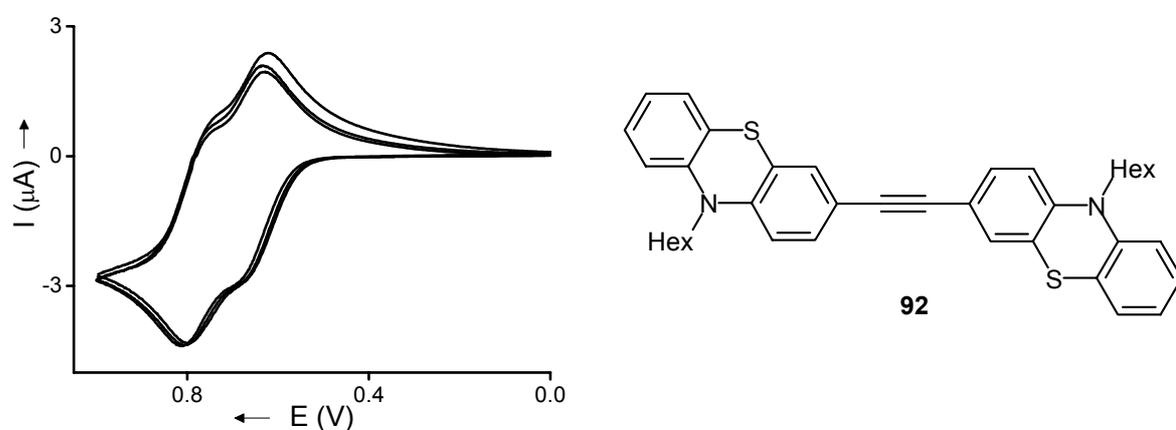


Abbildung 4.17 Cyclovoltammogramm der Verbindung **92** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

Die Gestalt der Grenzorbitale<sup>[149]</sup> stützen die Vermutung, dass das erste Elektron aus der über das gesamte Molekül delokalisierten Elektronendichte entfernt wird und somit eine intramolekulare elektronische Kopplung beider Phenothiazinmoleküle bereits im Grundzustand vorliegt (Abbildung 4.18).

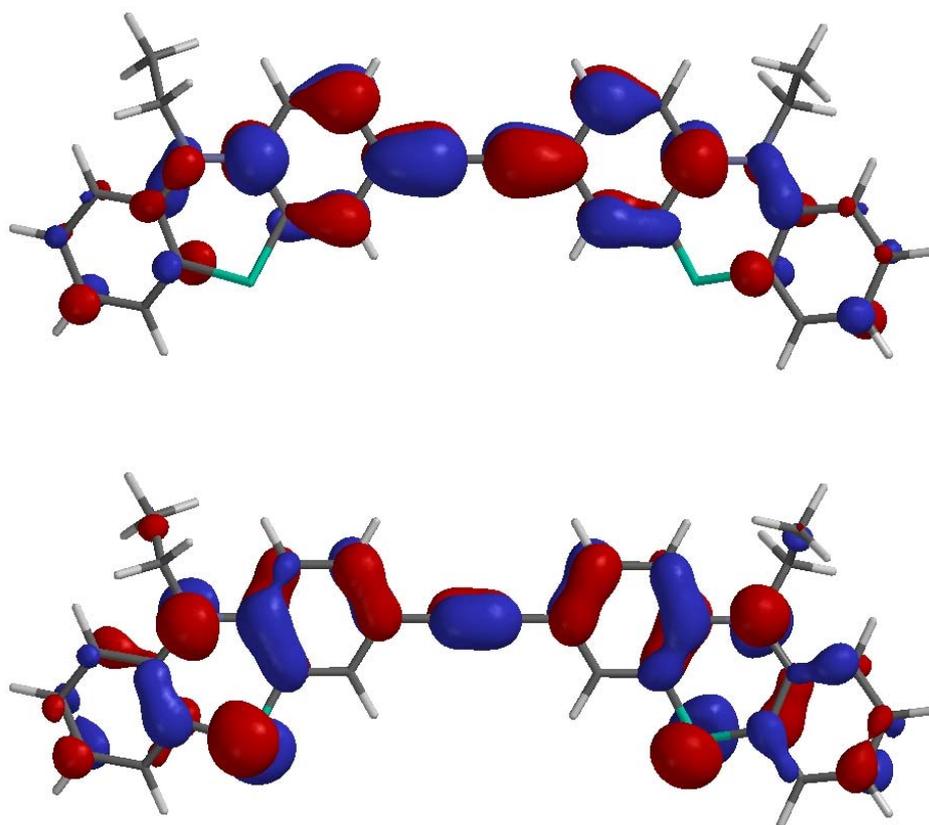


Abbildung 4.18 Grenzorbitale (HOMO unten, LUMO oben) für das zu **92** strukturell identische jedoch *N*-ethylsubstituierte Molekül.<sup>[149]</sup>

Verlängert man das verbrückende Fragment durch eine diacetylenische Bindung in **94** wird eine elektronische Kommunikation nahezu vollständig verhindert. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Oxidationswellen beträgt nur noch  $\Delta E = 41$  mV (Abbildung 4.19, Tabelle 4.11). Das erste Redoxpotential  $E_{1/2}^{0/+1} = 804$  mV ist durch den stark elektronenziehenden Effekt der nur aus *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehenden Kette mit dem Redoxpotential des terminalen Alkins  $E_{1/2}^{0/+1} = 800$  mV identisch.

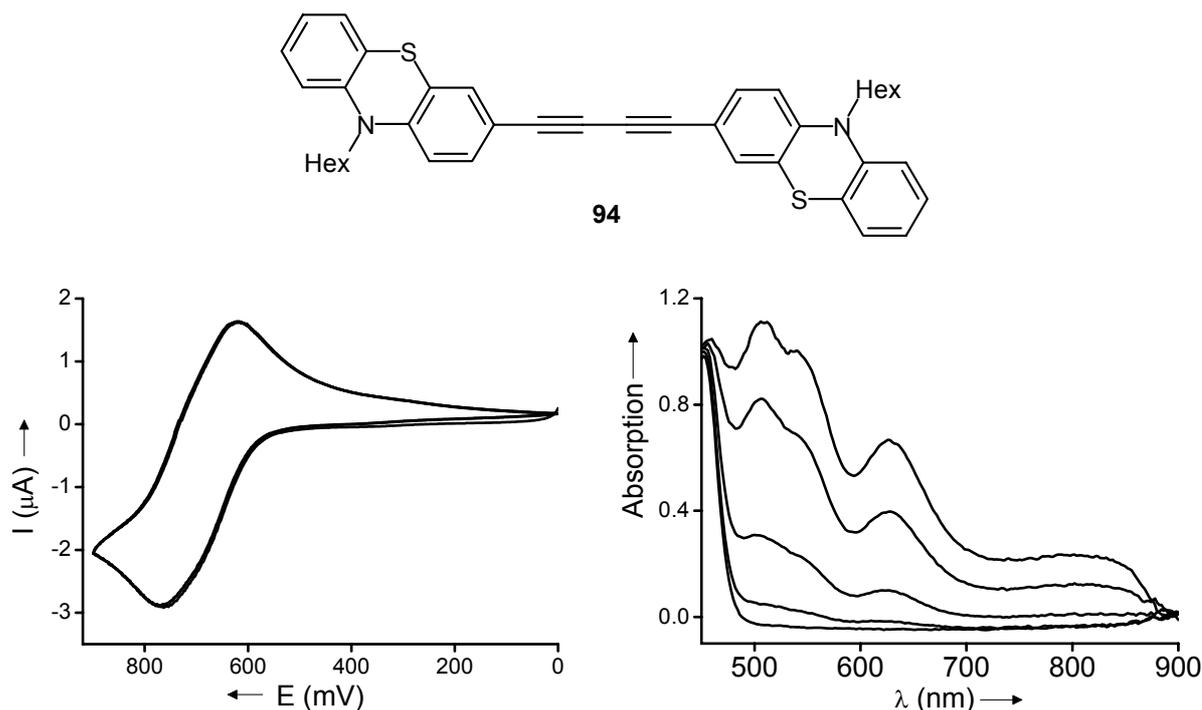


Abbildung 4.19 Rechts: UV-Vis-Spektren von **94** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E$  (mV)/ $I$  (mA) = 433/0, 800/0.05, 900/0.15, 1000/0.24, 1100/0.29. Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert. Links: Cyclovoltammogramm der Verbindung **94** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

Die anfangs leicht gelbliche Lösung von **94** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verfärbte sich im Laufe des spektroelektrochemischen Versuchs braunrot. Beim Anlegen des Potentials 0 nach Beendigung der Messreihe, sank die Absorption im Vergleich zu den restlichen untersuchten Substanzen schnell. Da das Cyclovoltammogramm auf elektronisch weitestgehend entkoppelte Phenothiazinkerne schließen lässt, wird erwartet, dass das UV-Vis-Spektrum Ähnlichkeiten zum Monomer **60** zeigt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Absorptionsmaxima liegen für **94** bei

506, 538, 626 und 820 nm; für **60** bei 470, 571, 706, 784 und 851 nm (Abbildung 4.19-20, Tabelle 4.12).

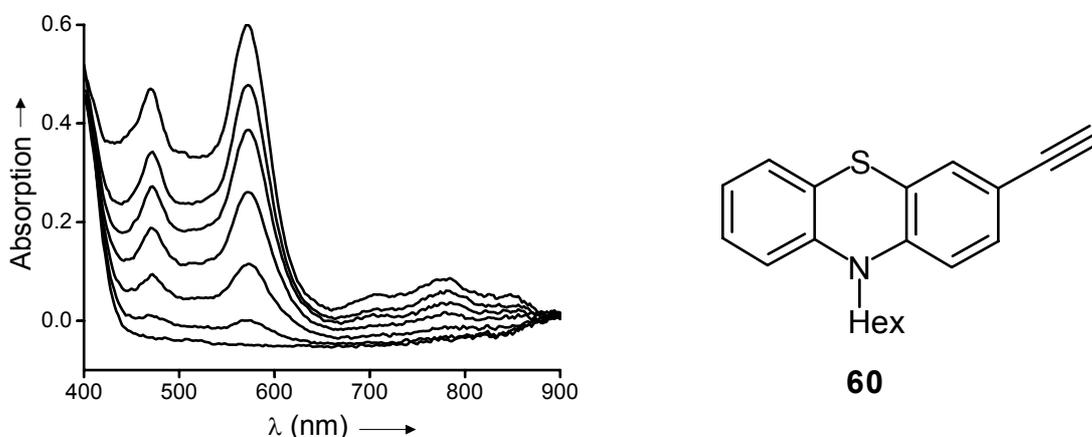


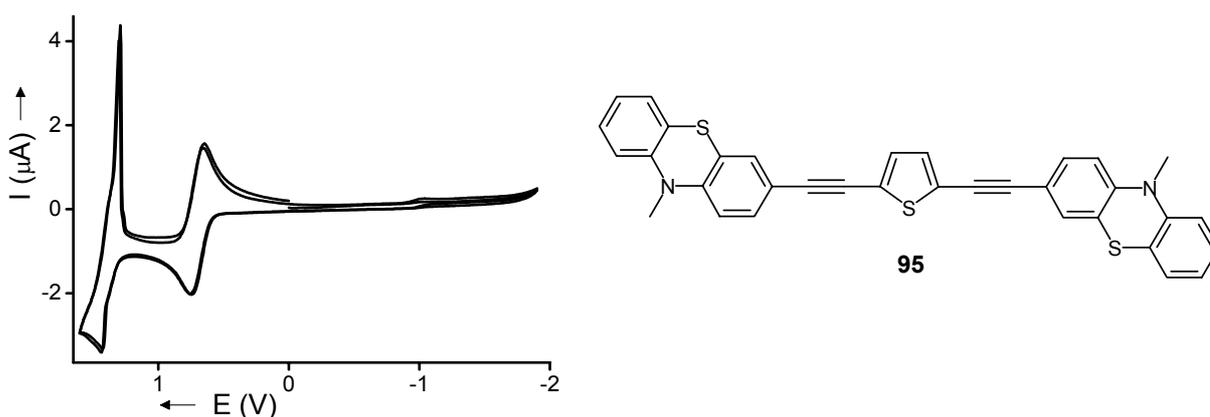
Abbildung 4.20 UV-Vis-Spektren von **60** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei E (mV)/I (mA) = 443/0, 800/0.05, 850/0.09, 900/0.14, 950/0.17, 1000/0.21, 1200/0.25. Dargestellt ist nur der Bereich in dem die neutrale Verbindung nicht absorbiert.

Tabelle 4.12 Absorptionsmaxima der mit einem spektroelektrochemischen Setup untersuchten Verbindungen in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  beim höchsten Potential. Die einzelnen Messwerte findet man bei den jeweiligen Graphen.

Nr.	Ausgangsverbindung	$\lambda$ (nm) bei höchstem Potential
60		470 (s), 571 (s), 706 (sh), 784 (w), 851 (w).
94		506 (s), 538 (s), 626 (m), 820 (w, br).

In Klammern sind die Intensitäten angegeben: s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.

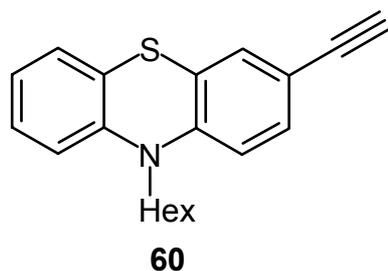
In **95** liegt durch das Thiophenfragment und die Acetylenbrücken der längste Spacer vor. Eine Wechselwirkung zwischen den Phenothiazineinheiten ist nicht mehr möglich, so dass die Oxidation der beiden Einheiten statistisch betrachtet gleichzeitig stattfindet. Im untersuchten Lösemittelfenster misst man bei 1504 mV eine zweite Oxidation. Dabei kommt es zu einer Elektrodenbelegung. Vermutlich werden die tri- bzw. tetrakationische Spezies aufgrund ihrer schlechteren Löslichkeit an der Oberfläche der Elektrode adsorbiert (Abbildung 4.21, Tabelle 4.11).



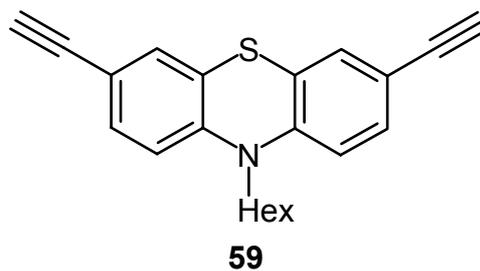
**Abbildung 4.21** Cyclovoltammogramm der Verbindung **95** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Das ausgedehnteste elektrochemisch untersuchte Trimer ist die Verbindung **96**. Im Gegensatz zu der konstitutionsisomeren Verbindung **84** (s. Kapitel 4.1.5) ist in der Verbindung **96** das mittlere Phenothiazinfragment nicht das elektronenreichste. Dies erschließt sich durch den Vergleich mit den Monomeren **60** und **59**. Der starke Elektronenzug von zwei Acetyleneinheiten macht sich bereits im Dialkin **59** bemerkbar. Das Redoxpotential des Dialkins **59** beträgt 853 mV, während für das terminale Alkin **60** nur 800 mV registriert werden (Schema 4.23).

**Schema 4.23** Redoxpotentiale von **60** und **59** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

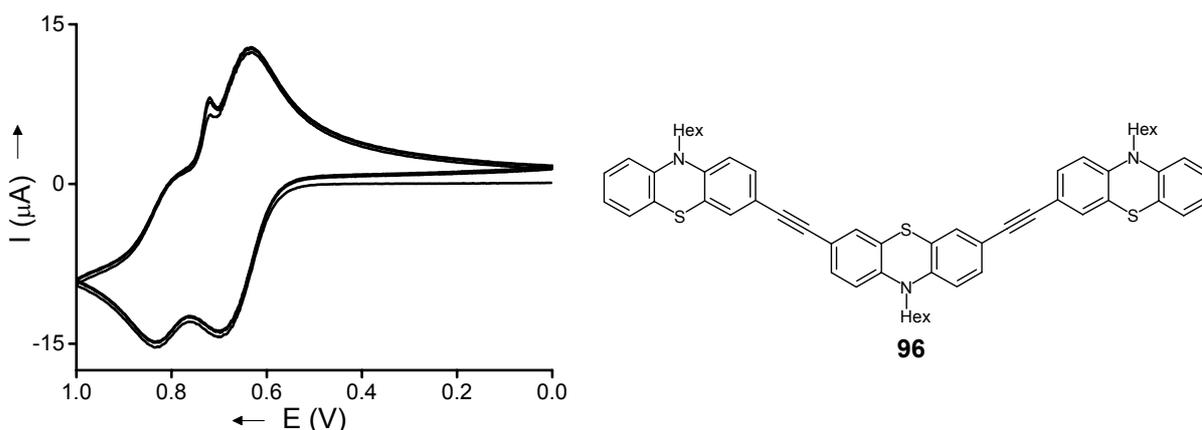


$$E_{1/2}^{0/+1} = 800 \text{ mV}$$



$$E_{1/2}^{0/+1} = 853 \text{ mV}$$

In **96** werden deshalb gleichzeitig bei  $E_{1/2}^{0/+2} = 739$  mV die beiden endständigen Grundkörper oxidiert und erst anschließend bei  $E_{1/2}^{+2/+3} = 886$  mV der mittlere Phenothiazinring (Abbildung 4.22). Das Verhältnis der Spitzenströme zwischen dem ersten und zweiten Redoxereignis bestätigt dies und beträgt wie erwartet 2 : 1.

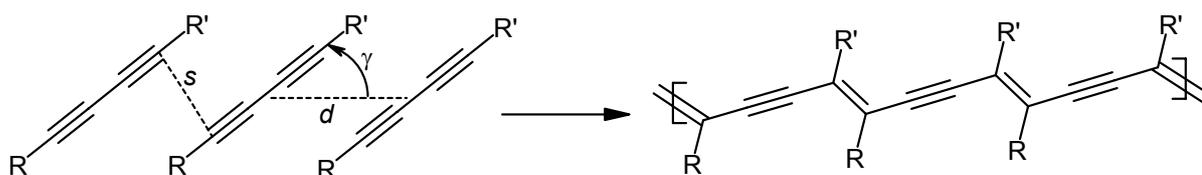


**Abbildung 4.22** Cyclovoltammogramm der Verbindung **96** in einer 0.1 M Lösung von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s, 20 °C.

### 4.3 Polymerisation von 1,4-Bis-(10-alkyl-10H-phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-diinen

Diacetylene können im festen, flüssigkristallinen oder geschmolzenen Zustand sowie als dünne Filme oder als Monoschicht polymerisiert werden.<sup>[171]</sup> Wegner untersuchte 1969 als erster die Reaktionsfähigkeit von 1,3-Butadiinen im kristallinen Zustand.<sup>[172]</sup> Er fand, dass beim Belichten mit UV-Licht eine Polymerisation im Sinne einer 1,4-Addition ausgelöst wurde (Schema 4.22). Röntgenstrukturanalysen kristalliner Diacetylene ergaben, dass die topochemische Polymerisation auftreten kann, wenn der Stapelabstand der Monomere  $d$  nahe 5 Å liegt. Der Winkel zwischen den Diacetylenstäbchen und der Stapelachse  $\gamma$  sollte bei ca. 45 ° liegen und der Abstand  $s$  zwischen den reagierenden Kohlenstoffatomen zwischen 3.4-4.0 Å.<sup>[173]</sup>

Schema 4.22 Topochemische Polymerisation von 1,3-Butadiinen im Festkörper.



Das Butadiin **94** wurde in Form gelber Nadeln isoliert, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen (s. Kapitel 4.2.3). Aufgrund des sterischen Anspruchs des Hexylrestes ordnen sich die Moleküle im Kristallgitter zueinander versetzt an. Dadurch werden die Abstände  $s$  und  $d$  für eine topochemische Polymerisation im Festkörper zu groß. Die kleinsten Abstände  $s = 4.9$  Å bzw.  $d = 7.4$  Å findet man nicht periodisch, sondern nur bei jeweils zwei isolierten Paaren. Eines dieser isolierten Paare entspricht den beiden linken Molekülen in Abbildung 4.23. Über die gesamte Zelle misst man für  $s$  Werte von 4.9 und 8.7 Å, für  $d$  Werte von 7.4, 10.2 und 11.2 Å.

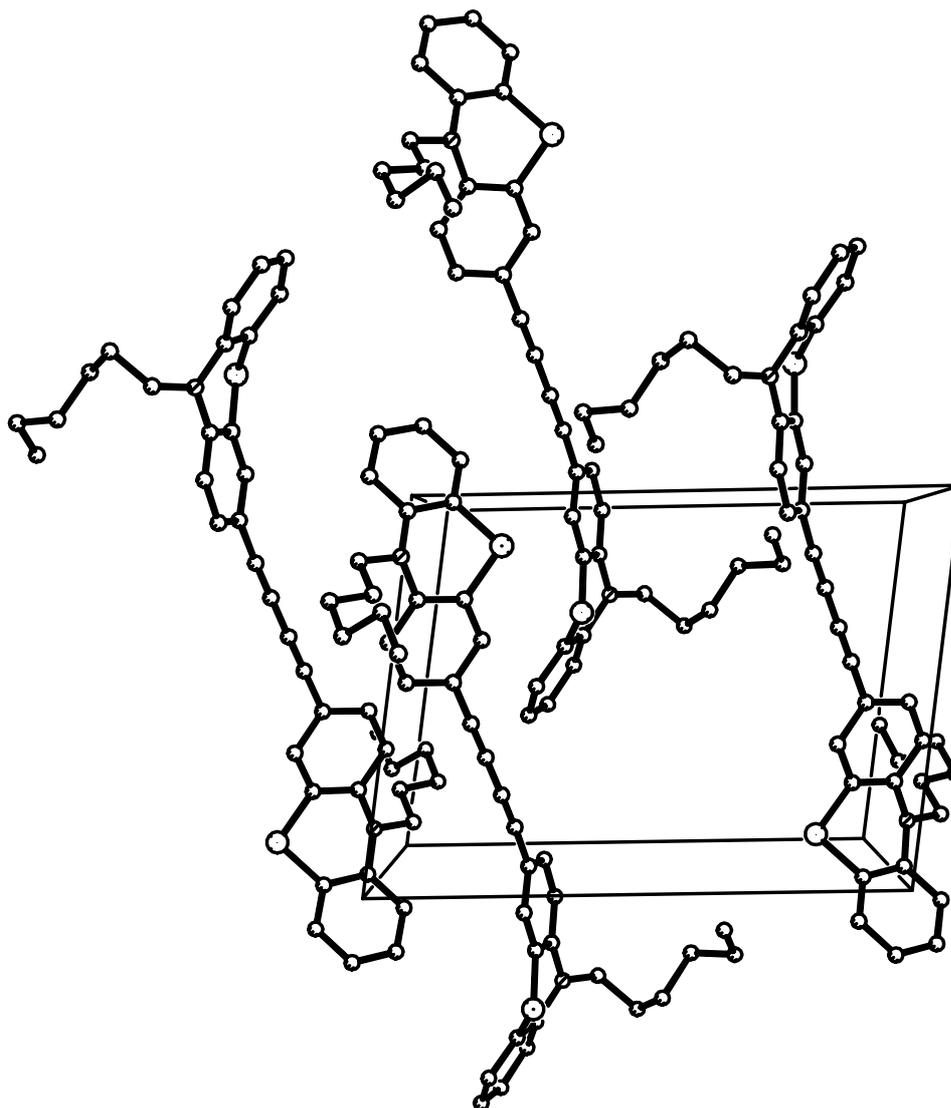
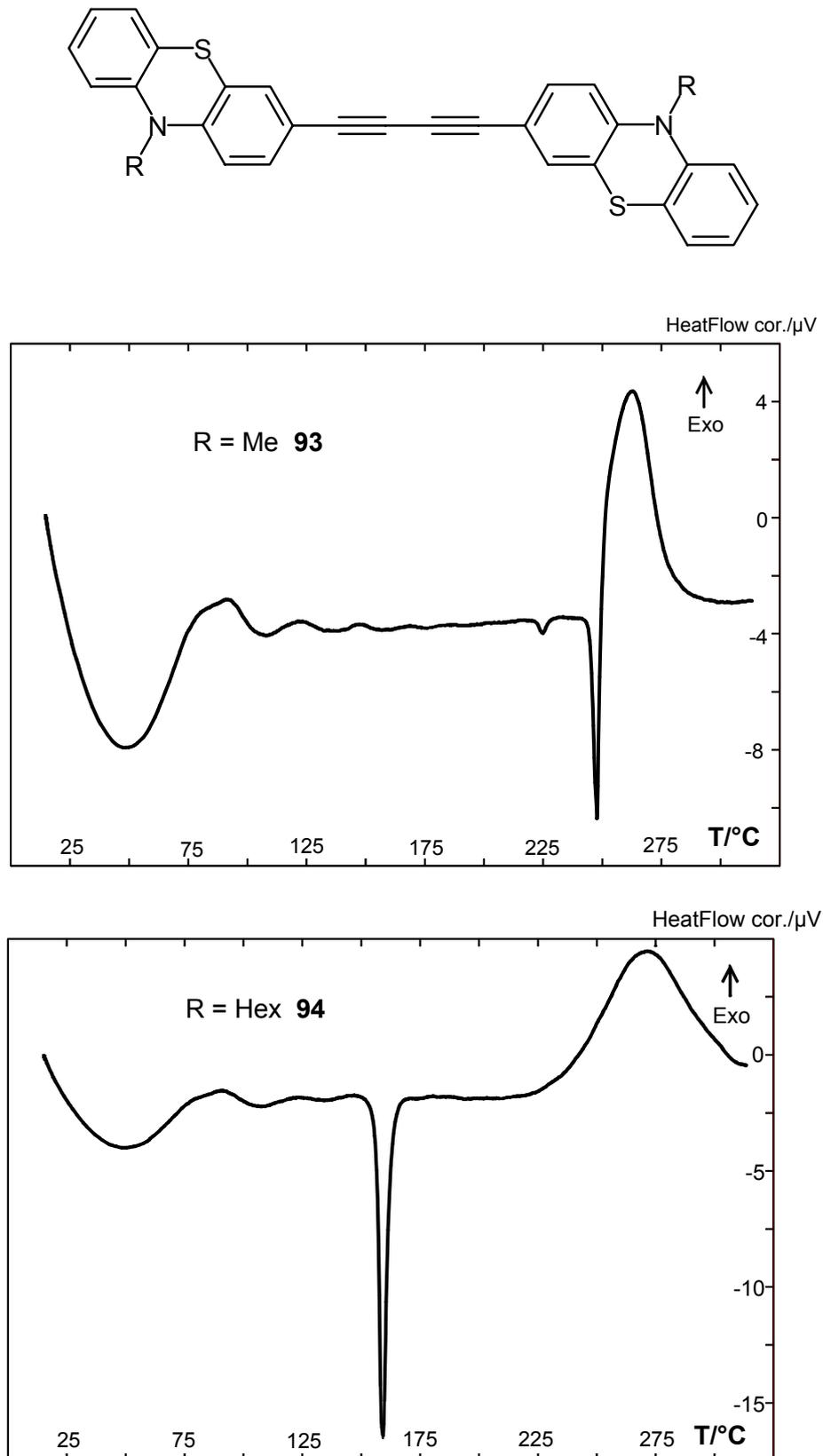


Abbildung 4.23 Ausschnitt aus der Elementarzelle von **94**.

Sowohl von **93** als auch von **94** wurden Differenzthermoanalysen angefertigt (Abbildung 4.24). Während des gesamten Heizvorgangs wurden keine Gewichtsveränderungen registriert. Bei 50 °C bzw. 20 °C misst man den ersten endothermen Phasenübergang, die Glastemperatur  $T_g$ . Das nächste scharfe endotherme Ereignis entspricht dem Schmelzpunkt der beiden Verbindungen bei 245 °C für **93** bzw. 157 °C für **94**. Im geschmolzenen Zustand findet nun eine exotherme Reaktion statt. Die Temperaturmaxima der exothermen Reaktionen sind 269 °C für **93**, und 283 °C für **94**. Die freigesetzte Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  beträgt im Falle von **93** -213 kJ/mol, für **94** -177 kJ/mol. Dies liegt in der Größenordnung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H = -126$  kJ/mol, die bei der Umwandlung einer Dreifachbindung in eine Doppel- und in eine Einfachbindung bei einer Polymerisation frei wird.<sup>[174]</sup>



**Abbildung 4.24** Differenzthermoanalyse-Kurven von **93** (oben) und **94** (unten). Auf der Abzisse ist die Temperatur aufgetragen, auf der Ordinate ist die Wärmestromdifferenz zwischen der Probe und der Referenz aufgetragen. Heizrate 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Der schwarzbraune Inhalt des Probengefäßes war im Falle von **93** teilweise, im Falle von **94** vollständig in THF löslich. Er wurde mittels IR-Spektroskopie und der lösliche Anteil mittels Gelpermeationschromatographie und MALDI/TOF Hochmassenbestimmung untersucht. In den IR-Spektren (Abbildung 4.25-4.26) der erhitzten Proben sind die für die Butadiine charakteristischen  $C\equiv C$ -Streckschwingungen bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$  verschwunden.

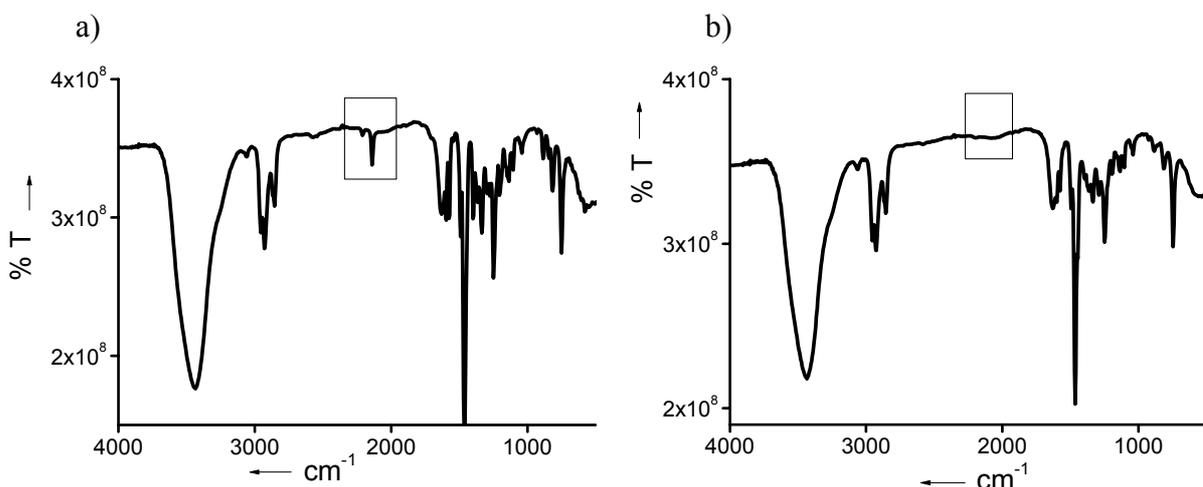


Abbildung 4.25 IR-Spektren der Probe a) vor und b) nach der Differenzthermoanalyse von **93**. Aufnahmen als KBr-Pressling.

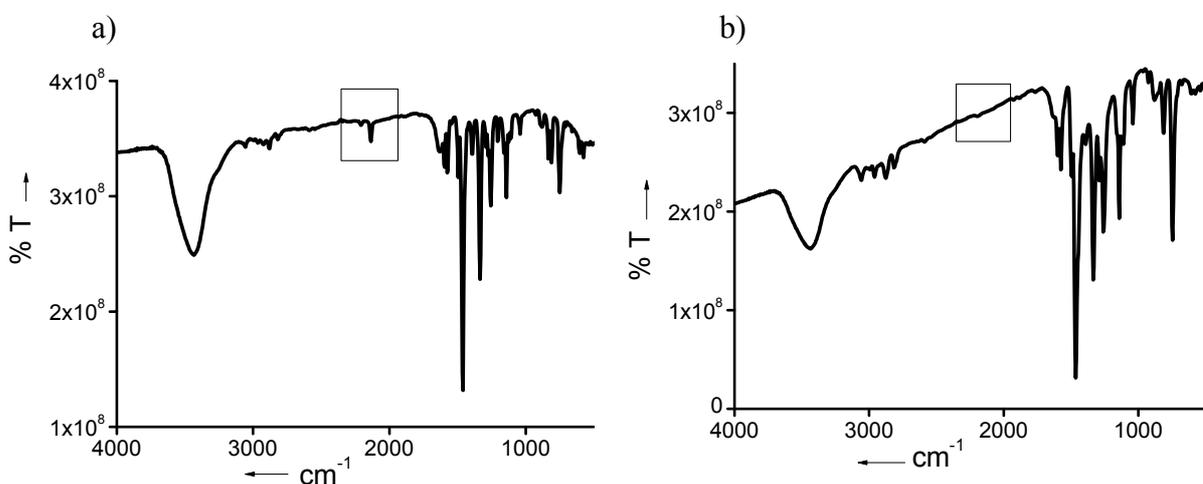
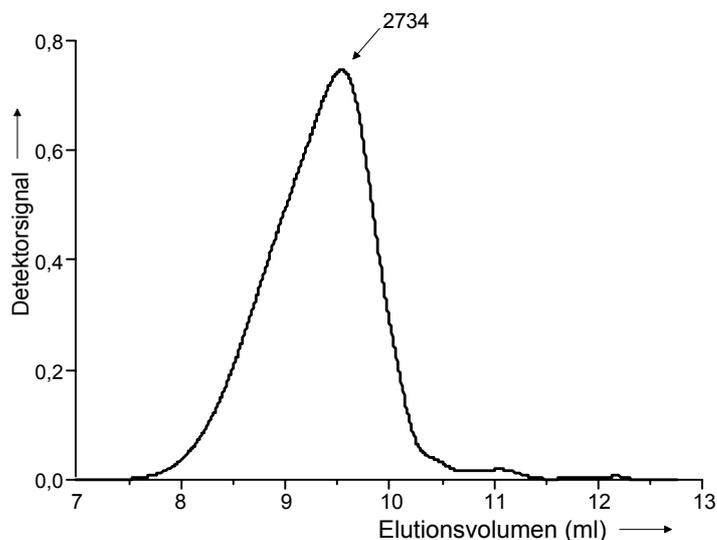


Abbildung 4.26 IR-Spektren der Probe a) vor und b) nach der Differenzthermoanalyse von **94**. Aufnahmen als KBr-Pressling.

Das Elugramm der Gelpermeationschromatographie zeigt die Entstehung von Oligomeren mit 3-5 Monomereinheiten an (Abbildung 4.27). Am Peakmaximum der polymerisierten Probe von **94** beträgt das Molekulargewicht 2734, was ca. 4.5 Monomereinheiten entspricht. Dieses Ergebnis wird durch MALDI/TOF Hochmassenbestimmung bestätigt. Man findet die Mas-

senpeaks des Dimers (1225), des Trimers (1838), des Tetramers (2450) und des Pentamers (3062).



**Abbildung 4.27** Gelpermeationschromatogramm der Probe von **94** nach der Differenzthermoanalyse mit Molmassenangabe am Peakmaximum. Geeicht auf Polystyrolstandards.

#### 4.4 Selbstorganisation von 1,4-Bis-(10-alkyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-diinen auf Graphitoberflächen

Mittels Rastertunnelmikroskopie konnte erstmalig die Selbstorganisation von Phenothiazinderivaten auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) dokumentiert werden.<sup>[175]</sup> HOPG bietet als Oberfläche die Vorteile, dass es chemisch inert ist, fehlerfreie, ebene Domänen d.h. Terrassen enthält und dass es nur schwache Wechselwirkungen mit der aufgetragenen Substanz eingeht und somit deren elektronische Struktur weitestgehend unberührt bleibt. Es wurden  $10^{-3}$  molare Lösungen der Butadiene **93** und **94** in 1-Phenyloctan auf HOPG aufgebracht und mit einer Wolframspitze abgerastert. Interessanterweise erhält man für beide Verbindungen unterschiedliche Bilder. Das *N*-methylsubstituierte Butadiinderivat **93** ordnet sich auf der Oberfläche in einem Fischgrätmuster an. Dieses Muster ist besonders auf Stufen und Versetzungen der Graphitoberfläche zu finden. Die Länge der hellen Stäbchen entspricht mit 2.2 nm der Länge des Moleküls.<sup>[176]</sup> Die Breite eines Stäbchens entspricht 5.4 Å. Da dies auch in etwa die Breite des Moleküls ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Moleküle flach auf der Graphitoberfläche liegen (Abbildung 4.28). Solch ein Befund ist für Moleküle mit  $\pi$ -Elektronen nicht unüblich.<sup>[177]</sup> Für die flache Anordnung auf der Oberfläche sind attraktive  $\pi$ - $\pi$ -

Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen der Moleküle und dem metallischen Band des HOPG verantwortlich.

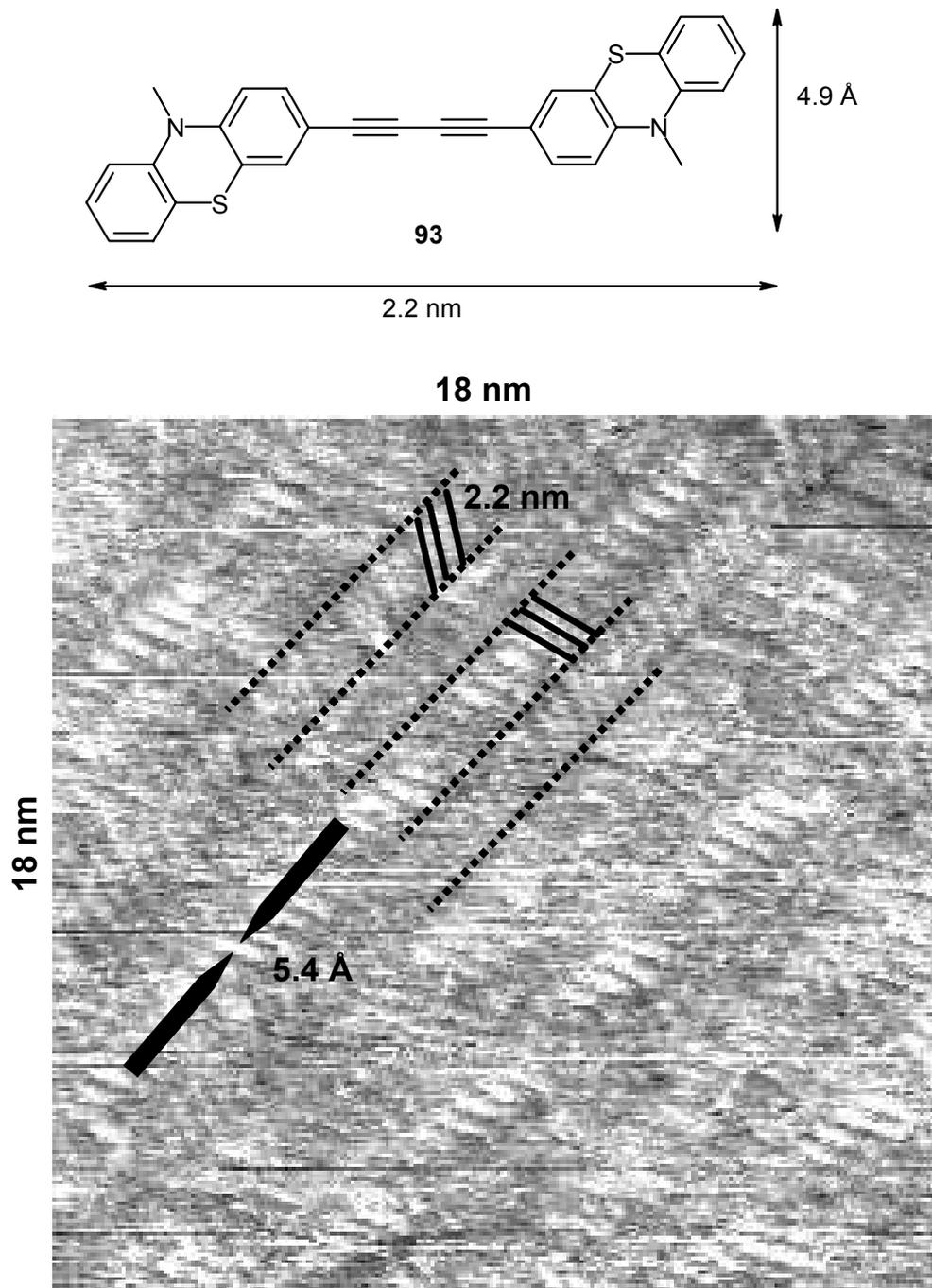


Abbildung 4.28 Rastertunnelmikroskopische Aufnahme von **93** auf HOPG.  $I \sim 5 \text{ pA}$ ,  $U \sim 5 \text{ V}$ ,  $c = 3.4 \text{ mmol/l}$ .

Das *N*-hexylsubstituierte Butadiin **94** ordnet sich auf der Graphitoberfläche – vermutlich wie im Kristallgitter durch den sterischen Anspruch des Alkylrests bedingt – leicht zueinander versetzt an. Der Abstand zwischen den einzelnen Lagen ist mit  $4.6 \text{ nm}$  doppelt so groß wie

die Länge eines Moleküls. Die Breite eines Stäbchens beträgt wie bei **93**  $5.4 \text{ \AA}$ , so dass auch hier davon ausgegangen werden kann, dass das Molekül flach auf der Oberfläche liegt (Abbildung 4.29).

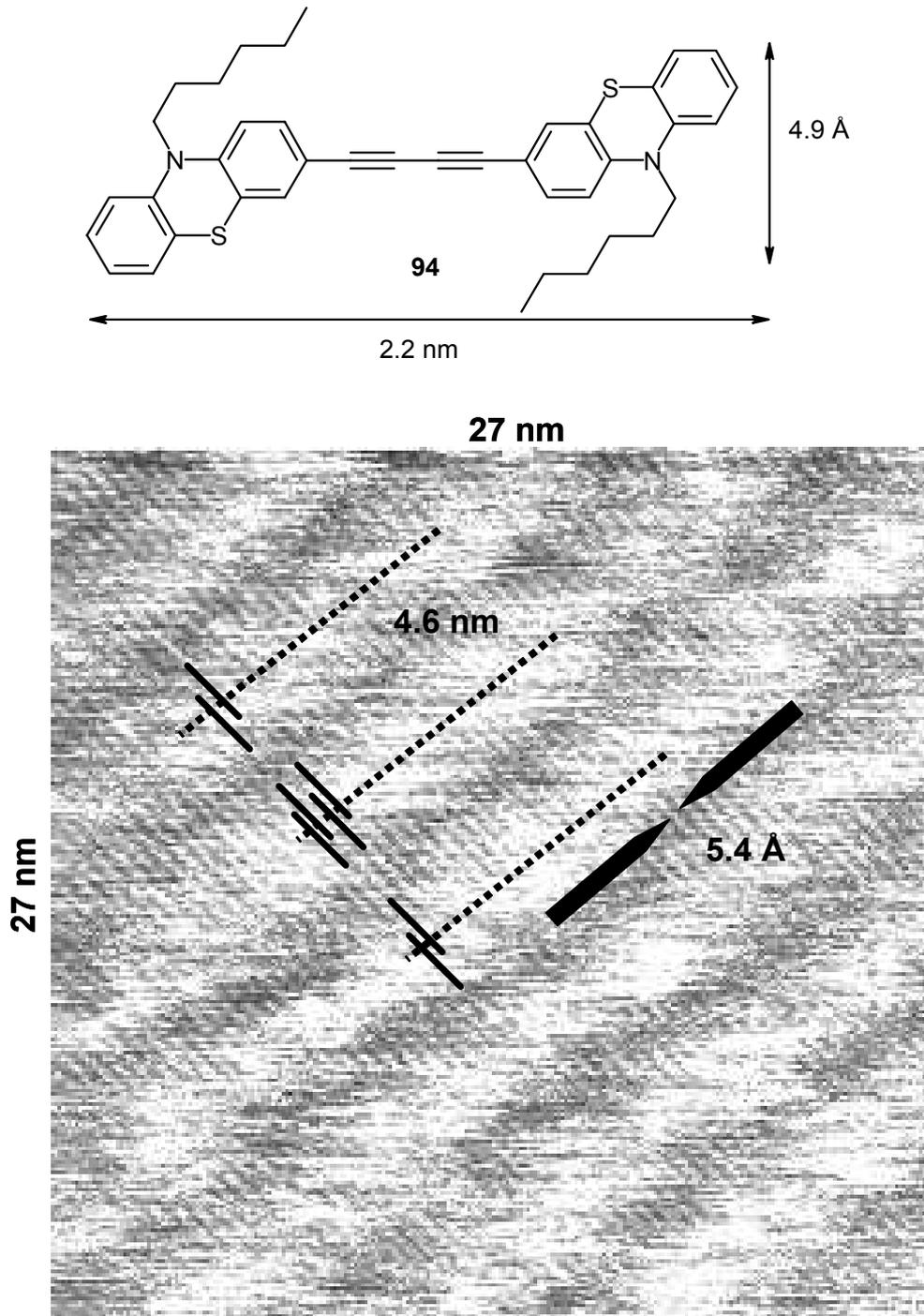
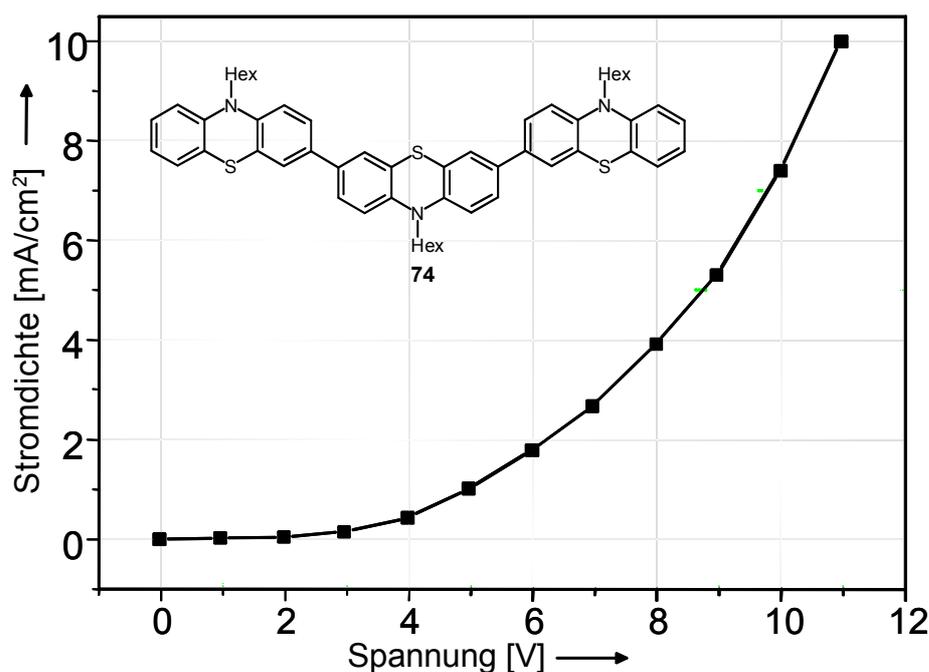


Abbildung 4.29 Rastertunnelmikroskopische Aufnahme von **94** auf HOPG.  $I \sim 5 \text{ pA}$ ,  $U \sim 5 \text{ V}$ ,  $c = 5.4 \text{ mmol/l}$ .

