

**Synthese und Charakterisierung neuer Funktioneller Farbstoffe
aus 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplomchemiker Dietmar Keil
geb. am 10. Februar 1954 in Pirna

Gutachter:

1. Prof. Dr. habil. Horst Hartmann
2. Prof. Dr. habil. Gunter Israel

Halle (Saale) 19. Mai 2009

Inhaltsverzeichnis

I Allgemeiner Teil

A. Einleitung

B Heterocyclische Farbstoffe und ihre Vorstufen im Wandel der Zeit

II Spezieller Teil

A. Synthese von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen sowie daraus abgeleiteter Funktioneller Farbstoffe (Literaturüberblick)

1. Methoden zur Herstellung von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen

- 1.1. Hantzsch-Reaktion
- 1.2. Liebscher Reaktion
- 1.3. Fiesselmann-Reaktion
- 1.4. Alkylierung der Aminofunktion
- 1.5. Nucleophiler Austausch
 - 1.5.1. Ullmann-Reaktion
 - 1.5.2. Hartwig-Buchwald-Reaktion

2. Vorprodukte für 2-Amino-substituierte Fünfringheterocyclen

- 2.1. Thio- und Selenoharnstoffe
- 2.2. Thio-(Seleno)-acrylamide und thio-(seleno)-carbamoyleierte Formamidine
 - 2.2.1. Herstellung von Phenyl-(thio)-acetamiden

3. Reaktion von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen mit Elektrophilen

- 3.1. Darstellung von Azofarbstoffen, Methinen und Azamethinen sowie ihren Vorstufen
- 3.2. Bildung und Reaktion metallorganischer Verbindungen auf Basis 2-Amino-substituierter Fünfringheterocyclen
- 3.3. Darstellung von Farbstoffen aus Quadrat- und Krokonsäure sowie aus ihren Derivaten
 - 3.3.1. Synthese von symmetrischen 1,3-Quadrainen aus Quadratsäure

- 3.3.2. Synthese von unsymmetrischen 1,3-Quadrainen aus Quadrat- und Semiquadratsäuren
- 3.3.3. Herstellung von Semiquadratsäuren und 1,2-Quadratsäurefarbstoffen aus einfachen Derivaten der Quadratsäure
- 3.3.4. Synthese von symmetrischen 1,3-Croconinen aus Krokonsäure
- 3.3.5. Synthese von unsymmetrischen 1,3-Croconinen aus Derivaten der Krokonsäure
- 3.3.6. Synthesemöglichkeiten von Krokonsäure und ihren Derivaten

B Eigene Ergebnisse zur Synthese von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen und daraus abgeleiteter Funktioneller Farbstoffe

1. Herstellung und Charakterisierung von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen und Vorstufen

- 1.1. Darstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen
- 1.2. Darstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen
- 1.3. Darstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen
 - 1.3.1. Darstellung von N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen
- 1.4. Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-5-formyl-selenazolen
- 1.5. Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-5-nitroso-selenazolen

2. Spektroskopische Eigenschaften von schwefel- und selenhaltigen 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen

3. Herstellung und Charakterisierung neuer Farbstoffe aus 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen

- 3.1. Azofarbstoffe
 - 3.1.1. Darstellung
 - 3.1.2. Charakterisierung
 - 3.1.3. UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften
- 3.2. Methin- und Azamethinfarbstoffe
 - 3.2.1. Darstellung der Methinfarbstoffe
 - 3.2.2. Charakterisierung
 - 3.2.3. UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften
 - 3.2.4. Untersuchungen zur Darstellung von Azamethinen

- 3.3 1,3-Quadraine, 1,2-Quadratsäurefarbstoffe und Semiquadratsäurederivate
 - 3.3.1. Darstellung und Charakterisierung von Semiquadratsäurederivaten
 - 3.3.2. Synthese und Charakterisierung symmetrischer 1,3-Quadraine
 - 3.3.3. Synthese unsymmetrischer 1,3-Quadraine aus Gemischen aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen
 - 3.3.4. Synthese unsymmetrischer 1,3-Quadraine aus Semiquadratsäuren
 - 3.3.5. Synthese unsymmetrischer 1,3-Quadraine durch nucleophilen Austausch
 - 3.3.6. Synthese und Charakterisierung symmetrischer 1,2-Quadratsäurefarbstoffe
 - 3.3.7. UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften symmetrischer und unsymmetrischer 1,3-Quadraine sowie von 1,2-Quadratsäurefarbstoffen
- 3.4. 1,3-Croconine und Krokonsäurederivate
 - 3.4.1. Synthese und Charakterisierung symmetrischer 1,3-Croconine
 - 3.4.2. Synthese und Charakterisierung von Krokonsäurederivaten mit heterocyclischen Resten
 - 3.4.3. Synthese und Charakterisierung unsymmetrischer 1,3-Croconine
 - 3.4.4. UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von 1,3-Croconinen
- 3.5. Tricyanovinyl-substituierte Selenazole – Synthese und Eigenschaften

C. Zusammenfassung

D. Experimenteller Teil

Synthese

Allgemeine Tabellen

E. Literaturverzeichnis

I Allgemeiner Teil

A. Einleitung

Farbstoffe und Farbpigmente spielten in der Kulturgeschichte des Menschen von jeher eine wichtige Rolle. Sie wurden dabei vor allem zum Färben von Textilien oder zur künstlerischen Flächengestaltung sowie zur Bemalung des menschlichen Körpers benutzt und dienten dabei in erster Linie ästhetischen bzw. rituellen Zwecken.

Bis in die Mitte des 19. Jahrhundert waren die hierzu benutzten Farbmittel ausschließlich Naturprodukte. Sie stammten vorzugsweise aus Mineralien oder Pflanzen, in wenigen Fällen wurden sie aber auch aus speziellen Tieren, wie z.B. aus der Purpurschnecke gewonnen, die als Lieferant des außerordentlich wertvollen Antiken Purpurs fungierte.

Diese Sachlage änderte sich jedoch, bald nachdem im Jahre **1834 F. Runge** aus Steinkohlenteer u.a. das Anilin isolierte und zeigen konnte, dass es sich leicht durch Oxydationsmittel in farbige Produkte umwandeln lässt.

Den ersten technisch brauchbaren Farbstoff auf Anilinbasis gewann jedoch einige Jahre später **1856 W. Perkin**, indem er das aus Steinkohlenteer stammende und daher toluidinhaltige Anilin mit Chromsäure behandelte. Dieser Farbstoff wurde unter den Namen Mauvein in den Handel gebracht und erwies sich wegen seiner hohen Farbstärke als hervorragend geeigneter Textilfarbstoff.

Das Mauvein erhielt jedoch schon kurz nach seiner Entdeckung eine starke Konkurrenz durch das ebenfalls aus Anilin von **E. Verguin** gewonnene Fuchsin, das sich als viel brillanter erwies und alsbald auch verhältnismäßig einfach und preisgünstig herzustellen war. Zudem ließen sich aus dem Fuchsin durch einfache Umsetzungen, z.B. durch Alkylierung oder durch Reaktion mit Anilin, weitere Farbstoffe von bemerkenswerter Farbintensität und Brillanz herstellen, die die Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe begründeten.

Die Entdeckung der ersten künstlichen, aus Anilin und N,N-Dialkanilinen gewonnenen Farbstoffe, die sog. *Anilinfarbstoffe*, initiierte rasch eine umfassende Suche nach weiteren Farbstoffen, der sich alsbald eine Reihe von Firmen widmeten. Diese entwickelten sich, indem immer neue Farbstoffe aufgefunden und produziert wurden, rasch von kleinen Unternehmen zu bedeutenden Großfirmen. Dabei war von Bedeutung, dass diese Entwicklung besonders in Deutschland stattfand. Dieses noch Mitte des 19. Jahrhundert wirtschaftlich und politisch relativ unterentwickelte Land avancierte nicht zuletzt dadurch bis zum Ende des gleichen Jahrhunderts zum weltgrößten Farbstoffproduzenten, wobei insbesondere Farbpigmente und Textilfarbstoffe für die Anstrichtechnik sowie für den Textil- und

Buchdruck produziert wurden. Von grundsätzlicher Bedeutung war in diesem Zusammenhang auch, dass 1- und 2-Naphthylamin und deren Derivate für die Farbstoffherstellung erschlossen werden konnten, wodurch die Palette der verfügbaren Farbstoffe enorm anwuchs.