#### 4.5 Lochleitfähigkeit von 10,10',10''-Trihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (74)

Prinzipiell eignen sich Moleküle mit elektronenreichen  $\pi$ -Systemen als Lochleiter in OLEDs<sup>[90]</sup> und OFETs<sup>[155]</sup>. Erste Versuche mit der direkt verknüpften Triade **74** zeigen, dass auch Phenothiazine dafür in Frage kommen. Hierzu wurden mit **74** OLEDs hergestellt. Als Anode wurde Indiumzinnoxid (ITO) verwendet, das für die Lochinjektion mit dem leitfähigen Polymer Poly(3,4-ethyldioxy-thiophen) (PEDOT) beschichtet wurde. Anschließend brachte man **74** in dünnen Schichten durch Spincoating auf. Als Lösemittel wurde Dichlormethan verwendet. Die oberste Schicht bestand aus aufgedampftem Aluminium als Kathode. In der aufgenommenen Diodenkennlinie ist ein exponentieller Anstieg der Stromdichte mit der angelegten Spannung zu verzeichnen (Abbildung 4.30).



**Abbildung 4.30** Stromdichte-Spannungs-Daten von **74**. Anode: ITO, Lochinjektion: PEDOT (40 nm), Lochleiter: **74** (100 nm), Kathode: Aluminium (200 nm).<sup>[178]</sup>

Die Leitfähigkeit derselben Triade wurde auch durch ein zweites Experiment bestätigt. Die Präparation erfolgte bis auf die Tatsache, dass keine Lochinjektionsschicht aufgebaut wurde wie oben beschrieben. Zum Spincoaten wurden zwei verschiedene Konzentrationen verwendet:  $c_1 = 2.4 \cdot 10^{-5}$  mol/l und  $c_2 = 4.7 \cdot 10^{-5}$  mol/l (Abbildung 4.31). Die Filme aus den weniger konzentrierten Proben sind dünner. Für die Dioden aus den dünneren Filmen wurde ein um

ca. vier Größenordnungen höherer Strom gemessen. Dünnere Schichten haben weniger Fehlstellen und können einen höheren Strom führen als dicke. Aufgrund der fehlenden Lochinjektionsschicht liegt die Schwellenspannung im Vergleich zum ersten Experiment höher, nämlich bei ca. 8-10 V. Die Messungen konnten mehrfach mit derselben Probe wiederholt werden. Ein Leuchten der Dioden bei der Vermessung der Kennlinie wurde bei beiden Präparationsarten allerdings nicht beobachtet.

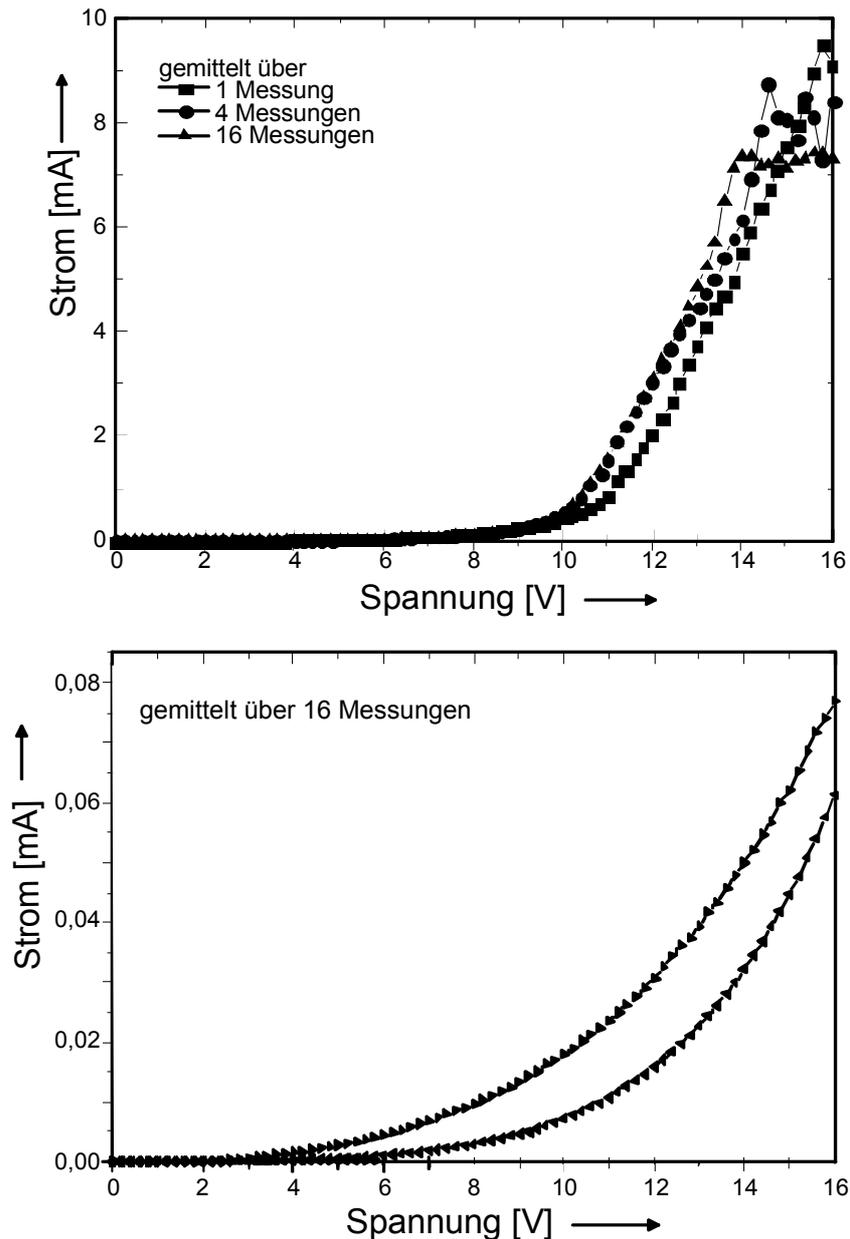


Abbildung 4.31 Strom-Spannungs-Daten von 74. Anode: ITO, Lochleiter: 74, Kathode: Aluminium (109 nm). Oben:  $c_1 = 2.4 \cdot 10^{-5}$  mol/l, Umdrehungszahl beim Spincoaten 1000, Unten:  $c_2 = 4.7 \cdot 10^{-5}$  mol/l, Umdrehungszahl beim Spincoaten 2000-3000.<sup>[179]</sup> Die Werte sind über mehrere Messungen gemittelt.

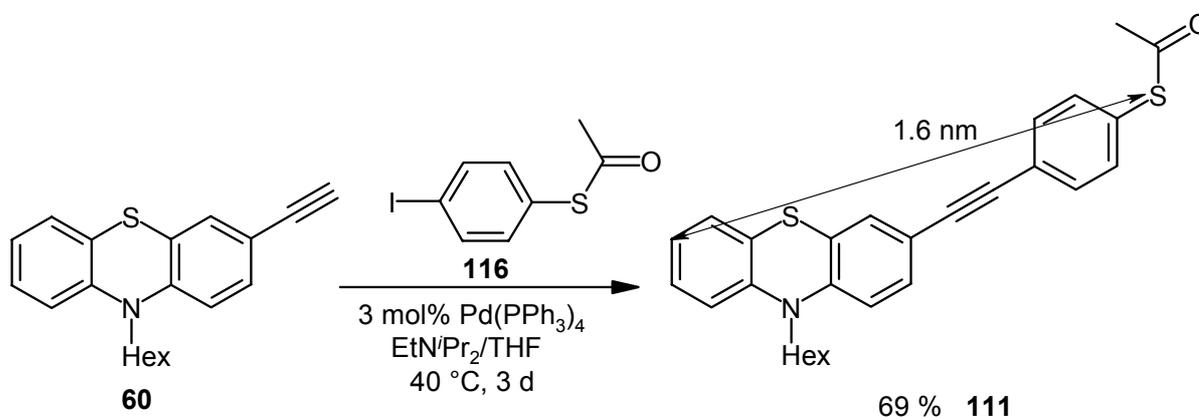
## 5 Phenothiazine – Bausteine für molekulare Drähte?

### 5.1 Synthese potentieller molekularer Drähte auf Phenothiazinbasis

Die Leitfähigkeit potentieller molekularer Drähte kann durch selbst aggregierende Monoschichten mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht werden. Eine Bindung zwischen Substrat und Oberfläche geschieht üblicherweise durch Chemisorption zwischen Chalkogenen und Gold. Untersuchungen zeigten, dass die Energiebarriere für den Elektronentransport bei Schwefelverbindungen auf Gold am niedrigsten ist.<sup>[180]</sup> Als Vorläufer hat sich die *S*-Acetyl-schutzgruppe bewährt, welche um Disulfidbildung zu vermeiden, in ammoniakalischer, sauerstofffreier Lösung *in situ* in Gegenwart der Goldoberfläche abgespalten wird. Als Baustein für die Einführung einer Thioacetatgruppe dient das literaturbekannte 1-Iod-4-thioacetylbenzol (**116**). Dabei ist die Reduktion von Pipsylchlorid mit Zink und Dichlordimethylsilan und anschließender Acylierung zu empfehlen.<sup>[181]</sup> Bei der Behandlung von Diiodbenzol mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und anschließendem Abfangen mit Schwefel und Acetylchlorid kommt es hingegen zu einem schwer trennbaren Produktgemisch.<sup>[182]</sup> Die Sonogashira-Kupplung von **116** mit Alkinen muss unter sehr schonenden Bedingungen ablaufen. Maximal 40 °C Reaktionstemperatur, Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit sowie die Verwendung von Hünig-Base führen nach mehreren Tagen zu befriedigenden Ausbeuten.

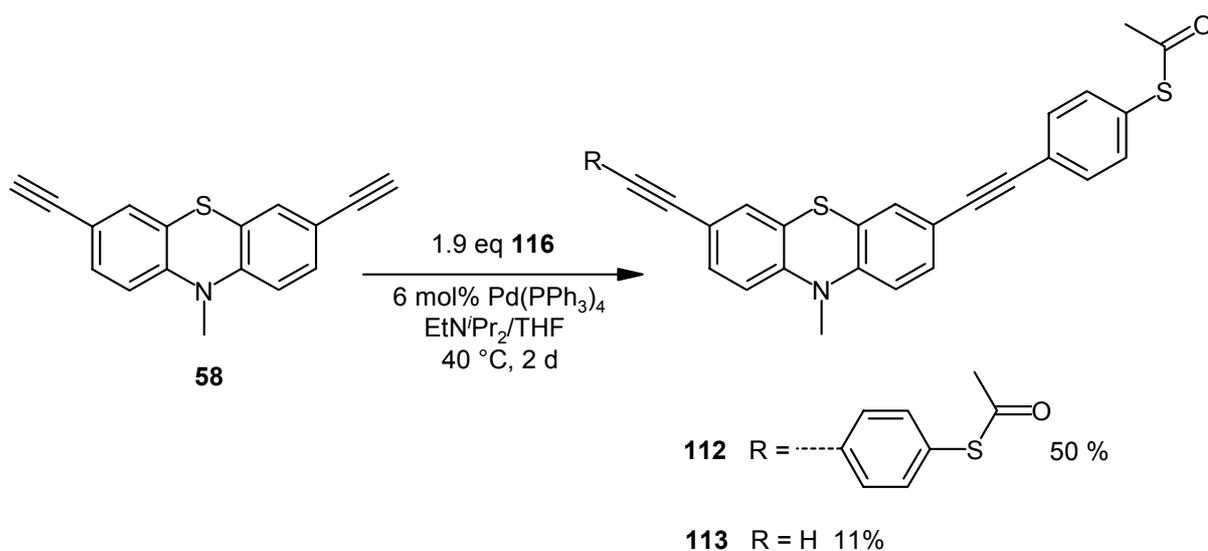
Der einfachste Vertreter, ein 1.6 nm langes Phenothiazin **111** konnte als hell oranges Öl in 69 % Ausbeute gewonnen werden (Schema 5.1).

Schema 5.1 Synthese des ersten Phenothiazins mit Thioester Terminus.

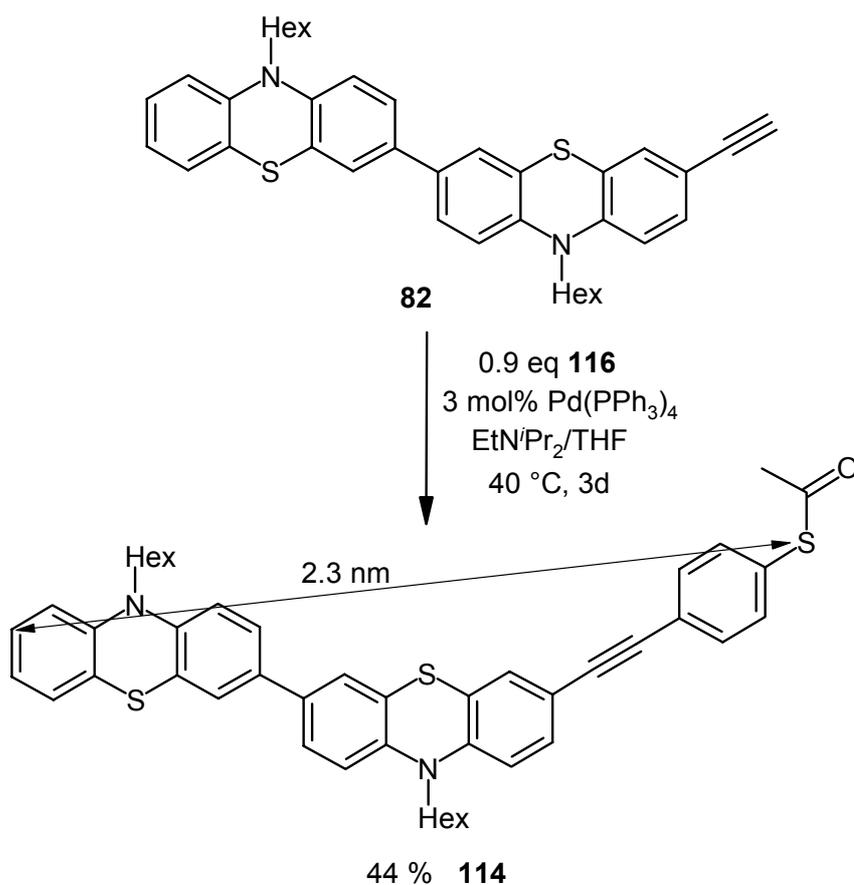


Durch Umsetzung von **60** mit **116** konnte in 50 % Ausbeute die kristalline Verbindung **112** isoliert werden, in der der Abstand zwischen den Schwefelatomen 2.2 nm beträgt.<sup>[176]</sup> Mit dem Nebenprodukt **113** konnte die Substanzbibliothek um ein Phenothiazinderivat erweitert werden, welches mit der terminalen Alkylgruppe die Option einer weiteren Kettenverlängerung offen lässt.

Schema 5.2 Synthese eines zweifach *S*-acetylsubstituierten Phenothiazinmoleküls.

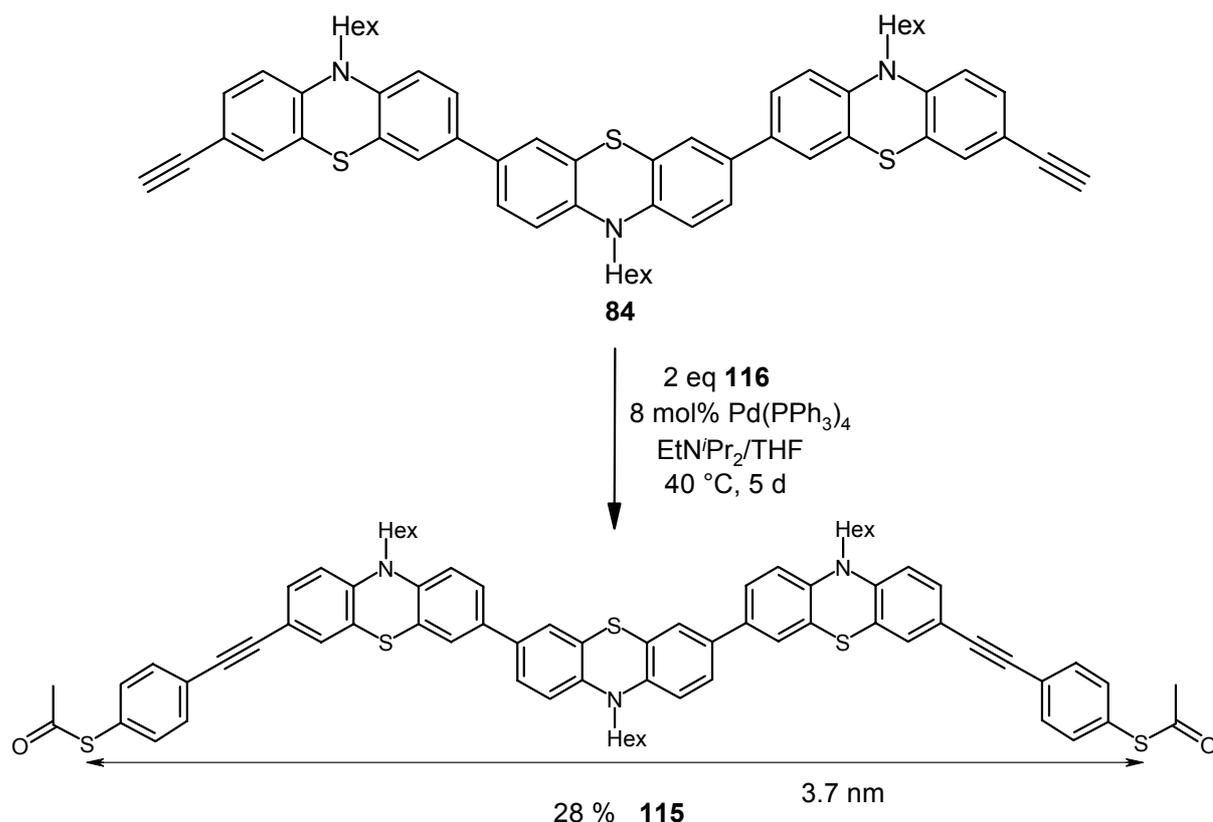


Bei der Synthese der einseitig funktionalisierten Diade **114** müssen bezüglich der Ausbeute Abstriche gemacht werden (Schema 5.3). Um die Verbindung in Reinstform zu erhalten, ist eine aufwändige Säulenchromatographie und das Ausölen des Rohprodukts vonnöten.

Schema 5.3 Synthese der 2.3 nm langen Diade **114**.

Der Umsatz des Bisalkins **84** erfolgte nur langsam und offensichtlich nicht vollständig (Schema 5.4). Zur Aufreinigung des Rohprodukts wurden mehrere Methoden ausprobiert, letztendlich endeten die Bemühungen erfolgreich. Beim raschen Vermischen einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit der zehnfachen Menge an Pentan fiel **115** als gelber, elementaranalysenreiner Feststoff aus.

Schema 5.4 Synthese eines potentiellen molekularen Drahtes mit drei Phenothiazineinheiten.



## 5.2 Strukturaufklärung, optische und elektrochemische Eigenschaften

Die Thioester **111-115** sind gelbe bis dunkelgelbe Verbindungen, die alle elementaranalysenrein gewonnen werden konnten. In Chloroform, Dichlormethan und THF sind sie gut löslich. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können sie anhand der Verschiebung der Acetylgruppe  $\delta$  2.42 identifiziert werden. Auch im Massenspektrum beschert die Acetylgruppe durch Abspaltung einen charakteristischen Fragmentpeak. Im IR-Spektrum findet man die Carbonylstreckschwingung des Thioesters als starke bis sehr starke Bande bei ca. 1710 cm<sup>-1</sup>.

Durch die Einführung des Phenylrings werden die Absorptionsmaxima im Vergleich zu den Edukten bathochrom verschoben (Tabelle 5.1). Die Extinktionskoeffizienten sind hoch und erreichen Werte bis 130000. Alle Verbindungen zeigen blaugrüne Fluoreszenz in Lösung. Mit 51 % bzw. 41 % Quantenausbeute erreichen die Diade **114** und die Triade **115** die Spitzenwerte dieser Arbeit.

**Tabelle 5.1** UV/Vis- (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Fluoreszenzdaten (in CHCl<sub>3</sub>) der Thioester **111-115** (20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute (QA) diente Perylen. Die Reziproken der fett gedruckten Wellenlängen dienen zur Berechnung des Stokes Shift.

Nr.	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]
<b>111</b>	242 (21400), 280 (33500), 304 (28000), 358 (15500)	-	-	-
<b>112</b>	290 (55400, sh), 306 (61600), 380 (21400)	-	-	-
<b>114</b>	236 (38900), 260 (42500, sh), 290 (69100), 308 (49900, sh), <b>376</b> (27100)	<b>491</b>	6200	51
<b>115</b>	238 (59700, sh), 292 (132700), <b>384</b> (53900)	<b>490</b>	5600	41

Alle elektrochemischen Untersuchungen der Substrate **111-115** wurden mit einer Goldelektrode als Arbeitselektrode in THF oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt. Die Oberfläche der Goldelektrode wurde dazu vor jedem Experiment durch kurzes Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure gereinigt. Anschließend wurde die Goldelektrode in eine mit Argon gespülte Elektrolytlösung eingebracht. Die Konzentration der zu untersuchenden Substanz betrug ca. 10<sup>-3</sup> mol/l. Unter Rühren wurden auf 3 ml Lösung 1 ml verdünnte Ammoniaklösung zugegeben. Damit wurde die *in situ* Entschätzung des Thioester und die Chemisorption des Sulfids an Gold eingeleitet. Nach 30 Minuten wurde die Elektrode mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Wasser und THF gespült. Die nächste cyclovoltammetrische Messung erfolgte mit der so präparierten Elektrode in einer Leitsalzlösung. Die Stabilität des Films und die Substratfreiheit der Elektrolytlösung wurden durch den Austausch der Goldelektrode gegen eine Platinelektrode überprüft.

Die Verbindung **111** wird in THF bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 781$  mV reversibel in einem Einelektronenprozess oxidiert. Nach der *in situ* Chemisorption von **111** an die Goldoberfläche (Schema 5.5) erwartet man einen spiegelsymmetrischen Kurvenverlauf mit  $\Delta E = 0$ . Dies ist annähernd erfüllt. Die Differenz der Spitzenpotentiale  $\Delta E$  beträgt nur noch 34 mV und ist auf den fehlenden iR-Abgleich zurückzuführen (Tabelle 5.2). Denkbar wären auch Veränderungen der

kinetischen Parameter, die eine Verlangsamung des heterogenen Ladungsdurchtritts bewirken.

Schema 5.5 *In situ* Entschützung von **111**.

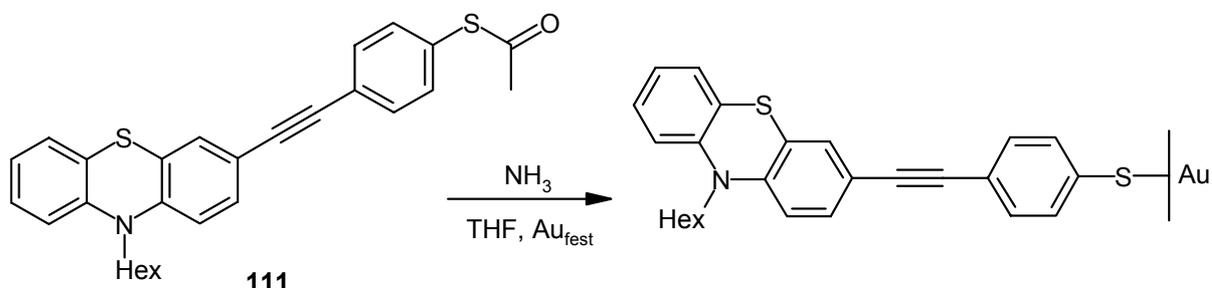


Tabelle 5.2 Elektrochemische Daten von **111** und **114**.  $\Delta E = |E_{an} - E_{kath}|$ . Linke Spalte: Cyclovoltammogramme in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in THF bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Au-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Rechte Spalte: Nach Chemisorption auf der Au-Arbeitselektrode.

Nr.	$E_{1/2}^{0/+1}$	$\Delta E$	$E_{1/2}^{+1/+2}$	$\Delta E$	$E_{1/2}^{0/+1}$	$\Delta E$	$E_{an}^1$	$E_{an}^2$	$E_{kath}^1$
	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]
<b>111</b> <sup>(b)</sup>	781	144 <sup>(a)</sup>	-	-	617	34	-	-	-
<b>114</b> <sup>(c)</sup>	437	57	599	63	562	17	765	865	739

(a) Eine Bestimmung des  $iR$ -Abfalls gelang nicht. (b) In THF. (c) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Das Redoxpotential hat sich im Vergleich zum Thioester **111** auf  $E_{1/2}^{0/+1} = 617 \text{ mV}$  erniedrigt. Die Spitzenströme bewegen sich im Bereich von 200 nA. Erwartungsgemäß nimmt der Spitzenstrom mit Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit zu. Da die aktive Oberfläche der Elektrode unbekannt ist kann nicht geklärt werden, welche Besetzung vorliegt. Nach Austausch der Goldelektrode gegen eine Platinscheibenelektrode erhält man ein Leervoltammogramm. Dies beweist, dass das Substrat tatsächlich nur auf der Oberfläche der Goldelektrode vorhanden ist (Abbildung 5.1).

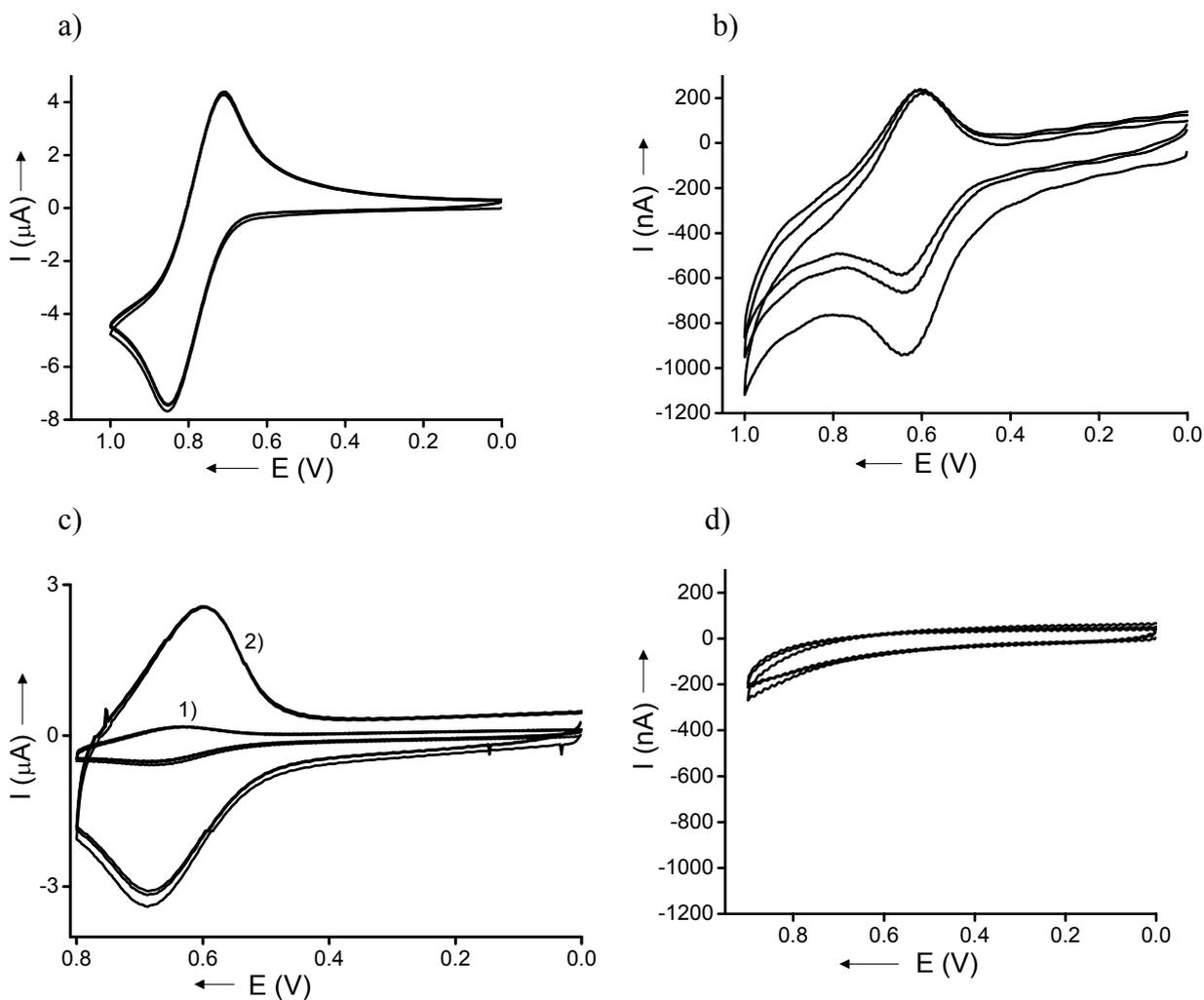
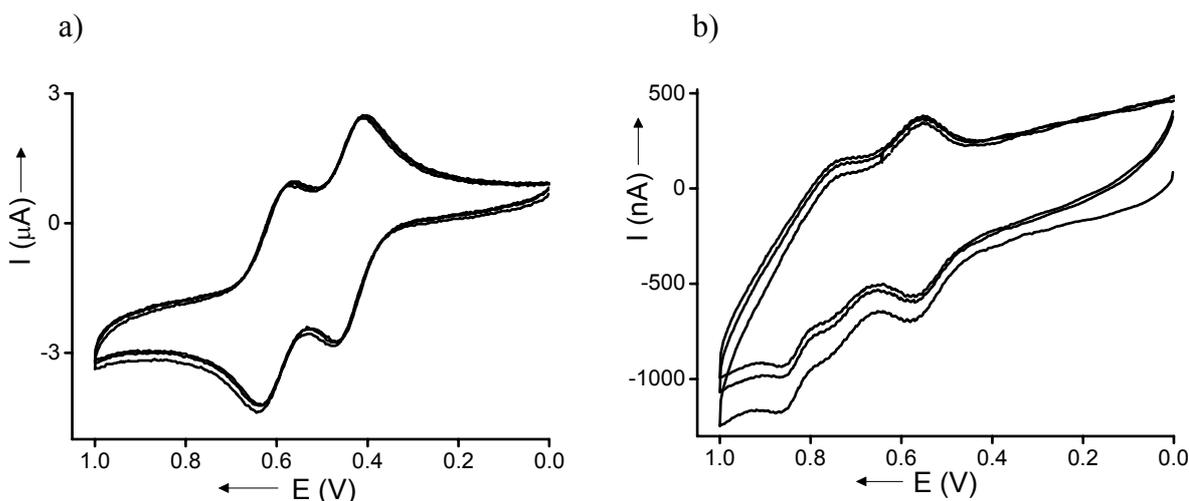
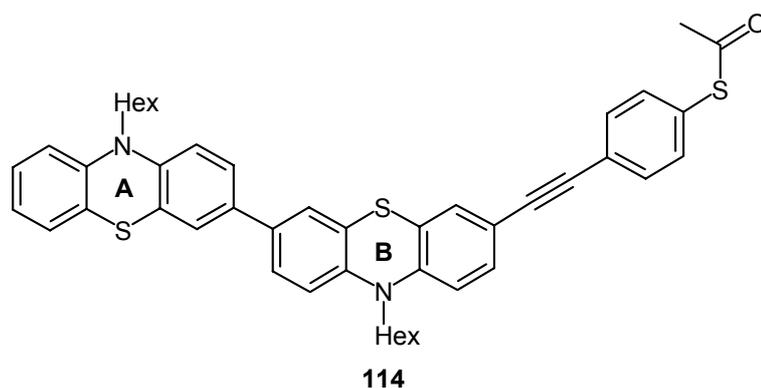


Abbildung 5.1 a) Cyclovoltammogramm von **111** in THF bei  $\nu = 100$  mV/s. b) Nach Chemisorption an Gold bei  $\nu = 100$  mV/s. c) Nach Chemisorption an Gold bei 1)  $\nu = 100$  mV/s, 2)  $\nu = 1000$  mV/s. d) Austausch der Au-Arbeits Elektrode gegen eine Pt- Arbeits Elektrode, Elektrolytlösung unverändert.

Im Cyclovoltammogramm der Diade **114** wurden zwei Einelektronenoxidation bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 437$  mV und  $E_{1/2}^{+1/+2} = 599$  mV registriert. Die erste Oxidation entspricht der Oxidation des elektronenreicheren, einseitig substituierten Phenothiazinrings **A**. Anschließend folgt die Oxidation des Fragments **B**, welche durch die Elektronegativität der sp-Bindung in 7-Position anodisch verschoben ist. Dieses Bild wird auch für das chemisorbierte Substrat größtenteils beibehalten. Interessanterweise wird hierbei das Redoxpotential des chemisorbierten Substrats im Vergleich zu demjenigen von **114** um 130 mV erhöht. Die erste Oxidation findet bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 562$  mV statt und entspricht höchstwahrscheinlich der Oxidation des „endständigen“ Phenothiazinkörpers **A**. Anschließend folgen zwei separierte Oxidationsprozesse. Es ist unklar, ob es sich dabei um Redoxvorgänge handelt, die im selben Molekül stattfinden oder um Moleküle, die durch Adhäsion auf der ersten Thioischiht haften.



**Abbildung 5.2** a) Cyclovoltammogramm von **114** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $\nu = 100$  mV/s. b) Nach Chemisorption an Gold bei  $\nu = 100$  mV/s,  $20$  °C.

Das Cyclovoltammogramm von **115** ist von Adsorptionsprozessen geprägt, so dass keine zuverlässige Aussage über die stattfindenden elektrochemischen Vorgänge getroffen werden kann (Abbildung 5.3).

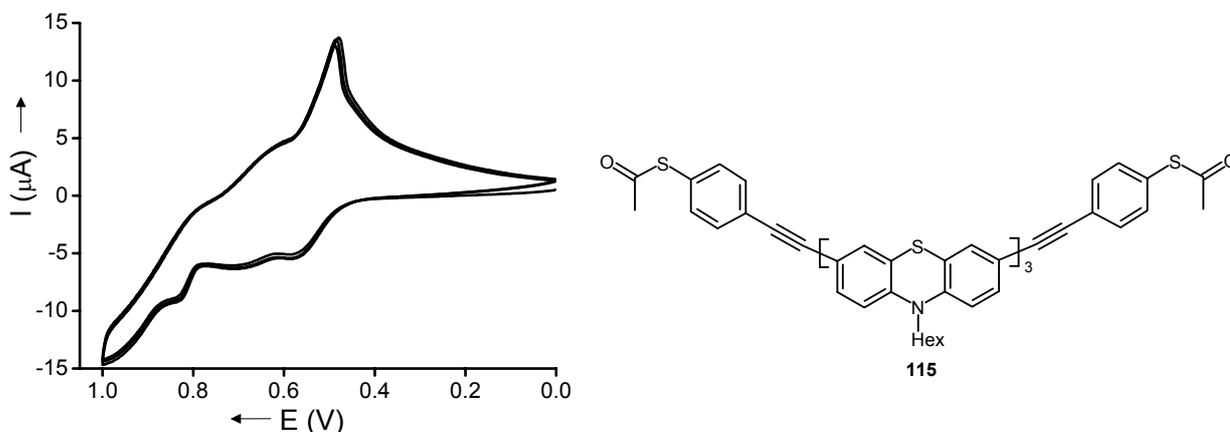


Abbildung 5.3 Cyclovoltammogramm von **115** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nach Entschützung der Thioesterfunktionalität findet man im Voltammogramm allem Anschein nach reversible Redoxwellen. **115** kann über zwei Schwefelatome an die Goldoberfläche gebunden werden. Auffällig ist der spitze Peakverlauf der ersten Oxidation, die wie für **114** im Bereich von 500 mV stattfindet. Die weiteren Redoxvorgänge finden ebenfalls in ähnlichen Bereichen wie bei **114** statt (Abbildung 5.4).

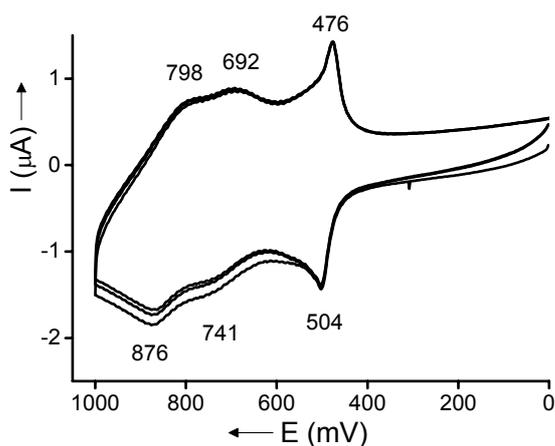


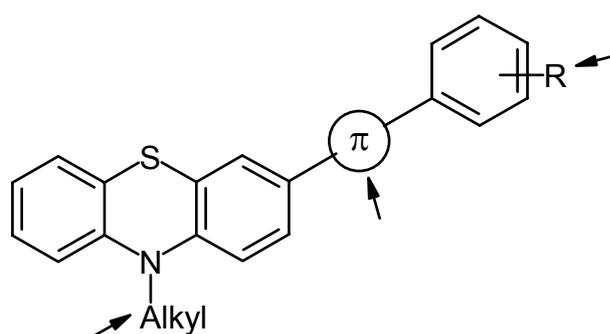
Abbildung 5.4 Cyclovoltammogramm von **115** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach Chemisorption an eine Gold-elektrode bei  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Werte der Peakpotentiale sind eingezeichnet.

## 6 Schlussfolgerung und Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten Phenothiazinderivate haben sich allgemein als interessante Stoffklasse für funktionale Werkstoffe im Ensemble aber auch auf der Nanometerskala erwiesen.

Aus kommerziell erhältlichem Phenothiazin können in guten Ausbeuten Ausgangsmaterialien für die Suzuki- und Sonogashira-Kupplung erhalten werden und erfolgreich zu arylierten und alkylierten Phenothiazinderivaten umgesetzt werden. Über die Wahl verschiedener Strukturelemente wie Art der *N*-Alkylierung, der Verknüpfung oder dem Substituenten und seiner Stellung am Phenylring können die optischen und elektrochemischen Eigenschaften moduliert werden (Schema 6.1).

Schema 6.1 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.



Mit diesem Wissen können Dimere und Trimere mit unterschiedlichen konjugierten Brücken wie Alkin-, Butadiin-, Phenylen- oder Biphenylenbrücken dargestellt werden und durch Oxidation in reversible, voneinander abgrenzbare Potentiallagen übergeführt werden. Damit sind die ersten Voraussetzungen für redoxaktive Schaltmoleküle gegeben. Für das ultimative Verständnis über die elektronischen Zustände ist es jedoch nötig, die elektrochemisch erzeugten Spezies mit physikalischen Methoden noch tiefer greifend zu charakterisieren.

In der homologen Reihe von *p*-phenylenethinylverknüpften Phenothiazinoligomeren trat bereits bei drei Monomereinheiten die Sättigung der optischen Eigenschaften auf. Mit dem durch diese Arbeit verfügbaren Baukasten an unsymmetrisch substituierten Phenothiazinen sind die Voraussetzungen für die gezielte Synthese verschieden langer, monodisperser Oligomere geschaffen worden. In zukünftigen Arbeiten sollte dies für eine detaillierte Unter-

suchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen genutzt werden, um Abschätzungen über die Eigenschaften von Phenothiazinpolymeren zu treffen.

Die Röntgenstrukturanalyse eines Bisphenothiazinylbutadiins ergab, dass die optimalen Abstände für eine topochemische Polymerisation im Kristall nicht gegeben sind. Jedoch ist diesbezüglich die mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie abgebildete Selbstanordnung der untersuchten Butadiine auf Graphit vielversprechend. Möglicherweise ließe sich durch Photopolymerisation der auf der Oberfläche des Graphitsubstrats befindlichen Monoschicht ein so genanntes „atomares Tuch“ an Makromolekülen erzeugen und abbilden.

Ein direkt verknüpftes Trimer, welches sich durch hohe Reversibilität in den Redoxcyclen auszeichnet, zeigt in einer OLED-Anordnung bei Anlegen einer Spannung einen exponentiellen Stromanstieg, jedoch keine Elektrolumineszenz. Dennoch ist dieser Ansatz für weitere Untersuchungen mit Phenothiazinoligomeren oder Polymeren vielversprechend, da es zum einen bereits elektrolumineszente Copolymere auf Phenothiazin-Phenylvinylbasis gibt und zum anderen die Fluoreszenzquantenausbeute auch durch Eindotieren mit geeigneten Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoffen gesteigert werden könnte.

Ausgehend von alkinylierten Oligomeren wurden Derivate mit Thioester-Termini hergestellt, die eine *in situ* Chemisorption an Gold erlauben. Die elektrochemische Untersuchung chemisorbierter Phenothiazinmoleküle auf einer Goldelektrode als Ensembleeigenschaft verlief vielversprechend und stellt einen hohen Motivationsschub für zukünftige Experimente am einzelnen Molekül dar. Somit sind die ersten Grundsteine für eine molekulare Elektronik mit Phenothiazin als elektrochemisch schaltbarem Bauelement gelegt.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Arbeitsmittel

#### *Geräte:*

- Schmelzpunkte: Büchi Melting Point B-540 oder Stuart Scientific SMP 3, Heizrate 5 °C/min.
- <sup>1</sup>H NMR- und <sup>13</sup>C NMR-Spektren: Bruker ARX 300 oder Varian VXR-400 S.  
Die Spinmultiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), m<sub>c</sub> (zentriertes Multipllett) abgekürzt. Die Verschiebungen werden auf den internen Standard Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H NMR-Spektrum) oder auf das Signal des Lösemittels (<sup>13</sup>C NMR-Spektrum) kalibriert.
- Massenspektren: Finnigan MAT 90, Finnigan MAT 95 Q, Finnigan TSQ 700 oder JEOL JMS-700.
- IR-Spektren: Perkin Elmer FT-IR Spektrometer 1000 oder Bruker Vector 22. Die Bandenintensitäten werden mit w (schwach), m (mittel), s (stark), ss (sehr stark), br (breit), sh (Schulter) abgekürzt.
- UV/VIS-Spektren: Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 16 oder Hewlett Packard 8452 A. Löst sich die Substanz nicht vollständig so wird dies mit q (qualitativ) abgekürzt.
- Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Institutes für Organische Chemie der Universität München oder Mikroanalyseabteilung des Organisch Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.
- Säulenchromatographie: Es erfolgt falls nicht anders vermerkt Flash-Chromatographie. Man verwendet Kieselgel 60, 0.063-0.2 mm der Firma Merck. Die Substanz wird als Adsorbat aufgetragen. Beim Arbeiten mit einer Säulenapparatur der Firma Ochs GmbH wird feines Kieselgel 60, 0.04-0.063 mm der Firma Merck verwendet. Das Kieselgel wird zunächst in der Säule durch mehrmaliges Aufstoßen dicht gepackt. Anschließend befeuchtet man es mit dem Eluenten. Die Substanz wird als Kieselgeladsorbat aufgetragen und unter konstantem Stickstoffdruck (1.8 bar) eluiert.
- Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Firma Merck.
- Differenzthermoanalyse: Mettler Toledo DSC 25 oder Mettler Toledo DSC 30, Heizrate 10 °C/min.

- Gelpermeationschromatographie: Agilent 1100 Series. Als Eluent diente THF. Die Eichung erfolgte mit Polystyrolstandards.
- Fluoreszenzmessungen: Fluoreszenzspektrometer Perkin Elmer 3000. Die Anregungswellenlänge lag 20 nm jenseits des längstwelligsten Absorptionsmaximums. Alle Fluoreszenzmessungen erfolgten in Chloroform. Als Standard zur Bestimmung der Quantenausbeute diente Perylen oder 3,4,9,10-Perylen-tetrakis-carbonsäuremethylester. Der Stokes Shift ist die Differenz aus dem Reziprokwert des längsten Absorptionsmaximums und aus dem Reziprokwert der Fluoreszenzwellenlänge in  $\text{cm}^{-1}$ .
- Röntgenstrukturanalyse: ENRAF-NONIUS CAD4-Einkristall-Diffraktometer, Operator K. Polborn (Universität München) oder Bruker SMART APEX-Diffraktometer, Operator T. Oeser (Universität Heidelberg).
- Cyclovoltammetrie: Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 ml) mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Ein in Glas eingeschmolzener Platindraht (Scheibendurchmesser  $\sim 1\text{mm}$ ) diente als Arbeitselektrode, Ag/AgCl als Referenz- und eine Platindrahtspirale als Gegenelektrode. Als Elektrolyt wurde eine 0.1 molare Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (2 Tage lang im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet) in trockenem Dichlormethan verwendet. Die Leitsalzlösung und die Probe wurden in das Messgefäß eingebracht und unter Rühren sofort 5 min mit Argon gespült. Alle Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt. Vor jeder Messung wurde der Widerstand der Lösung experimentell bestimmt und der Wert des angelegten Potentials elektronisch korrigiert (*iR*-Kompensation). Die Platinelektroden wurden durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure gereinigt. Als Potentiostat/Galvanostat wurde das Model 263A der Firma E&G Princeton Applied Research eingesetzt, die Steuerung erfolgte über das Programm PowerSuite Revision 2.12.1 der Firma Princeton Applied Research PerkinElmer Instruments. Als interner Standard wurde Ferrocen verwendet. Die Messdaten wurden auf den Literaturwert für das Ferrocen/Ferroceniumpaar  $E_{1/2}^{0/+1} = 450\text{ mV}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , vs. Ag/AgCl geeicht.<sup>[183]</sup> Abgebildet sind die Cyclovoltammogramme bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.
- Spektroelektrochemische Messungen:<sup>[184]</sup> Als transparente Arbeitselektrode wurde ein mit ITO beschichtetes Glas verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platindraht, welcher am oberen und unteren Ende mit einem Schlauchstück isoliert wurde, um Berührungen des ITO-Glases auszuschließen. Die Referenzelektrode, eine Ag/AgCl Elektrode von Metronohm, wurde über einen Schlauch mit der elektrochemischen Zelle verbunden.<sup>[185]</sup> Der

Schlauch war luftblasenfrei mit Elektrolytlösung (ca. 0.1 molare Lösung von  $\text{N}^t\text{Bu}_4\text{PF}_6$  in Dichlormethan) gefüllt. Das in die elektrochemische Zelle tauchende Ende wurde mit einem Asbeststopfen verschlossen. Als elektrochemische Zelle diente eine Präzisionsküvette Hellma aus Quarzglas Suprasil Type 100-QS, Schichtdicke 10 mm. Als Spektrometer wurde das UV-Vis Scanning Spectrophotometer von Shimadzu verwendet, als Potentiostat kam das Modell Potentiostat Schroff europac zur Anwendung. Üblicherweise wurde zunächst ein UV-Vis-Spektrum bei nicht geschlossenem Stromkreis aufgenommen. Anschließend wurde die Spannung auf einen Wert erhöht, bei dem noch keine elektrochemische Reaktion stattfindet, und erneut ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Als Orientierung dienten die aufgenommenen Cyclovoltammogramme. Die angelegte Spannung wurde schrittweise in Abständen von 50 mV erhöht. Der dabei gemessene Strom wurde manuell protokolliert. Das Potential wurde solange erhöht (in der Regel bis ca. 1000 mV), bis kein weiterer Anstieg des Stromflusses registriert wurde. Anschließend wurde das Potential auf 0 vermindert. Dabei nahm der Stromfluss in der Regel jedoch nur sehr langsam ab. Eine reversible Oxidation war mit der verwendeten Zelle in keinem der Fälle möglich. Für die Messung der UV-Vis-Spektren stand der Wellenlängenbereich von 300 bis 900 nm zur Verfügung. Die zeitlichen Abstände zwischen der Aufnahme der einzelnen UV-Vis-Spektren betragen zwischen 30 s und 2 min. Die Konzentrationen der untersuchten Lösungen waren ca. 1 bis 3 mmol/l.

- Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen:<sup>[186]</sup> STM-Aufbau des Max-Planck-Instituts Martinsried, Arbeitsgruppe Dr. R. Guggenberger. Die Probe wurde in Konzentrationen von 3-5 mmol/l in 1-Phenyl octan auf hochorientiertes pyrolytisches Graphit aufgebracht. Als STM-Spitze diente eine Wolframspitze. Die Messungen erfolgten bei RT. Die Helligkeit der STM-Bilder korreliert mit dem Strom.

### ***Arbeitsschritte:***

Für Umsetzungen bei tiefer Temperatur werden Kühlbäder mit Ethanol/Trockeneis oder NaCl/Eis Mischungen verwendet. THF, Dichlormethan, Pyridin, Diisopropylamin, Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Dioxan und Methanol wurden nach Standardmethoden getrocknet.<sup>[187]</sup>

Manche Reaktionen wurden in einem dickwandigen Glasgefäß mit Schraubverschluss<sup>[188]</sup> durchgeführt. Dieses wurde maximal zu einem Drittel mit dem Reaktionsgemisch befüllt und bis in Höhe des Lösemittelpegels in das Ölbad eingetaucht.

**Reagenzien:**

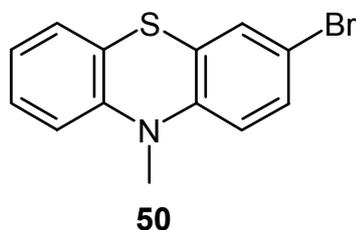
Nach literaturbekannten Vorschriften wurden hergestellt: Dimethyl-2-oxopropylphosphonat (**48**),<sup>[139]</sup> Tosylazid,<sup>[189]</sup> Bis-(benzonitril)-palladium-(II)-chlorid,<sup>[190]</sup> 1-(*S*-Acetylthio)-4-iodbenzol (**116**),<sup>[181]</sup> 10-Methyl-10*H*-phenothiazin (**17**),<sup>[191]</sup> 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**18**),<sup>[76]</sup> 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**77**), 3,7-Dibrom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**56**) und 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**75**),<sup>[130]</sup> 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**54**) und 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**78**),<sup>[137]</sup> 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (**55**),<sup>[138]</sup> 3,7-Diethinyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**59**) und 1,4-Bis-(10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-diin (**93**).<sup>[116]</sup> Ausgangsverbindungen, für die keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben wurden, sind im Handel erhältlich. 1,3,5-Triiodbenzol und 3,7-Diiod-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**97**)<sup>[166]</sup> wurden dem Arbeitskreis entnommen. Tri-tert.-butylphosphin und 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan wurden in der Handschuhbox aufbewahrt und abgefüllt.

Die mit CSK-... beginnenden Zahlen geben die Experimentnummern im Laborjournal wieder.

## 7.2 Darstellung der Edukte aus Kapitel 3.1

### 3-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin (50)

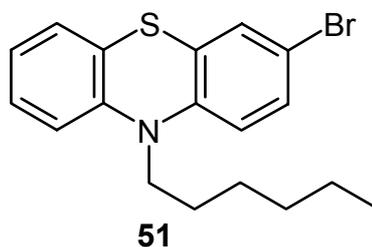
CSK-124



In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 3.13 g (27.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml trockenem THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Langsam tropfte man 7.51 g (27.8 mmol) 3-Brom-10H-phenothiazin (**49**)<sup>[126]</sup> in 80 ml THF zu. Hierbei färbte sich die Reaktionsmischung schwarzbraun. Nach 4 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gab man 1.74 ml (27.8 mmol) Methyljodid in 5 ml THF zu und ließ über Nacht auf RT kommen. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Das Filtrat wurde eingengt. Der bräunlich-gelbe Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert bis die Mutterlauge nur noch schwach gefärbt war. Man erhielt 6.08g (20.3 mmol = 77 %) **50** in Form eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffs.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz),  $\delta$  3.33 (s, 3 H), 6.62 (d,  $J = 9.2\text{ Hz}$ , 1 H), 6.80 (dd,  $J = 8.0\text{ Hz}$ ,  $J = 1.2\text{ Hz}$ , 1 H), 6.93 (dt,  $J = 7.4\text{ Hz}$ ,  $J = 1.2\text{ Hz}$ , 1 H), 7.10-7.28 (m, 4 H). –  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSBr}$  (292.2).

### 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (51)

CSK-173

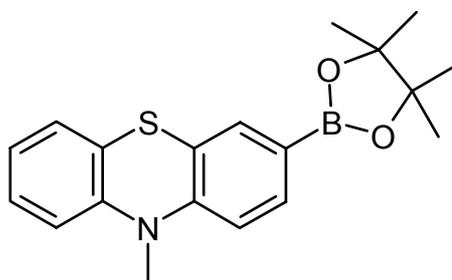


In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 4.04 g (36.0 mmol) Kalium-*tert*.-butylat in 50 ml trockenem THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Man tropfte langsam 10.0 g (35.9 mmol) 3-Brom-10H-phenothiazin (**49**)<sup>[126]</sup> in 80 ml THF zu. Hierbei bildete sich eine grünschwärze Suspension. Nach 2 h gab man 5.10 ml (5.94 g = 36.0 mmol) Hexylbromid zu und rührte 3 Tage lang bei RT. Man filtrierte die Reaktionslösung mit Ether absorptiv über Kieselgel. Anschließend chromatographierte man die braune Lösung mit Pentan an Kieselgel ( $l = 10\text{ cm}$ ,

$\phi = 4$  cm). Nach Entfernen der Lösemittel erhielt man 10.7 g (29.5 mmol = 82 %) **51** in Form eines hellgelben, zähflüssigen Öls.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.86 (m, 3 H), 1.28 ( $m_c$ , 4 H), 1.39 ( $m_c$ , 2 H), 1.75 ( $m_c$ , 2 H), 3.77 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 6.65 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1 H), 6.81 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 6.89 ( $m_c$ , 1 H), 7.08-7.20 (m, 4 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.5 ( $\text{CH}_2$ ), 114.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.5 ( $\text{CH}$ ), 116.5 ( $\text{CH}$ ), 122.6 ( $\text{CH}$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}$ ), 127.5 ( $\text{CH}$ ), 129.6 ( $\text{CH}$ ), 129.8 ( $\text{CH}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – MS (EI)  $m/z$  (%): 364 (17), 363 (100,  $\text{M}^+$ ), 362 (16), 361 (93), 292 (56), 290 (56), 279 (20), 278 (99), 276 (20), 276 (98), 260 (12), 258 (12), 211 (13), 198 (15), 197 (22), 196 (23), 153 (10). – IR (Film, KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3061 (w), 2954 (ss), 2927 (ss), 2855 (m), 1591 (m), 1564 (w), 1484 (m), 1456 (ss), 1392 (m), 1331 (m), 1296 (m), 1270 (m), 1250 (s), 1195 (w), 1134 (w), 1106 (m), 1040 (w), 868 (w), 806 (m), 748 (ss). – UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 261 (36500), 314 (5400). –  $R_f$  (Pentan) = 0.42. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNS}$  (362.3): Ber. C: 59.67, H: 5.56, N: 3.86, S: 8.85, Br: 22.05; Gef. C: 59.70, H: 5.43, N: 3.81, S: 8.90, Br: 22.21.

### 10-Methyl-3-(4,4,5,5)-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**52**)

CSK-203/CSK-145



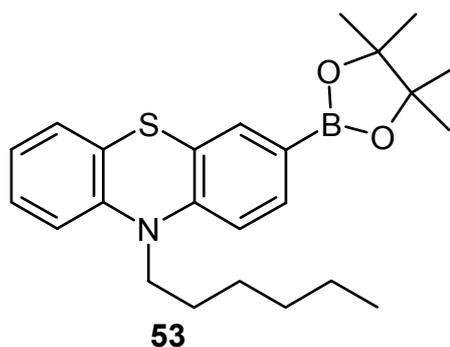
**52**

In einem ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben wurden 1.00 g (3.42 mmol) 3-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin (**50**), 892 mg (6.97 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan, 1.43 ml (1.04 g = 10.3 mmol) Triethylamin und 72 mg ( $1.03 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  in 8 ml trockenem Dioxan vorgelegt. Beim Erhitzen zum Sieden entstand eine rote Lösung. Nach 2 Tagen wurde die Reaktionsmischung nach Abkühlen auf RT mit Ether und gesättigter NaCl-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde einmal rückextrahiert. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  chromatographierte man zunächst mit Ether : Pentan (1 : 10) an Kieselgel ( $l = 18$  cm,  $\phi = 3$  cm) und erhöhte die Polarität des Laufmittels schrittweise bis zu einem 1 : 1 Verhältnis. Man erhielt 853 mg (2.51 mmol = 73 %) eines hellgelben Feststoffs. Das erhaltene Produkt **52** zersetzte sich in  $\text{CDCl}_3$ . Smp. 120-123 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz),  $\delta$  1.31 (s, 12

H), 3.70 (s, 3 H), 6.80-6.85 (m, 2 H), 6.93 (dt,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 0.9$  Hz, 1 H), 7.11 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.17 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.49 (d,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 7.56 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz),  $\delta$  24.7 (CH<sub>3</sub>), 35.3 (CH<sub>3</sub>), 83.8 (C<sub>quart</sub>), 113.6 (CH), 114.3 (CH), 122.4 (C<sub>quart</sub>), 122.7 (CH), 123.3 (C<sub>quart</sub>), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 133.3 (CH), 134.4 (CH), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 148.4 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 340 (20), 339 (M<sup>+</sup>, 100), 338 (22), 324 (19), 224 (14). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3441 (m, br), 2976 (s), 1600 (ss), 1577 (ss), 1468 (ss), 1443 (m), 1356 (ss, br), 1297 (m), 1261 (s), 1213 (w), 1141 (ss), 1110 (s), 1039 (w), 963 (m), 858 (s), 821 (m), 750 (s), 671 (s). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 262 (35600), 318 (5400). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.24. – C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>BNO<sub>2</sub>S (339.3): Ber. C: 67.27, H: 6.54, N: 4.13, S: 9.45; Gef. C: 67.33, H: 6.66, N: 4.16, S: 9.45.

### 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**53**)

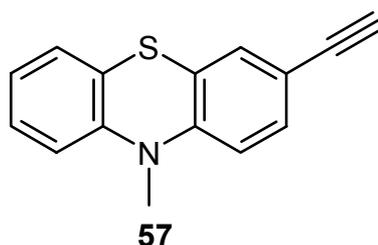
CSK-199/CSK-217



In einem ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben wurden 869 mg (2.40 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**51**), 553 mg (4.32 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan, 1.00 ml (729 mg = 7.20 mmol) Triethylamin und 50 mg ( $7.20 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 7 ml trockenem Dioxan vorgelegt. Beim Erhitzen zum Sieden entstand zunächst eine klare, gelbe Lösung, welche nach 30 min in eine braunrote Suspension überging. Nach 2 Tagen wurde die Reaktionsmischung nach Abkühlen auf RT mit Ether : Pentan (1 : 10) an Kieselgel (l = 20 cm,  $\phi = 3$  cm) chromatographiert. Man erhielt 758 mg (1.85 mmol = 77 %) **53** in Form eines gelben Öls. Das Produkt zersetzte sich in CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.30 (m<sub>c</sub>, 16 H), 1.43 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.77 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.94 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 6.92 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.00 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.10-7.17 (m, 2 H), 7.44 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 7.55 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 75 MHz),  $\delta$  13.7 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 24.6 (CH<sub>3</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 47.3 (CH<sub>2</sub>), 83.9 (C<sub>quart</sub>), 115.4 (CH), 116.2 (CH), 123.0 (CH), 124.0 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 133.6 (CH), 134.6 (CH), 145.1 (C<sub>quart</sub>),

148.3 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 410 (24), 409 (M<sup>+</sup>, 100), 408 (19), 338 (30), 324 (31), 224 (10). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2976 (s), 2929 (s), 2856 (m), 1600 (s), 1575 (s), 1467 (ss), 1443 (m), 1354 (ss), 1317 (s), 1294 (m), 1263 (m), 1251 (m), 1214 (w), 1143 (ss), 1108 (s), 964 (m), 860 (m), 822 (w), 748 (m), 673 (m). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 264 (31300), 318 (4900). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.46. – C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>BNO<sub>2</sub>S (409.4): Ber. 409.2247, Gef. 409.2223 (MS).

### 7-Ethynyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**57**)



Methode **A** (CSK-116): In einem ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben wurden 1.37 g (9.94 mmol = 3 eq) Kaliumcarbonat und 784 mg (3.97 mmol = 1.2 eq) Tosylazid in 15 ml trockenem Acetonitril vorgelegt. Nach Zugabe von 0.66 g (3.97 mmol = 1.2 eq) 2-Oxopropylphosphonsäuredimethylester ließ man 3 h lang bei RT rühren. Die schwach gelbe Suspension wurde mit 800 mg (3.31 mmol) 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**54**) in 60 ml trockenem Methanol versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wurden die Lösemittel bei RT am Rotationsverdampfer eingengt. Man chromatographierte an Kieselgel mit Ether : Pentan (1 : 4) und isolierte 364 mg (1.53 mmol = 46 %) **57** in Form eines schwach gelben Feststoffs.

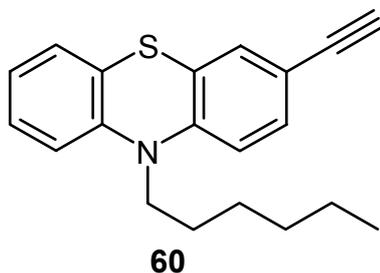
Methode **B** (CSK-152): In einem ausgeheizten 25 ml Schlenkkolbenkolben wurden 241 mg (1.0 mmol) 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**54**) und 288 mg (1.5 mmol) Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (**48**) in 5 ml trockenem Methanol vorgelegt. Nach Zugabe von 276 mg (2.0 mmol) Kaliumcarbonat wurde die gelbe Suspension 24 h lang bei RT gerührt. Die nun hellgelbe Suspension wurde mit Ether und Wasser extrahiert. Nach Rückextraktion der wässrigen Phase trocknete man über MgSO<sub>4</sub>. Man chromatographierte an Kieselgel (l = 22 cm,  $\phi$  = 2 cm) mit Ether : Pentan (1 : 4) und isolierte 184 mg (0.77 mmol = 77 %) **57** in Form eines schwach gelben Feststoffs.

Methode **C** (CSK-142): In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 1.00 g (3.42 mmol) 3-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**50**), 96 mg (0.14 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 26 mg (0.14 mmol)

Kupferiodid und 36 mg (0.14 mmol) Triphenylphosphan in 17 ml destilliertem Piperidin vorgelegt und 10 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschliessend gab man zu der orangen Lösung 470 mg (4.79 mmol) Trimethylsilylacetylen in 3 ml Piperidin und erhitzte zum Sieden. Die DC Kontrolle zeigte nach 3 h vollständigen Umsatz an. Die braune Suspension wurde mit 4 ml 2 N NaOH versetzt und 30 min zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml Ether und 100 ml H<sub>2</sub>O zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal rückextrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man die hellbraune Lösung an Kieselgel (l = 8 cm, φ = 4 cm) mit Ether : Pentan (1 : 4) und isolierte 609 mg (2.57 mmol = 75 %) **57** in Form eines gelben Pulvers.

Smp.: 99-102 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 3.03 (s, 1 H), 3.35 (s, 3 H), 6.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 6.80 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1 H), 6.94 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.10-7.30 (m, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 35.3 (CH<sub>3</sub>), 76.8 (CH), 83.2 (C<sub>quart</sub>), 113.6 (CH), 114.2 (CH), 115.9 (C<sub>quart</sub>), 122.8 (C<sub>quart</sub>), 122.85 (CH), 123.5 (C<sub>quart</sub>), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 130.4 (CH), 131.5 (CH), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 146.3 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 237 (M<sup>+</sup>, 100), 222 (85), 118 (10). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3439 (ss, br), 3290 (m), 2954 (m), 2927 (m), 2855 (w), 2199 (w), 2106 (w), 1624 (w), 1604 (w), 1579 (w), 1501 (m), 1465 (ss), 1398 (s), 1356 (m), 1336 (w), 1297 (w), 1247 (s), 1195 (w), 1153 (w), 883 (w), 814 (m), 758 (w). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 267 (36700), 319 (7200). - R<sub>f</sub> (Pentan) = 0.30. - C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NS (237.3): Ber. C: 75.92, H: 4.67, N: 5.90, S: 13.51; Gef. C: 75.94, H: 4.85, N: 5.91, S: 13.53.

### 3-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**60**)

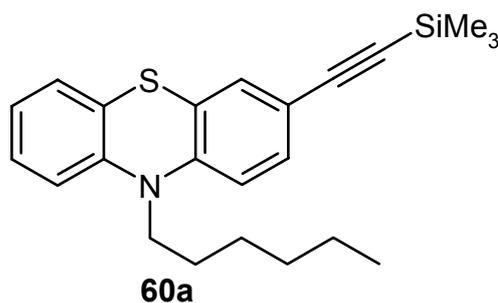


Methode C (CSK-179): In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 362 mg (1.00 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**51**), 28 mg (0.04 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 8 mg (0.04 mmol) Kupferiodid und 10 mg (0.04 mmol) Triphenylphosphan in 3 ml destilliertem Piperidin und 3 ml THF vorgelegt und 10 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend gab man zu der klaren, orangen Lösung 137 mg (1.40 mmol) Trimethylsilylacetylen und erhitzte 2 h lang zum Sieden. Die braune Suspension wurde nach 12 h Rühren bei RT mit 3 ml 2 N NaOH versetzt und 1 h lang

zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 100 ml H<sub>2</sub>O zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal rückextrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man die hellbraune Lösung an Kieselgel (l = 11 cm,  $\phi$  = 3 cm) mit Ether : Pentan (1 : 1) und isolierte 259 mg (0.84 mmol = 84 %) **60** in Form eines dunkelgelben Öls.

Methode **D** (CSK-309):

**10-Hexyl-3-trimethylsilanylethynyl-10H-phenothiazin (60a)**



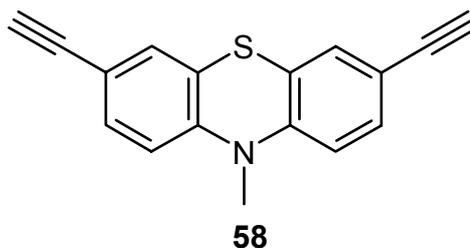
In einem dickwandigen Schraubgefäß wurden 1.21 g (3.34 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**51**), 70 mg (0.10 mmol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 19 mg (0.10 mmol = 3 mol%) Kupferiodid und 52 mg (0.20 mmol = 6 mol%) Triphenylphosphin in 25 ml Triethylamin und 5 ml THF vorgelegt. Mit Hilfe einer langen Kanüle spülte man die gelbe Suspension 30 min mit N<sub>2</sub>. Anschließend gab man 0.71 ml (1.5 Eq = 5.01 mmol) Trimethylsilylacetylen zu, verschließt das Gefäß und erhitzte 2 Tage lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen wurde die braune Suspension mit Ether als Laufmittel über Celite filtriert. An Silicagel chromatographierte man mit Hexan als Laufmittel. Nach Einengen der Lösemittel erhielt man 1.23 g (3.24 mmol = 97 %) **60a** in Form eines hellorange, zähflüssigen Öls. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.23 (s, 9 H), 0.86 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.25-1.29 (m, 4 H), 1.40 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.76 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.79 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 6.70 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H), 6.82 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H), 6.89 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.07-7.15 (m, 2 H), 7.20-7.24 (m, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  -0.02 (CH<sub>3</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 93.7 (C<sub>quart</sub>), 104.6 (C<sub>quart</sub>), 114.8 (CH), 115.5 (CH), 116.8 (C<sub>quart</sub>), 122.6 (CH), 124.2 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 130.5 (CH), 131.1 (CH), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 381 (12), 380 (31), 379 (M<sup>+</sup>, 100), 308 (31), 295 (14), 294 (51). - IR (Film),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2957 (ss), 2928 (s), 2856 (m), 2156 (ss), 1598 (m), 1575 (m), 1493 (s), 1463 (ss), 1362 (w), 1335 (m), 1249 (ss), 1194 (w), 1136 (w), 899 (s), 843 (ss), 748 (ss), 719 (w), 700 (w), 639 (w). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 238 (17400), 246 (15800), 272 (36300), 328

(6900). –  $R_f$  (Hexan) = 0.35. –  $C_{23}H_{29}NSSi$  (379.6): Ber. C: 72.76, H: 7.70, N: 3.69, S: 8.44; C: 72.89, H: 7.64, N: 3.77, S: 8.40.

### Abspaltung der Silylschutzgruppe:

In einem 50 ml Kolben wurden 450 mg (1.18 mmol) 10-Hexyl-3-trimethylsilanylethynyl-10*H*-phenothiazin (**60a**) in 20 ml Ether und 5 ml verdünnter methanolischer NaOH-Lösung 1 h lang zum Sieden erhitzt. Die DC Kontrolle zeigte vollständigen Umsatz an. Man extrahierte nach Abkühlen auf RT mit Ether und Wasser aus. Die organischen Extrakte wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und eingengt. Nach Einengen der Lösemittel erhielt man 349 mg (1.13 mmol = 96 %) **60** in Form eines hellorangen Öls.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.87 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3 H), 1.28-1.31 (m, 4 H), 1.41 ( $m_c$ , 2H), 1.77 ( $m_c$ , 2H), 3.02 (s, 1 H), 3.81 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 6.75 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 6.83 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 6.91 (dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.1$  Hz, 1 H), 7.08-7.16 (m, 2 H), 7.22-7.27 (m, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $CH_3$ ), 22.5 ( $CH_2$ ), 26.5 ( $CH_2$ ), 26.7 ( $CH_2$ ), 31.4 ( $CH_2$ ), 47.5 ( $CH_2$ ), 76.8 (CH), 83.1 ( $C_{quart}$ ), 114.9 (CH), 115.5 (CH), 115.7 ( $C_{quart}$ ), 122.7 (CH), 124.1 ( $C_{quart}$ ), 124.8 ( $C_{quart}$ ), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 130.7 (CH), 131.3 (CH), 144.6 ( $C_{quart}$ ), 145.8 ( $C_{quart}$ ). –  $R_f$  (Pentan) = 0.16. –  $C_{20}H_{21}NS$  (307.4).

### 3,7-Diethynyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**58**)



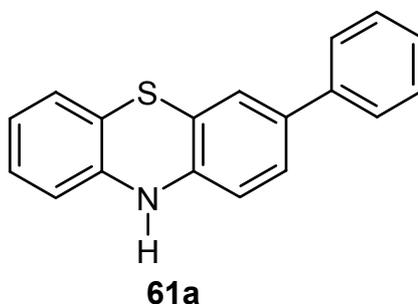
Methode **B** (CSK-159): In einem ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben wurden 269 mg (1.0 mmol) 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (**55**)<sup>[138]</sup> und 576 mg (3 mmol) Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (**48**) in 10 ml trockenem Methanol und 5 ml trockenem  $CH_2Cl_2$  vorgelegt. Nach Zugabe von 552 mg (4.0 mmol) Kaliumcarbonat wurde die gelbe Suspension 2 Tage lang bei RT gerührt. Die nun hellgelbe Suspension wurde mit  $CH_2Cl_2$  und Wasser extrahiert. Nach zweimaliger Rückextraktion der wässrigen Phase trocknete man über  $MgSO_4$ . Man chromatographierte an Kieselgel ( $l = 20$  cm,  $\phi = 2$  cm) mit Ether : Pentan (1 : 2) und isolierte 172 mg (0.66 mmol = 66 %) **58** in Form eines hellgelben Pulvers.

Methode C (CSK-a03): In einem ausgeheizten 250 ml Zweihals-Rundkolben mit Rückflußkühler und Septum wurde eine Lösung von 10.0 g (26.95 mmol) 3,7-Dibrom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**56**),<sup>[130]</sup> 0.76 g (1.08 mmol = 4 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.21 g (1.08 mmol = 4 mol%) Kupferiodid und 0.28 g (1.08 mmol = 4 mol%) Triphenylphosphan in 150 ml trockenem Piperidin vorgelegt und 15 min mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden durch das Septum 9.90 ml (70.0 mmol) Trimethylsilylacetylen zugegeben. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach 3 h zeigte das DC vollständigen Umsatz an. 25 ml 2N NaOH-Lösung wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere ½ h lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde nach Abkühlen auf RT auf 500 ml Wasser gegeben und 4 mal mit je 300 ml Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden filtriert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde an Silicagel mit Ether/Pentan 4:1 säulenchromatographisch gereinigt (l = 30 cm, ø = 4 cm, R<sub>f</sub> = 0.26). Nach Einengen des Lösemittels und Kristallisation im Kühlschrank erhielt man 4.28 g (16.4 mmol = 61%) hellgelbe Kristalle **58**. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), δ 3.05 (s, 2 H), 3.38 (s, 3 H), 6.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.22 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.27 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2 H) – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 35.5 (CH<sub>3</sub>), 77.2 (CH), 82.8 (C<sub>quart</sub>), 113.9 (CH), 116.4 (C<sub>quart</sub>), 122.9 (C<sub>quart</sub>), 130.5 (CH), 131.7 (CH), 145.5 (C<sub>quart</sub>). – C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NS (261.3).

### 7.3 Darstellung arylierter Phenothiazinderivate

#### 3-Phenyl-10*H*-phenothiazin (**61a**)

CSK-j01

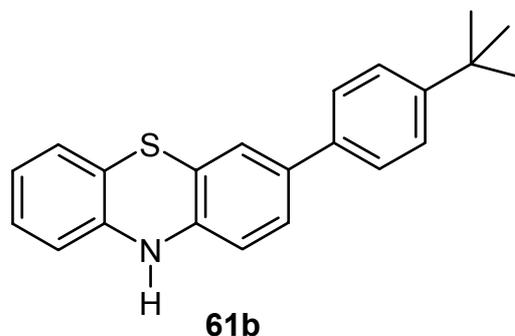


In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 321 mg (1.15 mmol) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 155 mg (1.27 mmol = 1.1 eq) Phenylboronsäure, 40 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 159 mg (1.15 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 ml mit N<sub>2</sub> gespültem Ethylenglykoldimethylether und 5 ml H<sub>2</sub>O

vorgelegt. Die hellbraune Suspension wurde 16 h lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und zweimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man mit Ether : Pentan 1 : 25 an Kieselgel. Nach Eluieren mit Ether und Einengen der Lösemittel erhielt man 213 mg (0.77 mmol = 67 %) **61a** in Form eines altrosa Pulvers. Smp.: 217-218 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz), δ 6.67-6.77 (m, 3 H), 6.91-6.99 (m, 2 H), 7.20 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.27-7.31 (m, 2 H), 7.38 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.55 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 8.68 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz), δ 114.6 (CH), 114.9 (CH), 116.3 (C<sub>quart</sub>), 117.2 (C<sub>quart</sub>), 122.0 (CH), 124.3 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 133.8 (C<sub>quart</sub>), 139.3 (C<sub>quart</sub>), 141.5 (C<sub>quart</sub>), 141.8 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 276 (20), 275 (M<sup>+</sup>, 100), 274 (25). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3362 (ss), 3055 (w), 1881 (w), 1601 (m), 1576 (m), 1487 (s), 1469 (ss), 1424 (m), 1382 (w), 1305 (m), 1273 (w), 1155 (w), 1125 (w), 1078 (w), 1032 (w), 884 (w), 819 (s), 758 (ss), 749 (ss), 689 (s). - UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 268 (35800), 335 (8000). - R<sub>f</sub> (Ether) = 0.75, R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 25) = 0 - C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NS (275.3): Ber. 275.0768; Gef. 275.0776 (HRMS).

### 3-(4-*tert*-Butylphenyl)-10*H*-phenothiazin (**61b**)

CSK-j08

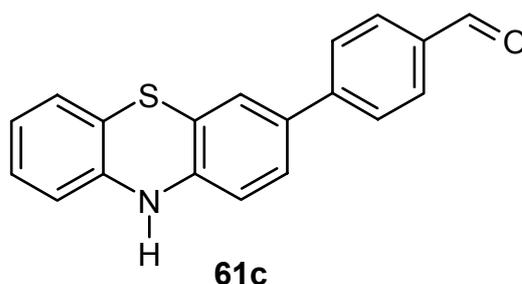


In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 224 mg (0.80 mmol) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 157 mg (0.88 mmol = 1.1 eq) 4-*tert*-Butylphenylboronsäure, 28 mg (0.02 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 244 mg (1.77 mmol) Kaliumcarbonat in 12 ml mit N<sub>2</sub> gespülten Ethylenglykoldimethylether und 5 ml Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt. Man extrahierte nach Abkühlen auf RT die organische Phase zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel zunächst mit Ether : Pentan (1 : 1) und erhöhte durch Zugabe von Ether schrittweise die Laufmittelpolarität. Man erhielt 214 mg (0.64 mmol = 80 %) **61b** in Form eines hummerfarbenen Pulvers. Smp.: 253-255 °C. - <sup>1</sup>H-NMR

(D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz),  $\delta$  1.27 (s, 12 H), 6.67-6.77 (m, 3 H), 6.90-7.00 (m, 2 H), 7.17 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H), 7.26 (dd,  $J$  = 1.8 Hz,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H), 7.39 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.46 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H), 8.66 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz),  $\delta$  31.2 (CH<sub>3</sub>), 34.3 (C<sub>quart</sub>), 114.6 (CH), 114.8 (CH), 116.3 (C<sub>quart</sub>), 117.1 (C<sub>quart</sub>), 121.9 (CH), 124.0 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 133.8 (C<sub>quart</sub>), 136.5 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 141.9 (C<sub>quart</sub>), 149.3 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 332 (24), 331 (M<sup>+</sup>, 100), 317 (13), 316 (52), 301 (27). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3372 (m, br), 2961 (m), 1605 (w), 1577 (w), 1460 (m, sh), 1471 (ss), 1431 (w), 1307 (m), 1269 (w), 1125 (w), 1034 (w), 813 (s), 744 (s). - UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 270 (36600), 333 (8400). - R<sub>f</sub> (Ether) = 0.90 - C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NS (331.4): Ber. 331.1394; Gef. C: 331.1423 (HRMS).

#### 4-(10*H*-Phenothiazin-3-yl)-benzaldehyd (61c)

CSK-j09

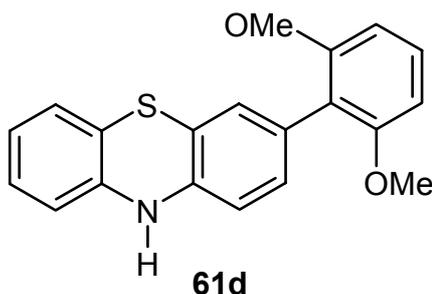


In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 270 mg (0.97 mmol) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 160 mg (1.06 mmol = 1.1 eq) 4-Formylphenylboronsäure, 37 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 295 mg (2.13 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml mit N<sub>2</sub> gespülten Ethylenglykoldimethylether und 5 ml Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT extrahierte man die organische Phase zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel mit Ether : Pentan (1 : 2). Man erhielt 239 mg (0.79 mmol = 80 %) **61c** in Form eines intensiv gelben Pulvers. Smp.: 202 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz),  $\delta$  6.67-6.78 (m, 3 H), 6.91-6.99 (m, 2 H), 7.33 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1 H), 7.40 (dd,  $J$  = 1.8 Hz,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H), 7.80 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H), 7.90 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H), 8.80 (s, 1 H), 9.98 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz),  $\delta$  114.7 (CH), 114.9 (CH), 116.1 (C<sub>quart</sub>), 117.4 (C<sub>quart</sub>), 122.2 (CH), 124.7 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 127.8 (CH), 130.3 (CH), 132.1 (C<sub>quart</sub>), 134.6 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 142.5 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 192.6 (CH). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 304 (17), 303 (M<sup>+</sup>, 100), 274 (22), 273 (15), 241 (19). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3435 (s, br), 2924 (w), 2852 (w), 1691 (s), 1598 (ss), 1575

(s), 1521 (w), 1491 (m), 1471 (ss), 1435 (w), 1387 (w), 1308 (s), 1272 (m), 1218 (m), 1175 (s), 1079 (w), 1033 (w), 836 (m), 811 (s), 750 (s). – UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 284 (24700), 402 (11400). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 2) = 0.10 – C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>NOS (303.4): Ber. C: 75.22, H: 4.32, N: 4.62, S: 10.57; Gef. C: 75.29, H: 4.37, N: 4.53, S: 10.28.

### 3-(2,6-Dimethoxyphenyl)-10H-phenothiazin (61d)

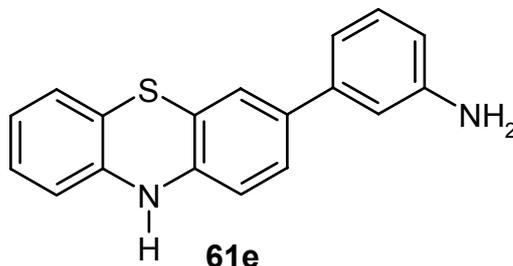
CSK-j02



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 349 mg (1.25 mmol) 3-Brom-10H-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 254 mg (1.40 mmol = 1.1 eq) 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure, 43 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 173 mg (1.25 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 ml mit N<sub>2</sub> gespültem Ethylenglykoldimethylether und 5 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt. Die rotbraune Suspension wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und zweimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man mit Ether : Pentan 1 : 2 an Kieselgel und erhöhte schrittweise durch Zugabe von Ether die Polarität des Laufmittels. Man erhielt 330 mg (0.98 mmol = 78 %) **61d** in Form eines rosa Pulvers. Smp.: 204-205 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz),  $\delta$  3.64 (s, 6 H), 6.66-6.83 (m, 7 H), 6.90 (m<sub>c</sub>, 1 H), 6.98 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.23 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H), 8.59 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz),  $\delta$  55.8 (CH<sub>3</sub>), 104.5 (CH), 113.9 (CH), 114.6 (CH), 115.5 (C<sub>quart</sub>), 116.6 (C<sub>quart</sub>), 117.9 (C<sub>quart</sub>), 121.8 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C<sub>quart</sub>), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 130.2 (CH), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 142.4 (C<sub>quart</sub>), 157.3 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 336 (21), 335 (M<sup>+</sup>, 100), 289 (14). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3381 (m), 3000 (w), 2935 (w), 2834 (w), 2182 (w), 1891 (w), 1579 (s), 1504 (w), 1469 (ss), 1428 (s), 1377 (w), 1303 (s), 1265 (m), 1246 (ss), 1171 (w), 1107 (ss), 1033 (w), 1024 (w), 886 (w), 819 (w), 789 (w), 745 (m). – UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 262 (38400), 322 (6400). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 2) = 0.30 – C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (335.4): Ber. C: 71.62, H: 5.11, N: 4.18, S: 9.56; Gef. C: 71.57, H: 5.39, N: 4.02, S: 9.13.

**3-(10*H*-Phenothiazin-3-yl)phenylamin (61e)**

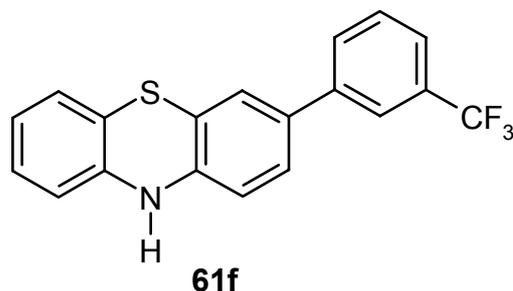
CSK-j04



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 305 mg (1.10 mmol) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 193 mg (1.21 mmol = 1.1 eq) 3-Aminophenylboronsäure, 38 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 304 mg (2.20 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml mit N<sub>2</sub> gespülten Ethylenglykoldimethylether und 5 ml Wasser vorgelegt. Das braune Reaktionsgemisch wurde 45 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT extrahierte man die organische Phase zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel zunächst mit Ether : Pentan (1 : 1) und erhöhte durch Zugabe von Ether schrittweise die Laufmittelpolarität. Man erhielt 249 mg (0.86 mmol = 78 %) **61e** in Form eines grünbraunen Pulvers. Smp.: 193-194 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz), δ 5.06 (s, 2 H), 6.49 (m<sub>c</sub>, 1 H), 6.65-6.76 (m, 5 H), 6.90-7.07 (m, 4 H), 7.18 (dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 8.64 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz), δ 111.4 (CH), 112.8 (CH), 113.7 (CH), 114.6 (CH), 114.7 (CH), 116.3 (C<sub>quart</sub>), 116.9 (C<sub>quart</sub>), 121.9 (CH), 124.0 (CH), 125.7 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 129.4 (CH), 134.8 (C<sub>quart</sub>), 139.9 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 141.9 (C<sub>quart</sub>), 149.2 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 291 (19), 290 (M<sup>+</sup>, 100), 289 (25), 258 (10). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3362 (ss), 3049 (m), 1602 (ss), 1576 (ss), 1471 (ss), 1424 (ss), 1379 (w), 1305 (ss), 1253 (w), 1224 (m), 1169 (w), 1155 (w), 1125 (w), 1078 (w), 1033 (w), 994 (w), 864 (m), 820 (s), 783 (ss), 746 (ss), 688 (s), 656 (m). - UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 265 (41800), 329 (10700). - R<sub>f</sub> (Ether) = 0.46 - C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S (290.4): Ber. C: 74.45, H: 4.86, N: 9.65, S: 11.04; Gef. C: 74.18, H: 4.81, N: 9.49, S: 10.78.

**3-(3-Trifluormethylphenyl)-10H-phenothiazin (61f)**

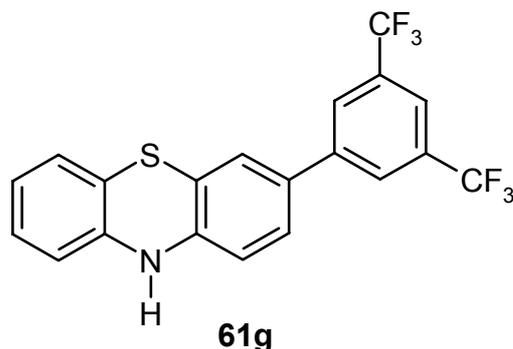
CSK-j05



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 311 mg (1.12 mmol) 3-Brom-10H-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 234 mg (1.23 mmol = 1.1 eq) 3-(Trifluormethyl)-phenylboronsäure, 38 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 308 mg (2.23 mmol) Kaliumcarbonat in 12 ml mit N<sub>2</sub> gespülten Ethylenglykoldimethylether und 5 ml Wasser vorgelegt. Das braune Reaktionsgemisch wurde 25 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT extrahierte man die organische Phase zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel zunächst mit Ether : Pentan (1 : 2) und erhöhte durch Zugabe von Ether schrittweise die Laufmittelpolarität. Man erhielt 373 mg (1.08 mmol = 97 %) **61f** in Form eines hellgelben Pulvers. Smp.: 217 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz), δ 6.67-6.77 (m, 3 H), 6.90-7.01 (m, 2 H), 7.32-7.39 (m, 2 H), 7.57-7.62 (m, 2 H), 7.87 (m<sub>c</sub>, 2 H), 8.74 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz), δ 114.7 (CH), 114.9 (CH), 116.2 (C<sub>quart</sub>), 117.4 (C<sub>quart</sub>), 122.1 (CH), 122.2 (m<sub>c</sub>, CH), 123.4 (m<sub>c</sub>, CH), 124.6 (CH), 126.2 (Kopplungspartner ist überlagert, C<sub>quart</sub>), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 127.8 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (d, J = 28 Hz, C<sub>quart</sub>), 130.0 (CH), 132.0 (C<sub>quart</sub>), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 141.5 (C<sub>quart</sub>), 142.2 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) m/z (%): 344 (22), 343 (M<sup>+</sup>, 100), 342 (16), 311 (17). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3435 (m, br), 3363 (s), 2928 (w), 1602 (w), 1577 (w), 1479 (s), 1448 (m), 1422 (m), 1382 (w), 1335 (ss), 1303 (w), 1293 (w), 1263 (w), 1174 (ss), 1111 (s), 1074 (m), 1043 (m), 877 (w), 798 (s), 756 (s), 694 (m). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 265 (34000), 328 (6800). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 2) = 0.30 - C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NS (343.4): Ber. C: 66.46, H: 3.52, N: 4.08; Gef. C: 66.46, H: 3.26, N: 4.03.

**3-(3,5-Bis-trifluormethylphenyl)-10H-phenothiazin (61g)**

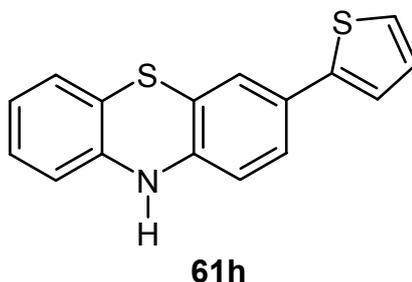
CSK-j07



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 151 mg (0.54 mmol) 3-Brom-10H-phenothiazin (**49**), <sup>[126]</sup>154 mg (0.59 mmol = 1.1 eq) 3,5-Bis-(trifluormethyl)-phenylboronsäure, 25 mg (0.02 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 150 mg (1.08 mmol) Kaliumcarbonat in 12 ml mit N<sub>2</sub> gespülten Ethylenglykoldimethylether und 5 ml Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT extrahierte man die organische Phase zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel zunächst mit Ether : Pentan (1 : 2) und erhöhte durch Zugabe von Ether schrittweise die Laufmittelpolarität. Man erhielt 194 mg (0.47 mmol = 87 %) **61g** in Form eines lindgrünen voluminösen Feststoffs. Smp.: 199 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz), δ 6.67 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.73-6.77 (m, 2 H), 6.92 (m<sub>c</sub>, 1 H), 6.98 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.48-7.51 (m, 2 H), 7.94 (s, 1 H), 8.22 (s, 2 H), 8.81 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz), δ 114.7 (CH), 114.8 (CH), 116.2 (C<sub>quart</sub>), 117.6 (C<sub>quart</sub>), 120.0 (m<sub>c</sub>, CH), 123.5 (d, *J* = 271 Hz, C<sub>quart</sub>), 122.3 (CH), 125.0 (CH), 126.3 (m<sub>c</sub>, CH), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 130.3 (C<sub>quart</sub>), 130.9 (quart, *J* = 32 Hz, CH), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 141.8 (C<sub>quart</sub>), 142.8 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 412 (22), 411 (M<sup>+</sup>, 100), 410 (13), 379 (16). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3435 (s, br), 2927 (w), 1605 (w), 1578 (w), 1478 (m), 1465 (m), 1377 (s), 1280 (ss), 1184 (m), 1130 (s), 1067 (w), 899 (w), 881 (w), 749 (w), 682 (w). - UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 271 (27300), 340 (7100), 372 (7000). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 2) = 0.34 - C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>NS (411.3): Ber. C: 58.40, H: 2.70, N: 3.40; Gef. C: 58.55, H: 2.39, N: 3.36.