Die Entwicklung weiterer Textilfarbstoffe auf Anilin- und Naphthylamin-Basis wurde merklich durch die beiden Weltkriege gebremst, danach jedoch wieder verstärkt aufgenommen, wobei wichtige Stimuli von den inzwischen auf den Markt gebrachten Synthefasern ausging, die zum Teil nicht mit den konventionellen, für Naturfasern entwickelten Farbstoffen anzufärben waren. Im Zuge dieser neuen Entwicklungen wurden auch zunehmend andere, nicht unmittelbar vom Anilin ausgehende Rohstoffe herangezogen. Hierzu zählten vor allem heteroaromatische Verbindungen, die zum überwiegenden Teil, wie z.B. die diazotierbaren 2-Amino-thiazole, aus nichtaromatischen Vorstufen zugänglich waren. Die Verwendung heteroaromatischer Verbindungen als Farbstoff-Edukte lässt sich allerdings bis an die Anfänge der Anilinfarbstoff-Produktion zurückführen, denn bereits gegen Ende des 19. Jahrhunderts fanden verschiedene Verbindungen dieses Typs Eingang in die Farbstoffchemie. Jedoch wurden sie zumeist wegen mangelnder Echtheiten nicht auf dem textilen Sektor eingesetzt.

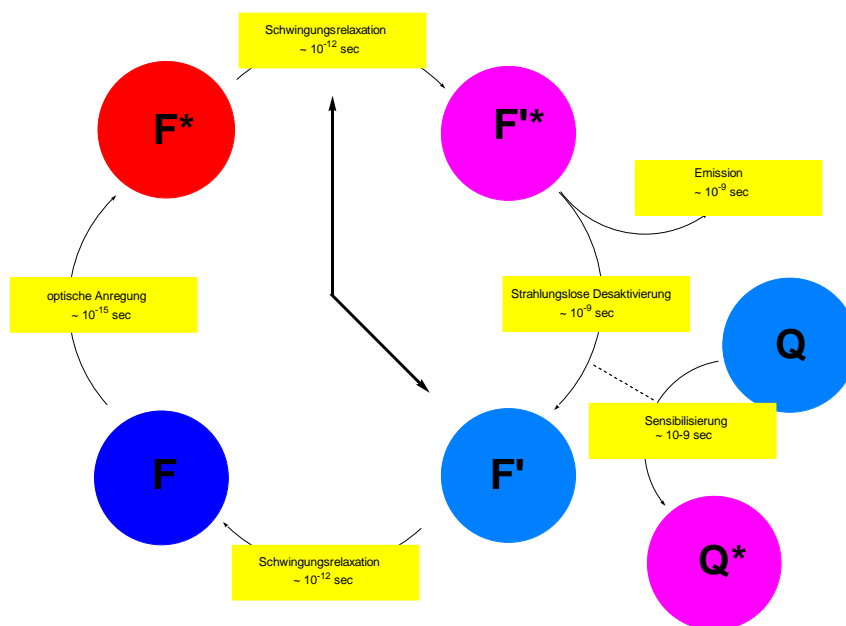
Im Jahre **1873** hatte nämlich **H. W. Vogel** entdeckt, dass sich bestimmte Verbindungen aus der Klasse der sog. Cyanine zur spektralen Sensibilisierung von photographischen Halogensilbermaterialien eigneten. Diese Cyanine ließen sich aus Quartärsalzen heterocyclischer Verbindungen, etwa dem Chinaldin, herstellen, das seinerseits entweder aus dem Steinkohlenteer gewonnen wurde oder aber aus Anilin zugänglich ist. Mit der Verwendung von Farbstoffen in der Photographie war ein erster Anwendungszweig für diese Verbindungen erschlossen worden, der außerhalb des textilen Sektors lag und zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine weitere Fortsetzung mit der Verwendung organischer Farbstoffe in der Farbphotographie fand. Dabei ist anzumerken, dass dieses wissenschaftlich und technisch wichtige Gebiet ebenfalls in Deutschland zu einer großen Blüte geführt wurde. Markiert wird diese Entwicklung u.a. durch das Jahr **1905**, als **Fischer** die Grundlagen der Farbkupplung erfand, und das Jahr 1935, in dem der erste Farbfilm von der AGFA in Wolfen produziert werden konnte.