**3-Thiophen-2-yl-10H-phenothiazin (61h)**

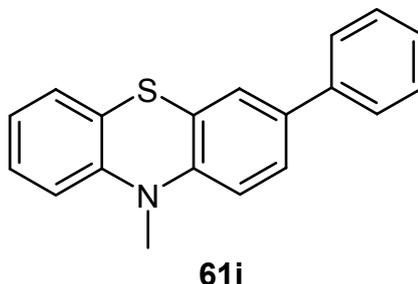
CSK-j03



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 327 mg (1.17 mmol) 3-Brom-10H-phenothiazin (**49**),<sup>[126]</sup> 160 mg (1.30 mmol = 1.1 eq) 2-Thiophenboronsäure, 54 mg (0.04 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 323 mg (2.35 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml mit N<sub>2</sub> gespülten Ethylenglykoldimethylether und 5 ml Wasser vorgelegt. Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde 22 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT extrahierte man die organische Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel zunächst mit Ether : Pentan (1 : 4) und erhöhte durch Zugabe von Ether schrittweise die Laufmittelpolarität. Man erhielt 226 mg (0.80 mmol = 68 %) braune goldglänzende Kristalle **61h**. Das Produkt **61h** war in Lösung oxidationsempfindlich und verfärbte sich grünlich. Smp.: 220-222 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz), δ 6.66-6.77 (m, 3 H), 6.90-7.06 (m, 3 H), 7.18 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.24 (dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.32 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.40 (m<sub>c</sub>, 1 H), 8.71 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz), δ 114.6 (CH), 114.8 (CH), 116.0 (C<sub>quart</sub>), 117.3 (C<sub>quart</sub>), 122.1 (CH), 122.4 (CH), 123.0 (CH), 124.5 (CH), 125.1 (CH), 126.4 (CH), 127.8 (CH), 127.85 (C<sub>quart</sub>), 128.5 (CH), 141.4 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 142.9 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 282 (20), 281 (M<sup>+</sup>, 100), 280 (17), 249 (24), 248 (14), 236 (14), 204 (11). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3362 (ss), 3070 (w), 1603 (w), 1576 (m), 1532 (w), 1471 (ss), 1428 (s), 1389 (w), 1298 (s), 1259 (w), 1211 (w), 1153 (w), 1125 (w), 1076 (w), 1033 (w), 930 (w), 879 (w), 811 (ss), 751 (ss), 693 (s). - UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 265 (19000, sh), 287 (21900), 346 (8700). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.24 - C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> (281.4): Ber. 281.0332; Gef. 281.0349 (HRMS).

**10-Methyl-3-phenyl-10H-phenothiazin (61i)**

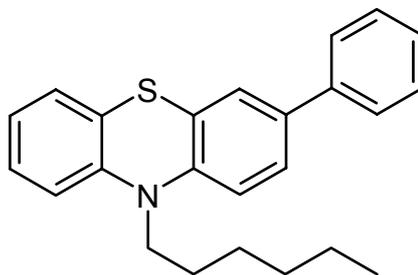
CSK-146



In einem 25 ml Zweihalskolben wurden im N<sub>2</sub>-Strom 292 mg (1.00 mmol) 3-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin (**50**), 134 mg (1.10 mmol) Phenylboronsäure, 11 mg (0.02 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 138 mg (1.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 8 ml Ethylenglykoldimethylether und 4 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt. Man spülte 10 min mit N<sub>2</sub>. Die nun tiefrote Lösung wurde 3 h lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT fügte man 100 ml Ether zu und wusch die organische Phase zweimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O. Nach Einengen der Lösemittel erhielt man 240 mg (0.83 mmol = 83 %) farblose Kristalle **61i**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Das Produkt **61i** zersetzte sich in CDCl<sub>3</sub>. Smp.: 126-127 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 3.38 (s, 3 H), 6.83 (m<sub>c</sub>, 2 H), 6.93 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.15 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.19-7.31 (m, 1 H), 7.37-7.42 (m, 4 H), 7.52 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 35.3 (CH<sub>3</sub>), 114.1 (CH), 114.2 (CH), 122.5 (CH), 123.1 (C<sub>quart</sub>), 123.8 (C<sub>quart</sub>), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 135.6 (C<sub>quart</sub>), 140.0 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.6 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 290 (20), 289 (M<sup>+</sup>, 100), 275 (13), 274 (59), 144 (15). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (m, br), 1629 (w, br), 1602 (w), 1577 (w), 1464 (ss), 1335 (m), 1260 (m), 1142 (w), 1042 (w), 873 (w), 810 (w), 762 (m), 750 (m), 697 (w). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 265 (31200), 318 (7200). - C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NS (289.4): Ber. C: 78.86, H: 5.22, N: 4.84; S: 11.08; Gef. C: 78.50, H: 5.24, N: 4.81, S: 11.03.

**10-Hexyl-3-phenyl-10H-phenothiazin (61j)**

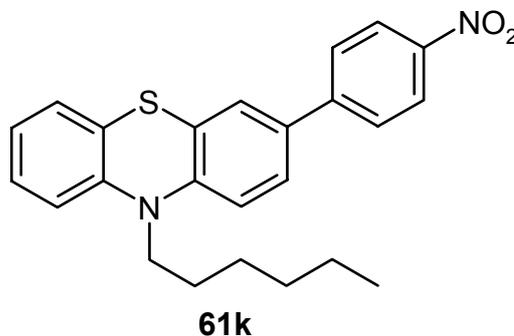
CSK-277

**61j**

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 362 mg (1.00 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**51**) in 8 ml Dioxan und 4 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt und 10 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend gab man 121 mg (1.00 mmol) Phenylboronsäure, 25 mg (0.02 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 415 mg (3.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu und erhitze 24 h lang zum Sieden. Die gelbe Suspension wurde nach Abkühlen auf RT mit Ether und H<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chromatographierte man mit Pentan an Kieselgel (l = 10 cm,  $\phi$  = 3.5 cm). Man erhielt 201 mg (0.56 mmol = 56 %) **61j** in Form eines hellgelben Öls. <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.28 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.45 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.79 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.95 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.93 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.00-7.08 (m, 2 H), 7.13-7.22 (m, 2 H), 7.29 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.38-7.48 (m, 4 H), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.2 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.6 (CH), 136.1 (C<sub>quart</sub>), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 146.0 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 360 (30), 359 (M<sup>+</sup>, 100), 288 (35), 275 (19), 274 (79), 256 (13). - IR (Film),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2954 (s), 2927 (s), 2855 (m), 1599 (m), 1576 (m), 1508 (w), 1483 (m), 1462 (ss), 1443 (m), 1395 (w), 1332 (m), 1293 (w), 1250 (s), 1133 (w), 1105 (w), 818 (m), 761 (ss), 747 (s), 697 (s). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 236 (20400), 268 (37300), 322 (8100). - R<sub>f</sub> (Pentan) = 0.31. - C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NS (359.5): Ber. C: 80.17, H: 7.01, N: 3.89, S: 8.92; Gef. C: 80.40, H: 7.07, N: 4.07, S: 8.86.

**10-Hexyl-3-(4-nitrophenyl)-10H-phenothiazin (61k)**

CSK-264

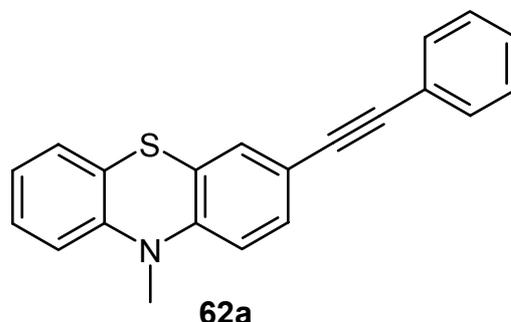


In einem 25 ml Zweihalskolben wurden im N<sub>2</sub>-Strom 298 mg ( $8.22 \cdot 10^{-4}$  mol) 1-Iod-4-nitrobenzol, 205 mg ( $8.22 \cdot 10^{-4}$  mol) 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**53**), 28 mg ( $2.47 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 227 mg (1.64 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 ml trockenem Dioxan und 4 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt. Die nun dunkelrote Lösung wurde 2 Tage lang zum Sieden erhitzt. Der verbliebene dunkelbraune zähe Rückstand wurde nach Abkühlen auf RT in Ether gelöst. Man filtrierte zunächst absorptiv über Celite und chromatographierte dann an Kieselgel ( $\phi = 4$  cm,  $l = 8$  cm) mit Ether : Pentan 1 : 4. Nach Einengen der Lösemittel erhielt man 279 mg ( $6.90 \cdot 10^{-4}$  mol = 84 %) **61k** in Form eines roten zähflüssigen Öls. <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.27-1.32 (m, 4 H), 1.46 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.80 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.97 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 6.95 (t,  $J = 6.6$  Hz, 1 H), 7.03-7.23 (m, 3 H), 7.52 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2 H), 7.59 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.88 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 8.25 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.2 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 116.8 (CH), 116.9 (CH), 123.6 (CH), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (CH), 126.2 (C<sub>quart</sub>), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 133.2 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 146.9 (C<sub>quart</sub>), 147.0 (C<sub>quart</sub>), 147.6 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 405 (24), 404 (M<sup>+</sup>, 100), 374 (15), 333 (39), 320 (15), 319 (55), 289 (19), 273 (30), 272 (17). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3066 (w), 2956 (m), 2927 (s), 2854 (m), 1678 (w), 1595 (s), 1576 (m), 1514 (ss), 1485 (m), 1464 (ss), 1339 (ss), 1288 (m), 1253 (s), 1187 (w), 1121 (s), 1082 (w), 1048 (w), 888 (w), 874 (s), 854 (m), 816 (w), 755 (m). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 257 (23900), 295 (15100), 409 (8000). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.64. - C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (404.5): Ber. 404.1558; Gef. 404.1580 (MS).

## 7.4 Darstellung alkylierter Phenothiazinderivate

### 10-Methyl-3-phenylethynyl-10*H*-phenothiazin (**62a**)

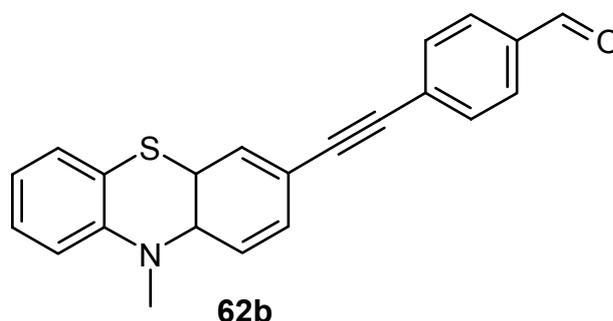
CSK-280



In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 238 mg (1.00 mmol) 3-Ethynyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**57**) in 15 ml Triethylamin und 7 ml THF vorgelegt und 15 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend gab man 21 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6 mg (0.03 mmol) Kupferiodid und 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol in 5 ml THF zu und erhitzte 24 h lang zum Sieden. Die orangerote Suspension wurde nach Abkühlen auf RT mit Ether über Kieselgel filtriert. Man chromatographierte an Kieselgel (l = 10 cm, φ = 2 cm) mit Ether : Pentan (1 : 25) und erhielt 250 mg (0.80 mmol = 80 %) **62a** in Form eines hellgelben Pulvers. Smp.: 135-137 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 3.38 (s, 3 H), 6.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 4 H), 7.16 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.32 (m<sub>c</sub>, 5 H), 7.49-7.52 (m, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 35.4 (CH<sub>3</sub>), 88.8 (C<sub>quart</sub>), 89.2 (C<sub>quart</sub>), 113.8 (CH), 114.2 (CH), 117.2 (C<sub>quart</sub>), 122.8 (CH), 122.9 (C<sub>quart</sub>), 123.4 (C<sub>quart</sub>), 123.5 (C<sub>quart</sub>), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.9 (CH), 130.9 (CH), 131.4 (CH), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 145.8 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 314 (24), 313 (M<sup>+</sup>, 100), 299 (15), 298 (64), 149 (10). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3440 (m, br), 3056 (w), 2977 (w), 2924 (w), 2226 (w), 1627 (w, br), 1594 (w), 1574 (w), 1500 (m), 1464 (ss), 1442 (m), 1396 (w), 1334 (s), 1259 (m), 1156 (m), 1038 (w), 853 (w), 816 (m), 754 (s), 691 (m). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 240 (22500), 274 (38500), 294 (34400), 344 (12200). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 25) = 0.58. - C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NS (313.4): Ber. 313.0925; Gef. 313.0959 (MS).

**4-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3-ylethynyl)-benzaldehyd (62b)**

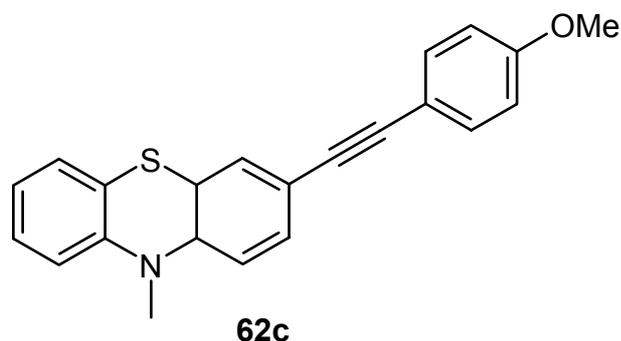
CSK-329/75



In einem dickwandigen Schraubgefäß wurden 237 mg (1.00 mmol) 3-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**), 185 mg (1.00 mmol) 4-Brombenzaldehyd, 35 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 6 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid in 3 ml THF und 3 ml Diisopropylamin vorgelegt und 15 min mit N<sub>2</sub> gespült. Die braune Suspension wurde 3 Tage lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT erhielt man durch absorptive Filtration mit Ether über Celite 454 eine klare, orange Lösung. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 2$  cm,  $l = 20$  cm, Säulenapparatur) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Hexan (1 : 4). Nach Entfernen der Lösemittel verblieben 224 mg (0.66 mmol = 66 %) **62b** in Form eines voluminösen, gelben Feststoffs. Smp.: 174-175 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  3.36 (s, 3 H), 6.75 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 6.80 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 6.94 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.29 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 7.33 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 7.60 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.82 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 9.99 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  35.4 (CH<sub>3</sub>), 88.6, (C<sub>quart</sub>), 93.2 (C<sub>quart</sub>), 113.8 (CH), 114.3 (CH), 116.2 (C<sub>quart</sub>), 122.7 (C<sub>quart</sub>), 123.0 (CH), 123.6 (C<sub>quart</sub>), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (C<sub>quart</sub>), 130.0 (CH), 131.3 (CH), 131.9 (CH), 135.2 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>), 191.4 (CH). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 342 (26), 341 (M<sup>+</sup>, 100), 327 (14), 326 (58). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3439 (ss, br), 2201 (w), 1688 (m), 1633 (m, sh), 1598 (m, sh), 1575 (s), 1512 (w), 1465 (ss), 1396 (w), 1338 (m), 1262 (w), 1210 (w), 1141 (w), 857 (w), 830 (w), 751 (w). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 248 (23400), 274 (32300, sh), 294 (37700), 320 (24800, sh), 386 (22500). - R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Hexan) (1 : 3) = 0.53. - C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NOS (341.4): Ber. 341.0874; Gef. 341.0864 (HR-MS); Ber. C: 77.39, H: 4.43, N: 4.10, S: 9.39; Gef. C: 76.89, H: 4.40, N: 4.01, S: 9.42.

**3-(4-Methoxy-phenylethynyl)-10-methyl-10H-phenothiazin (62c)**

CSK-92



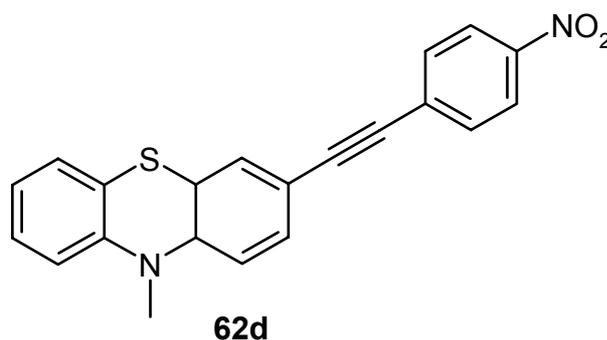
Umsetzung von **57** mit 4-Iodanisol (CSK-92): In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 250 mg (1.05 mmol) 3-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**), 235 mg (1.00 mmol) 4-Iodanisol, 35 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 6 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid in 3 ml Toluol und 3 ml Diisopropylamin vorgelegt und 15 min mit N<sub>2</sub> gespült. Die sich rasch bildende, gelbe Suspension wurde 1.5 h lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und anschliessender absorptiver Filtration mit Ether über Celite 454 erhielt man eine klare, gelbe Lösung. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 4$  cm,  $l = 8$  cm) mit Ether : Pentan (1 : 4). Nach Entfernen der Lösemittel verblieben 250 mg (0.73 mmol = 70 %) **62c** in Form eines blaugelben Feststoffs.

Umsetzung von **57** mit 4-Bromanisol (CSK-101/99/93): In einem 25 ml Zweihalskolben werden 250 mg (1.05 mmol) 3-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**), 189 mg (1.00 mmol) 4-Bromanisol, 35 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 6 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid in 5 ml Piperidin vorgelegt und 15 min mit N<sub>2</sub> gespült. Die sich bildende, gelbe Suspension wird 2 h lang zum Sieden erhitzt. Nach absorptiver Filtration mit Ether über Celite 454 erhält man eine klare, gelbe Lösung. Man chromatographiert an Kieselgel ( $\phi = 4$  cm,  $l = 20$  cm) mit Ether : Pentan (1 : 4). Nach Entfernen der Lösemittel verbleiben 110 mg (0.33 mmol = 32 %) **62c** in Form eines gelbbraunen Pulvers. Smp.: 160-161 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  3.37 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 6.73 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 6.80 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 6.83 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 6.93 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.12-7.19 (m, 2 H), 7.25-7.34 (m, 2 H), 7.43 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  35.3 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 87.4 (C<sub>quart</sub>), 89.2 (C<sub>quart</sub>), 113.7 (CH), 113.9 (CH), 114.2 (CH), 115.5 (C<sub>quart</sub>), 117.5 (C<sub>quart</sub>), 122.7 (CH), 122.8 (C<sub>quart</sub>), 123.3 (C<sub>quart</sub>), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 129.7 (CH), 130.7 (CH), 132.8 (CH), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 159.4 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 344 (23), 343 (M<sup>+</sup>, 100), 329 (15), 328 (60), 313 (10), 285 (17), 171 (9), 164 (6). - IR

(KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435 (s, br), 2929 (w), 1605 (m), 1572 (w), 1515 (ss), 1464 (ss), 1393 (w), 1334 (m), 1286 (w), 1246 (s), 1179 (w), 1143 (w), 1106 (w), 1027 (w), 853 (w), 834 (w), 801 (w), 752 (w), 607 (w), 537 (w). – UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 274 (31600, sh), 288 (35100), 297 (36100, sh), 338 (14900). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.31. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NOS}$  (343.4): Ber. C: 76.94, H: 4.99, N: 4.08; S: 9.33, Gef. C: 76.70, H: 5.00, N: 4.06, S: 9.63.

### 10-Methyl-3-(4-nitro-phenylethynyl)-10H-phenothiazin (62d)

CSK-97

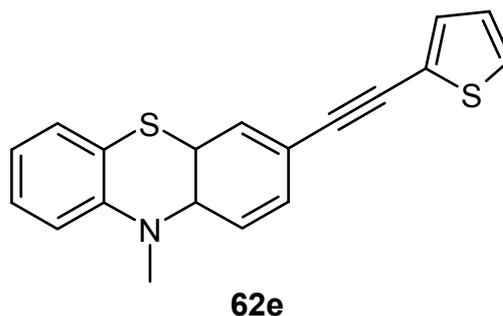


In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 250 mg (1.05 mmol) 3-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**), 250 mg (1.00 mmol) 4-Iodnitrobenzol, 35 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und 6 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid in 5 ml Toluol und 5 ml Diisopropylamin vorgelegt und 15 min mit  $\text{N}_2$  gespült. Die dunkle, zähe Reaktionsmischung wurde 2.5 h lang bei RT gerührt und abschließend 15 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und anschließender absorptiver Filtration mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Celite 454 erhielt man eine klare, orangerote Lösung. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 8$  cm,  $l = 7$  cm) zunächst mit Ether : Pentan (1 : 4), dann mit Ether als Laufmittel. Durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhielt man 321 mg (0.89 mmol = 89 %) **62d** in Form eines dunkelbraunen Feststoffs. Smp.: 188-190 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  3.39 (s, 3 H), 6.76 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 6.82 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 6.95 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.12-7.18 (m, 2 H), 7.30-7.36 (m, 2 H), 7.60 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 8.19 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  35.5 ( $\text{CH}_3$ ), 87.8, ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 94.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 113.9 (CH), 114.4 (CH), 115.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 123.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 130.1 (CH), 130.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 132.0 (CH), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 359 (23), 358 ( $\text{M}^+$ , 100), 343 (27), 328 (24), 313 (15), 297 (23), 296 (13). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3436 (ss), 2902 (m), 1629 (m), 1591 (m), 1573 (m), 1512 (m), 1464 (s), 1339 (s), 1260 (w), 1141 (m), 1106 (m), 860 (m), 815 (w), 748 (m), 688 (w). – UV/VIS  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): ( $\text{CHCl}_3$ ) 264 (23600), 306 (19800), 405 (12200) - ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 263 (26000), 306 (24000), 407 (15000) - (DMSO) 265 (27000), 306 (22600), 413 (13000) –

(CH<sub>3</sub>CN) 261 (26300), 299 (24200), 399 (16000) – (Aceton) 399 (17000) - (THF) 262 (26700), 304 (24700), 404 (15800) - (Pentan) 261 (q), 389 (q) - (MeOH) 261 (q), 299 (q), 397 (q). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.36. – C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (358.4): Ber. C: 70.37, H: 3.94, N: 7.81, S: 8.94; Gef. C: 70.07, H: 4.12, N: 7.52, S: 8.75.

### 10-Methyl-3-thiophen-2-ylethinyl-10H-phenothiazin (62e)

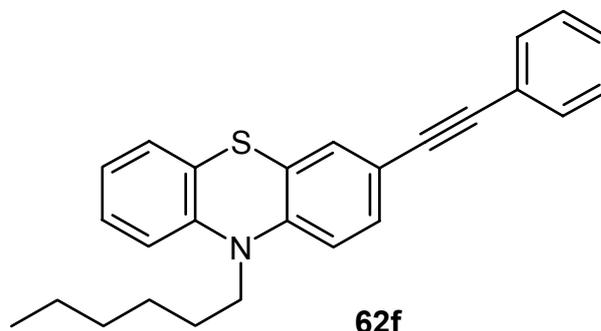
CSK-121/89



In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 250 mg (1.05 mmol) 3-Ethinyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**) in 10 ml trockenem Diisopropylamin und 3 ml THF gelöst. Die gelbe Lösung wurde 10 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend wurden 211 mg (1.03 mmol) 2-Iodthiophen, 35 mg ( $3.10 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 6 mg ( $3.10 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid zugegeben. Man erhitzte 3 h lang zum Sieden, wobei sich eine orange Suspension bildete. Diese wurde nach Abkühlen auf RT in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und als Kieselgeladsorbat mit Ether : Pentan (1 : 4) chromatographiert (l = 14 cm,  $\phi$  = 4 cm). Nach Einengen der Lösemittel erhielt man 239 mg (0.75 mmol = 72 %) **62e** in Form eines hellgelben Feststoffs. Smp.: 141 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  3.35 (s, 3 H), 6.72 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H), 6.79 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H), 6.93 (m<sub>c</sub>, 1 H), 6.98 (m<sub>c</sub>, 1 H), 7.10-7.19(m, 2 H), 7.22-7.31( m, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  35.4 (CH<sub>3</sub>), 82.5 (C<sub>quart</sub>), 92.5 (C<sub>quart</sub>), 113.8 (CH), 114.3 (CH), 116.8 (C<sub>quart</sub>), 122.8 (C<sub>quart</sub>), 122.85 (CH), 123.5 (C<sub>quart</sub>), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 129.7 (CH), 130.8 (CH), 131.5 (CH), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.9 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 321 (11), 320 (22), 319 (M<sup>+</sup>, 100), 305 (18), 304 (74), 159 (11), 152 (11). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3437 (m), 3097 (w), 3055 (w), 2883 (w), 2819 (w), 1598 (m), 1574 (m), 1519 (s), 1493 (m), 1461 (ss), 1442 (s), 1426 (m), 1394 (w), 1358 (w), 1328 (ss), 1261 (s), 1242 (w), 1215 (w), 1141 (s), 1117 (w), 1105 (w), 1037 (w), 873 (w), 852 (s), 805 (s), 750 (ss), 705 (s), 607 (w). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 267 (26100), 306 (24300), 354 (14000). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.50. – C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub> (319.4): Ber. C: 71.44, H: 4.10, N: 4.38; S: 20.07; Gef. C: 71.20, H: 4.22, N: 4.26, S: 19.87.

**10-Hexyl-3-phenylethynyl-10H-phenothiazin (62f)**

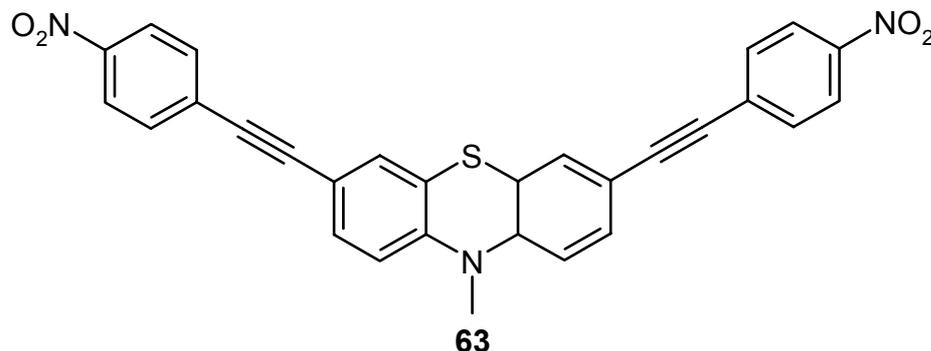
CSK-252a



47 mg ( $2.32 \cdot 10^{-4}$  mol) Iodbenzol, 8 mg ( $6.97 \cdot 10^{-6}$  mol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und 3 mg ( $1.57 \cdot 10^{-5}$  mol) Kupferiodid wurden in 2 ml Diisopropylamin vorgelegt. 75 mg ( $2.44 \cdot 10^{-4}$  mol) 3-Ethynyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**60**) wurden in 4 ml THF zugegeben. Die orange Reaktionsmischung wurde 5 min mit  $\text{N}_2$  gespült. Anschließend erhitze man 12 h lang zum Sieden. Nach Abkühlen auf RT filtrierte man mit Ether über Celite und chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 3$  cm,  $l = 12$  cm) mit Ether : Pentan 1 : 25. Man erhielt 55 mg ( $1.43 \cdot 10^{-4}$  mol = 62 %) **62f** in Form eines gelbgrünen Öls.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 ( $\text{m}_\text{c}$ , 3 H), 1.28 ( $\text{m}_\text{c}$ , 4 H), 1.45 ( $\text{m}_\text{c}$ , 2 H), 1.78 ( $\text{m}_\text{c}$ , 2 H), 3.95 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.95 ( $\text{m}_\text{c}$ , 1 H), 7.00-7.04 (m, 2 H), 7.13 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.20 ( $\text{m}_\text{c}$ , 1 H), 7.26 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 7.33-7.40 (m, 4 H), 7.49-7.52 (m, 2 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 89.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 89.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.5 (CH), 116.9 (CH), 117.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.7 (CH), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 131.7 (CH), 132.1 (CH), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 384 (25), 383 ( $\text{M}^+$ , 95), 312 (31), 299 (31), 298 (100), 280 (12). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3060 (w), 2954 (s), 2926 (s), 2855 (s), 2203 (w), 1595 (m), 1498 (s), 1463 (ss), 1444 (m), 1399 (m), 1364 (m), 1334 (m), 1266 (m), 1250 (m), 1195 (w), 1156 (w), 1142 (w), 1104 (w), 1040 (w), 912 (w), 881 (w), 815 (m), 752 (ss), 690 (s). - UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 276 (31400), 290 (26300), 342 (11100). -  $R_f$  (Ether : Pentan (1 : 25)) = 0.51. -  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NS}$  (383.2): Ber. 383.1708; Gef. 383.1707 (MS).

**10-Methyl-3,7-bis-(4-nitro-phenylethynyl)-10H-phenothiazin (63)**

CSK-107



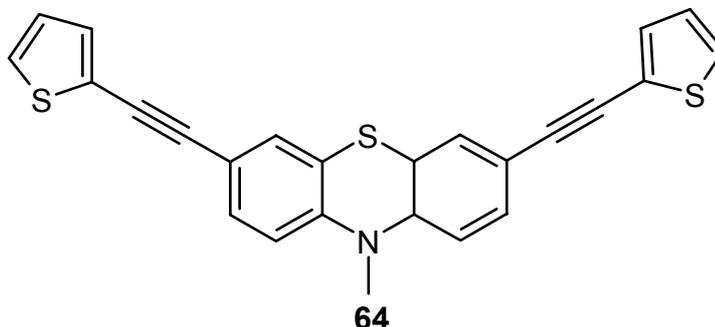
200 mg (0.76 mmol) 3,7-Diethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**58**), 346 mg (1.39 mmol) 4-Iodnitrobenzol, 22 mg ( $2.09 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 4 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid wurden in 2 ml Toluol und 4 ml Diisopropylamin vorgelegt und 10 min mit N<sub>2</sub> gespült. Die dunkle Reaktionsmischung wurde 4 h lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und anschließender absorptiver Filtration mit THF über Celite 454 erhielt man eine klare, rote Lösung. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 8$  cm,  $l = 7$  cm) zunächst mit Ether : Pentan (1 : 1), dann mit Ether als Laufmittel. Nach Entfernen des Solvens erhielt man 307 mg (0.61 mmol = 88 %) **63** in Form eines roten Feststoffs. Smp.: 200-202 °C.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  3.42 (s, 3 H), 6.80 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.31 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2 H), 7.37 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2 H), 7.62 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4 H), 8.20 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4 H).

- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  35.7 (CH<sub>3</sub>), 88.1, (C<sub>quart</sub>), 94.1 (C<sub>quart</sub>), 114.2 (CH), 116.0 (C<sub>quart</sub>), 123.1 (C<sub>quart</sub>), 123.7 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (C<sub>quart</sub>), 131.6 (CH), 132.0 (CH), 145.8 (C<sub>quart</sub>), 146.9 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 503 (M<sup>+</sup>, 100), 488 (22), 473 (12), 442 (14), 396 (11). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3439 (s, br), 2924 (w), 2200 (m), 2050 (w), 2020 (w), 1633 (w, br), 1593 (m), 1576 (m), 1515 (s), 1493 (w), 1467 (s), 1391 (w), 1339 (ss), 1296 (w), 1156 (w), 1129 (w), 1107 (w), 856 (m), 816 (w), 749 (w), 688 (w). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 292 (28800, sh), 308 (31300), 420 (20900). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 1) = 0.30. – C<sub>29</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (503.5): Ber. 503.0939; Gef. 503.0962 (HR-MS).

**10-Methyl-3,7-bis-thiophen-2-ylethynyl-10H-phenothiazin (64)**

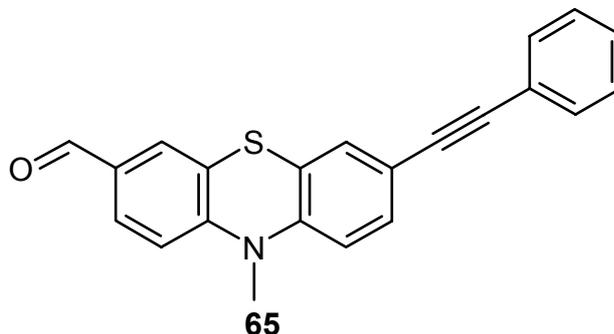
CSK-125



In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 250 mg (0.96 mmol) 3,7-Diethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**) in 6 ml trockenem Diisopropylamin und 3 ml THF gelöst. Die gelbe Lösung wurde 10 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend werden 366 mg (1.74 mmol) 2-Iodthiophen, 33 mg ( $2.87 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 5 mg ( $2.63 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid zugegeben. Es wurde 3 h lang zum Sieden erhitzt, wobei sich eine orange Suspension bildete. Diese wurde nach Abkühlen auf RT eingeeengt und mit THF : Hexan (1 : 2) chromatographiert ( $\phi = 2.5$  cm,  $l = 28$  cm). Nach Umkristallisation des erhaltenen Produkts aus THF/Methanol verblieben 239 mg (0.56 mmol = 64 %) **64** in Form eines dunkelgelben, mikrokristallinen Feststoffs. Smp.: 218 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  3.74 (s, 3 H), 6.75 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.00 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.24-7.28 (m, 6H), 7.31 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  35.5 (CH<sub>3</sub>), 82.7 (C<sub>quart</sub>), 92.2 (C<sub>quart</sub>), 114.0 (CH), 117.3 (C<sub>quart</sub>), 122.9 (C<sub>quart</sub>), 123.4 (C<sub>quart</sub>), 127.1 (CH), 129.7 (CH), 130.9 (CH), 131.6 (CH), 145.2 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 427 (17), 426 (29), 425 (M<sup>+</sup>, 100), 412 (12), 411 (20), 410 (69), 212 (13), 205 (19). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3435 (w, br), 3081 (w), 2202 (w), 1598 (w), 1578 (w), 1514 (m), 1473 (ss), 1424 (m), 1391 (m), 1357 (s), 1336 (s), 1268 (s), 1213 (m), 1155 (m), 1112 (m), 1037 (w), 881 (m), 849 (m), 811 (s), 700 (s), 637 (w). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 250 (27500), 302 (50700), 375 (21200). - R<sub>f</sub> (THF : Hexan) (1 : 1) = 0.34. - C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>3</sub> (425.6): Ber. C: 70.56, H: 3.55, N: 3.29; S: 22.60; Gef. C: 70.52, H: 3.62, N: 3.14, S: 22.24.

**10-Methyl-7-phenylethynyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (65)**

CSK-168

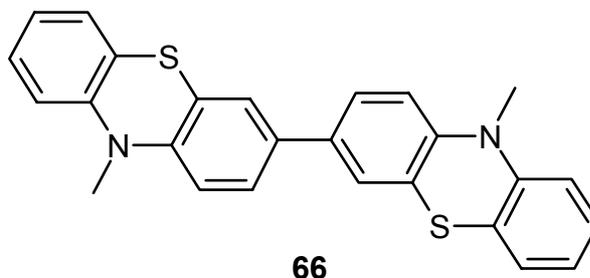


In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 11 mg (0.03 mmol)  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ , 4 mg (0.02 mmol) Kupferiodid und 0.24 ml (0.06 mmol) einer 0.25 M Lösung von Tri-*tert.*-butylphosphin in trockenem Dioxan vorgelegt. Nach Versetzen mit 1 ml trockenem Dioxan bildete sich eine braune Suspension. Anschließend gab man 320 mg (1.00 mmol) 7-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**79**), 122 mg (1.20 mmol) Phenylacetylen und 1.70 ml (1.20 mmol) trockenes Diisopropylamin in 8 ml Dioxan zu. Die dunkelbraune Lösung ließ man 2 Tage lang bei RT rühren. Nach Verdünnen mit 10 ml Ethylacetat filtrierte man über eine kurze Kieselgelsäule ( $\phi = 2$  cm,  $l = 7$  cm). Es blieb ein farbloser Niederschlag zurück. Die gelborange Lösung wurde an Kieselgel ( $l = 18$  cm,  $\phi = 2$  cm) mit Ether : Pentan (1 : 1) chromatographiert. Man erhielt nach Entfernen der Lösemittel 324 mg (0.95 mmol = 95 %) **65** in Form eines voluminösen, leuchtendgelben Feststoffs. Smp.: 135 °C. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  3.40 (s, 3 H), 6.75 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 6.83 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 7.26 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 7.31-7.35 (m, 4 H), 7.48-7.51 (m, 2 H), 7.57 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.64 (dd,  $J = 1.8$  Hz,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 9.79 (s, 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  35.9 ( $\text{CH}_3$ ), 88.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 89.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 113.9 (CH), 114.5 (CH), 118.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 131.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 131.45 (CH), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 150.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 189.9 (CH). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 342 (25), 341 ( $\text{M}^+$ , 100), 327 (12), 326 (52), 170 (9). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435 (w, br), 1687 (s), 1602 (m), 1578 (m), 1564 (w), 1505 (w), 1488 (m), 1468 (ss), 1395 (w), 1373 (w), 1338 (s), 1313 (w), 1270 (w), 1252 (m), 1201 (s), 1154 (m), 1129 (m), 895 (w), 814 (w), 756 (m), 690 (w). - UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 295 (49000), 395 (11000). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 1) = 0.46. -  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NSO}$  (341.4): Ber. C: 77.39, H: 4.43, N: 4.10; S: 9.39; Gef. C: 77.06, H: 4.43, N: 4.03, S: 9.37.

## 7.5 Darstellung von direkt oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaten

### 10,10'-Dimethyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl (**66**)

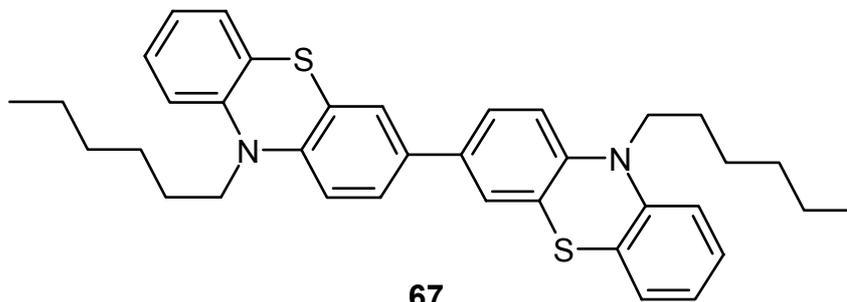
CSK-153



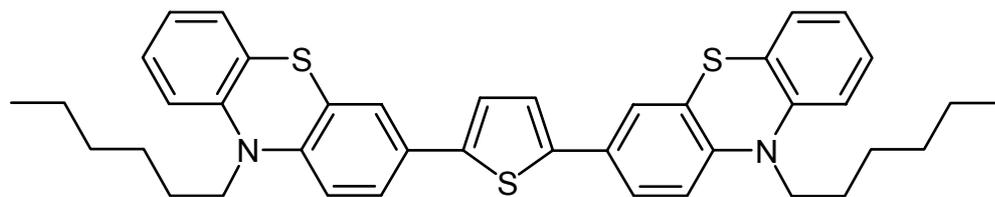
In einem 25 ml Schlenkkolben wurden im Stickstoffgegenstrom 220 mg (0.65 mmol = 1.1 Eq) 10-Methyl-3-(4,4,5,5)-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**52**), 172 mg (0.59 mmol) 3-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**50**), 14 mg ( $1.18 \cdot 10^{-5}$  mol = 2 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 180 mg (1.30 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 7 ml Ethylenglykoldimethylether vorgelegt. Nach Zugabe von 3.5 ml H<sub>2</sub>O bildete sich eine zweiphasige rote Lösung. Man spülte 10 min mit Stickstoff und erhitze 2 h lang zum Sieden. Aus der rötlichen Lösung fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach Abkühlen auf RT trennte man unter Zusatz von 20 ml THF die Phasen und wusch die organische Phase zweimal mit H<sub>2</sub>O. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wurden die Lösemittel eingeeengt. Der ausfallende, farblose Feststoff wurde mit Pentan gewaschen. Man erhielt 178 mg (0.42 mmol = 71 %) **66** in Form eines mikrokristallinen, leicht rötlichen Feststoffs. Smp.: 265-266°C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 3.40 (s, 6 H), 6.81-6.85 (m, 4 H), 6.93 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.15-7.20 (m, 4 H), 7.26 (s, 2 H), 7.31-7.34 (m, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 35.3 (CH<sub>3</sub>), 114.0 (CH), 114.2 (CH), 122.5 (CH), 124.9 (CH), 125.4 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 123.1 (C<sub>quart</sub>), 123.9 (C<sub>quart</sub>), 134.4 (C<sub>quart</sub>), 144.7 (C<sub>quart</sub>), 145.6 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 426 (12), 425 (30), 424 (M<sup>+</sup>, 100), 410 (11), 409 (33), 394 (23), 197 (13). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3435 (w, br), 1599 (w), 1576 (w), 1488 (w), 1459 (ss), 1336 (m), 1289 (w), 1260 (m), 1141 (m), 1108 (w), 872 (w), 806 (m), 747 (m). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 266 (41500), 274 (40500, sh), 319 (17700), 356 (12400, sh). - C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (424.6): Ber. C: 73.55, H: 4.75, N: 6.60; S: 15.10; Gef. C: 73.55, H: 4.79, N: 6.55, S: 15.25.

**10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl (67)**

CSK-284



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 107 mg (0.26 mmol) 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**53**), 8 mg ( $6.94 \cdot 10^{-6}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 103 mg (0.78 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 ml Dioxan und 8 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt und 10 min mit N<sub>2</sub> gespült. Nach Zugabe von 95 mg (0.26 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**51**) erhitze man 2 Tage lang zum Sieden. Die Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen auf RT mit Ether und H<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel (l = 10 cm, φ = 3.5 cm) mit Ether : Pentan 1 : 4. Man erhielt 137 mg (0.24 mmol = 93 %) **67** in Form eines hellgelben Öls, welches langsam kristallisierte. Smp.: 117-119 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 300 MHz), δ 0.86 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.30 (m<sub>c</sub>, 8 H), 1.45 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.81 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.96 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 6.94 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.04 (m<sub>c</sub>, 4 H), 7.14-7.29 (m, 4 H), 7.38 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.44 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.2 Hz, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 75 MHz), δ 14.2 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 27.6 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 123.3 (CH), 125.2 (C<sub>quart</sub>), 125.5 (CH), 126.0 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 134.9 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 566 (17), 565 (42), 564 (M<sup>+</sup>, 100), 480 (10), 479 (23), 395 (13), 394 (35). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2954 (s), 2927 (s), 2853 (s), 1600 (m), 1575 (m), 1487 (m), 1458 (ss), 1414 (m), 1376 (m), 1332 (m), 1252 (s), 1194 (w), 1121 (s), 1040 (w), 887 (w), 874 (m), 808 (m), 748 (s). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 236 (26300, sh), 268 (39300), 280 (34000, sh), 322 (15200), 356 (11400, sh). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.78. - C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (564.8): Ber. C: 76.55, H: 7.14, N: 4.96, S: 11.35; Gef. C: 76.68, H: 7.34, N: 4.67, S: 11.45.

**2,5-Bis[10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]thiophen (68)****68**

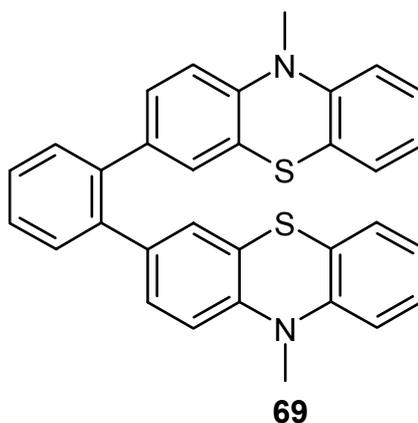
Suzuki-Kupplung (CSK-190/211): In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 150 mg (0.45 mmol) 2,5-Diodthiophen, 384 mg (0.94 mmol) 10-Hexyl-3-(4,4,5,5)-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**53**), 31 mg ( $2.68 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 225 mg (2.68 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 7 ml Ethylenglykoldimethylether und 3 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt und 10 min lang mit N<sub>2</sub> gespült. Dabei bildete sich ein hellrotes Öl, welches sich am Boden des Reaktionsgefäßes absetzte. Man erhitzte 12 h lang zum Sieden. Nach Abkühlen auf RT und Extrahieren mit Ether und dreimaliger Rückextraktion der wässrigen Phase trocknete man über MgSO<sub>4</sub>. Man chromatographierte an Kieselgel (l = 15 cm, φ = 3 cm) mit Ether : Pentan (1 : 25) und erhielt 222 mg (0.34 mmol = 77 %) **68** in Form eines zähflüssigen, rotgelben Öls. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz), δ 0.79 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.18-1.24 (m, 8 H), 1.35 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.71 (m<sub>c</sub>, 4H), 3.77 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 6.76-6.85 (m, 6 H), 7.03-7.11 (m, 6 H), 7.27-7.32 (m, 4 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz), δ 13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 122.5 (CH), 123.2 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 124.5 (CH), 125.3 (C<sub>quart</sub>), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.7 (C<sub>quart</sub>), 141.9 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 648 (16), 647 (37), 646 (M<sup>+</sup>, 100), 562 (10), 561 (21), 476 (21). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3437 (w, br), 2952 (m), 2925 (s), 2853 (m), 1599 (w), 1576 (w), 1490 (m), 1461 (ss), 1398 (w), 1364 (w), 1333 (m), 1285 (w), 1250 (s), 1134 (w), 1105 (w), 1039 (w), 873 (w), 796 (m), 747 (s). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 245 (33000), 258 (32300), 321 (21700), 390 (26000). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 25) = 0.19. – C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (646.9): Ber. C: 74.26, H: 6.54, N: 4.33, S: 14.87; Gef. C: 74.28, H: 6.98, N: 4.11, S: 14.21.

Behandlung von **94** mit Natriumsulfid (CSK-j17): In einem 250 ml Kolben wurden 411 mg (0.67 mmol) 1,4-Bis-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-diin (**94**), 694 mg (2.70 mmol = 4 eq) Natriumsulfid·Nonahydrat und 87 mg (1.19 mmol) Kaliumhydroxid in 100 ml Dioxan vorgelegt und 20 h lang zum Sieden erhitzt. Nach Ausschütteln mit Ether trocknete man die orangegelbe organische Phase über MgSO<sub>4</sub>. Man chromatographierte an Kieselgel

mit Ether : Pentan (1 : 25) und erhielt 359 mg (0.55 mmol = 83 %) **68** in Form eines orangegelben Öls.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 300 MHz),  $\delta$  0.80 ( $m_c$ , 6 H), 1.22 ( $m_c$ , 8 H), 1.37 ( $m_c$ , 4 H), 1.67 ( $m_c$ , 4H), 3.85 ( $m_c$ , 4 H), 6.93-7.02 (m, 6 H), 7.13-7.44 (m, 10 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2$ ), 116.0 (CH), 116.2 (CH), 122.7 (CH), 123.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.5 (CH), 124.2 (CH), 124.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.6 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

### 1,2-Bis[10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]benzol (**69**)

CSK-245

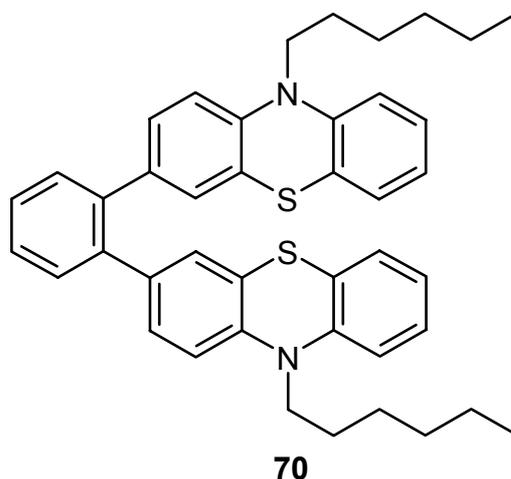


In einem 25 ml Kolben wurden 314 mg ( $9.25 \cdot 10^{-4}$  mol) 10-Methyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**52**), 139 mg ( $4.21 \cdot 10^{-4}$  mol) 1,2-Diodbenzol, 29 mg ( $2.52 \cdot 10^{-5}$  mol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und 291 mg (2.10 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 10 ml trockenem Dioxan und 5 ml mit  $\text{N}_2$  gespültem  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die hellgelbe Suspension mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit  $\text{MgSO}_4$  gewaschen und mit Ether : Pentan 1 : 10 an Kieselgel ( $\phi = 3$  cm,  $l = 15$  cm) chromatographiert. Man erhielt 165 mg ( $3.29 \cdot 10^{-4}$  mol = 78 %) **69** in Form eines hellgelben Feststoffs.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz),  $\delta$  3.31 (s, 6 H), 6.65 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 6.80-6.95 (m, 6 H), 7.08-7.20 (m, 6 H), 7.35 (s, 4 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz),  $\delta$  35.2 ( $\text{CH}_3$ ), 113.6 (CH), 114.2 (CH), 122.4 (CH), 123.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.55 (CH), 127.8 (CH), 129.4 (CH), 130.5 (CH), 135.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 139.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – MS ( $\text{EI}^+$ , 70 eV)  $m/z$  (%): 502 (16), 501 (40), 500 ( $\text{M}^+$ , 100), 486 (11), 485 (15), 452 (12), 235 (12). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3436 (m, br), 2966 (w), 2877 (w), 1602 (w), 1578 (w), 1503 (w), 1483 (ss), 1442 (m), 1389 (w), 1333 (s), 1289 (w), 1259 (m), 1159 (w), 1142 (m), 1109 (w), 822 (w), 750 (s). – UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 262

(58600), 321 (13700). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.12. –  $C_{32}H_{24}N_2S_2$  (500.7): Ber. 500.1381; Gef. 500.1362 (MS).

### 1,2-Bis[10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]benzol (70)

CSK-235

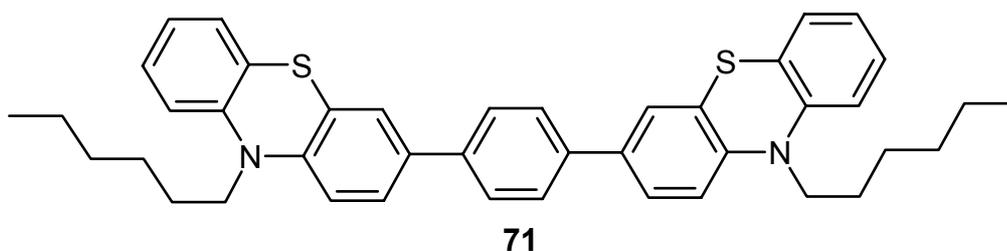


In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 294 mg (0.71 mmol) 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**53**), 84 mg (0.35 mol) 1,2-Dibrombenzol, 25 mg (0.02 mmol = 6 mol%)  $Pd(PPh_3)_4$  und 297 mg (2.15 mmol = 6 Eq)  $K_2CO_3$  in 9 ml Ethylenglykoldimethylether und 4 ml  $H_2O$  vorgelegt. Nachdem die gelbe Lösung 10 min mit Stickstoff gespült wurde, erhitze man 2 Tage lang zum Sieden. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit Ether und  $H_2O$  versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit  $MgSO_4$  gewaschen und mit Ether : Pentan 1 : 25 an Kieselgel ( $\phi = 3$  cm,  $l = 18$  cm) chromatographiert. Eine Trennung der Fraktionen gelang nicht. Man chromatographierte erneut, diesmal mit Pentan an Kieselgel ( $\phi = 2$  cm,  $l = 20$  cm, Säulenapparatur). Man erhielt 85 mg (0.13 mmol = 37 %) **70** in Form eines hellgelben Öls.  $^1H$ -NMR ( $D_6$ -Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.86 ( $m_c$ , 6 H), 1.27 ( $m_c$ , 8 H), 1.42 ( $m_c$ , 4 H), 1.73 ( $m_c$ , 4 H), 3.85 ( $m_c$ , 4 H), 6.78-6.87 (m, 4 H), 6.90 ( $m_c$ , 2 H), 6.95-6.98 (m, 2 H), 7.00 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.07 ( $m_c$ , 2 H), 7.16 ( $m_c$ , 2 H), 7.36 (s, 4 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $D_6$ -Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.3 ( $CH_3$ ), 23.3 ( $CH_2$ ), 27.1 ( $CH_2$ ), 27.4 ( $CH_2$ ), 32.1 ( $CH_2$ ), 47.8 ( $CH_2$ ), 115.9 (CH), 116.5 (CH), 123.2 (CH), 125.2 ( $C_{quart}$ ), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 131.2 (CH), 136.5 ( $C_{quart}$ ), 139.9 ( $C_{quart}$ ), 144.7 ( $C_{quart}$ ), 146.0 ( $C_{quart}$ ). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 643 (10), 642 (29), 641 (65), 640 ( $M^+$ , 100), 639 (14), 557 (11), 556 (24), 555 (12), 485 (11), 471 (12). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 3424 (s, br), 2954 (m), 2925 (m), 2853 (m), 1688 (w, br), 1600 (w), 1576 (w), 1499 (w), 1461 (ss), 1441 (m, sh), 1392 (w), 1249 (m), 1162 (w), 1133 (w), 1104 (w),

1038 (w), 900 (w), 815 (w), 746 (m). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 264 (59000), 322 (14300). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.50. – C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (640.9): Ber. 640.2945; Gef. 640.2935.

### 1,4-Bis[10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl]benzol (71)

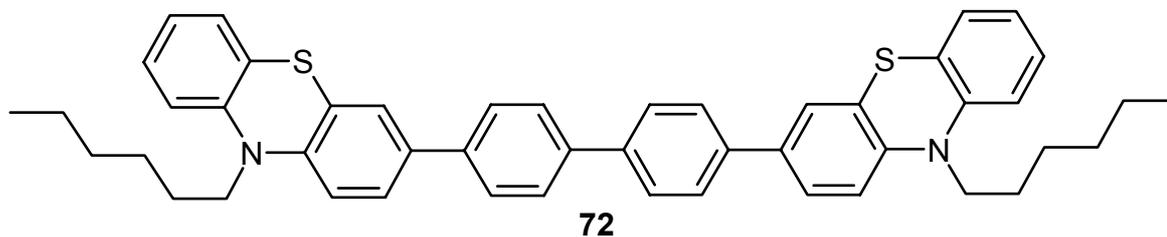
CSK-208



In einen 25 ml Zweihalskolben überführte man 721 mg (1.99 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**51**) mit 8 ml mit N<sub>2</sub> gespültem Ethylenglykoldimethylether. Anschließend gab man 150 mg (0.90 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, 52 mg ( $4.52 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 380 mg (4.52 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 3 ml mit N<sub>2</sub> gespültes, destilliertes Wasser zu und erhitze die gelbe Suspension 12 h lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen trennte man unter Zusatz von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Phasen. Die wässrige Phase wurde dreimal rückextrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man die braune organische Phase an Kieselgel (l = 15 cm,  $\phi$  = 3 cm) mit Pentan als Laufmittel. Man erhielt 491 mg (0.77 mmol = 85 %) **71** in Form eines hellgelben, in Lösung grünlich fluoreszierenden Öls. <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.27-1.29 (m, 8 H), 1.46 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.80 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.94 (m<sub>c</sub>, 4 H), 6.93 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.00-7.07 (m, 4 H), 7.13-7.22 (m, 4 H), 7.44 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2 H), 7.49 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 2.1 Hz, 2 H), 7.65-7.73 (m, 4 H). – <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 27.7 (CH<sub>2</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 48.1 (CH<sub>2</sub>), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 123.5 (CH), 125.3 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 126.2 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 135.6 (C<sub>quart</sub>), 139.3 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 146.2 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 642 (20), 641 (47), 640 (M<sup>+</sup>, 100), 556 (10), 555 (17), 470 (16). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3437 (w, br), 2952 (w), 2925 (m), 2853 (w), 1600 (w), 1576 (w), 1486 (w), 1460 (ss), 1333 (w), 1250 (m), 807 (m), 746 (m). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 240 (37400), 271 (45100), 287 (37100, sh), 345 (24200, sh). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.44. – C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (640.9): Ber. 640.2946; Gef. 640.2964 (MS).

**1,4-Bis[10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]biphenyl (72)**

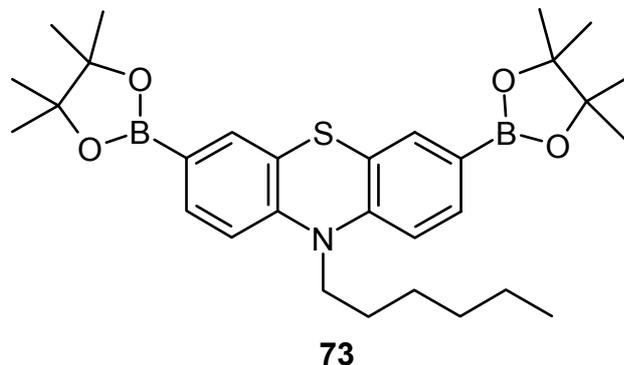
CSK-210



In einen 25 ml Zweihalskolben überführte man 422 mg (1.16 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**51**) mit 5 ml mit N<sub>2</sub> gespültem Ethylenglykoldimethylether. Anschließend gab man 128 mg (0.53 mmol) 4,4'-Biphenyldiboronsäure, 37 mg ( $3.18 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 439 mg (3.18 mmol) Kaliumcarbonat und 2 ml mit N<sub>2</sub> gespültes, destilliertes Wasser zu und erhitze die gelbe Suspension 12 h lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen trennte man unter Zusatz von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Phasen. Die wässrige Phase wurde zweimal rückextrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man die braune organische Phase an Kieselgel (l = 15 cm,  $\phi$  = 3 cm) mit Ether : Pentan (1 : 10) und erhöhte schrittweise die Laufmittelpolarität bis zu einem 1 : 4 Verhältnis. Man erhielt 299 mg (0.42 mmol = 79 %) **72** in Form eines gelbbraunen, harzartigen Feststoffs. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.89 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.33 (m, 8 H), 1.46 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.83 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.88 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4 H), 6.93 (m<sub>c</sub>, 4 H), 6.95 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.14-7.21 (m, 4 H), 7.42-7.48 (m, 4 H), 7.63 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H), 7.70 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 115.5 (CH), 115.7 (CH), 122.4 (CH), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 125.2 (C<sub>quart</sub>), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 134.6 (C<sub>quart</sub>), 138.9 (C<sub>quart</sub>), 139.1 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 718 (23), 717 (54), 716 (M<sup>+</sup>, 100), 631 (15), 547 (10), 546 (21), 280 (15), 273 (17), 264 (12). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (w, br), 2953 (m), 2927 (m), 1600 (w), 1576 (w), 1485 (m), 1463 (ss), 1443 (m), 1334 (m), 1250 (m), 808 (m), 747 (m). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 242 (35000), 269 (40300), 306 (39300), 351 (31000, sh). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.17. – C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (717.0): Ber. C: 80.40, H: 6.75, N: 3.91, S: 8.94; Gef. C: 80.50, H: 6.96, N: 3.84, S: 8.72.

**10-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (73)**

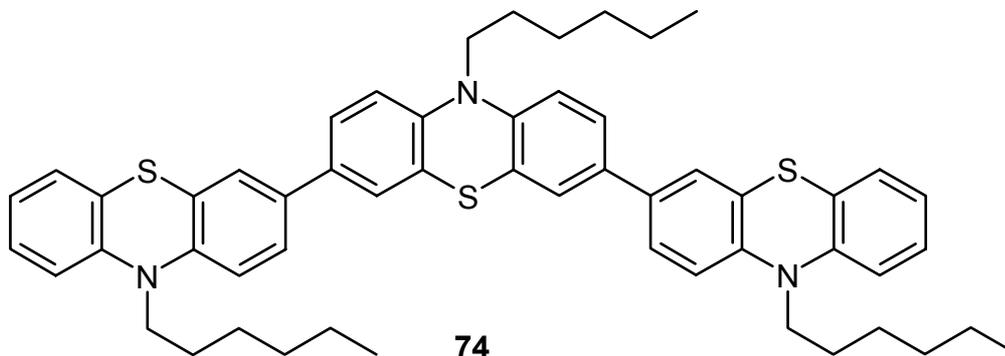
CSK-206/CSK-194



In einem ausgeheizten 50 ml Schlenkcolben wurden 1.45 g (3.29 mmol) 3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**75**), 1.85 g (14.5 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan, 138 mg (0.19 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 2.75 ml (1.99 g = 19.7 mmol) getrocknetes Triethylamin in 10 ml Dioxan vorgelegt. Die gelbe Suspension färbte sich beim Erhitzen zum Sieden dunkelrot. Nach 3 Tagen ließ man abkühlen und filtrierte mit Ether über Celite. Man chromatographierte an Kieselgel (l = 10 cm,  $\phi$  = 4.5 cm) zunächst mit Ether : Pentan (1 : 10) und erhöhte schrittweise die Polarität des Laufmittels bis zum Verhältnis 1 : 4. Nach Einengen der Lösemittel erhielt man 900 mg (1.68 mmol = 51 %) **73** in Form eines hellgelben Feststoffs. Smp.: 165-172 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.86 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.31 (m<sub>c</sub>, 30 H), 1.77 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.84 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 6.80 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H), 7.52 (s, 2 H), 7.54 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>3</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 83.7 (C<sub>quart</sub>), 114.7 (CH), 123.9 (C<sub>quart</sub>), 133.7 (CH), 134.0 (CH), 147.2 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 536 (32), 535 (M<sup>+</sup>, 100), 534 (43), 464 (18), 450 (24), 449 (10). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (w, br), 2978 (m), 2930 (w), 2856 (w), 1604 (m), 1582 (s), 1468 (w), 1381 (ss), 1353 (ss), 1316 (ss), 1263 (s), 1213 (w), 1144 (ss), 1102 (m), 964 (w), 858 (w), 673 (w). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 273 (49800), 328 (5500), 359 (4300, sh). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.16. – C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>B<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>S (535.3): Ber. C: 67.31, H: 8.09, N: 2.62, S: 5.99; Gef. C: 67.80, H: 8.25, N: 2.50, S: 6.34.

**10,10',10''-Trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (74)**

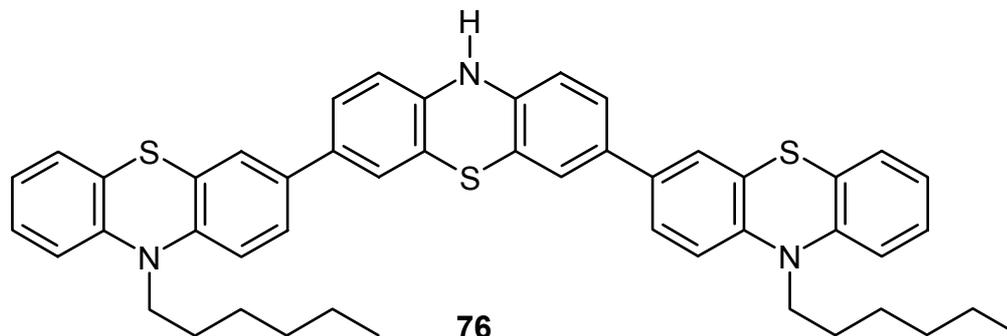
CSK-202



In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 7 ml Ethylenglykoldimethylether und 3 ml H<sub>2</sub>O 20 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend gab man 155 mg (0.29 mmol) 10-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**73**), 220 mg (0.61 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**51**), 18 mg ( $1.45 \cdot 10^{-4}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 80 mg (0.58 mmol) Kaliumcarbonat zu und erhitze die gelbe Suspension 2 Tage lang zum Sieden. Der entstandene braune, ölige Rückstand wurde nach Abkühlen auf RT in Ether aufgenommen und zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man die braune organische Phase an Kieselgel (l = 15 cm,  $\phi$  = 2 cm) mit Ether : Pentan (1 : 10). Man erhielt 182 mg (0.21 mmol = 74 %) **74** in Form eines gelben Harzes. Das Produkt **74** war in CDCl<sub>3</sub> zersetzlich. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.89 (m<sub>c</sub>, 9 H), 1.32 (m<sub>c</sub>, 12 H), 1.45 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.80 (m<sub>c</sub>, 6 H), 3.86 (m<sub>c</sub>, 6 H), 6.88-6.94 (m, 8 H), 7.12-7.19 (m, 4 H), 7.31-7.34 (m, 8 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 115.6 (CH), 122.4 (CH), 124.4 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 124.9 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 125.2 (CH), 127.3 (CH), 134.1 (C<sub>quart</sub>), 134.2 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 144.3 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 848 (11), 847 (30), 846 (61), 845 (M<sup>+</sup>, 100), 761 (11), 760 (15), 590 (16), 422 (10). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (w, br), 2953 (m), 2927 (m), 2854 (m), 1602 (w), 1576 (w), 1458 (ss), 1415 (w), 1378 (w), 1332 (m), 1240 (m), 1193 (w), 1138 (w), 1106 (w), 874 (w), 808 (m), 747 (m). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 268 (62900, sh), 279 (63500), 324 (26300, sh), 364 (21400, sh). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.31. – C<sub>54</sub>H<sub>59</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (846.3): Ber. C: 76.64, H: 7.03, N: 4.96, S: 11.36; Gef. C: 76.55, H: 7.33, N: 4.79, S: 10.78.

**10,10'-Dihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (76)**

CSK-j16

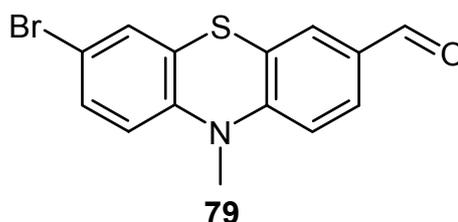


In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 164 mg (0.46 mmol) 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin (**77**), 415 mg (1.01 mmol = 2.2 eq) 10-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**53**), 93 mg (0.08 mmol = 8 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 294 mg (2.13 mmol) Kaliumcarbonat 6 ml mit N<sub>2</sub> gespültem Ethylenglykoldimethylether und 3 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt. Das gelbgrüne Reaktionsgemisch wurde 18 h lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT extrahierte man die organische Phase zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel mit Ether : Pentan (1 : 2). Man erhielt 247 mg (0.32 mmol = 70 %) **76** in Form eines grüngelben Pulvers. Das Produkt **76** war in CDCl<sub>3</sub> zersetzlich. Smp.: 132-134 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz), δ 0.80 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.21 (m<sub>c</sub>, 8 H), 1.35 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.65 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.83 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 6.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.88-6.98 (m, 6 H), 7.11-7.25 (m, 8 H), 7.33-7.38 (m, 4 H), 8.73 (s, 1 H). – <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO, 75 MHz), δ 13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.2 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>), 46.6 (CH<sub>2</sub>), 114.8 (CH), 115.8 (CH), 116.0 (CH), 124.4 (C<sub>quart</sub>), 116.9 (C<sub>quart</sub>), 122.5 (CH), 123.4 (C<sub>quart</sub>), 123.6 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (C<sub>quart</sub>), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 132.6 (C<sub>quart</sub>), 133.5 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 143.6 (C<sub>quart</sub>), 144.7 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 763 (27), 762 (54), 761 (M<sup>+</sup>, 100), 677 (11), 676 (19), 592 (12), 591 (26), 302 (18), 296 (10), 295 (20), 286 (14). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3423 (m, br), 2953 (w), 2926 (w), 2854 (w), 1602 (w), 1578 (w), 1459 (ss), 1401 (w), 1375 (w), 1333 (w), 1289 (m), 1248 (m), 1194 (w), 1141 (w), 1106 (w), 1040 (w), 872 (w), 806 (m), 747 (m). – UV/VIS (DMSO),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 269 (52600), 287 (55100), 323 (22000, sh), 385 (18500, sh). – R<sub>F</sub> (Essigester : Petrolether) (1 : 4) = 0.2. – C<sub>48</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (762.1): Ber. C: 75.65, H: 6.22, N: 5.51, S: 12.62; Gef. C: 75.62, H: 6.30, N: 5.45, S: 12.39.

## 7.6 Darstellung von funktionalisierten direkt oder arylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaden

### 7-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**79**)

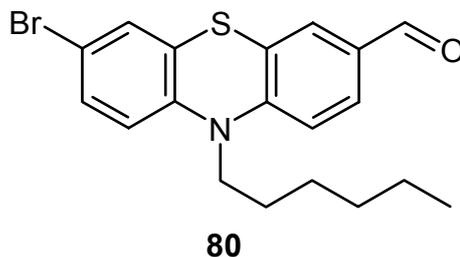
CSK-119/CSK-38



4.05 g (16.8 mmol) 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**54**)<sup>[137]</sup> wurden in 150 ml Eisessig gelöst. Langsam ließ man 0.86 ml (2.68 g = 16.8 mmol) Brom in 10 ml Eisessig zutropfen. Die grünschwarze Reaktionsmischung wurde 3 Tage lang bei RT gerührt. Nach Versetzen mit 200 ml H<sub>2</sub>O wurde der ausgefallene grüne Niederschlag abgesaugt und mit 250 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Der Feststoff wurde in wenig Ether gelöst, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und absorptiv an Kieselgel (l = 18 cm, φ = 3 cm) mit Ether als Laufmittel filtriert. Nach Einengen des Eluenten erhielt man 4.66 g (14.5 mmol = 87 %) **79** in Form eines schmutziggelben Pulvers. Smp.: 144-145 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 3.37 (s, 3 H), 6.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 6.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.20 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.25 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.56 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.65 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 9.80 (s, 1H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 35.8 (CH<sub>3</sub>), 113.8 (CH), 115.8 (CH), 115.9 (C<sub>quart</sub>), 123.2 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 131.3 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (C<sub>quart</sub>), 150.5 (C<sub>quart</sub>), 189.9 (CH). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 322 (13), 321 (M<sup>+</sup>, 100), 320 (15), 319 (96), 306 (53), 304 (52), 240 (24), 207 (31), 196 (17). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (s,br), 2924 (w), 1683 (s), 1596 (s), 1565 (w), 1464 (ss), 1386 (w), 1336 (m), 1313 (w), 1275 (w), 1258 (w), 1202 (m), 1155 (w), 1130 (w), 1107 (w), 807 (w). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 275 (24800), 284 (21600), 327 (5000), 383 (6400). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.15. - C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>BrNOS (320.2): Ber. C: 52.51, H: 3.15, N: 4.37, S: 10.01, Br: 24.95; Gef. C: 52.59, H: 3.30, N: 4.37, S: 10.16, Br: 24.78.

**7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (80)**

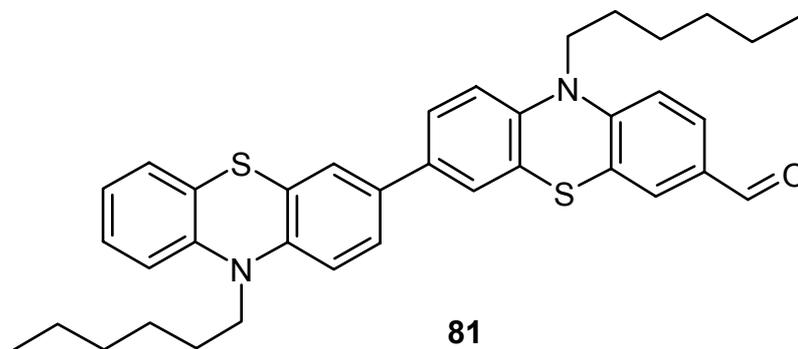
CSK-221/139



9.32 g (29.9 mmol) 10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**78**)<sup>[137]</sup> wurden in 30 ml Eisessig gelöst. Langsam ließ man 1.53 ml (4.78 g = 29.9 mmol) Brom in 10 ml Eisessig zutropfen. Die rotbraune Reaktionsmischung wurde 3 Tage lang bei RT gerührt. Nach Versetzen mit 300 ml H<sub>2</sub>O und 600 ml Ether wurden die Phasen getrennt. Die braune organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend an Kieselgel (l = 10 cm, φ = 4 cm) mit Ether : Pentan (1 : 4) chromatographiert. Nach Einengen des Eluenten erhielt man 10.2 g (26.2 mmol = 88 %) **80** in Form eines hochviskosen, dunkelbraunen Öls. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.28-1.31 (m, 4 H), 1.41 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.77 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.82 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.19 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.23 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.54 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.62 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 9.78 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.4 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 114.9 (CH), 115.7 (C<sub>quart</sub>), 117.0 (CH), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (C<sub>quart</sub>), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 130.2 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (C<sub>quart</sub>), 142.6 (C<sub>quart</sub>), 150.2 (C<sub>quart</sub>), 189.8 (CH). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 392 (20), 391 (M<sup>+</sup>, 100), 390 (20), 389 (96), 320 (51), 318 (48), 307 (16), 306 (64), 305 (16), 304 (60), 288 (11), 286 (11), 196 (13). - IR (Film, KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2954 (m), 2928 (s), 2855 (m), 2729 (w), 1688 (ss), 1594 (ss), 1565 (m), 1555 (m), 1462 (ss), 1393 (m), 1334 (m), 1307 (m), 1272 (m), 1243 (s), 1198 (ss), 1156 (w), 1104 (w), 923 (w), 894 (w), 867 (w), 809 (m), 738 (w). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 246 (17200), 277 (19900), 289 (16000, sh), 385 (5600). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 2) = 0.60. - C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>BrNOS (390.3): Ber. C: 58.46, H: 5.16, N: 3.59, S: 8.21, Br: 20.47; Gef. C: 58.28, H: 5.23, N: 3.57, S: 8.02, Br: 20.40.

**10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3']biphenothiazinyl-7-carbaldehyd (81)**

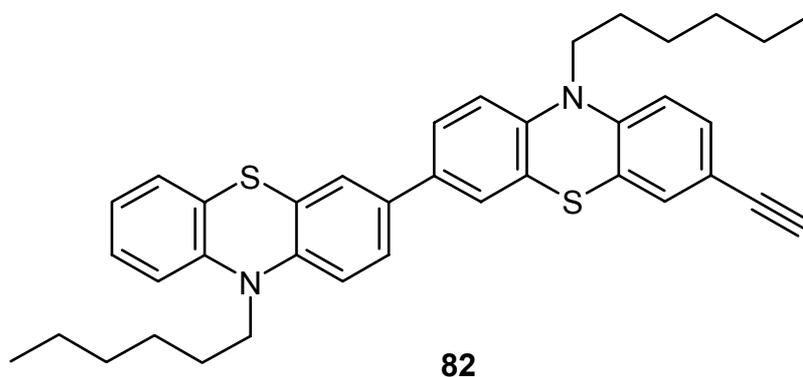
CSK-214/297



In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 380 mg (0.97 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**80**), 398 mg (0.97 mmol) 10-Hexyl-3-(4,4,5,5)-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**53**), 34 mg ( $2.92 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 404 mg (2.92 mmol) Kaliumcarbonat in 12 ml mit N<sub>2</sub> gespültem Dioxan und 4 ml Wasser vorgelegt. Die orange Lösung wurde 2 Tage lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen trennte man unter Zusatz von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Phasen. Die wässrige Phase wurde zweimal rückextrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man die grün-gelbe organische Phase an Kieselgel (l = 15 cm,  $\phi$  = 3 cm) mit Ether : Pentan (1 : 10) und erhöhte schrittweise die Laufmittelpolarität bis zu einem 1 : 4 Verhältnis. Man erhielt 455 mg (0.77 mmol = 82 %) **81** in Form eines grüngelben, in Lösung intensivgelben Harzes. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.88 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.32 (m, 8 H), 1.45 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.81 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.88 (m<sub>c</sub>, 4 H), 6.88-6.94 (m, 5 H), 7.11-7.19 (m, 2 H), 7.28-7.36 (m, 4 H), 7.56 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H), 7.63 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1 H), 9.77 (s, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.8 (CH<sub>3</sub>), 13.85 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 22.75 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 26.75 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 31.55 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 48.1 (CH<sub>2</sub>), 114.8 (CH), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 116.2 (CH), 122.4 (CH), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 124.5 (C<sub>quart</sub>), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 125.2 (CH), 125.25 (C<sub>quart</sub>), 125.4 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (C<sub>quart</sub>), 133.7 (C<sub>quart</sub>), 135.3 (C<sub>quart</sub>), 142.4 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 150.4 (C<sub>quart</sub>), 189.9 (CH). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 594 (16), 593 (39), 592 (M<sup>+</sup>, 100), 507 (21), 422 (16). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (w), 2954 (s), 2927 (s), 2854 (m), 1686 (ss), 1602 (m), 1579 (s), 1461 (ss), 1415 (m), 1378 (m), 1336 (m), 1279 (m), 1244 (ss), 1199 (ss), 1146 (w), 1104 (w), 808 (m), 748 (m). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 268 (34300, sh), 288 (50300), 395 (11800). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.20. – C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (592.9): Ber. C: 74.96, H: 6.80, N: 4.73, S: 10.82; Gef. C: 75.06, H: 6.99, N: 4.65, S: 10.61.

**7-Ethynyl-10,10'-dihexyl-10H,10'H-[3,3']-biphenothiazinyl (82)**

CSK-303

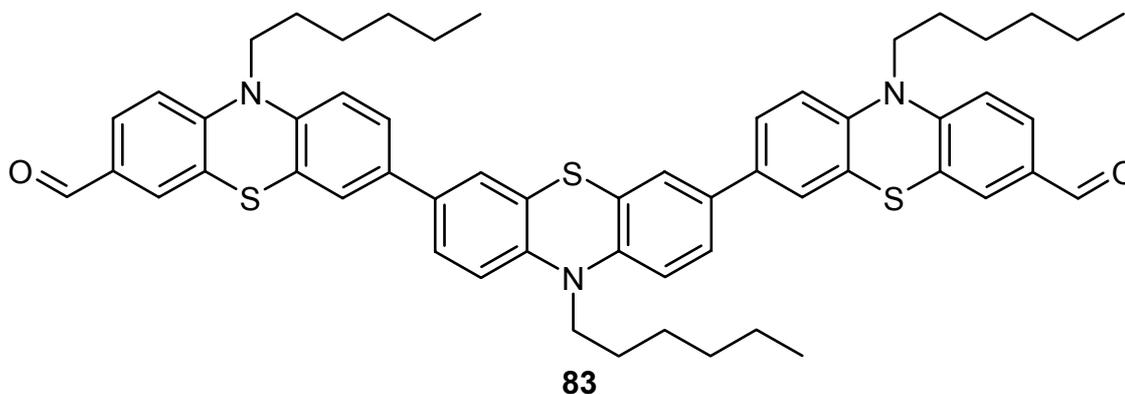


In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 403 mg (1.47 mmol = 2 Eq) 70 %iges Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (**48**) (Verunreinigung ist Tosylazid) und 304 mg (2.20 mmol = 3 Eq)  $K_2CO_3$  in 3 ml trockenem Methanol vorgelegt. Nachdem 435 mg (0.73 mmol) 10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3']biphenothiazinyl-7-carbaldehyd (**81**) gelöst in 6 ml trockenem THF zugegeben wurden, ließ man die orangegelbe Lösung 5 Tage lang bei RT rühren. Nach Zugabe von Ether und Wasser extrahierte man aus und extrahierte die wässrige Phase dreimal. Die orangegelbe organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet und nach Zugabe von wenig Kieselgel am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 3$  cm,  $l = 15$  cm) mit Ether : Pentan 1 : 50 und erhielt 245 mg (0.42 mmol = 57 %) **82** in Form eines gelben, in Lösung grünlich fluoreszierenden Harzes.  $^1H$ -NMR ( $D_6$ -Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 ( $m_c$ , 6 H), 1.28 ( $m_c$ , 8 H), 1.45 ( $m_c$ , 4 H), 1.78 ( $m_c$ , 4 H), 3.57 (s, 1 H), 3.93 ( $m_c$ , 4 H), 6.90-7.04 (m, 5 H), 7.12-7.18 (m, 2 H), 7.20 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1 H), 7.29 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.35 ( $m_c$ , 2 H), 7.40 ( $m_c$ , 2 H). -  $^{13}C$ -NMR ( $D_6$ -Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.2 ( $CH_3$ ), 23.2 ( $CH_2$ ), 27.0 ( $CH_2$ ), 27.1 ( $CH_2$ ), 27.4 ( $CH_2$ ), 27.5 ( $CH_2$ ), 32.1 ( $CH_2$ ), 32.15 ( $CH_2$ ), 47.8 ( $CH_2$ ), 47.9 ( $CH_2$ ), 78.8 (CH), 83.5 ( $C_{quart}$ ), 116.3 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 116.9 ( $C_{quart}$ ), 117.0 (CH), 123.2 (CH), 125.0 ( $C_{quart}$ ), 125.1 ( $C_{quart}$ ), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.9 ( $C_{quart}$ ), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.9 (CH), 132.2 (CH), 134.7 ( $C_{quart}$ ), 135.4 ( $C_{quart}$ ), 144.3 ( $C_{quart}$ ), 145.3 ( $C_{quart}$ ), 145.9 ( $C_{quart}$ ), 146.5 ( $C_{quart}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 590 (16), 589 (36), 588 ( $M^+$ , 100), 504 (16), 503 (44), 432 (13), 420 (13), 419 (29), 418 (95), 400 (26), 386 (11), 294 (43), 258 (24), 251 (10), 223 (29), 216 (56), 209 (25), 207 (19), 200 (60), 190 (21). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 3446 (m, br), 3288 (m, br), 2953 (s), 2925 (s), 2853 (s), 2105 (w), 1602 (m), 1578 (m), 1457 (ss), 1414 (w), 1397 (w), 1376 (m), 1332 (m), 1242 (s), 1193 (m), 1142 (w), 1105 (w), 878 (m), 808 (s), 747 (s). - UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ),  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 278 (39000), 324 (13600), 362

(10200, sh), 390 (6700, sh). –  $R_f$  (Hexan) = 0.30. –  $C_{38}H_{40}N_2S_2$  (588.8): Ber. C: 77.51, H: 6.85, N: 4.76, S: 10.89; Gef. C: 77.66, H: 6.84, N: 4.75, S: 10.72.

**7,7''-Diformyl-10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (83)**

CSK-222/312

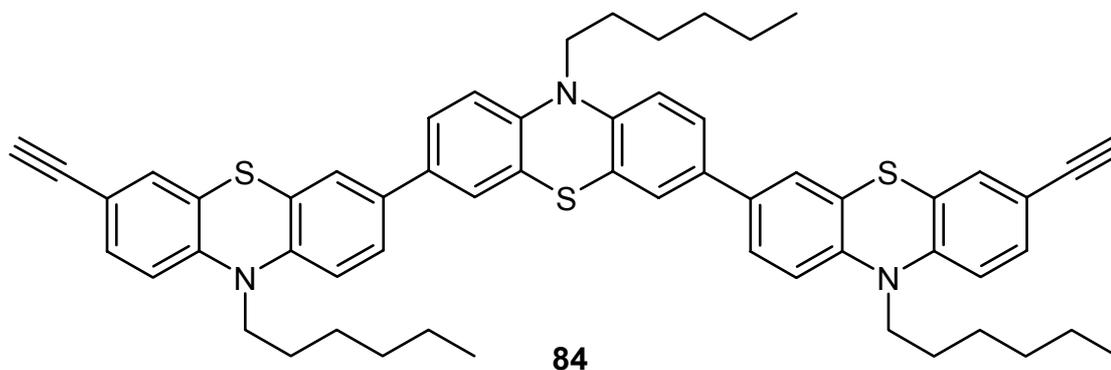


In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 500 mg ( $9.34 \cdot 10^{-4}$  mol) 10-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**73**), 765 mg (1.96 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**80**), 65 mg ( $5.60 \cdot 10^{-5}$  mol)  $Pd(PPh_3)_4$  und 387 mg (2.80 mmol)  $K_2CO_3$  in 4 ml mit  $N_2$  gespültem  $H_2O$  und trockenem Ethylenglykoldimethylether vorgelegt. Man erhitzte 2 Tage lang zum Sieden. Am Kolbenboden hatte sich ein dunkelbraunes Öl abgeschieden. Man ließ abkühlen und setzte 20 ml  $CH_2Cl_2$  und 20 ml  $H_2O$  zu und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde zweimal rückextrahiert. Nach Trocknen über  $MgSO_4$  chromatographierte man mit Pentan : Ether 1 : 2 ( $\phi = 4$  cm,  $l = 15$  cm). Man isolierte 743 mg ( $8.23 \cdot 10^{-4}$  mol = 88 %) **83** in Form eines rotbraunen, in Lösung intensivgelben Harzes.  $^1H$ -NMR ( $D_6$ -Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.83 ( $m_c$ , 9 H), 1.27 ( $m_c$ , 12 H), 1.44 ( $m_c$ , 6 H), 1.78 ( $m_c$ , 6 H), 3.91-3.99 (m, 6 H), 6.98-7.11 (m, 6 H), 7.33-7.42 (m, 8 H), 7.56-7.70 (m, 4 H), 9.80 (s, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $D_6$ -Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.2 ( $CH_3$ ), 14.3 ( $CH_3$ ), 23.2 ( $CH_2$ ), 23.3 ( $CH_2$ ), 27.0 ( $CH_2$ ), 27.2 ( $CH_2$ ), 27.3 ( $CH_2$ ), 27.5 ( $CH_2$ ), 32.1 ( $CH_2$ ), 32.2 ( $CH_2$ ), 47.9 ( $CH_2$ ), 48.3 ( $CH_2$ ), 116.1 (CH), 116.7 (CH), 117.4 (CH), 124.8 ( $C_{quart}$ ), 125.1 ( $C_{quart}$ ), 125.4 ( $C_{quart}$ ), 125.6 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 128.5 (CH), 130.8 (CH), 132.3 ( $C_{quart}$ ), 134.5 ( $C_{quart}$ ), 135.9 ( $C_{quart}$ ), 143.3 ( $C_{quart}$ ), 145.0 ( $C_{quart}$ ), 151.0 ( $C_{quart}$ ), 190.3 (CH). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 904 (13), 903 (35), 902 (62), 901 ( $M^+$ , 100), 874 (10), 873 (17), 817 (18), 816 (26), 731 (13), 647 (10), 646 (21), 373 (10). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 3436 (m, br), 2953 (m), 2854 (m), 2725 (w), 1686 (s), 1603 (m), 1580 (s), 1559 (w), 1461 (ss), 1415 (m), 1378 (m), 1336 (m), 1278 (w), 1243 (s), 1198 (s), 1149 (m), 1104 (w), 949 (w), 924 (w), 875 (w), 808 (m), 735 (w). – UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ),  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 290

(87000), 402 (23800). –  $R_f$  (Ether) = 0.76. –  $C_{56}H_{59}N_3O_2S_3$  (902.3): Ber. 901.3769; Gef. 901.3854 (MS).

**7,7''-Diethinyl-10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (84)**

CSK-255

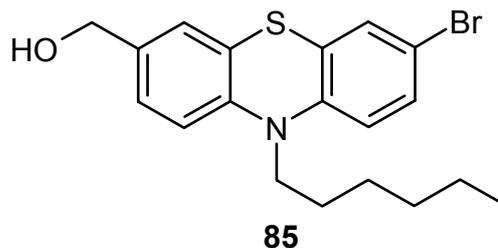


In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 659 mg ( $7.30 \cdot 10^{-4}$  mol) 7,7''-Diformyl-10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (**83**), 455 mg (2.37 mmol) Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (**48**) und 606 mg (4.38 mmol)  $K_2CO_3$  in 8 ml trockenem Methanol und 6 ml trockenem  $CH_2Cl_2$  bei RT gerührt. Nach 12 h gab man zu der intensiv orangen Suspension 400 mg (2.08 mmol) Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat und 456 mg (3.30 mmol)  $K_2CO_3$  in 4 ml  $CH_2Cl_2$  zu. Da nach 24 h keine merkliche Farbaufhellung (Vorhandensein des Aldehyden) stattgefunden hatte, versetzte man erneut mit 433 mg (2.25 mmol) Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat und 450 mg (3.25 mmol)  $K_2CO_3$ . Man ließ 5 Tage lang bei RT rühren, extrahierte mit  $CH_2Cl_2$  aus und extrahierte die wässrige Phase dreimal. Nach Trocknen über  $MgSO_4$  engte man die gelbe organische Phase unter vermindertem Druck bei RT ein. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 4$  cm,  $l = 15$  cm) mit Ether : Pentan 1 : 4 und erhielt 258 mg ( $2.88 \cdot 10^{-4}$  mol = 39 %) **84** in Form eines gelben, in Lösung grünlich fluoreszierenden Öls.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 300 MHz),  $\delta$  0.88 ( $m_c$ , 9 H), 1.27 ( $m_c$ , 12 H), 1.44 ( $m_c$ , 6 H), 1.79 ( $m_c$ , 6 H), 3.09 (s, 2 H), 3.84 ( $m_c$ , 6 H), 6.79 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 6.90 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4 H), 7.22-7.29 (m, 12 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 75 MHz),  $\delta$  13.8 ( $CH_3$ ), 14.0 ( $CH_3$ ), 22.7 ( $CH_2$ ), 22.8 ( $CH_2$ ), 26.6 ( $CH_2$ ), 26.7 ( $CH_2$ ), 26.8 ( $CH_2$ ), 26.9 ( $CH_2$ ), 29.8 ( $CH_2$ ), 31.5 ( $CH_2$ ), 31.6 ( $CH_2$ ), 47.6 ( $CH_2$ ), 47.7 ( $CH_2$ ), 76.8 (CH), 83.0 ( $C_{quart}$ ), 115.0 (CH), 115.6 (CH), 115.7 ( $C_{quart}$ ), 115.8 (CH), 124.3 ( $C_{quart}$ ), 124.4 ( $C_{quart}$ ), 124.7 ( $C_{quart}$ ), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 125.35 (CH), 130.5 (CH), 131.4 (CH), 134.0 ( $C_{quart}$ ), 134.6 ( $C_{quart}$ ), 143.5 ( $C_{quart}$ ), 144.1 ( $C_{quart}$ ), 145.7 ( $C_{quart}$ ). – MS (FAB+)  $m/z$  (%): 897 (10), 896 (26), 895 (52), 894 (89), 893 ( $M^+$ , 100), 892 (24), 810 (13), 809 (23), 808 (16). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]:

3436 (m, br), 3293 (w), 2954 (s, sh), 2924 (ss), 2854 (s), 2105 (w), 1604 (w), 1583 (w), 1459 (ss), 1415 (w), 1377 (w), 1333 (w), 1243 (m), 1194 (w), 877 (w), 807 (w). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 277 (51000), 335 (22400), 363 (20400, sh). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.46. – C<sub>58</sub>H<sub>59</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (894.3): Ber. 893.3871; Gef. 893.3873 (MS).