Die Verwendung organischer Farbstoffe als Funktionsmaterialien der photographischen Industrie leitete die Entwicklung einer neuen Kategorie von Farbstoffen ein, die heute zusammenfassend als **Funktionelle Farbstoffe** bezeichnet werden. Sie erfüllen in ihren jeweiligen Anwendungsgebieten wichtige Funktionen, die nicht mehr, wie dies bei den Textilfarbstoffen hauptsächlich der Fall ist, einen rein ästhetischen Zweck haben.

Als zentrales Element der heutigen Farbstoffe wird ihre Fähigkeit zur Lichtabsorption gesehen, wobei diese Absorption nicht allein auf den sichtbaren Spektralbereich zu beschränken ist, sondern auch der UV- und IR-Bereich mit einzubeziehen ist.

Durch Lichtabsorption gelangt ein Farbstoff (**F**) in einen seiner elektronisch angeregten Zustände (**F*** und **F'***), von denen dann verschiedene photophysikalische Desaktivierungsprozesse ausgehen, in deren Verlauf der Farbstoff schließlich wieder unter Energieabgabe in einem noch nicht relaxierten Grundzustand (**F'**) gelangt, von dem aus er wieder in seinem ursprünglichen Ausgangszustand zurückkehrt (Schema 1).

Wichtige photophysikalische Prozesse



- F**: Farbstoff im elektronischen Grundzustand
- F***: Farbstoff im elektronisch angeregtem Franck-Condon-Zustand
- F'***: Farbstoff im elektronisch relaxiertem Zustand
- F'**: Farbstoff im schwingungsangeregtem Grundzustand
- Q**: sensibilisiertes Molekül im ursprünglichem (Grund)zustand
- Q***: sensibilisiertes Molekül nach Energieübertragung

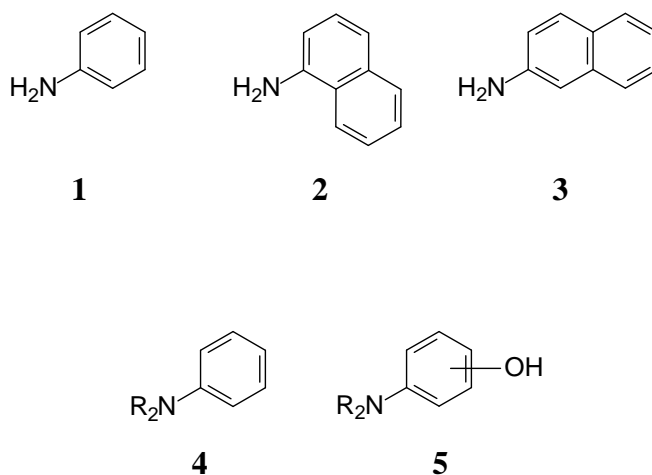
Schema 1

Obleich sowohl der Anregungsprozess als auch die nachfolgenden Deaktivierungsprozesse in den meisten Fällen außerordentlich rasch in einem Zeitbereich zwischen 10^{-15} und 10^{-9} sec ablaufen, lassen sich die einzelnen photophysikalischen Prozessen meist gezielt nutzen, wodurch der jeweilige Farbstoff eine bestimmte, für ihn und seine jeweilige chemische Umgebung typische Funktion erfüllen kann. So sind verschiedene Farbstoffe befähigt, die aufgenommene Anregungsenergie wieder als Emission abzugeben – man spricht dann z.B.

von einem Fluoreszenzfarbstoff - oder sie auf andere Substrate zu übertragen. In diesem Fall wirkt ein Farbstoff als Sensibilisator.