**(7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)-methanol (85)**

CSK-225



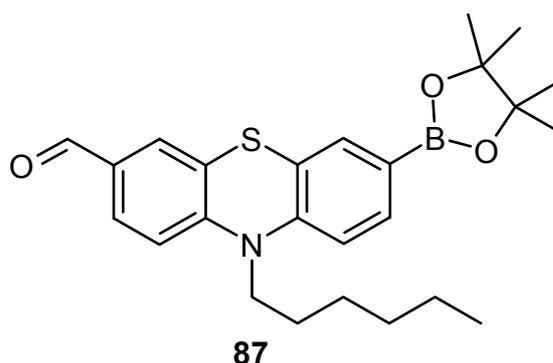
In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 993 mg (26.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml trockenem Ether vorgelegt. Nach Zugabe von 10.2 g (26.2 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**80**) in 100 ml Ether wurde 12 h lang zum Sieden erhitzt. Es wurden 1.01 g (26.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und weitere 3 h lang zum Sieden erhitzt. Im Eisbad gab man vorsichtig 100 ml Wasser und 10 ml 2 N HCl zu. Die dunkelgelbe organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man chromatographierte ( $\phi$  = 4cm, l = 15 cm) zunächst mit Ether : Pentan 1 : 4, eluierte Verunreinigungen, und erhöhte dann die Polarität des Laufmittels schrittweise bis auf ein 1 : 1 Verhältnis. Man erhielt 8.52 g (21.7 mmol = 83 %) **85** in Form eines hellbraunen, zähflüssigen Öls. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.86 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 3 H), 1.25-1.30 (m, 4 H), 1.38 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.75 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.77 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H), 4.55 (s, 2 H), 6.66 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 1 H), 6.80 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H), 7.10-7.22 (m, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 64.5 (CH<sub>2</sub>), 114.4 (C<sub>quart</sub>), 115.4 (CH), 116.4 (CH), 124.4 (C<sub>quart</sub>), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (C<sub>quart</sub>), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 135.3 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 144.45 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 393 (42), 392 (12), 391 (M<sup>+</sup>, 64), 389 (21), 377 (12), 375 (13), 322 (36), 320 (54), 318 (19), 309 (10), 308 (63), 307 (18), 306 (100), 304 (38), 292 (33), 291 (10), 290 (45), 288 (18), 278 (24), 276 (19), 241 (15), 211 (15), 210 (21), 201 (11), 199 (15), 198 (17), 197 (22), 196 (23), 167 (12). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3339 (m, br), 2954 (s), 2927 (s), 2869 (s, sh), 2856 (s), 1604 (w), 1569 (w), 1494 (m), 1463 (ss), 1393 (m), 1330 (m), 1299 (m), 1268 (m), 1251 (s), 1143 (w), 1106 (w), 1012 (w, br), 869 (w), 809 (m), 768 (w). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 263 (38900), 319

(6000). –  $R_f$  (Ether) = 0.63. –  $C_{19}H_{22}BrNOS$  (392.3): Ber. C: 58.16, H: 5.65, N: 3.57, S: 8.17, Br: 20.36; Gef. C: 58.36, H: 5.76, N: 3.56, S: 7.99, Br: 20.17.

**10-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (87) und [10-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin-3-yl]-methanol (88)**

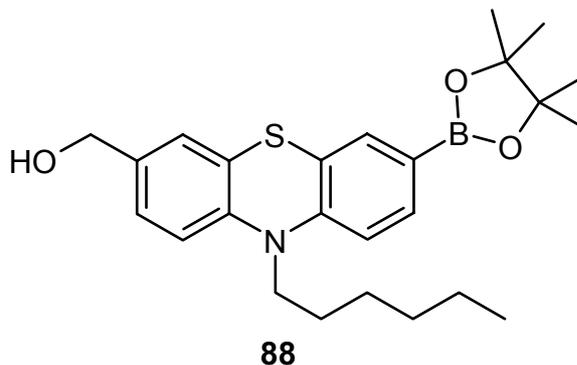
CSK-215

In einem ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben wurden 489 mg (3.82 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan, 44 mg ( $6.28 \cdot 10^{-5}$  mol)  $PdCl_2(PPh_3)_2$  und 636 mg (0.88 ml = 6.28 mmol) Triethylamin vorgelegt. In 10 ml trockenem Dioxan gab man 818 mg (2.09 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**80**) zu und erhitzt die gelbe Lösung 2 Tage lang zum Sieden. Die rotbraune Suspension wurde nach Abkühlen auf RT mit Ether und  $H_2O$  extrahiert. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet. Man chromatographierte an Kieselgel zunächst mit Ether : Pentan 1 : 3 ( $\phi = 4$  cm,  $l = 10$  cm) und erhielt 417 mg (0.95 mmol = 46 %) 10-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**87**) in Form eines gelborangen Öls. Die Polarität des Laufmittels wurde schrittweise erhöht bis man mit Ether [10-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin-3-yl]-methanol (**88**) eluierte. Man erhielt 404 mg (0.92 mmol = 44 %) **88** in Form eines hellrotbraunen Öls, welches kristalline Ansätze zeigte.



$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.87 ( $m_c$ , 3 H), 1.26-1.34 (m, 16 H), 1.43 ( $m_c$ , 2 H), 1.79 ( $m_c$ , 2 H), 3.88 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.83-6.90 (m, 2 H), 7.53-7.63 (m, 4 H), 9.78 (s, 1 H). -  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $CH_3$ ), 22.5 ( $CH_2$ ), 24.8 ( $CH_3$ ), 26.4 ( $CH_2$ ), 26.6 ( $CH_2$ ), 31.3 ( $CH_2$ ), 48.0 ( $CH_2$ ), 83.8 ( $C_{quart}$ ), 114.9 (CH), 115.2 (CH), 122.9 ( $C_{quart}$ ), 125.2 ( $C_{quart}$ ), 128.4 (CH), 129.8 (CH), 131.2 ( $C_{quart}$ ), 133.9 (CH), 134.3 (CH), 145.9 ( $C_{quart}$ ), 150.2 ( $C_{quart}$ ), 190.0

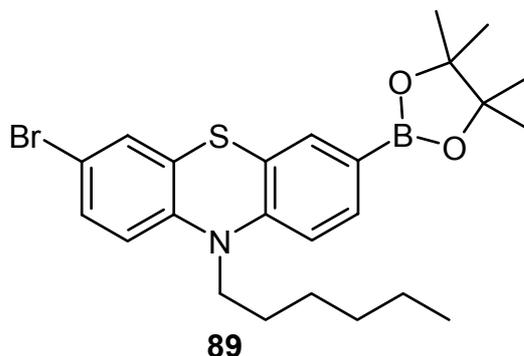
(CH). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz),  $\delta$  30.4. – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 438 (25), 437 ( $\text{M}^+$ , 100), 436 (21), 366 (28), 352 (28), 311 (19), 240 (14), 226 (12). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2925 (w, br), 2855 (w), 1688 (ss), 1605 (m), 1582 (s), 1563 (m), 1478 (s), 1416 (m), 1366 (w), 1305 (m), 1243 (m), 1200 (s), 1151 (w), 1103 (w), 876 (w), 854 (w), 814 (m), 731 (m), 699 (w), 671 (w). – UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 254 (15300), 284 (28700), 392 (6700). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.16. –  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BNO}_3\text{S}$  (437.4): Ber. 437.2196; Gef. 437.2183 (MS).



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 ( $m_c$ , 3 H), 1.30 ( $m_c$ , 16 H), 1.44 ( $m_c$ , 2 H), 1.77 ( $m_c$ , 2 H), 2.84 (s, br, 1 H), 3.94 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H), 4.51 (s, br, 2 H), 6.94-7.16 (m, 4 H), 7.42 (s, 1 H), 7.52 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_3$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 63.9 ( $\text{CH}_2$ ), 84.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.8 (CH), 116.4 (CH), 124.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 134.1 (CH), 135.0 (CH), 138.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 148.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz),  $\delta$  22.2. – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 440 (25), 439 ( $\text{M}^+$ , 100), 438 (26), 437 (17), 368 (24), 354 (33), 353 (10). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3410 (m, br), 2977 (s), 2930 (m), 2871 (w), 1606 (w), 1586 (m), 1478 (s), 1354 (ss), 1264 (w), 1144 (s), 1107 (m), 963 (w), 951 (w), 823 (w), 672 (w). – UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 266 (25000), 320 (4700). –  $R_f$  (Ether) = 0.6. –  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BNO}_3\text{S}$  (439.4): Ber. 439.2352; Gef. 439.2359 (MS).

**3-Brom-10-hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (89)**

CSK-231a

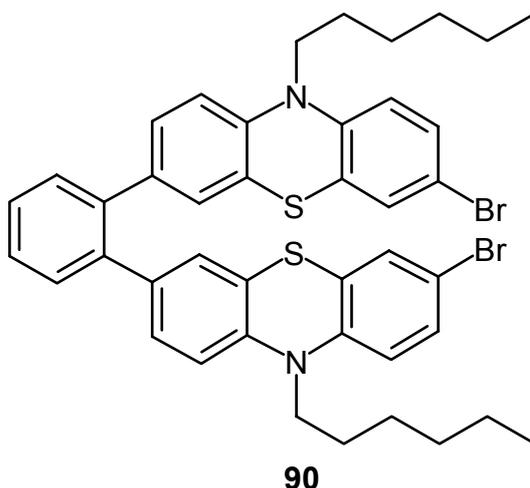


In einem ausgeheizten 50 ml Schlenkkolben wurden 3.32 g (7.53 mmol) 3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**75**), 159 mg ( $2.26 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und 2.29 g (3.15 ml = 22.6 mmol) trockenes Triethylamin in 8 ml trockenem Dioxan vorgelegt und auf 100 °C (Ölbad) erhitzt. 1.16 g (9.04 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan wurden in 18 ml trockenem Dioxan gelöst und mit einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 3 h zugegeben. Die orangegelbe Suspension wurde weitere 48 h lang erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und absorptiver Filtration mit Ether über Celite chromatographierte man an Kieselgel ( $\phi = 4$  cm,  $l = 12$  cm) mit Ether : Pentan 1 : 25. Man erhielt 615 mg (1.15 mmol = 15 %) 10-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**73**) als hellgelben Feststoff und 1.11 g (2.28 mmol = 30 %) 3-Brom-10-hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**89**) in Form eines hellgelben Harzes.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 ( $m_c$ , 3 H), 1.26–1.32 (m, 16 H), 1.43 ( $m_c$ , 2 H), 1.76 ( $m_c$ , 2 H), 3.94 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.95 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 7.02 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 7.26 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.30 (dd,  $J = 2.2$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 7.43 ( $m_c$ , 1 H), 7.55 (dd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 8.1$  Hz, 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_3$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.3 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 84.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.2 (CH), 118.3 (CH), 123.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.2 (CH), 135.3 (CH), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 148.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). -  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz),  $\delta$  30.2. - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 490 (26), 489 ( $\text{M}^+$ , 100), 488 (47), 487 (97), 486 (22), 418 (26), 417 (11), 416 (25), 405 (12), 404 (41), 403 (20), 402 (39), 304 (15), 302 (14). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3440 (m, br), 2977 (m), 2928 (m), 2854 (w), 1598 (s), 1567 (w), 1464 (s), 1390 (s), 1355 (ss), 1263 (m), 1145 (s), 1108 (m), 964 (w), 860 (w), 823 (w), 807 (w), 673 (m). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 266 (38200), 324 (6200). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.42. -  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{BBBrNO}_2\text{S}$  (488.3):

Ber: 487.1352; Gef. 487.1356 (MS), Ber. C: 59.03, H: 6.40, N: 2.87, S: 6.56; Gef. C: 60.55, H: 6.60, N: 2.80, S: 6.78.

### 1,2-Bis[7-brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]benzol (**90**)

CSK-300

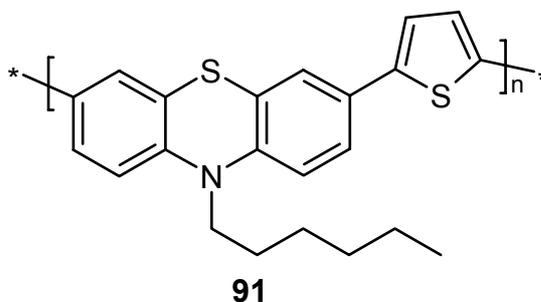


In einem 50 ml Kolben wurden 164 mg ( $4.97 \cdot 10^{-4}$  mol) 1,2-Diiodbenzol, 34 mg ( $2.98 \cdot 10^{-5}$  mol = 6 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und 412 mg (2.98 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 3 ml trockenem Dioxan und 3 ml mit  $\text{N}_2$  gespültem  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Über einen Zeitraum von 4 Stunden wurden 510 mg ( $1.04 \cdot 10^{-3}$  mol = 2.1 eq) 3-Brom-10-hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**89**) in 10 ml Dioxan mit Hilfe einer Spritzenpumpe langsam eingetropft. Die klare orange Lösung wurde 2 Tage lang auf 80 °C erhitzt. Anschließend ließ man abkühlen und extrahierte mit Ether und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die organische Phase wurde abgetrennt, mit  $\text{MgSO}_4$  gewaschen und mit Hexan an Kieselgel ( $\phi = 3.5$  cm,  $l = 10$  cm) chromatographiert. Durch Zugabe von Aceton wurde schrittweise die Polarität des Eluenten erhöht. Man erhielt 194 mg ( $2.40 \cdot 10^{-4}$  mol = 49 %) **90** in Form eines hellgelben Harzes.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton, 300 MHz),  $\delta$  0.84 ( $m_c$ , 6 H), 1.28 ( $m_c$ , 8 H), 1.42 ( $m_c$ , 4 H), 1.71 ( $m_c$ , 4 H), 3.84 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4 H), 6.81-6.91 (m, 6 H), 7.00 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 7.19 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.28 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.38 (s, 4 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton, 75 MHz),  $\delta$  14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.3 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 114.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.2 (CH), 118.0 (CH), 124.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 139.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 801 (27), 800 (62), 799 (47), 798 ( $\text{M}^+$ , 100), 797 (23), 796 (47), 720 (19), 718 (16). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3439 (s, br), 2926 (m), 2854 (w), 1627 (w, br), 1460 (ss), 1392 (w), 1331 (w), 1250 (m), 1106 (w), 805 (w), 759 (w). - UV/VIS

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 268 (79800), 326 (16400). – R<sub>f</sub> (Hexan) = 0.10. – C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (798.7): Ber. 796.1156; Gef. 796.1146.

### Oligo(10-Hexyl-3,7-10H-phenothiazinyl-2,5-thiophenyl) (91)

CSK-258

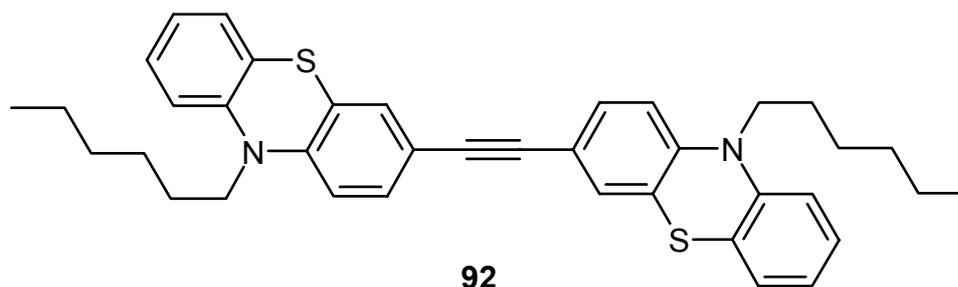


443 mg ( $8.27 \cdot 10^{-4}$  mol) 10-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**73**), 278 mg ( $8.27 \cdot 10^{-4}$  mol) 2,5-Diiodthiophen, 57 mg ( $4.96 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 686 mg ( $4.96 \cdot 10^{-3}$  mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 6 ml trockenem Dioxan und in 3 ml mit N<sub>2</sub> gespültem H<sub>2</sub>O gelöst. Beim Erhitzen zum Sieden scheidete sich ein dunkelbraunes Öl ab. Nach 16 h ließ man abkühlen und versetzte man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und löste den braunen, zähflüssigen Rückstand schrittweise an. Man extrahierte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und extrahierte die wässrige Phase dreimal. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Einengen des Lösemittels verblieb ein zähes, orangebraunes Öl. Dieses wurde in 2.5 ml THF gelöst und unter starkem Rühren in 500 ml Methanol eingetropt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhielt 208 mg eines gelbbraunen Pulvers **91**.

## 7.7 Darstellung von alkinylverknüpften Phenothiazindiaden

### 1,4-Bis-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)-ethin (92)

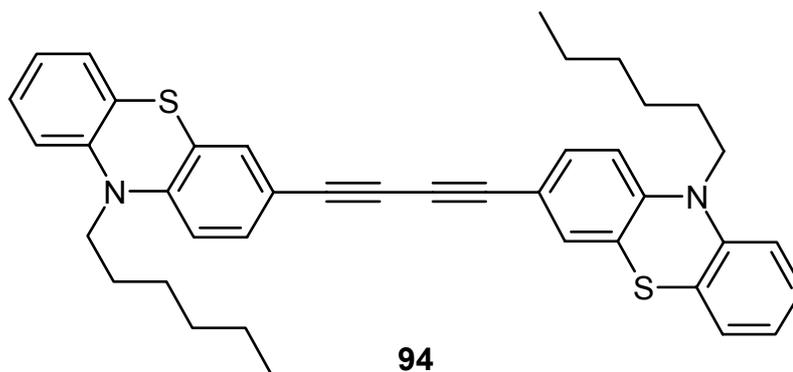
CSK-76-1



In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 283 mg (0.92 mmol) 3-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**60**), 303 mg (0.84 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**51**), 29 mg ( $2.51 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 80 mg (0.42 mmol) Kupferiodid und 219 mg (0.84 mmol) Triphenylphosphan in 9 ml THF und 3 ml Diisopropylamin vorgelegt und 15 min mit N<sub>2</sub> gespült. Die braune Suspension wurde 2 Tage lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und absorptiver Filtration mit Ether über Celite 454 chromatographierte man an Kieselgel ( $\phi = 8$  cm,  $l = 8$  cm) mit Ether : Pentan (1 : 10). Nach Entfernen der Lösemittel verblieben 172 mg (0.29 mmol = 35 %) **92** in Form eines gelben Feststoffs. Smp.: 127-129 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.86 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.29 (m<sub>c</sub>, 8 H), 1.40 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.77 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.79 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4 H), 6.74 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 6.82 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 6.89 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.08-7.14 (m, 4 H), 7.22-7.26 (m, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 88.6 (C<sub>quart</sub>), 115.0 (CH), 115.4 (CH), 117.1 (C<sub>quart</sub>), 122.6 (CH), 124.2 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (CH), 144.7 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 590 (14), 589 (33), 588 (M<sup>+</sup>, 100), 503 (18), 418 (17). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3441 (s, br), 2954 (m), 2926 (s), 2854 (m), 1632 (w), 1599 (w), 1576 (w), 1499 (s), 1465 (ss), 1398 (w), 1363 (w), 1336 (m), 1293 (w), 1252 (m), 1193 (w), 1138 (w), 1105 (w), 815 (m), 748 (s). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 273 (40900), 293 (34000), 370 (19300). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.36. - C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (588.8): Ber.588.2633; Gef. 588.2607 (HR-MS).

### 1,4-Bis-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-buta-1,3-diin (**94**)

CSK-64/00

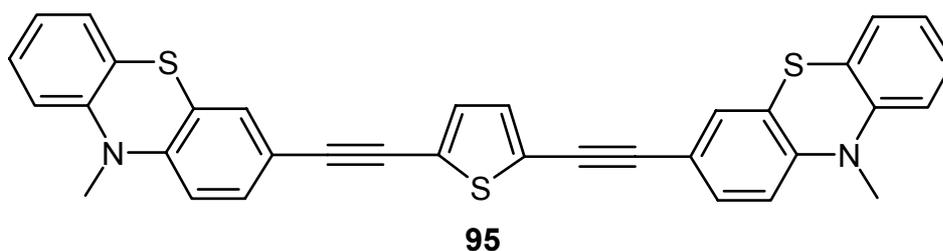


In einem 25 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter wurden 598 mg (1.94 mmol) 3-Ethynyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**60**) in 3 ml Ether und 2 ml Methanol gelöst. Nachdem 10 min lang mit Stickstoff gespült wurde, wurde langsam eine Lösung von 353 mg (1.94 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat in 4 ml Pyridin und 9 ml Methanol zugetropft. Die hellgrüne

Suspension wurde 24 h lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit 300 ml Methanol gewaschen. Um Reste an Pyridin zu entfernen wurde mit Ether absorptiv über Kieselgel filtriert. Man erhielt 520 mg (0.85 mmol = 87 %) **94** in Form eines leuchtendgelben Pulvers. Durch langsames Verdunsten des Lösemittels entstanden aus Dichlormethan gelbe Nadeln, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Smp.: 157-158 °C. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.86 (t,  $J = 9.0$  Hz, 6 H), 1.29 ( $m_c$ , 8 H), 1.41 ( $m_c$ , 4 H), 1.77 ( $m_c$ , 4 H), 3.80 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4 H), 6.73 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.83 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.90 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 7.07-7.13 (m, 4 H), 7.21-7.28 (m, 4 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.6 ( $\text{CH}_2$ ), 74.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 81.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.9 (CH), 115.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.6 (CH), 122.9 (CH), 124.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 130.8 (CH), 131.8 (CH), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 614 (40), 613 (40), 612 ( $\text{M}^+$ , 100), 528 (10), 527 (25), 443 (10), 442 (28). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3436 (ss), 2954 (m), 2928 (m), 2855 (m), 2139 (w), 1629 (br, w), 1596 (m), 1572 (m), 1491 (w), 1459 (ss), 1397 (w), 1334 (m), 1249 (m), 1203 (w), 1135 (w), 1135 (w), 884 (w), 841 (w), 817 (w), 748 (m). - UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 243 (38100), 281 (46100), 316 (24900), 389 (29200). -  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2$  (612.9): Ber. C: 78.39, H: 6.58, N: 4.57, S: 10.46, Gef. C: 78.14, H: 6.51, N: 4.42, S: 10.25.

### 10-Methyl-3,7-bis-thiophen-2-ylethynyl-10H-phenothiazin (**95**)

CSK-138

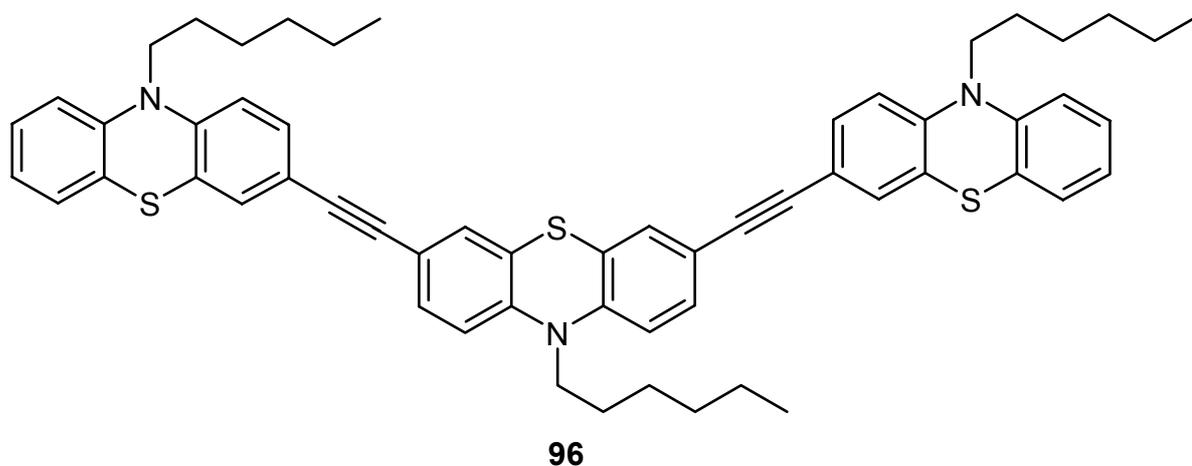


In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 250 mg (1.05 mmol) 3-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**), 173 mg (0.51 mmol) 2,5-Diiodthiophen, 20 mg ( $1.77 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und 3 mg ( $1.54 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid in 6 ml trockenem Diisopropylamin und 3 ml THF gelöst. Die gelbe Lösung wurde 10 min mit  $\text{N}_2$  gespült. Man erhitzte 3 h lang zum Sieden, wobei sich eine braungelbe Suspension bildete. Diese wurde eingengt. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 2$  cm,  $l = 35$  cm) mit THF : Hexan (1 : 2) als Laufmittel. Nach Umkristallisation des erhaltenen Produkts aus THF/Methanol

verblieben 194 mg (0.35 mmol = 68 %) **95** in Form eines dunkelgelben mikrokristallinen Feststoffs. Smp.: 191-192 °C. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  3.36 (s, 6 H), 6.71 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.79 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 6.94 (m<sub>c</sub>, 2 H), 7.09-7.19 (m, 6 H), 7.25 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2 H), 7.29 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 2 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  35.4 ( $\text{CH}_3$ ), 82.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 93.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 113.8 (CH), 114.3 (CH), 116.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.9 (CH), 123.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 129.7 (CH), 130.9 (CH), 131.4 (CH), 145.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 556 (23), 555 (40), 554 ( $\text{M}^+$ , 100), 539 (21), 524 (24), 262 (19). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3436 (w, br), 3055 (w), 2883 (w), 2819 (w), 2202 (w), 1597 (m), 1574 (m), 1521 (s), 1462 (ss), 1393 (w), 1334 (s), 1260 (m), 1156 (w), 1140 (m), 1121 (w), 842 (w), 812 (w), 750 (m). -UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 270 (51500), 333 (33200), 394 (43700). -  $R_f$  (THF : Hexan) (1 : 2) = 0.24. -  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_3$  (554.7): Ber. C: 73.61, H: 4.00, N: 5.05; S: 17.34; Gef. C:73.45, H: 4.03, N: 4.89, S: 17.59.

### 10-Hexyl-3,7-bis-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-ylethynyl)-10*H*-phenothiazin (**96**)

CSK-321

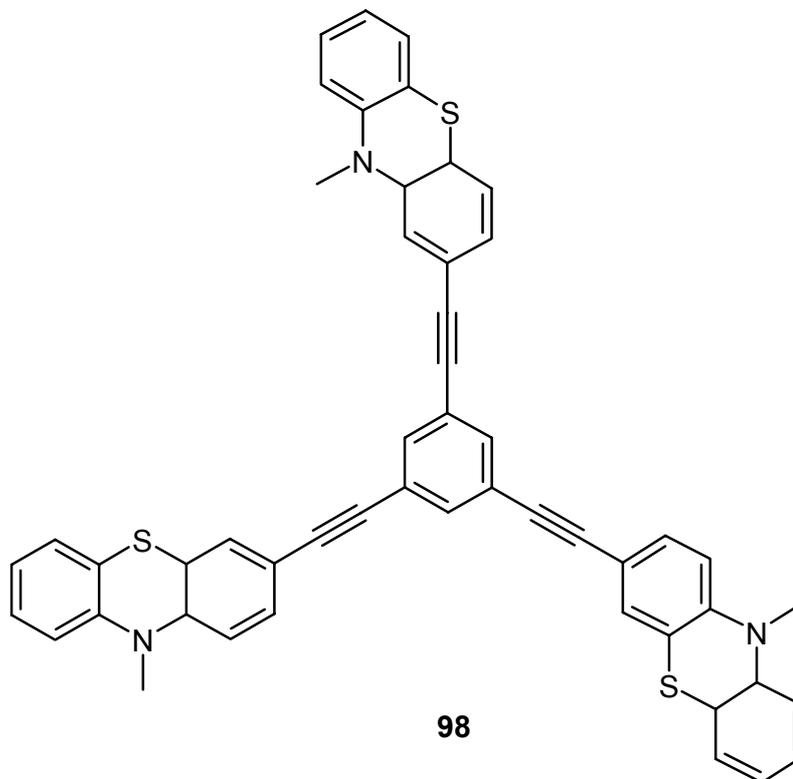


In einem dickwandigen Schraubgefäß wurden 145 mg ( $4.72 \cdot 10^{-4}$  mol = 2.1 Eq) 3-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**60**) in 5 ml trockenem THF und 5 ml Triethylamin vorgelegt und 15 min mit Argon gespült. Anschließend gab man 120 mg ( $2.24 \cdot 10^{-4}$  mol) 3,7-Diiod-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**97**), 10 mg ( $0.13 \cdot 10^{-4}$  mol = 6 mol%)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und 4 mg ( $0.13 \cdot 10^{-4}$  mol = 6 mol%) Kupferiodid zu und erhitze 2 Tage lang auf 70 °C (Ölbad). Es bildete sich eine orangebraune Suspension. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gefäß vorsichtig geöffnet. Man filtrierte mit Ether über Celite, wobei ein grauer Feststoff zurückblieb. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 2$  cm,  $l = 20$  cm, Säulenapparatur) mit Ether : Pentan 1 : 50. Nach Eluieren des Edukts **60** erhöhte man durch Zugabe von Ether die Polarität des

Laufmittels. Man isolierte ein oranges Öl als Hauptfraktion. Dieses wurde in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und durch Überschichten mit Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zum Ausölen gebracht. Nach Entfernen des Überstands und Trocknen im HV erhielt man 165 mg ( $1.84 \cdot 10^{-4}$  mol = 82 %) **96** in Form eines leuchtendorangen, in Lösung grünlich fluoreszierenden Harzes.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.87 ( $\text{m}_\text{c}$ , 9 H), 1.30 ( $\text{m}_\text{c}$ , 12 H), 1.42 ( $\text{m}_\text{c}$ , 6 H), 1.78 ( $\text{m}_\text{c}$ , 6 H), 3.82 (s, br, 6 H), 6.76 (dd,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 6.84 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 6.90 ( $\text{m}_\text{c}$ , 2 H), 7.09-7.16 (m, 4 H), 7.22-7.26 (m, 8 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.5 ( $\text{CH}_2$ ), 47.55 ( $\text{CH}_2$ ), 88.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 88.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.9 (CH), 115.1 (CH), 115.4 (CH), 117.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.6 (CH), 124.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (FAB+)  $m/z$  (%): 896 (25), 895 (55), 894 (96), 893 ( $\text{M}^+$ , 100), 892 (31), 823 (10), 822 (15), 811 (10), 810 (20), 809 (30), 808 (27), 725 (10), 724 (16), 723 (15), 666 (12), 665 (16), 654 (14), 653 (19), 641 (13), 640 (23), 639 (35), 638 (34), 621 (10), 620 (14). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3440 (ss, br), 2953 (m), 2927 (m), 2854 (w), 1628 (m), 1580 (w), 1496 (s), 1468 (ss), 1398 (m), 1361 (w), 1334 (m), 1295 (w), 1264 (m), 1251 (m), 1193 (w), 1142 (w), 1104 (w), 881 (w), 814 (m), 748 (m). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 238 (48400), 276 (67500), 296 (79200), 388 (41900). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 50) = 0.17. -  $\text{C}_{58}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{S}_3$  (894.3): Ber. C: 77.89, H: 6.65, N: 4.69, S: 10.75; Gef. C: 78.13, H: 6.62, N: 4.81, S: 10.65.

**1,3,5-Tris-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3-ylethynyl)-benzol (98)**

CSK-105/90b

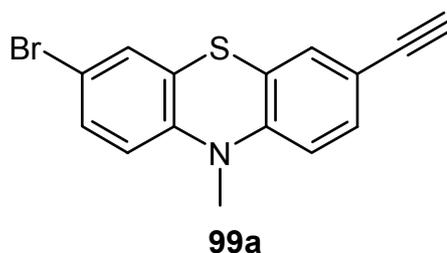


In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 250 mg (1.05 mmol = 3.2 Eq) 3-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**57**), 150 mg (0.33 mmol) 1,3,5-Triiodbenzol, 35 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 4 mg ( $3.01 \cdot 10^{-5}$  mol = 3 mol%) Kupferiodid in 3 ml Toluol und 3 ml Diisopropylamin vorgelegt und 15 min mit N<sub>2</sub> gespült. Die gelbe Suspension wurde 5 h lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und absorptiver Filtration mit THF über Celite 454 erhielt man eine klare, orange Lösung. Man chromatographierte an Kieselgel mit THF : Hexan (1 : 1). Nach Entfernen der Lösemittel erhielt man 244 mg (0.31 mmol = 94 %) **98** in Form eines gelben, schwerlöslichen Feststoffs. Smp.: 247-248 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz), δ 3.36 (s, 9 H), 6.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 6 H), 6.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 6 H), 6.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 7.12-7.22 (m, 6 H), 7.26-7.35 (m, 9 H), 7.54 (s, 3 H). - MS (FAB+) *m/z* (%): 784 (53), 783 (M<sup>+</sup>, 100), 738 (12), 391 (10). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3435 (m, br), 2208 (m), 1598 (w), 1570 (ss), 1497 (s), 1464 (ss), 1443 (s), 1393 (w), 1335 (ss), 1286 (w), 1259 (ss), 1155 (w), 1141 (s), 1039 (w), 982 (w), 874 (m), 813 (m), 749 (s). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 278 (96200), 295 (76100, sh), 356 (46600). - R<sub>f</sub> (THF : Hexan) (1 : 1) = 0.36. - C<sub>51</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (784.0): Ber. 783.1837; Gef. 783.1844 (MS).

## 7.8 Darstellung von funktionalisierten alkynylverknüpften Phenothiazindiaden und -triaden

### 3-Brom-7-ethinyl-10-methyl-10H-phenothiazin (99a)

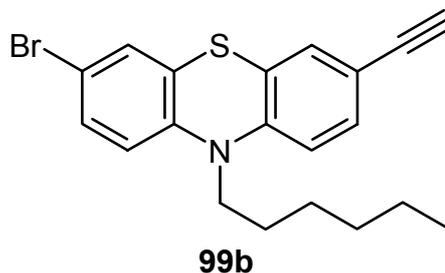
CSK-160



In einem 25 ml Schlenkcolben wurden 585 mg (1.83 mmol) 7-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**79**) und 432 mg (2.25 mmol) Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (**48**) in 6 ml trockenem Methanol vorgelegt. Zu der gelben Suspension wurden 415 mg (3.00 mmol)  $K_2CO_3$  zugegeben. Man ließ 2 Tage lang bei RT rühren. Man versetzte mit 50 ml  $CH_2Cl_2$  und 50 ml  $H_2O$  und trennte die Phasen. Die wässrige Phase wurde dreimal rückextrahiert. Nach Trocknen der gelben organischen Phase über  $MgSO_4$  chromatographierte man an Kieselgel (l = 20 cm,  $\phi$  = 2 cm) mit Ether : Pentan (1 : 4). Man erhielt 348 mg (1.10 mmol = 60 %) **99a** in Form eines voluminösen, farblosen Feststoffs. Smp.: 144-145 °C. -  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz),  $\delta$  3.04 (s, 1 H), 3.31 (s, 3 H), 6.62 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1 H), 6.68 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H), 7.22-7.25 (m, 3 H), 7.28 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H). -  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz),  $\delta$  35.4 ( $CH_3$ ), 77.2 (CH), 82.8 ( $C_{quart}$ ), 113.8 (CH), 115.1 ( $C_{quart}$ ), 115.3 (CH), 116.3 ( $C_{quart}$ ), 122.7 ( $C_{quart}$ ), 125.0 ( $C_{quart}$ ), 129.4 (CH), 130.2 (CH), 130.4 (CH), 131.7 (CH), 144.3 ( $C_{quart}$ ), 145.8 ( $C_{quart}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 318 (15), 317 ( $M^+$ , 100), 316 (17), 315 (97), 303 (11), 302 (73), 301 (12), 300 (72), 236 (26), 221 (17), 220 (18), 177 (12). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 3436 (w, br), 3288 (m), 2107 (w), 1597 (w), 1493 (w), 1460 (ss), 1384 (w), 1329 (s), 1271 (w), 1250 (m), 1128 (m), 886 (w), 814 (s), 764 (w), 659 (w). - UV/VIS ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 268 (43900), 325 (8300). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.37. -  $C_{15}H_{10}BrNS$  (316.2): Ber. 314.9717; Gef. 314.9729 (HR-MS).

**3-Brom-7-ethinyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (99b)**

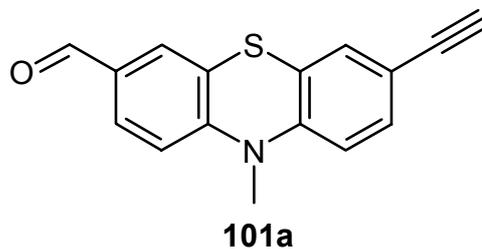
CSK-178



In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 390 mg (1.00 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**80**) und 288 mg (1.50 mmol) Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (**48**) in 5 ml trockenem Methanol und 3 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Zu der braunen Lösung gab man 415 mg (3.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und ließ 7 Tage lang bei RT rühren. Es bildete sich eine orangefarbene Suspension. Man versetzte mit 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 50 ml H<sub>2</sub>O und trennte die Phasen. Die wässrige Phase wurde sechsmal rückextrahiert. Nach Trocknen der gelben organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel (l = 18 cm, φ = 3 cm) mit Ether : Pentan (1 : 4). Man erhielt 287 mg (0.74 mmol = 74 %) **99b** in Form eines hellbraunen Öls. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.25-1.30 (m, 4 H), 1.40 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.74 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.03 (s, 1 H), 3.77 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 6.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.20 (s, 2 H), 7.23-7.28 (m, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 77.1 (CH), 82.8 (C<sub>quart</sub>), 114.8 (C<sub>quart</sub>), 115.0 (CH), 116.1 (C<sub>quart</sub>), 116.6 (CH), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 126.4 (C<sub>quart</sub>), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 130.7 (CH), 131.5 (CH), 143.7 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>). - MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 388 (21), 387 (M<sup>+</sup>, 100), 386 (21), 385 (94), 316 (35), 314 (32), 303 (19), 302 (97), 301 (19), 300 (91), 284 (11), 282 (11), 235 (12), 222 (12), 221 (19), 220 (20), 177 (13). - IR (Film, KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3293 (m), 2955 (s), 2927 (s), 2855 (s), 2107 (w), 1597 (m), 1491 (s), 1461 (ss), 1398 (m), 1332 (m), 1268 (s), 1250 (s), 1196 (m), 1105 (w), 883 (w), 808 (s). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 269 (37900), 324 (7000). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.79. - C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>BrNS (386.3): Ber. C: 62.18, H: 5.22, N: 3.62, S: 8.30; Br: 20.68; Gef. C: 62.55, H: 5.30, N: 3.61, S: 8.28, Br: 19.97.

**7-Ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (101a)**

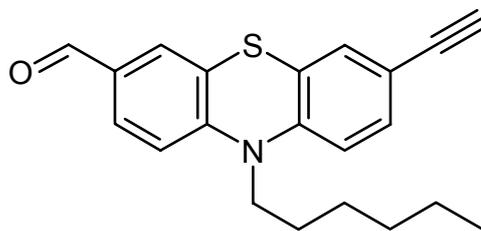
CSK-133



In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 1.00 g (3.12 mmol) 7-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**79**), 22 mg ( $3.12 \cdot 10^{-5}$  mol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 12 mg ( $6.24 \cdot 10^{-5}$  mol) Kupferiodid und 24 mg ( $9.37 \cdot 10^{-5}$  mol) Triphenylphosphan in 15 ml destilliertem Piperidin vorgelegt und 10 min mit  $\text{N}_2$  gespült. Anschließend wurden 429 mg (4.37 mmol) Trimethylsilylacetylen zugegeben und 12 h lang zum Sieden erhitzt. Die braune Suspension wurde nach dem Abkühlen mit Ether über Celite filtriert und bis auf wenige ml eingengt. Nach Zugabe von 88 mg (1.56 mmol) KOH in 5 ml Methanol erhitzte man 30 min zum Rückfluss. Man chromatographierte an Kieselgel (l = 16 cm,  $\phi$  = 4 cm) mit Ether : Pentan (1 : 1) und isolierte 500 mg (1.88 mmol = 60 %) **101a** in Form eines leuchtenden, helloranen, schwerlöslichen Pulvers. Smp.: 181-182 °C. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  3.48 (s, 3 H), 3.62 (s, 1 H), 6.98 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 7.11 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 7.23 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1 H), 7.33 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.59 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.74 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 9.84 (s, 1H). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 266 (19), 265 ( $\text{M}^+$ , 100), 251 (12), 250 (57), 236 (12), 222 (26). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3436 (s, br), 3235 (w), 1683 (s), 1602 (m), 1578 (s), 1564 (w), 1547 (w), 1471 (ss), 1394 (w), 1338 (s), 1315 (w), 1259 (m), 1203 (s), 1154 (w), 1131 (w), 816 (m). - UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 255 (20300), 283 (40300), 389 (7800). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 1) = 0.30. -  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NOS}$  (265.3): Ber. C: 72.43, H: 4.18, N: 5.28, S: 12.08; Gef. C: 72.16, H: 4.18, N: 5.17, S: 11.91.

**7-Ethynyl-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (101b)**

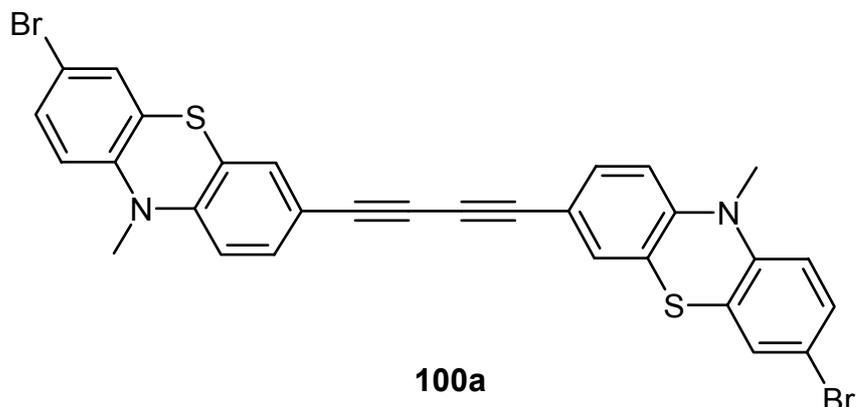
CSK-288/143

**101b**

In einem dickwandigen Schraubgefäß wurden 377 mg (0.96 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**80**), 27 mg ( $3.86 \cdot 10^{-5}$  mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 7 mg ( $3.86 \cdot 10^{-5}$  mol) Kupferiodid und 20 mg ( $7.72 \cdot 10^{-5}$  mol) Triphenylphosphan in 20 ml destilliertem Piperidin und 10 ml THF vorgelegt und 30 min mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend gab man 190 mg (1.93 mmol) Trimethylsilylacetylen zu und erhitze die dunkelbraune Suspension 1 Tag lang auf 100 °C. Nach Zugabe von 39 mg NaOH in 5 ml H<sub>2</sub>O und 5 ml MeOH erhitze man weitere 30 min. Man versetzte nach Abkühlen auf RT mit 100 ml Ether und 100 ml H<sub>2</sub>O und trennte die Phasen. Die wässrige Phase wurde einmal rückextrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel (l = 20 cm, φ = 4 cm) mit Ether : Pentan (1 : 4) und isolierte 240 mg (0.71 mmol = 74 %) **101b** in Form eines gelbbraunen Öls. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 0.87 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.26-1.32 (m, 4 H), 1.42 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.78 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.06 (s, 1 H), 3.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.20 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.26 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.54 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.62 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 9.79 (s, 1 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ 13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.4(CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 48.1 (CH<sub>2</sub>), 74.5 (CH), 82.6 (C<sub>quart</sub>) 115.0 (CH), 115.5 (CH), 117.2 (C<sub>quart</sub>), 123.9 (C<sub>quart</sub>), 124.5 (C<sub>quart</sub>), 128.4 (CH), 130.1 (CH), 130.8 (CH), 131.4 (C<sub>quart</sub>), 131.6 (CH), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 149.9 (C<sub>quart</sub>), 189.8 (CH). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 336 (23), 335 (M<sup>+</sup>, 100), 264 (45), 251 (18), 250 (69), 232 (15), 222 (14). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3290 (ss), 3056 (w), 2955 (ss), 2927 (ss), 2855 (ss), 2729 (m), 2108 (m), 1694 (ss), 1682 (ss), 1601 (ss), 1580 (ss), 1564 (ss), 1496 (s), 1470 (s), 1416 (s), 1398 (ss), 1378 (ss), 1357 (ss), 1336 (ss), 1308 (ss), 1276 (ss), 1246 (ss), 1197 (ss), 1156 (s), 1102 (m), 1055 (w), 924 (m), 885 (m), 815 (ss), 741 (m), 721 (m), 653 (m), 586 (m). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 256 (19000), 284 (32900), 389 (7300). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.22. – C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NOS (335.5): Ber. 335.1344; Gef. 335.1349 (MS).

**1,4-Bis[7-brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-buta-1,3-diin (100a)**

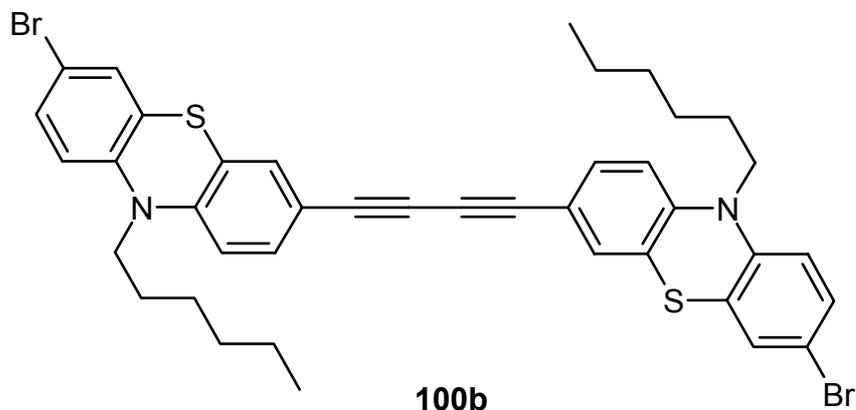
CSK-171



In einem 25 ml Rundkolben wurden 292 mg (0.92 mmol) 3-Brom-7-ethinyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**99a**) und 221 mg (1.11 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat in 3 ml Methanol und 6 ml Pyridin vorgelegt. Man erhitzte 2 h lang zum Sieden, wobei sich eine grüngelbe Suspension bildete. Anschließend verdünnte man mit 5 ml Methanol, ließ abkühlen, saugte den Niederschlag ab und wusch mit 20 ml Methanol. Man erhielt 223 mg (0.35 mmol = 77 %) **100a** in Form eines leuchtendgelben, mikrokristallinen, schwerlöslichen Feststoffs. Smp.: 242-245 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 3.34 (s, 6 H), 6.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.23-7.33 (m, 8 H). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 633 (19), 632 (62), 631 (34), 630 (M<sup>+</sup>, 100), 629 (16), 628 (47), 617 (10), 615 (18), 600 (18), 315 (10), 301 (11), 300 (18). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (m, br), 2138 (w), 1595 (w), 1492 (w), 1459 (ss), 1384 (w), 1331 (s), 1270 (w), 1259 (w), 1152 (w), 1130 (w), 804 (w). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 275 (56900), 320 (26600, sh), 343 (25500, sh), 388 (31400). – C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (630.4): Ber. C: 57.16, H: 2.88, N: 4.44, S: 10.17; Br: 25.35; Gef. C: 56.84, H: 2.95, N: 4.41, S: 9.96, Br: 24.46.

**1,4-Bis[7-brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-buta-1,3-diin (100b)**

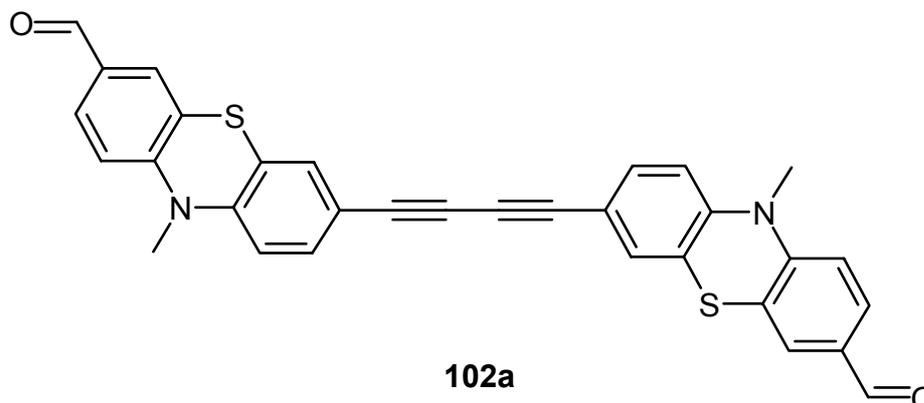
CSK-181



In einem 25 ml Rundkolben wurden 210 mg (0.54 mmol) 3-Brom-7-ethinyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**99b**) und 163 mg (0.81 mmol) Kupfer(II) acetat Monohydrat in 3 ml Methanol und 2 ml Pyridin vorgelegt. Man erhitzte 2 h lang zum Sieden und rührte 3 Tage lang bei RT. Anschließend wurden die Lösemittel eingengt. Nach Chromatographie an Kieselgel (l = 10 cm,  $\phi$  = 1.5 cm) mit Ether : Pentan (1 : 10) erhielt man 169 mg (0.22 mmol = 81 %) **100b** in Form eines gelben, mikrokristallinen Feststoffs. Smp.: 150-154 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.87 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 6 H), 1.28-1.30 (m, 8 H), 1.40 ( $m_c$ , 4 H), 1.75 ( $m_c$ , 4 H), 3.77 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 4 H), 6.67 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H), 6.74 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H), 7.20 (s, 4 H), 7.23-7.30 (m, 4 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 74.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 81.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.1 (CH), 115.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.7 (CH), 124.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 132.0 (CH), 143.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 771 (42), 770 ( $\text{M}^+$ , 100), 769 (14), 768 (34), 687 (11), 685 (13), 602 (10), 600 (17). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435 (m, br), 2952 (m), 2927 (m), 2855 (w), 2138 (w), 1594 (m), 1490 (m), 1458 (ss), 1397 (m), 1331 (w), 1268 (w), 1244 (m), 1147 (w), 809 (m). – UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 278 (54300), 319 (24500, sh), 349 (23200, sh), 389 (29000). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.36. –  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (770.7): Ber. 768.0843, Gef. 768.0820 (MS).

**1,4-Bis[7-formyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-buta-1,3-diin (102a)**

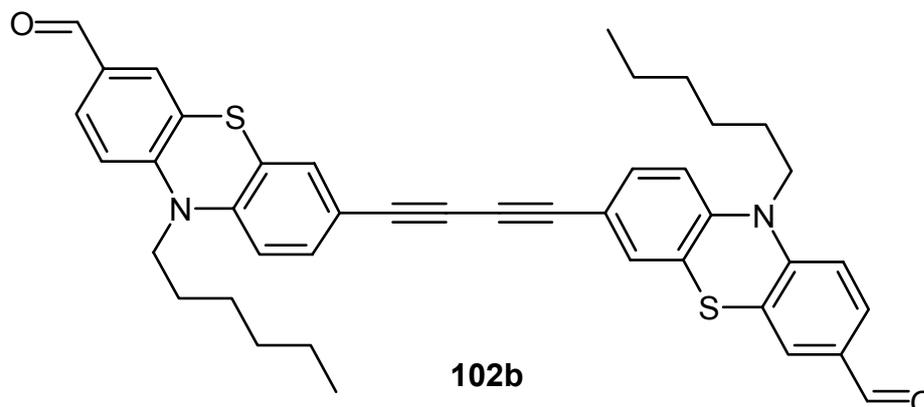
CSK-134



In einem 25 ml Rundkolben wurden 369 mg (1.39 mmol) 7-Ethynyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**101a**) in 6 ml Methanol vorgelegt. Nach Zugabe von 379 mg (1.90 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat in 2 ml Methanol und 6 ml Pyridin wurde 4 h lang zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde nach Abkühlen auf RT abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhielt 308 mg (0.58 mmol = 84 %) **102a** in Form eines leuchtendgelben, schwerlöslichen Pulvers. Smp.: > 250 °C (Braunfärbung). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ 3.44 (s, 6 H), 6.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.32 (m<sub>c</sub>, 4 H), 7.60 (s, 2 H), 7.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 9.82 (s, 2H). - MS (EI+, 70 eV) *m/z* (%): 530 (16), 529 (36), 528 (M<sup>+</sup>, 100), 513 (22), 498 (21). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3436 (m, br), 2136 (w), 1686 (s), 1601 (m), 1576 (s), 1468 (ss), 1374 (w), 1336 (s), 1314 (w), 1259 (m), 1200 (s), 1154 (m), 1130 (m), 1107 (w), 814 (m). - UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> [nm] (ε): 292 (74400), 408 (33000). - C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (528.6): Ber. C: 72.70, H: 3.81, N: 5.30, S: 12.13; Gef. C: 72.66, H: 3.81, N: 5.42, S: 11.82.

**1,4-Bis[7-formyl-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl]-buta-1,3-diin (102b)**

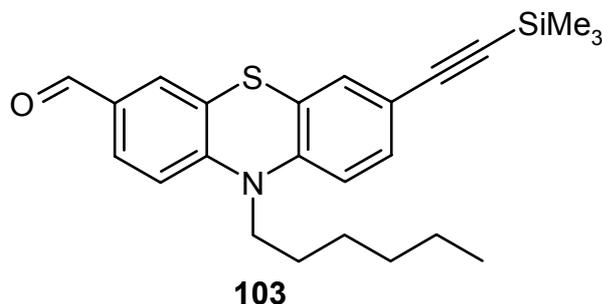
CSK-144



In einem 25 ml Rundkolben wurden 275 mg (0.82 mmol) 7-Ethynyl-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**101b**) in 5 ml Methanol und 1 ml Ether vorgelegt. Nach Zugabe von 223 mg (1.12 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat in 5 ml Pyridin erhitze man 3 h lang zum Sieden. Das braune Reaktionsgemisch wurde zur Trockne eingedunstet und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Man chromatographierte an Kieselgel (l = 27 cm,  $\phi$  = 3 cm) mit Ether : Pentan (1 : 1). Man erhielt 156 mg (0.23 mmol = 57 %) **102b** in Form eines leuchtenden, orangenen Pulvers. Smp.: 150-153 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.88 ( $m_c$ , 6 H), 1.32 ( $m_c$ , 8 H), 1.43 ( $m_c$ , 4 H), 1.79 ( $m_c$ , 4 H), 3.86 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4 H), 6.78 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H), 6.89 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H), 7.21 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H), 7.29 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H), 7.55 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H), 7.63 (dd,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H), 9.79 (s, 2 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 48.2 ( $\text{CH}_2$ ), 74.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 81.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.1 (CH), 115.6 (CH), 116.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.4 (CH), 130.1 (CH), 131.0 (CH), 131.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 132.1 (CH), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 149.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 189.9 (CH). – MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 670 (23), 669 (49), 668 ( $\text{M}^+$ , 100), 583 (20), 499 (12), 498 (32). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3436 (w, br), 2960 (m), 2925 (m), 2852 (m), 2139 (w), 1693 (ss), 1560 (m), 1576 (s), 1563 (m), 1471 (ss), 1419 (m), 1396 (s), 1378 (s), 1356 (m), 1261 (ss), 1246 (ss), 1200 (ss), 1148 (s), 1101 (ss, br), 1022 (ss, br), 886 (w), 805 (ss), 741 (w). – UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 296 (63200), 411 (27400). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 1) = 0.33. –  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (668.9): Ber. 668.2531; Gef. 668.2501 (MS).

**10-Hexyl-7-trimethylsilanylethynyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (103)**

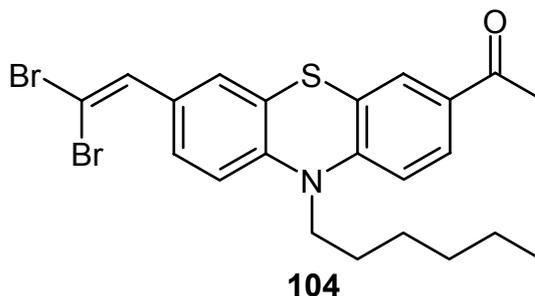
CSK-anja/287/294



In einem dickwandigen Schraubgefäß wurden 444 mg (1.14 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**80**), 39 mg ( $5.55 \cdot 10^{-5}$  mol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 11 mg ( $3.38 \cdot 10^{-5}$  mol) Kupferiodid und 22 mg ( $8.39 \cdot 10^{-5}$  mol) Triphenylphosphin in 15 ml Triethylamin und 10 ml THF vorgelegt. Mit Hilfe einer langen Kanüle spülte man die gelbe Suspension 30 min mit  $\text{N}_2$ . Anschließend gab man 0.32 ml (2 Eq = 2.27 mmol) Trimethylsilylacetylen zu, verschloss das Gefäß und erhitze 2 Tage lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen wurde die braune Suspension mit Ether als Laufmittel über Celite filtriert. An Silicagel chromatographierte man zunächst mit Ether : Pentan (1 : 10), dann erhöhte man die Polarität des Eluenten bis zu einem 1 : 4 Verhältnis. Nach Einengen der Lösemittel erhielt man 403 mg (0.99 mmol = 87 %) **103** in Form eines gelbbraunen, zähflüssigen Öls.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.23 (s, 9 H), 0.87 ( $m_c$ , 3 H), 1.28 ( $m_c$ , 4 H), 1.40 ( $m_c$ , 2 H), 1.78 ( $m_c$ , 2 H), 3.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 6.75 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 6.88 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 7.18 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.24 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.55 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.62 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 9.79 (s, 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  -0.04 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 94.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 103.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.9 (CH), 115.4 (CH), 118.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.4 (CH), 130.0 (CH), 130.7 (CH), 131.3 (CH), 143.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 150.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 189.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 410 (16), 409 (26), 408 (48), 407 ( $\text{M}^+$ , 100), 392 (17), 336 (29), 323 (16), 322 (51), 307 (10). - IR (Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2959 (m), 2931 (m), 2858 (w), 2155 (m), 1685 (ss), 1601 (m), 1578 (s), 1545 (w), 1499 (w), 1417 (w), 1335 (m), 1309 (m), 1250 (ss), 1220 (m, sh), 1201 (ss), 1146 (m), 843 (m), 823 (m, sh). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 254 (20500, sh), 260 (23500), 288 (46900), 394 (9300). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.39. -  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NOSSi}$  (407.6): Ber. 407.1739; Gef. 407.1736.

1-[7-(2,2-Dibrom-vinyl)-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl]-ethanon (**104**)

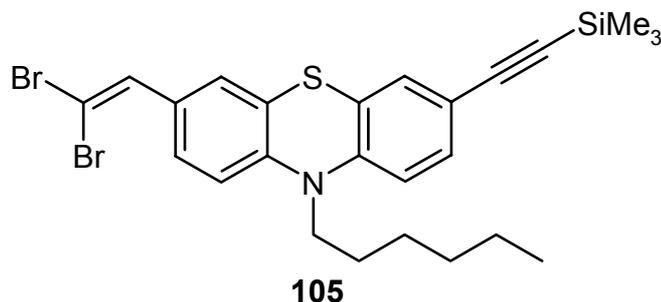
CSK-296b



In einem 50 ml Zweihalskolben wurden im Argongegenstrom 589 mg (1.77 mmol = 2 Eq) Tetrabrommethan in 6 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Unter Eiskühlung gab man 932 mg (3.55 mmol = 4 Eq) Triphenylphosphan in 3 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu und ließ die braune Lösung 20 min bei 0 °C rühren. Anschließend tropfte man 362 mg (0.89 mmol) 10-Hexyl-7-trimethylsilanylethynyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**103**) in 7 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu und ließ bei RT rühren. Nach 5 Tagen war im DC der Verbrauch des Edukts und die Bildung eines Hauptprodukts mit  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.78 sichtbar. In die dunkelbraune Reaktionslösung gab man wenig Kieselgel und engte diese zur Trockne ein. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 2.5$  cm,  $l = 15$  cm) zunächst mit Pentan und erhöhte die Polarität des Laufmittels durch Zugabe von Ether bis zu dem Verhältnis Ether : Pentan 1 : 4. Als Hauptfraktion isolierte man 237 mg (0.46 mmol = 52 %) **104** in Form eines hellbraunen, zähflüssigen Öls. Der  $R_f$ -Wert des isolierten Produkts war mit dem  $R_f$ -Wert des bei der Reaktion beobachteten Rohprodukts nicht identisch.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.88 ( $m_c$ , 3 H), 1.30-1.32 (m, 4 H), 1.43 ( $m_c$ , 2 H), 1.79 ( $m_c$ , 2 H), 2.51 (s, 3 H), 3.85 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 6.81-6.85 (m, 2 H), 7.32 (s, br, 3 H), 7.66 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.75 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_3$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 88.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.5 (CH), 115.2 (CH), 123.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 130.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 131.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.3 (CH), 143.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 148.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 195.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (FAB+)  $m/z$  (%): 512 (35), 511 (69), 510 (67), 509 ( $\text{M}^+$ , 100), 508 (37), 507 (55), 437 (10), 423 (14). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2928 (ss, br), 2854 (m, br), 2609 (w, br), 1670 (ss), 1601 (s), 1576 (ss), 1473 (s), 1399 (s), 1363 (s), 1235 (ss, br), 1205 (s), 1106 (m), 1018 (w), 965 (m), 886 (s), 824 (ss, br), 720 (m), 696 (m). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 234 (18500), 290 (37000), 386 (7500). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.38. -  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{NOS}$  (509.3): Ber. C: 51.88, H: 4.55, N: 2.75, S: 6.29, Br: 31.38; C: 52.06, H: 4.65, N: 2.79, S: 6.33, Br: 31.61.

**3-(2,2-Dibrom-vinyl)-10-hexyl-7-trimethylsilanylethynyl-10H-phenothiazin (105)**

CSK-313/302

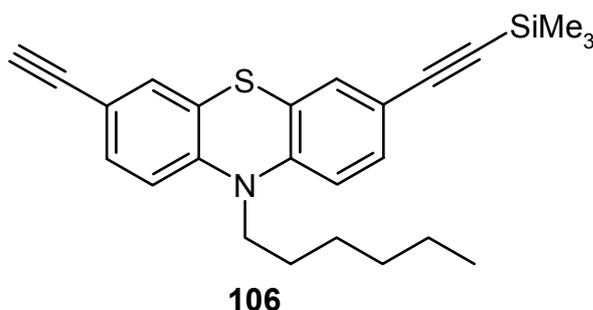


In einem 100 ml Zweihalskolben wurden im Argongegenstrom 2.82 g (8.50 mmol = 2 Eq) Tetrabrommethan in 5 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Unter Eiskühlung gab man 4.46 g (17.0 mmol = 4 Eq) Triphenylphosphan zu und ließ die braune Lösung 20 min bei RT rühren. Anschließend tropfte man 1.73 g (4.25 mmol) 10-Hexyl-7-trimethylsilanylethynyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**103**) in 10 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu und ließ 4 Tage lang bei RT rühren. Die Aufreinigung des Reaktionsgemisches durch Säulenchromatographie an Kieselgel war nicht möglich, da es zu unerwünschten Reaktionen des Produkts kam. Man ließ deshalb unter starkem Rühren die dunkelbraune Reaktionslösung in 500 ml Pentan einlaufen. Der Überstand wurde abdekantiert. Der schwarzbraune Rückstand wurde in wenigen ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und erneut mit Pentan digeriert. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt. Beim Einengen der schwachgelben Lösung in Pentan fielen farblose Kristalle aus. Man filtrierte bis zur Farblosigkeit des Filtrats über eine kurze Chromatographiesäule ( $\phi = 1$  cm,  $l = 3$  cm) mit neutralem Aluminiumoxid als stationäre Phase. Als Eluent dienten 500 ml Pentan. Nach Einengen des Lösemittels erhielt man 1.78 g (3.17 mmol = 74 %) **105** in Form eines beigen, zähflüssigen Öls, dessen Reinheit für die weiteren Umsetzungen ausreichend war.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.23 (s, 9 H), 0.87 ( $m_c$ , 3 H), 1.28-1.31 (m, 4 H), 1.40 ( $m_c$ , 2 H), 1.76 ( $m_c$ , 2 H), 3.79 ( $m_c$ , 2 H), 6.70 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 6.77 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 7.17 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.22 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1 H), 7.30 (s, br, 2 H), 7.34 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  -0.00 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 88.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 94.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 104.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.9 (CH), 117.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.95 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (CH), 131.2 (CH), 135.4 (CH), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 566 (18), 565 (58), 564 (31), 563 ( $\text{M}^+$ , 100), 562 (15), 561 (49), 492 (14), 480 (24), 479 (11), 478 (41), 476 (19), 469 (26), 468 (11), 467 (48), 465 (25), 403 (12), 395 (18), 383 (14), 381 (26), 379 (14), 318 (11), 222 (17). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2955 (ss), 2928 (s, sh), 2855 (m), 2155 (ss), 1601 (m), 1580 (m), 1497 (m, sh), 1470 (ss, br), 1400 (s), 1335 (s), 1248 (ss), 1205 (m), 1147 (w), 1105 (w),

885 (s), 843 (ss, br), 759 (s), 696 (w). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 236 (20800), 284 (43900), 362 (8500). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 4) = 0.78. – C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>Br<sub>2</sub>NSSi (563.5): Ber. 561.0136; Gef. 561.0131 (C<sub>25</sub>H<sub>29</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>NSSi) (MS).

### 3-Ethynyl-10-hexyl-7-trimethylsilanylethynyl-10H-phenothiazin (**106**)

CSK-316c/306



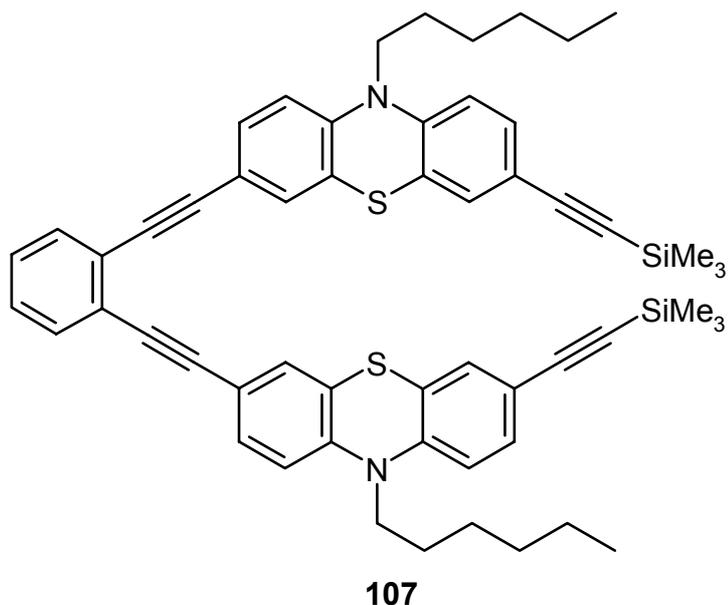
In einem 100 ml Zweihalskolben wurden 1.43 g (2.55 mmol) 3-(2,2-Dibrom-vinyl)-10-hexyl-7-trimethylsilanylethynyl-10H-phenothiazin (**105**) in 15 ml trockenem THF vorgelegt und mit einem Ethanol/Trockeneis Gemisch unter Argonatmosphäre auf -78 °C gekühlt. Anschließend tropfte man 3.51 ml (5.61 mmol = 2.2 Eq) einer 1.6 M Lösung Butyllithium in Hexan zu und ließ 1 h lang bei tiefer Temperatur, danach noch 1 h lang bei RT rühren. Nach Zugabe von 10 ml verdünnter, wässriger Ammoniumchloridlösung extrahierte man mit Ether aus. Die gelbe, organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden rückextrahiert. Nach Trocknen der organischen Extrakte über MgSO<sub>4</sub> chromatographierte man an Kieselgel ( $\phi$  = 2 cm, l = 15 cm, Säulenapparatur) mit Pentan als Eluenten. Durch Zugabe von Ether wurde die Polarität des Laufmittels bis zum Verhältnis Ether : Pentan 1 : 50 erhöht. Man erhielt 652 mg (1.61 mmol = 63 %) **106** in Form eines dunkelgelben, zähflüssigen Öls, dessen Reinheit für die weiteren Umsetzungen ausreichend war. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.23 (s, 9 H), 0.86 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.28 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.40 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.75 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.03 (s, 1 H), 3.79 (m<sub>c</sub>, 2 H), 6.70-6.76 (m, 2 H), 7.18-7.27 (m, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  -0.01 (CH<sub>3</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.4 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 77.2 (CH), 82.9 (C<sub>quart</sub>), 94.0 (C<sub>quart</sub>), 104.3 (C<sub>quart</sub>), 114.9 (CH), 115.0 (CH), 116.1 (C<sub>quart</sub>), 117.3 (C<sub>quart</sub>), 123.9 (C<sub>quart</sub>), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 131.2 (CH), 131.3 (CH), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV) *m/z* (%): 405 (11), 404 (29), 403 (M<sup>+</sup>, 100), 332 (22), 319 (20), 318 (81), 304 (12), 303 (43), 300 (12), 273 (11) 260 (14), 228 (21), 227 (16). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3440 (m, br), 3295 (m), 2956 (m), 2929 (m), 2854 (w), 2156 (m), 2108 (w), 1602 (w), 1580 (w), 1499 (w), 1467 (ss), 1400 (m), 1359 (w),

1249 (s), 1196 (w), 900 (w), 852 (s), 809 (m), 761 (w), 646 (w). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 236 (22300), 248 (19200, sh), 278 (55000), 342 (8700). – R<sub>f</sub> (Pentan) = 0.29. – C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>NSSi (403.6): Ber. 403.1789; Gef. 403.1810 (MS).

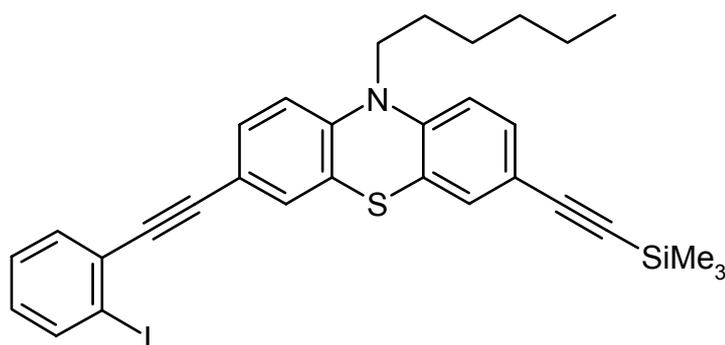
**1,2-Bis-[10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-ylethynyl-7-trimethylsilanylethynyl]benzol (107), 10-Hexyl-3-(2-iodo-phenylethynyl)-7-trimethylsilanylethynyl-10*H*-phenothiazin (109) und 10-Hexyl-3,7-bis-[2-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-ylethynyl-7-trimethylsilanylethynyl)-phenylethynyl]-10*H*-phenothiazin (108)**

CSK-322

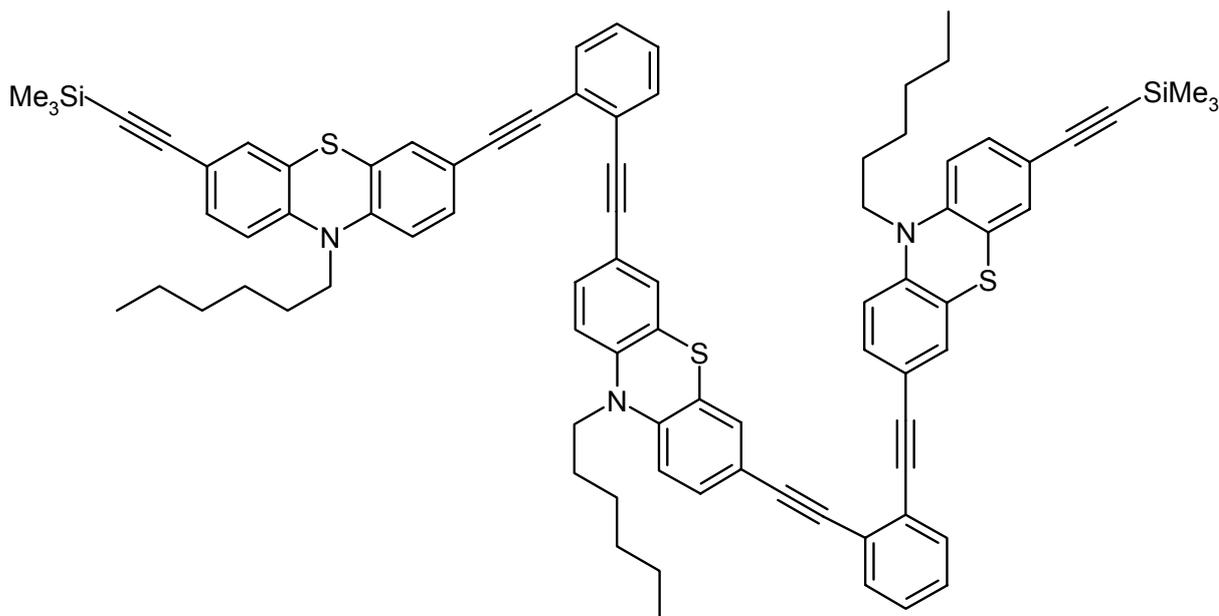
In einem dickwandigen Schraubgefäß wurden 8 ml trockenes THF und 8 ml Triethylamin vorgelegt und 10 min mit Hilfe einer langen Kanüle mit Argon gespült. Anschließend gab man im Schutzgasstrom 546 mg (1.35 mmol = 2.0 Eq) 3-Ethynyl-10-hexyl-7-trimethylsilanylethynyl-10*H*-phenothiazin (**106**), 223 mg (0.67 mmol) 1,2-Diiodbenzol und 46 mg (0.04 mmol = 6 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zu und erhitzte die braune Lösung auf 75 °C (Ölbad). Nach 2 Tagen hatte sich eine braune Suspension gebildet. Diese wurde nach Abkühlen auf RT mit Ether über Kieselgel filtriert. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi$  = 3 cm, l = 20 cm, Säulenapparatur) mit Ether : Pentan 1 : 50 als Eluenten. Man erhielt zunächst 37 mg (0.06 mmol = 9 %) des Iodids **109** in Form eines hellgelbes Öls, dann das erwünschte Produkt **107** in 326 mg (0.37 mmol = 55 %) Ausbeute in Form eines leuchtend gelben Harzes. Nach Trockenlaufen der Säule wurde diese gekippt und durch vorsichtiges Abklopfen eine leuchtend gelbe Fraktion als Kieselgelblock gewonnen. Durch Waschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde die Substanz vom Kieselgel befreit. Anschließend chromatographierte man erneut an Kieselgel ( $\phi$  = 1 cm, l = 20 cm, Säulenapparatur) mit Ether : Pentan 1 : 10 als Eluenten. Man isolierte 17 mg (0.01 mmol = 2 %) des Trimers **108** in Form eines dunkelgelben Harzes.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.23 (s, 18 H), 0.86 ( $m_c$ , 6 H), 1.28 ( $m_c$ , 8 H), 1.42 ( $m_c$ , 4 H), 1.78 ( $m_c$ , 4 H), 3.82 ( $m_c$ , 4 H), 6.72-6.79 (m, 4 H), 7.16-7.33 (m, 10 H), 7.49 ( $m_c$ , 2 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  0.00 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 88.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 93.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 94.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 104.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.9 (CH), 115.2 (CH), 117.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.8 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 131.4 (CH), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.75 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (FAB+)  $m/z$  (%): 884 (10), 883 (25), 882 (54), 881 (87), 880 ( $\text{M}^+$ , 100), 879 (11), 805 (10), 804 (11), 796 (14), 712 (11), 711 (15), 710 (12). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3439 (ss, br), 2956 (m), 2928 (w), 2856 (w), 2156 (m), 1628 (m, br), 1501 (m), 1479 (ss), 1465 (ss), 1398 (m), 1357 (w), 1249 (s), 1153 (w), 900 (w), 856 (s), 844 (s), 817 (w), 759 (m). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 238 (58200), 286 (125300), 382 (33500). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 50) = 0.28. -  $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$  (881.4): Ber. C: 76.31, H: 6.86, N: 3.18, S: 7.28; Gef. C: 76.26, H: 7.11, N: 3.36, S: 7.53.

**109**

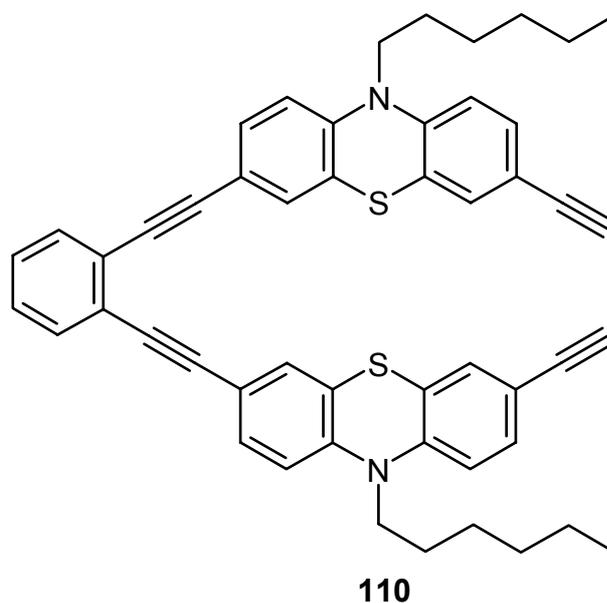
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.23 (s, 9 H), 0.87 ( $m_c$ , 3 H), 1.25-1.30 (m, 4 H), 1.40 ( $m_c$ , 2 H), 1.76 ( $m_c$ , 2 H), 3.79 ( $m_c$ , 2 H), 6.72 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 6.76 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 6.97 ( $m_c$ , 1 H), 7.18-7.36 (m, 5 H), 7.48 ( $m_c$ , 1 H), 7.84 ( $m_c$ , 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  -0.00 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 91.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 92.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 94.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 101.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 104.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.9 (CH), 115.1 (CH), 117.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.8 (CH), 129.1 (CH), 129.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.1 (CH), 130.5 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 132.1 (CH), 138.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (FAB+)  $m/z$  (%): 607 (23), 606 (56), 605 ( $\text{M}^+$ , 100), 519 (17). - IR (Film),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2958 (ss), 2926 (ss), 2855 (s), 2198 (w), 2156 (s), 1602 (w), 1576 (m), 1501 (s), 1474 (ss), 1430 (w), 1398 (s), 1358 (m), 1335 (s), 1297 (w), 1249 (ss), 1216 (w), 1157 (m), 1016 (m), 901 (s), 860 (ss), 843 (ss), 816 (s), 755 (s). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 252 (25700), 288 (45700), 312 (20800, sh), 372 (14100). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 50) = 0.42. -  $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{INSSi}$  (605.6): Ber. 605.1069; Gef. 605.1042 (MS).

**108**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  0.22 (s, 18 H), 0.81-0.89 (m, 9 H), 1.25-1.45 (m, 18 H), 1.73 ( $m_c$ , 4 H), 1.83 ( $m_c$ , 2 H), 3.76 ( $m_c$ , 4 H), 3.87 ( $m_c$ , 2 H), 6.69 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.72 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.82 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.13 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2 H), 7.20 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.26-7.36 (m, 12 H), 7.49-7.52 (m, 4 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  0.02 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.55 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.45 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 47.75 ( $\text{CH}_2$ ), 88.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 88.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 93.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 93.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 104.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.0 (CH), 115.2 (CH), 115.3 (CH), 117.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.25 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.95 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.8 (CH), 130.2 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 131.4 (CH), 134.1 (CH), 144.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (FAB+)  $m/z$  (%): 1302 (11), 1301 (11), 1289 (22), 1288 (46), 1287 (76), 1286 ( $\text{M}^+$ , 100), 1285 (93), 1284 (11), 1204 (10), 1203 (19), 1202 (24), 1201 (28), 1200 (11), 1130 (10), 1046 (11), 1045 (12), 1044 (10), 1032 (12), 1031 (11). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3443 (s, br), 2957 (s), 2928 (s), 2855 (m), 2198 (w), 2156 (m), 1602 (w), 1579 (w), 1502 (m), 1481 (ss), 1464 (s), 1398 (s), 1357 (w), 1335 (w), 1296 (w), 1249 (s), 1153 (w), 900 (w), 860 (s), 844 (s), 813 (m), 757 (m). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 244 (59600), 286 (122800), 382 (33200). -  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.25. -  $\text{C}_{84}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{S}_3\text{Si}_2$  (1286.9): Ber. 1285.5287 ( $^{12}\text{C}_{84}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{S}_3\text{Si}_2$ ), Gef. 1285.5210 (90); Ber. 1286.5321 ( $^{12}\text{C}_{83}^{13}\text{CH}_{83}\text{N}_3\text{S}_3\text{Si}_2$ ), Gef. 1286.5243 (100); Ber. 1287.5355 ( $^{12}\text{C}_{82}^{13}\text{C}_2\text{H}_{83}\text{N}_3\text{S}_3\text{Si}_2$ ), Gef. 1287.5247 (76) (HR-MS).

**1,2-Bis-[10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-ylethynyl]benzol (110)**

CSK-328

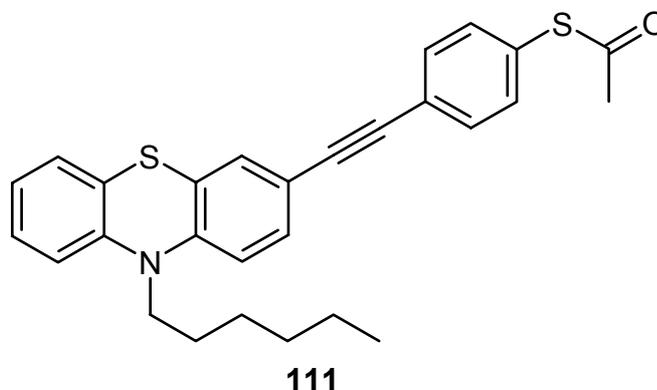


In einem 50 ml Kolben wurden 270 mg (0.31 mmol) 1,2-Bis-[10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-ylethynyl-7-trimethylsilanylethynyl]benzol (**107**) in 4 ml THF vorgelegt. Nach Zugabe von 10 ml 0.2 N methanolischer Natriumhydroxidlösung erhitze man 1 h lang auf 75 °C (Ölbad). Die Lösemittel wurden eingengt und der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Nach Zugabe von wenig Kieselgel verdampfte man das Lösemittel zur Trockne. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 2$  cm,  $l = 12$  cm, Säulenapparatur) mit Ether : Pentan (1 : 10). Man erhielt 225 mg **110** als gelbes Harz (0.30 mmol = 98 %). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.86 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.27-1.33 (m, 8 H), 1.42 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.78 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.04 (s, 2 H), 3.82 (m<sub>c</sub>, 4 H), 6.77 (t,  $J = 8.4$  Hz, 4 H), 7.18-7.20 (m, 2 H), 7.25-7.28 (m, 6 H), 7.32 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 77.1 (CH), 82.9 (C<sub>quart</sub>), 88.6 (C<sub>quart</sub>), 93.0 (C<sub>quart</sub>), 115.0 (CH), 115.1 (CH), 115.2 (CH), 116.2 (C<sub>quart</sub>), 117.5 (C<sub>quart</sub>), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 124.2 (C<sub>quart</sub>), 125.8 (C<sub>quart</sub>), 127.8 (CH), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 131.4 (CH), 131.45 (CH), 144.7 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>). - MS (FAB+)  $m/z$  (%): 739 (15), 738 (38), 737 (76), 736 (M<sup>+</sup>, 100), 735 (12), 652 (15), 651 (12), 582 (14), 568 (14), 567 (21), 566 (15). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3439 (ss, br), 2956 (m), 2928 (w), 2856 (w), 2156 (m), 1628 (m, br), 1501 (m), 1479 (ss), 1465 (ss), 1398 (m), 1357 (w), 1249 (s), 1153 (w), 900 (w), 856 (s), 844 (s), 817 (w), 759 (m). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 234 (55800), 284 (104500), 376 (27800). - R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 10) = 0.26. - C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (737.0): Ber. C: 76.31, H: 6.86, N: 3.18, S: 7.28; Gef. C: 76.26, H: 7.11, N: 3.36, S: 7.53.

## 7.9 Darstellung von Phenothiazinderivaten mit Thioester-Terminus

### Thioessigsäure-S-[4-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-ylethynyl)-phenyl]ester (111)

CSK-325



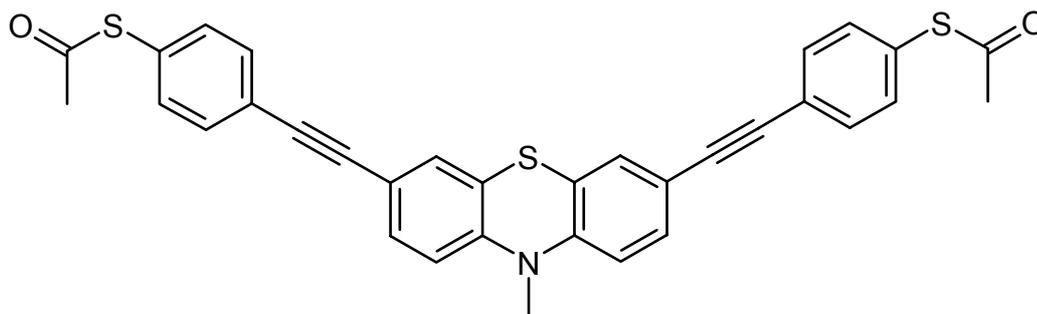
In einem 100 ml Schlenkrohr wurden 297 mg (0.97 mmol) 3-Ethynyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**60**) vorgelegt. Das Schlenkrohr wurde mit Argon geflutet. Oberhalb des Schlenkrohrs wurde eine kurze Chromatographiesäule ( $\phi = 1.5$  cm,  $l = 3$  cm) mit trockenem, basischem Aluminiumoxid (1 d bei 70 °C im Trockenschrank aufbewahrt und unter Argonatmosphäre abkühlen lassen) aufgebaut. Unter Argondruck filtrierte man zunächst 8 ml trockenes Ethyldiisopropylamin, dann 8 ml trockenes THF in das Schlenkrohr. Vor dem Einlaufen in das Schlenkrohr wurden die Lösemittel durch Glaswolle filtriert um Spuren an Aluminiumoxid zu beseitigen. Nachdem die hellgelbe Lösung mit Hilfe einer Kanüle 10 min mit Argon gespült wurde, gab man 257 mg (0.92 mmol = 0.9 Eq) 1-(S-Acetylthio)-4-iodbenzol (**116**)<sup>[181]</sup> und 33 mg (0.03 mmol = 3 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zu und erhitze 3 Tage lang auf 40 °C (Ölbad). Es bildete sich eine braune Suspension. Die Lösemittel wurden im HV entfernt. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen und durch einen Papierfilter filtriert. Das Filtrat wurde mit wenig Kieselgel versetzt und eingengt. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 2.5$  cm  $l = 25$  cm, Säulenapparatur) mit Ether : Pentan (1 : 25) und erhielt 291 mg (0.63 mmol = 69 %) **111** in Form eines hellorange, in Lösung grünlich fluoreszierenden Öls. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.87 (m<sub>c</sub>, 3 H), 1.28-1.31 (m, 4 H), 1.42 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.79 (m<sub>c</sub>, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 3.82 (m<sub>c</sub>, 2 H), 6.77-6.94 (m, 3 H), 7.09-7.17 (m, 2 H), 7.26-7.31 (m, 2 H), 7.36-7.52 (m, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 88.5 (C<sub>quart</sub>), 90.7 (C<sub>quart</sub>), 114.9 (CH), 115.5 (CH), 116.5 (C<sub>quart</sub>), 122.7 (CH), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (C<sub>quart</sub>), 130.2 (CH), 130.8 (CH), 131.9 (CH), 134.1 (CH), 144.5 (C<sub>quart</sub>), 145.6 (C<sub>quart</sub>), 193.4 (C<sub>quart</sub>). - MS (FAB+) *m/z* (%): 459 (19), 458 (46), 457 (M<sup>+</sup>, 100), 330

(10). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3059 (w), 2950 (ss), 2927 (ss), 2855 (s), 2202 (m), 1850 (w, br), 1712 (ss), 1589 (s), 1574 (s), 1501 (ss), 1468 (ss), 1397 (s), 1335 (s), 1296 (m), 1251 (s), 1195 (m), 1130 (m, sh), 1118 (s, br), 1015 (m), 949 (m), 882 (m), 827 (ss), 749 (ss), 621 (s). – UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 242 (21400), 280 (33500), 304 (28000), 358 (15500). –  $R_f$  (Ether : Pentan) (1 : 25) = 0.45. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NOS}_2$  (457.6): Ber. C: 73.48, H: 5.95, N: 3.06, S: 14.01; Gef. C: 73.41, H: 6.17, N: 2.97, S: 13.89.

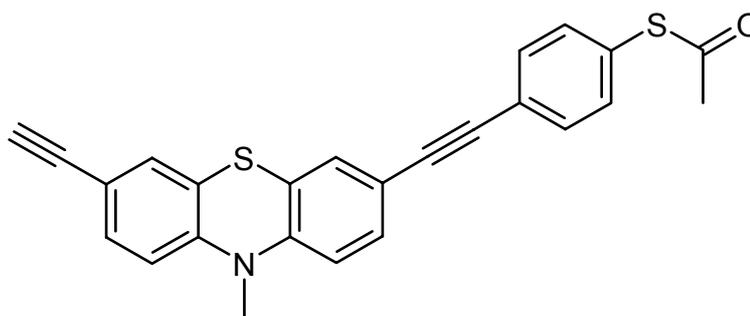
**Thioessigsäure-S-{4-[7-(4-acetylsulfanylphenylethynyl)-10-methyl-10H-phenothiazin-3-ylethynyl]-phenyl}ester (112) und Thioessigsäure S-[4-(7-ethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin-3-ylethynyl)-phenyl]ester (113)**

CSK-320c und CSK-320b

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 147 mg (0.56 mmol) 3,7-Diethynyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**58**) und 39 mg (0.03 mmol = 6 mol%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  vorgelegt. Der Schlenkkolben wurde mit Argon geflutet. Oberhalb des Reaktionsgefäßes wurde eine kurze Chromatographiesäule ( $\phi = 1.5$  cm,  $l = 3$  cm) mit trockenem, basischem Aluminiumoxid (1 d bei 70 °C im Trockenschrank aufbewahrt und unter Argonatmosphäre abkühlen lassen) aufgebaut. Unter Argondruck filtrierte man zunächst 10 ml trockenes Ethyldiisopropylamin, dann 10 ml trockenes THF in den Schlenkkolben. Vor dem Einlaufen in den Schlenkkolben wurden die Lösemittel durch Glaswolle filtriert um Spuren an Aluminiumoxid zu beseitigen. Nachdem die Reaktionsmischung mit Hilfe einer Kanüle 15 min mit Argon gespült wurde, gab man 300 mg (1.08 mmol = 1.9 Eq) 1-(S-Acetylthio)-4-iodbenzol (**116**)<sup>[181]</sup> zu und erhitze 2 Tage lang auf 40 °C (Ölbad). Es bildete sich eine braune Suspension. Die Lösemittel wurden im HV entfernt. Der Rückstand wurde in THF aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde mit wenig Kieselgel versetzt und eingengt. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 3$  cm  $l = 25$  cm, Säulenapparatur) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Hexan (1 : 20). Durch Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhöhte man schrittweise die Polarität des Laufmittels. Man erhielt 26 mg (0.06 mmol = 11 %) eines dunkelgelben Feststoffs (**113**). Nach Trockenlaufen der Säule wurde diese gekippt und durch vorsichtiges Abklopfen eine leuchtend gelbe Fraktion als Kieselgelblock gewonnen. Das Kieselgel wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und ausgewaschen. Nach Einengen des Lösemittels erhielt man 152 mg (0.27 mmol = 50 %) **112** in Form eines dunkelgelben Pulvers.

**112**

Smp.: 224-225 °C. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  2.42 (s, 3 H), 3.37 (s, 3 H), 6.75 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.27 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2 H), 7.31-7.34 (m, 2 H), 7.38 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 7.51 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  30.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.5 ( $\text{CH}_3$ ), 88.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 90.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.0 (CH), 117.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.0 (CH), 131.2 (CH), 132.0 (CH), 134.2 (CH), 145.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 193.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 563 (25), 562 (39), 561 ( $\text{M}^+$ , 100), 521 (21), 520 (35), 519 (89), 518 (23), 478 (15), 477 (36), 476 (24), 463 (18), 462 (43), 461 (40), 460 (11). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3440 (ss, br), 2200 (w), 1700 (s), 1639 (ss, br), 1543 (s), 1490 (ss), 1393 (w), 1337 (s), 1269 (w), 1155 (m), 1127 (m), 1015 (w), 954 (w), 882 (w), 826 (m). - UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 290 (55400, sh), 306 (61600), 380 (21400). -  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Hexan) (1 : 20) = 0. -  $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}_3$  (561.7): Ber. C: 70.56, H: 4.13, N: 2.49, S: 17.12; Gef. C: 70.45, H: 4.19, N: 2.53, S: 16.85.

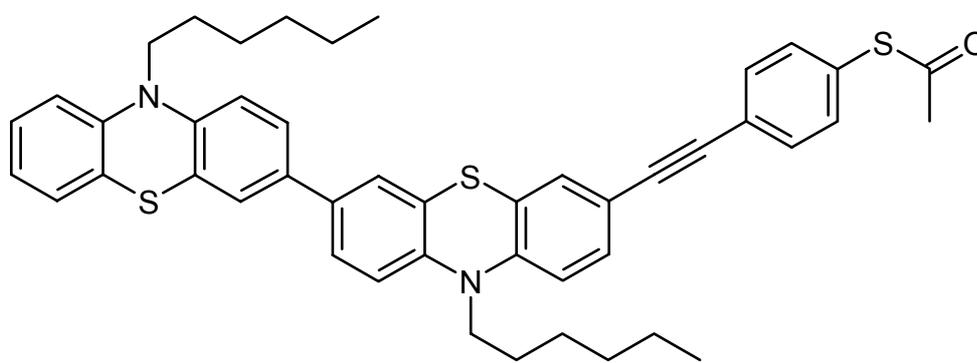
**113**

Smp.: 150-151 °C. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  2.42 (s, 3 H), 3.05 (s, 1 H), 3.34 (s, 3 H), 6.72 ( $m_c$ , 2 H), 7.22-7.33 (m, 4 H), 7.36 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.50 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$  30.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.5 ( $\text{CH}_3$ ), 77.2 (CH), 82.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 88.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 90.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 113.9 (CH), 114.0 (CH), 116.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 131.9 (CH), 134.1 (CH), 145.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 193.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). - MS (EI+, 70 eV)  $m/z$  (%): 412 (29), 411 ( $\text{M}^+$ , 100), 370 (10), 369 (33), 368 (19), 355 (10), 354 (35), 353 (22). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$

[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3440 (s, br), 3279 (m, sh), 2900 (w), 2200 (w), 2100 (w), 1694 (m), 1628 (w), 1579 (w), 1504 (w), 1469 (ss), 1393 (m), 1336 (s), 1269 (m), 1154 (w), 1128 (m), 1090 (w), 1016 (w), 955 (w), 824 (s). – UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 248 (20000), 282 (44900), 306 (29300), 362 (7300), 358 (15500). –  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Hexan) (1 : 20) = 0.22. –  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NOS}_2$  (411.5): Ber. 411.0751; Gef. 411.0758 (MS).

**Thioessigsäure-S-[4-(10,10'-dihexyl-10H,10'H-[3,3']biphenothiazinyl-7-ylethynyl)-phenyl]ester (114)**

CSK-326



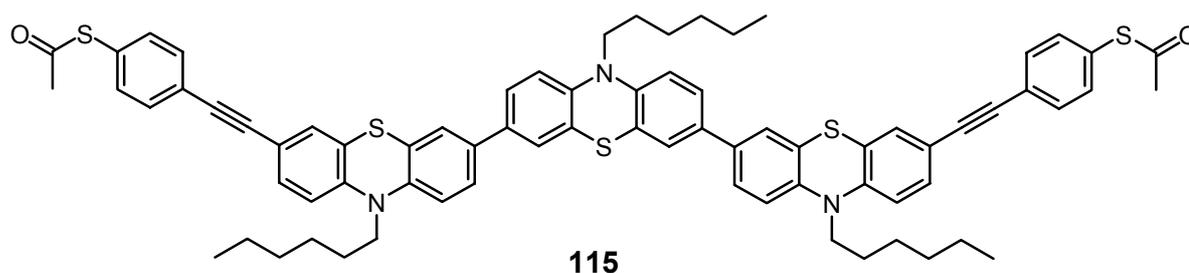
**114**

In einem 100 ml Schlenkrohr wurden 162 mg (0.27 mmol) 7-Ethynyl-10,10'-dihexyl-10H,10'H-[3,3']-biphenothiazinyl (**82**) vorgelegt. Das Schlenkrohr wurde mit Argon geflutet. Oberhalb des Schlenkrohrs wurde eine kurze Chromatographiesäule ( $\phi = 1$  cm,  $l = 3$  cm) mit trockenem, basischem Aluminiumoxid (1 d bei 70 °C im Trockenschrank aufbewahrt und unter Argonatmosphäre abkühlen lassen) aufgebaut. Unter Argondruck filtrierte man zunächst 10 ml trockenes Ethyldiisopropylamin, dann 10 ml trockenes THF in das Schlenkrohr. Vor dem Einlaufen in das Schlenkrohr wurden die Lösemittel durch Glaswolle filtriert um Spuren an Aluminiumoxid zu beseitigen. Nachdem die hellgelbe Lösung mit Hilfe einer Kanüle 15 min mit Argon gespült wurde, gab man 73 mg (0.26 mmol = 0.9 Eq) 1-(S-Acetylthio)-4-iodbenzol (**116**)<sup>[181]</sup> und 16 mg (0.01 mmol = 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  zu und erhitze 3 Tage lang auf 40 °C (Ölbad). Die Lösemittel wurden im HV entfernt. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit wenig Kieselgel versetzt und eingeeengt. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 3$  cm,  $l = 25$  cm, Säulenapparatur) mit Ether : Pentan (1 : 25). Man erhielt 128 mg gelbbraunes Öl, welches vermutlich mit Ethyldiisopropylamin verunreinigt war. Das Öl wurde in 0.5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und durch Zugabe von 5 ml Pentan unter Rühren zum Ausölen gebracht. Nach Entfernen des Überstands und Trocknen im HV erhielt man 86 mg (0.12 mmol = 44 %) **114** in Form eines gelben, in Lösung grünlich fluoreszierenden Harzes. <sup>1</sup>H-

NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.88 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.31 (m<sub>c</sub>, 8 H), 1.44 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.80 (m<sub>c</sub>, 4 H), 2.42 (s, 3 H), 3.85 (m<sub>c</sub>, 4 H), 6.82-6.94 (m, 5 H), 7.12-7.18 (m, 2 H), 7.28-7.34 (m, 6 H), 7.39 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.53 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 31.55 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 88.5 (C<sub>quart</sub>), 90.7 (C<sub>quart</sub>), 115.2 (CH), 115.5 (CH), 115.7 (CH), 115.8 (CH), 116.5 (C<sub>quart</sub>), 122.4 (CH), 124.4 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 125.2 (CH), 125.25 (C<sub>quart</sub>), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 127.35 (CH), 128.2 (C<sub>quart</sub>), 130.1 (CH), 131.0 (CH), 131.9 (CH), 133.9 (C<sub>quart</sub>), 134.4 (CH), 134.7 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (C<sub>quart</sub>), 144.5 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 193.4 (C<sub>quart</sub>). – MS (FAB+)  $m/z$  (%): 741 (14), 740 (34), 739 (68), 738 (M<sup>+</sup>, 100), 737 (13), 654 (14), 653 (16). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3440 (ss, br), 2954 (m), 2927 (m), 2855 (w), 2205 (w), 2066 (w), 2010 (w), 1750 (w), 1704 (s), 1688 (s, sh), 1628 (m), 1579 (w), 1562 (w), 1460 (ss), 1417 (w), 1398 (w), 1381 (w), 1335 (w), 1241 (m, br), 1193 (w), 1119 (w, br), 808 (w), 748 (w). – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 236 (38900), 260 (42500, sh), 290 (69100), 308 (49900, sh), 376 (27100). – R<sub>f</sub> (Ether : Pentan) (1 : 25) = 0.43. – C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>3</sub> (739.0): Ber. 738.2772; Gef. 738.2764 (HR-MS); Ber. C: 74.76, H: 6.27, N: 3.79, S: 13.01; Gef. C: 74.58, H: 6.19, N: 3.85, S: 13.10.

**Thioessigsäure-S-{4-[7''-(4-acetylsulfanylphenylethynyl)-10,10',10''-trihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3',7',3'']terphenothiazin-7-ylethynyl]-phenyl}ester (115)**

CSK-327



In einem 50 ml Schlenkrohr wurden 279 mg (0.31 mmol) 7,7''-Diethynyl-10,10',10''-trihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (**84**) vorgelegt. Das Schlenkrohr wurde mit Argon geflutet. Oberhalb des Schlenkrohrs wurde eine kurze Chromatographiesäule ( $\phi = 1$  cm,  $l = 3$  cm) mit trockenem, basischem Aluminiumoxid (1 d bei 70 °C im Trockenschrank aufbewahrt und unter Argonatmosphäre abkühlen lassen) aufgebaut. Unter Argondruck filtrierte man zunächst 10 ml trockenes Ethyldiisopropylamin, dann 10 ml trockenes THF in das Schlenkrohr. Vor dem Einlaufen in das Schlenkrohr wurden die Lösemittel durch Glaswolle filtriert um Spuren an Aluminiumoxid zu beseitigen. Nachdem die hellgelbe

Lösung mit Hilfe einer Kanüle 15 min mit Argon gespült wurde, gab man 174 mg (0.62 mmol = 2 Eq) 1-(*S*-Acetylthio)-4-iodbenzol (**116**)<sup>[181]</sup> und 29 mg (0.02 mmol = 8 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zu und erhitzte 5 Tage lang auf 40 °C (Ölbad). Die Lösemittel wurden im HV entfernt. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, mit wenig Kieselgel versetzt und eingeeengt. Man chromatographierte an Kieselgel ( $\phi = 4$  cm,  $l = 20$  cm, Säulenapparatur) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Pentan (1 : 3) und erhöhte schrittweise durch Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Polarität des Laufmittels. Man erhielt 235 mg gelbbraunes Öl. Das Öl wurde in 0.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Bei Zugabe von 5 ml Pentan fiel beim Vermischen ein gelber Feststoff aus. Nach Trocknen im HV erhielt man 105 mg (0.09 mmol = 28 %) **115** in Form gelbes Pulver. Smp.: 118-122 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz),  $\delta$  0.88 (m<sub>c</sub>, 9 H), 1.31 (m<sub>c</sub>, 12 H), 1.45 (m<sub>c</sub>, 6 H), 1.80 (m<sub>c</sub>, 6 H), 2.42 (s, 6 H), 3.85 (m<sub>c</sub>, 6 H), 6.82-6.91 (m, 6 H), 7.27-7.40 (m, 16 H), 7.53 (m<sub>c</sub>, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz),  $\delta$  13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 31.55 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 88.5 (C<sub>quart</sub>), 90.7 (C<sub>quart</sub>), 115.2 (CH), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 116.5 (C<sub>quart</sub>), 124.4 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 125.35 (CH), 128.2 (C<sub>quart</sub>), 130.1 (CH), 131.0 (CH), 131.9 (CH), 134.4 (CH), 134.6 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 193.4 (C<sub>quart</sub>). - MS (FAB+) *m/z* (%): 1197 (16), 1196 (35), 1195 (66), 1194 (95), 1193 (M<sup>+</sup>, 100), 1192 (17), 1152 (10), 1151 (14), 1151 (9), 1122 (9), 441 (13), 419 (16). - IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3435 (s, br), 2954 (m, br), 2926 (m), 2855 (w), 2199 (w, br), 1710 (s), 1624 (w), 1581 (w), 1460 (ss), 1377 (m), 1355 (m), 1242 (s), 1191 (m), 1153 (m), 1108 (m), 1015 (w), 948 (w), 876 (w), 820 (s), 808 (s), 732 (w). - UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ): 238 (59700, sh), 292 (132700), 384 (53900). - R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Pentan) (1 : 4) = 0.34. - C<sub>74</sub>H<sub>71</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (1194.7): Ber. C: 74.39, H: 5.99, N: 3.52, S: 13.42; Gef. C: 74.59, H: 6.05, N: 3.68, S: 13.28.

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] a) <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>. b) R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22-36.
- [2] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 114-117.
- [3] Übersichtsartikel siehe: a) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, *An Introduction To Molecular Electronics*, Oxford University Press, New York **1995**. b) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804. c) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541-548. d) M. Mayor, H. B. Weber, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **2002**, *50*, 1212-1217. e) D. Cahen, G. Hodes, *Adv. Mater.* **2002**, *14* (11), 789-798. f) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579. g) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (24), 5525-5532.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-114. b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (11), 1304-1319.
- [5] Zur Selbstorganisation: a) I. W. Hamley, *Angew. Chem.* **2003**, *115* (15), 1730-1752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *115* (15), 1692-1712. b) D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242-1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (11), 1155-1196.
- [6] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- [7] a) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705-1707. b) M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721-2732.
- [8] G. Leatherman, E. N. Durantini, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Rez, Y. Z. Liu, S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4006-4010.
- [9] a) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252-254. b) M. A. Reed, C. Zhou, M. R. Deshpande, C. J. Muller, T. P. Burgin, L. Jones II, J. M. Tour, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1998**, *852*, 133-144.
- [10] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev Lett.* **2002**, *88* (7), 176804-1-176804-4. b) H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigand, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. v. Löhneysen, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 113-125.
- [11] a) C. P. Collier, G. Mathersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172-1175. b) A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433-444.
- [12] M. Mayor, C. v. Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114* (7), 1228-1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41* (7), 1183-1186.
- [13] R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455-10466.
- [14] a) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550-1551. b) J. Chen, M. A. Reed, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 127-145.
- [15] K. M. Roth, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, *Langmuir* **2002**, *18*, 4030-4040.
- [16] Übersichtsartikel zu molekularen Drähten: a) M. D. Ward, *Chem. Ind. (London)* **1996**, 568-573. b) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-1933. c) N. Robertson, C. A. McGowan,

- Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 96-103. d) Metallorganische Systeme: M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121-134. e) Photonische molekulare Drähte: V. Balzani, *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim New York Cichester Brisbane Singapore Toronto, **2001**, 1. Auflage, Band 5, 97-136.
- [17] Übersichtsartikel zu molekularen Schaltern: a) M. D. Ward, *Chem. Ind. (London)* **1997**, 640-645. b) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267-8310.
- [18] M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Chem. Phys.* **2002**, 281, 373-391.
- [19] W. B. Davies, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60-63.
- [20] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 672-690.
- [21] G. Binnig, H. Rohrer, *Spektr. Wiss.* **1985**, 62-68.
- [22] R. Rathore, P. Le Magueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, 112 (4), 818-821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 809-812.
- [23] L. F. Joulie, E. Schatz, M. D. Ward, F. Weber, L. J. Yellowless, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 799-804.
- [24] B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Adv. Mater.* **1996**, 8 (8), 681-684.
- [25] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133-137.
- [26] Zur Chemie des Phenothiazins: a) C. Bodea, I. Silberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, 9, 321-460. b) H. Ulrich in *Methods Of Organic Chemistry (Houben-Weyl) Heteroarenes IV, Volume E 9a*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 4. Auflage, **1997**, 510-556. c) S. Coffey, *Rodd's Chemistry Of Carbon Compounds, Volume IV, Part H*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Oxford New York, 2. Auflage, **1978**, 516-535. d) M. Sainsbury, *Rodd's Chemistry Of Carbon Compounds, Volume IV, Part G*, Elsevier, Amsterdam Lausanne New York Oxford Shannon Singapur Tokio, 2. Ergänzungsband zur 2. Auflage, **1998**, 601-608. e) T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1. Auflage, **1994**, 373-380.
- [27] G. N. Lewis, J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 2419-2423.
- [28] H. J. Shine, C. Veneziani, E. E. Mach, *J. Org. Chem.* **1966**, 31 (10), 3395-3396.
- [29] T.-S. Lin, J. Retsky, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2687-2689.
- [30] H. J. Shine, E. E. Mach, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2130-2139.
- [31] H. J. Shine, D. R. Thompson, C. Veneziani, *J. Heterocycl. Chem.* **1967**, 4 (4), 517-527.
- [32] A. N. Pankratov, I. M. Uchaeva, A. N. Stepanov, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 674-677.
- [33] C. Jacksen, N. K. D. Patel, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 24, 2255-2263.
- [34] J.-P. Billon, *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 1923-1929.
- [35] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 2316-2319.
- [36] A. S. N. Murthy, K. S. Reddy, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **1984**, 80 (10), 2745-2750.
- [37] H. J. Shine, J. J. Silber, R. J. Bussey, T. Okuyama, *J. Org. Chem.* **1972**, 37 (17), 2691-2697.
- [38] M. H. Litt, J. Radovic, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78 (17), 1750-1754.
- [39] E. Pelizzetti, R. Giordano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1516-1518.
- [40] H. Fujihara, S. Fuke, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Chem. Lett. (Japan)* **1981**, 1271-1272.
- [41] W. Adam, S. Hückmann, F. Vargas, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30 (46), 6315-6318.
- [42] C. J. Fritchie, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1328-1334.
- [43] M. Sano, K. Ohno, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 3269-3271.

- [44] H. Kobayashi, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1010-1017.
- [45] K. Kozawa, T. Hoshizaki, T. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2039-2044.
- [46] R. Singh, R. A. Singh, *Mol. Materials* **1998**, 9, 343-362.
- [47] K. Menke, S. Roth, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20 (1), 1-10.
- [48] M. Grigoras, A. Farcas, I. Cianga, C. I. Simionescu, *Polym. Bull.* **1991**, 26, 139-143.
- [49] M. D. Pace, O.-K. Kim, *Synth. Met.* **1988**, 25, 333-339.
- [50] R. Wang, J. Zhang, *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 3399-3402.
- [51] K. Menke, S. Roth, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20 (2), 33-43. Ein Soliton ist die mathematische Beschreibungsweise der Lösung einer nichtlinearen Differentialgleichung. Ein Soliton ist eine einzelne Welle, die bei einem Zusammenstoß mit anderen Einzelwellen stabil bleibt. Ein neutrales Soliton trägt ein freies Elektron, damit besitzt es einen Spin und kann durch ESR nachgewiesen werden. Das Soliton besetzt Midgap-Zustände (Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband). Durch Dotierung mit Oxidationsmitteln werden als erstes Elektronen aus diesen Zuständen entfernt. Das Soliton bekommt dadurch eine positive Ladung. Es ist nun spinlos, kann Ladungen im elektrischen Feld transportieren und auf benachbarte Ketten hüpfen.
- [52] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 7. Auflage, **1988**, 330f. Ein Polaron existiert nur in Festkörpern bevorzugt in Halbleitern und Isolatoren. Man bezeichnet damit die Kombination aus Ladungsträger (Elektron oder Loch) und Gitterverzerrung (Phonon). Eine komplizierte Auswirkung dieser Wechselwirkung ist die Zunahme der Elektronenmasse in Metallen und Isolatoren und die Abnahme der Bandlücke im Halbleiter.
- [53] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, 24, 51-53.
- [54] E. Wagner, S. Filipek, M. K. Kalinowski, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 929-932.
- [55] J. J. H. McDowell, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 5-10.
- [56] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Comm.* **1968**, 1656-1657.
- [57] S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2489-2490.
- [58] S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1179-1204.
- [59] P. Marsau, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 42-51.
- [60] C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 1202-1204.
- [61] J.-P. Malrieu, B. Pullman, *Theoret. Chim. Acta.* **1964**, 2, 293-301.
- [62] J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas, C. L. Zirkle, *J. Med. Chem.* **1970**, 13 (5), 922-925.
- [63] L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 6506-6514.
- [64] P. Hanson, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1973**, 264-271.
- [65] T. J. Kemp, P. Moore, G. R. Quick, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1980**, 291-295.
- [66] N. Zimova, I. Nemeč, M. Ehlova, K. Waisser, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1990**, 55, 63-71.
- [67] G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, (3-4), 295-302.
- [68] K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, J. Ayukawa, K. Ohtsuka, Y. Tsuruta, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1679-1683.
- [69] a) F. G. Bordwell, M. J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2473-2474. b) F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3234-3240.
- [70] a) H. J. Shine, J. J. Silber, R. J. Bussey, T. Okuyama, *J. Org. Chem.* **1972**, 37 (17), 2691-2697. b) B. K. Bandlish, A. G. Padilla, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1975**, 40 (18), 2590-2595.

- [71] B. Padusek, M. K. Kalinowski, *Electrochimica Acta* **1983**, 28 (5), 639-642.
- [72] S. Ohnishi, H. M. McConnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2293.
- [73] T. N. Tozer, L. D. Tuck, J. Cymerman-Craig, *J. Med. Chem.* **1969**, 12, 294-299.
- [74] R. E. Hester, K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1981**, 852-859.
- [75] a) B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman, B. T. Sutcliffe, *Chem. Comm.* **1966**, 6, 161-164. b) M. F. Chiu, B. C. Gilbert, P. Hanson, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 1700-1708. c) H. Fujita, J. Yamauchi, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, 1053-1056. d) A. G. Davies, D. C. McGuchan, *Organomet.* **1991**, 10, 329-336.
- [76] D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, C. M. Kirk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1978**, 1103-1110. Statt NaH in DMSO wurde Kalium-*tert*-butylat in THF verwendet.
- [77] K. Yakushi, M. Yoshitake, H. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1519-1520.
- [78] A. Singhabhandhu, P. D. Robinson, J. H. Fang, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **1975**, 14 (2), 318-323.
- [79] T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 577-582.
- [80] a) M. D. Glick, R. E. Cook, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1336-1339. b) E. S. Raper, R. E. Oughtred, *Acta Cryst.* **1981**, B37, 928-930. c) D. Zobel, G. Ruban, *Acta Cryst.* **1981**, B37, 1867-1871.
- [81] a) W. J. Evans, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 181-188. b) W. J. Evans, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1263-1265.
- [82] a) J. I. Cadogan, S. Kulik, C. Thompson, M. J. Todd, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2437-2441. b) J. I. Cadogan, B. S. Tait, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 2396-2405.
- [83] A. Bernthsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 2896-2904.
- [84] A. S. N. Murthy, K. S. Reddy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1984**, 80 (10), 2745-2750.
- [85] P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 2. Auflage, **1983**, 15-17.
- [86] J. Delay, P. Deniker, J. M. Harl, *Ann. Med. Psychol.* **1952**, 2, 111-117.
- [87] a) H. Auterhoff, *Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie*, Wiss. Verl.-Ges., Stuttgart, 14. Auflage, **1999**, 303-318. b) H. Lüllmann, K. Mohr, *Pharmakologie und Toxikologie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 14. Auflage, **1999**, 310-316. c) A. Kleemann, J. Engel, *Pharmazeutische Wirkstoffe*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 2. Auflage, **1982**, 199, 423, 522f, 769, 879f. d) E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, Wiss. Verl.-Ges., Stuttgart, 6. Auflage, **1991**, 120-131. e) E. Oberdisse, E. Hackenthal, K. Kuschinsky (Hrsg.), *Pharmakologie und Toxikologie*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Barcelona Hongkong London Mailand Paris Tokio, 3. Auflage, **2002**, 133-142.
- [88] F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, 66, 363-371.
- [89] a) A. Kanitz, J. Schumann, S. Rajoelson, W. Rogler, H. Hartmann, D. Rohde, *Chem. Lett.* **2002**, 896-897. b) V. Getautis, A. Stanisaukaite, O. Paliulis, *J. Prakt. Chem. Soc.* **2000**, 342 (1), 58-62. c) E. Bellmann, S. E. Shaheen, S. Thayumanaven, S. Barlow, R. H. Grubbs, S. R. Seth, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Chem. Mater.* **1998**, 10 (6), 1668-1676. d) M. Thelakkat, A. Bacher, R. Fink, F. Haubner, H.-W. Schmidt, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38 (1), 396-397. d) Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1994**, 6 (9), 677-679.
- [90] a) U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471-1507. b) M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 31 (2), 76-86.
- [91] a) T.-Y. Wu, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 4452-4462. b) T.-Y. Wu, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 4570-4580.

- [92] a) S. A. Jenekhe, L. Lu, M. M. Alam, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7315-7324. b) R. Y. Lai, E. F. Fabrizio, L. Lu, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9112-9118.
- [93] D. T. Miles, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **2001**, *73* (5), 921-929.
- [94] W. B. Davies, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, *396*, 60-63.
- [95] W. Huang, M. Helvenston, J. L. Casson, R. Wang, J.-F. Bardeau, Y. Lee, M. S. Johal, B. I. Swanson, J. M. Robinson, D. Li, *Langmuir* **1999**, *15*, 6510-6514.
- [96] H. Koshima, Y. Wang, T. Matsuura, I. Miyahara, H. Mizutani, K. Hirotsu, T. Asahi, H. Masuhara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2033-2037.
- [97] S. L. Larson, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6530-6539.
- [98] S. L. Larson, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2070-2076.
- [99] a) C. A. Slate, D. R. Striplin, J. A. Moss, P. Chen, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4885-4886. b) L. D. Margerum, R. W. Murray, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 728-730. c) K. A. Maxwell, M. Sykora, J. M. DeSimone, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 71-75.
- [100] a) H. Bauer, F. Stier, C. Petry, A. Knorr, C. Stadler, H. A. Staab, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3255-3278. b) C. Petry, H. A. Staab, H. Bauer, *Angew. Chem.* **1993**, *105* (12), 1791-1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (12), 1711-1714.
- [101] Y.-Z. Hu, S. Tsukiji, S. Shinkai, S. Oishi, H. Dürr, I. Hamachi, *Chem. Lett.* **2000**, 442-443.
- [102] A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, *109* (24), 2929-2929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (24), 2817-2819.
- [103] H. Spreitzer, M. Scholz, G. Gescheidt, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1996**, 2069-2077.
- [104] a) A. Stockmann, J. Kurzawa, N. Fritz, N. Acar, S. Schneider, J. Daub, R. Engl, T. Clark, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7958-7970. b) J. Daub, R. Engl, J. Kurzawa, S. E. Miller, S. Schneider, A. Stockmann, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5655-5665.
- [105] Z. Shen, J. Strauss, J. Daub, *Chem. Comm.* **2002**, 460-462.
- [106] Einführung in die Cyclovoltammetrie: a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-848. b) Verschiedene Autoren in *J. Chem. Ed.* **1983**, *Band 60*, *Heft 4*. c) B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *1*, 21-26 und *2*, 62-67. d) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349. d) V. Balzani (Hrsg.) *Electron Transfer in Chemistry, Volume 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto, 1. Auflage, **2001**, 440-451. e) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto, 2. Auflage, **2001**, 226-260.
- [107] CONDESIM **2000**, PerkinElmer Instruments, **1999**, Version 1.00.
- [108] In der Chronoamperometrie wird das Potential von einem Wert, bei dem keine elektrochemische Reaktion stattfindet, schlagartig auf einen Wert im Grenzstrombereich angehoben. Man misst den Stromfluss in Abhängigkeit von der Zeit.
- [109] a) H. Verplaetse, P. Kiekens, E. Temmermann, F. Verbeek, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *115* (2), 235-245. b) D. G. Lovering, *J. Electroanal. Chem.* **1974**, *50* (1), 91-101.
- [110] W. H. Smith, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *76*, 19-26.
- [111] D. E. Richardson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278-1285.
- [112] CONDECON for PowerCV, PerkinElmer, **1988-2000**, Version 1.05, Application Note 0 und 1.

- [113] Übersichtsartikel zu a) Biarylverbindungen: G. Bringman, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006-1019, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* b) Alkinylierung: E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1979-2017.
- [114] J. Huang, Y. Niu, W. Yang, Y. Mo, M. Yuan, Y. Cao, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6080-6082.
- [115] Y. Zhang, T. Wada, L. Wang, H. Sasabe, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2798-2804.
- [116] T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6563-6566.
- [117] a) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178-184. b) T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207-210. c) T. Oh-e, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201-2208. d) A. Suzuki, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66* (2), 213-222. e) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2383. f) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168. g) A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556. h) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695.
- [118] a) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458-6459. b) M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168.
- [119] a) R. Engl, *Dissertation Universität Regensburg* **1999**, 179. b) Diese Arbeit.
- [120] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470. b) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-631. c) R. A. Bateg, M. Shen, A. J. Lough, *Org. Lett.* **2002**, *4* (9), 1411-1414. d) R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1604-1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *115* (14), 1566-1568.
- [121] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2* (12), 1729-1731.
- [122] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3769-3772.
- [123] S. Ohira, *Synth. Comm.* **1989**, *19* (3&4), 561-564.
- [124] S. Müller, B. Liepold, G. J. Roth, H. J. Bestmann, *Synlett* **1996**, 521-522.
- [125] a) M. S. Wong, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35* (33), 6113-6116. b) A. P. Melissaris, M. H. Litt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5818-5821. c) H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632-8633.
- [126] J. Cymerman-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Austr. J. Chem.* **1955**, *8*, 252-257.
- [127] T. Zimmermann, *Dissertation Universität München* **2002**, 157-158.
- [128] S. Ebdrup, *Austr. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1147-1150.
- [129] Y. S. Kang, P. Baglioni, H. J. D. McManus, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7944-7947.
- [130] C. Bodea, M. Terdic, *Acad. Rep. Pop. Rom.* **1962**, *13*, 81-87, *Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 11477h.
- [131] E. R. Biehl, T. Daniel, P. C. Reeves, S. Lapis, *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 247-249.
- [132] T. Kline, E. Sieber-McMaster, W. F. Lau, S. Natarajan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7* (8), 1017-1020.
- [133] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, H. Yamasaki, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 600-602.
- [134] R. N. Hansen, S. Hariharan, R. Astik, *J. Heterocyclic Chem.* **1985**, *22*, 47-48.
- [135] M. S. Yusubov, V. D. Filimonov, H.-W. Jin, K.-W. Chi, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1998**, *19* (4), 400-401.
- [136] a) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458-6459. b) M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168.
- [137] N. P. Buu-Hoi, N. Hoan, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1834-1836.
- [138] H. Oelschläger, H. J. Peters, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1987**, *320*, 379-381.

- [139] a) M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2931-2932. b) P. Callant, L. D'Haenens, E. Van der Eycken, M. Vandewalle, *Synth. Commun.* **1984**, *14* (2), 163-167.
- [140] N. S. Angerman, S. S. Danyluk, *Org. Magn. Res.* **1972**, *4*, 895-906.
- [141] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 4. Auflage, **1991**, 69ff.
- [142] M. A. Palafox, M. Gil, J. L. Nunez, G. Tardajos, *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *89*, 147-171.
- [143] C. P. Brock, R. P. Minton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4586-4593.
- [144] N. R. Armstrong, R. K. Quinn, N. E. Vanderborgh, *Anal. Chem.* **1974**, *46* (12), 1759-1764.
- [145] M. Jonsson, D. D. M. Wayner, J. Luszyk, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17539-17543.
- [146] W. T. Dixon, D. Murphy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1976**, 1823-1828.
- [147] J. A. Elix, K. L. Gaul, D. C. R. Hockless, J. H. Wardlaw, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1049-1053.
- [148] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [149] T. J. J. Müller, Anwendung der SVWN (Slater, Vosko, Wilk, Nusair) G-31\* local density functionals in *PC Spartan Pro*, Wavefunction Inc.: Irvine, CA, **1999**.
- [150] D. Bergmann, J. Hinze in K. D. Sen, C. K. Jorgensen (Hrsg.) *Electronegativity*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1. Auflage, **1987**, 146-190.
- [151] T. J. J. Müller, Anwendung der *Quantum CAChe 3.0 Program*, Oxford Molecular Group, Oxford, **1997**.
- [152] S. Rentsch, J. P. Yang, W. Paa, E. Birckner, J. Schiedt, R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1707-1714..
- [153] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
- [154] Diese Arbeit, siehe Anhang.
- [155] a) H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 369-376. b) J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, J.-L. Bredas, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-1067.
- [156] F. Ullmann, J. Bielecki, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2174-2185.
- [157] M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, L. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5908-5910.
- [158] a) M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *47*, 4089-4092. b) M. Albrecht, O. Blau, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 683-685.
- [159] a) H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632-8633. b) A. Carpita, R. Rossi, C. A. Veracini, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *41* (10), 1919-1929.
- [160] A. Burger, A. C. Schmalz, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1841-1846.
- [161] S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem Phys.* **2000**, *201*, 139-142.
- [162] a) P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107* (3), 335-339. b) E.E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. T. Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 473-478.
- [163] K. Memminger, *Diplomarbeit Universität Heidelberg* **2003**, 39f.
- [164] Für die Berechnung des Dissoziationsgrades wurde eine Konzentration von 0.001 mol/l angenommen. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim Basel Cambridge New York, 1. Auflage, **1988**, 683. a) R. Engl, *Dissertation Universität Regensburg* **1999**, 179.
- [165] R. Engl, *Dissertation Universität Regensburg* **1999**, 179.
- [166] 3,7-Diiod-10-hexyl-10H-phenothiazin wurde von M. Sailer zur Verfügung gestellt. M. Sailer, R. A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2003**, 7509-7512.
- [167] 1,3,5-Triiodbenzol wurde Arbeitskreisbeständen entnommen..

- [168] F. R. Fronczek, M. S. Erickson, *J. Chem. Cryst.* **1995**, 25, 737-742.
- [169] R. H. Grubbs, D. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 149-157.
- [170] T. Hoshi, J. Okubo, M. Kobayashi, Y. Tanizaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (14), 3867-3872.
- [171] Übersichtsartikel: T. Ogawa, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 943-985.
- [172] G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1970**, 134, 219-229.
- [173] a) P. J. Stang, F. Diederich, *Modern Acetylene Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York Basel Cambridge Tokyo, **1995**, 395 ff. b) H. Irngartinger, M. Skipinski, *Tetrahedron* **2000**, 56, 6781-6794.
- [174] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim New York Basel Cambridge, 1. Auflage, **1990**, 1389.
- [175] Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. R. Guggenberger am MPI für Biochemie, Martinsried durchgeführt.
- [176] Länge und Breite der Moleküle wurden mit MM2-Kraftfeldrechnungen bestimmt. *Quantum C A Che 3.0 Programm*, Oxford Molecular Group, **1997**.
- [177] P. Samori, F. Jäckel, Ö. Ünsal, A. Godt, J. P. Rabe, *Chemphyschem* **2001**, 7, 461-464.
- [178] Die Herstellung und Untersuchung der OLEDs erfolgte am Department Chemie der LMU München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Meerholz.
- [179] Die Herstellung und Untersuchung der OLEDs erfolgte am Department Physik der LMU München in der Arbeitsgruppe von Dr. U. Lemmer.
- [180] W. A. Reinert, T. P. Burgin, T. D. Dunbar, L. A. Bumm, J. J. Arnold, J. J. Jackiw, C. Zhou, M. R. Deshpande, D. L. Allara, P. S. Weiss, M. A. Reed, J. M. Tour, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1998**, 78, 178-179.
- [181] D. T. Gryko, C. Clausen, K. M. Roth, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7345-7355.
- [182] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1376-1387.
- [183] a) S. Mendoza, P. D. Davodov, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4 (5), 864-870. b) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, **1995**, 317.
- [184] Alle spektroelektrochemischen Messungen wurden unter Betreuung von Herrn Prof. J. Holze an der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.
- [185] R. Holze, unveröffentlichtes Manuskript.
- [186] Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. R. Guggenberger am MPI für Biochemie, Martinsried durchgeführt.
- [187] Verschiedene Autoren, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1977**, 783-810.
- [188] M. Begtrup, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 794.
- [189] F. E. Ziegler, A. K. Petersen, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2707-2714.
- [190] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 216-219.
- [191] S. Ebdrup, *Synthesis* **1998**, 1107-1109.

## 9 Anhang

### 9.1 Cyclovoltammetrische Messdaten: Gesamtüberblick

Tabelle 9.1 Cyclovoltammetrische Messungen. Die unten aufgeführten Messungen erfolgten in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, mit einer Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s und  $20$  °C. Die Potentiale  $E$  sind in mV angegeben und gegen das Ferrocen/Ferroceniumpaar<sup>[1]</sup> geeicht.

Probe	Messbereich (V)	$\Delta E^{0/+1}$	$E_{1/2}^{0/+1}$	$\Delta E^{+1/+2}$	$E_{1/2}^{+1/+2}$	$E_{1/2}^{+2/+3}$	$E_{1/2}^{+3/+4}$	$\Delta E^{0/+2}$	$E_{1/2}^{0/+2}$	$\Delta E^{0/-1}$	$E_{1/2}^{0/-1}$
<b>16</b>	0.0 - +0.9	75	<b>624</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>17</b>	-2.0 - +1.0	106	<b>764</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>18</b>	-1.2 - +1.0	104	<b>728</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>59</b>	-2.5 - +1.8	66	<b>853</b>	-	<b>1628<sup>(a)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>60</b>	-1.6 - +1.0	178	<b>800</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>61a</b>	-2.0 - +1.5	72	<b>611</b>	190	<b>1153<sup>(b)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>61b</b>	-2.0 - +1.5	107	<b>587</b>	201	<b>1185<sup>(b)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>61c</b>	-2.0 - +1.5	86	<b>671</b>	151	<b>1267<sup>(b)</sup></b>	-	-	-	-	-	<b>-1802<sup>(c)</sup></b>
<b>61d</b>	-2.0 - +1.5	82	<b>542</b>	163	<b>1170<sup>(b)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>61e</b>	-2.5 - +1.5	121	<b>589</b>	-	<b>784<sup>(d)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>61i</b>	-2.0 - +1.0	84	<b>741</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>61j</b>	-2.2 - +1.4	55	<b>701</b>	-	<b>1472</b>	-	-	-	-	-	-
<b>61k</b>	-2.0 - +1.3	77	<b>773</b>	-	<b>1544<sup>(d)</sup></b>	-	-	-	-	-	-

Tabelle 9.1 Fortsetzung.

<b>62a</b>	-1.8 - +1.0	94	<b>798</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>62b</b>	-2.0 - +1.5	109	<b>828</b>	-	<b>1535<sup>(d)</sup></b>	-	-	-	-	-	<b>-1675<sup>(c)</sup></b>
<b>62c</b>	-2.0 - +0.9	88	<b>778</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>62d</b>	-2.0 - +1.0	84	<b>846</b>	-	-	-	-	-	-	152	<b>-1048</b>
<b>62e</b>	-2.0 - +1.0	134	<b>806</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>62f</b>	-1.0 - +1.0	77	<b>759</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>64</b>	-2.0 - +0.9	92	<b>833</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>65</b>	-2.0 - +1.0	86	<b>963</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>66</b>	-2.0 - +1.0	-	<b>695<sup>(e)</sup></b>	-	<b>846<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>67</b>	-2.1 - +1.5	86	<b>642</b>	60	<b>788</b>	-	-	-	-	-	-
<b>68</b>	0.0 - +0.7	-	<b>649<sup>(e)</sup></b>	-	<b>758<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>70</b>	-2.2 - +1.6	-	-	-	-	<b>1395<sup>(e)</sup></b>	<b>1446<sup>(e)</sup></b>	74	<b>708</b>	-	-
<b>71</b>	-1.8 - +1.0	-	<b>700<sup>(e)</sup></b>	-	<b>736<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>72</b>	-1.8 - +1.0	-	-	-	-	-	-	68	<b>705</b>	-	-
<b>74</b>	-0.8 - +1.0	-	<b>606<sup>(e)</sup></b>	-	<b>727<sup>(e)</sup></b>	<b>861<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-
<b>76</b>	-1.8 - +1.3	116	<b>509</b>	-	<b>742<sup>(e)</sup></b>	<b>832<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-
<b>81</b>	-1.5 - +1.0	60	<b>687</b>	68	<b>945</b>	-	-	-	-	-	-
<b>83</b>	-1.8 - +1.3	46	<b>646</b>	-	<b>932<sup>(e)</sup></b>	<b>963<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-
<b>84</b>	-1.8 - +1.1	66	<b>622</b>	-	<b>806<sup>(e)</sup></b>	<b>884<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-
<b>92</b>	-2.0 - +1.0	-	<b>731<sup>(e)</sup></b>	-	<b>843<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-	-

Tabelle 9.1 Fortsetzung.

<b>94</b>	-2.0 - +1.0	-	<b>804<sup>(e)</sup></b>	-	<b>845<sup>(e)</sup></b>	-	-	-	-	-	-
<b>95</b>	-1.8 - +1.7	-	-	-	-	<b>1504<sup>(f)</sup></b>	-	90	<b>773</b>	-	-
<b>96</b>	-2.2 - +1.5	-	-	-	-	<b>886</b>	-	69	<b>739</b>	-	-
<b>Nitrobenzol</b>	-1.8 - +1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	318	<b>-1147</b>

(a)  $E_{an}$  einer irreversiblen Oxidation, welche das Abscheiden eines Films auf der Arbeitselektrode zur Folge hat. (b) Quasireversible Oxidation. (c)  $E_{kath}$  einer irreversiblen Reduktion. (d)  $E_{an}$  einer irreversiblen Oxidation. (e) Auswertung durch Konvolution der Daten. (f)  $E_{an}$  einer reversiblen Oxidation, bei der Rückreaktion erschweren Adsorptionsphänomene die Auswertung.

[1] a) S. Mendoza, P. D. Davodov, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4 (5), 864-870. b) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, **1995**, 317.

## 9.2 Röntgenstrukturdaten

Tabelle 9.2 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung.

Kristalldaten	61i	67	94
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NS	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht	289.38	564.82	612.86
Messtemperatur [K]	295	150	295
Farbe, Habitus	blaßgelbe Platte	gelbe Nadeln	gelbe Platte
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.13x0.47x0.57	0.29x0.24x0.2	0.17x0.43x0.53
Elementarzelle <i>a</i> [Å]	10.3188(12)	12.646(1)	11.207(2)
<i>b</i> [Å]	11.161(3)	8.3478(8)	20.229(4)
<i>c</i> [Å]	25.276(5)	14.503(1)	15.013(3)
$\alpha$ [°]	90.00(0)		90.00(2)
$\beta$ [°]	98.081(13)	103.285(2)	97.936(15)
$\gamma$ [°]	90.00(0)		90.000(14)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2882.2(10)	1490.0(2)	3370.9(10)
<i>Z</i>	8	2	4
<i>F</i> (000)	1216	604	1304
Dichte <sub>ber</sub> $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.334	1.26	1.208
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.216	0.21	0.188
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.8791, 0.9963	0.942, 0.960	0.8674, 0.9974
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$ [°]	2.26, 23.97	2.83, 28.33	2.36, 23.98
R <sub>int</sub>	0.0450	0.034	0.0372
Gesamtzahl der Reflexe	4801	9574	5565
Unabhängige Reflexe	4505	3533	5271
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	2642	3037	3512
Verfeinerte Parameter	381/0	251	484/28
<i>R</i> 1 (Endgültige R-Indizes)	0.0516	0.054	0.0648
<i>wR</i> 2 (Endgültige R-Indizes)	0.1227	0.156	0.1924
Goodness of Fit	1.102	1.12	0.937
Restelektronendichte [e/Å]	0.245/-0.270	0.68/-0.44	0.429/-0.229

Tabelle 9.2 Fortsetzung.

<b>Kristalldaten</b>	<b>58</b>
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NS
Molekulargewicht	261.33
Messtemperatur [K]	295
Farbe, Habitus	orangefarbene Platte
Raumgruppe	Pbca
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallgröße [mm]	0.27x0.47x0.57
Elementarzelle <i>a</i> [Å]	10.086(2)
<i>b</i> [Å]	9.620(5)
<i>c</i> [Å]	27.859(6)
$\alpha$ [°]	90.00(0)
$\beta$ [°]	90.00(0)
$\gamma$ [°]	90.00(0)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2703.1(16)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	1088
Dichte <sub>ber</sub> $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.284
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.223
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.9721, 0.9997
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$ [°]	2.92, 24.03
R <sub>int</sub>	0.0250
Gesamtzahl der Reflexe	4228
Unabhängige Reflexe	2113
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	1466
Verfeinerte Parameter	
<i>R</i> 1 (Endgültige R-Indizes)	0.0454
<i>wR</i> 2 (Endgültige R-Indizes)	0.0917
Goodness of Fit	1.115
Restelektronendichte [e/Å]	0.155/-0.125