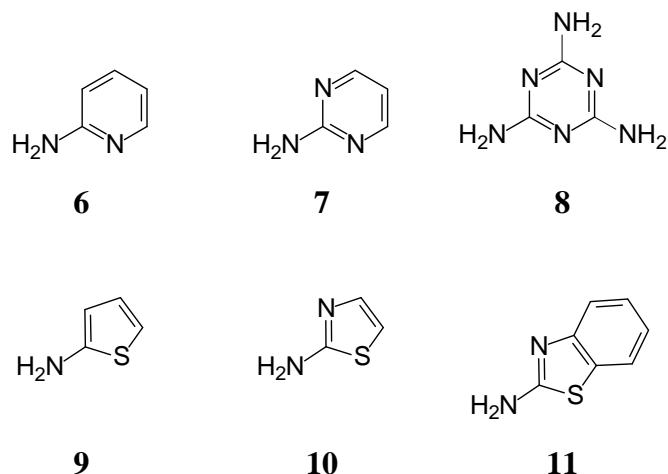
B. Heterocyclische Farbstoffe und ihre Vorstufen im Wandel der Zeit

Während die N-unsubstituierten Derivate des Anilins **1**, 1-Naphthylamins **2** und 2-Naphthylamins **3** durch ihre Überführbarkeit in entsprechende Diazoniumsalze wichtige Synthone zur Herstellung von Azofarbstoffen sind, dienen hingegen N,N-disubstituierte Derivate dieser Verbindungen, wie die N,N-Dialkylaniline **4** und N,N-Dialkylaminophenole **5**, hauptsächlich als Kupplungskomponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen oder als Methin-Bildungskomponente bei der Herstellung von Methinfarbstoffen (Schema 2).



Schema 2

Nachdem in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts die wichtigsten Reaktionen aromatischer Amine der Anilin- und Naphthylamin-Reihe zu ihrer Herstellung und zur Gewinnung von Farbstoffen weitgehend erforscht worden waren, kamen in der Folge immer stärker heterocyclische Analoga als Farbstoff-Synthone in Betracht. Dies betraf allerdings weniger die Sechsringheterocyclen mit einer primären Aminogruppe, wie das 2-Aminopyridin **6**, das 2-Amino-diazin **7** und das 2,4,6-Triamino-triazin **8**, sondern vor allem die Fünfringheterocyclen **9** bis **11**, die hauptsächlich als Diazonium-Komponenten fungierten (Schema 3).



Schema 3

Vor einer Betrachtung der wichtigsten Aspekte der Chemie der vorgenannten Aminoheterocyclen ist noch anzumerken, dass im Laufe der Zeit die zur Herstellung der einzelnen Farbstoffe erforderlichen aromatischen Amine **1** bis **3** im zunehmenden Maße aus ihren aminogruppenfreien Grundkörpern, dem Benzol oder dem Naphthalin, hergestellt wurden, da diese im viel größerem Umfange im Teer zur Verfügung standen als ihre Aminderivate und gegenwärtig sehr einfach aus dem Erdöl zugänglich sind.

Schlüsselreaktionen bei der Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in die zugehörigen Amine sind u.a. die Nitrierung und die Sulfonierung, die sich daran anschließende Bechamp-Reduktion der Nitroverbindungen und die Bucherer-Reaktion zur Gewinnung von Naphthylaminen aus Naphtholen sowie die von **P. Griëß** im Jahre **1863** entdeckte Diazotierungs- und Kupplungsreaktion, die zur Herstellung von Azoverbindungen, der wichtigsten und umfangreichsten Klasse organischer Farbstoffe, dient.

Mehrere der vorgenannten Reaktionen ließen sich bemerkenswerterweise nicht ohne weiteres auf die heteroaromatischen Amine **6** bis **11** übertragen, die zudem ebenfalls meist nicht nach den in der Benzolreihe üblichen Herstellungsverfahren aus zugehörigen Nitroverbindungen bequem zugänglich sind. So bildet das aus Pyridin durch Umsetzung mit NaNH_2 relativ einfach zugängliche 2-Amino-pyridin **6** kein stabiles Diazoniumsalz, so dass dessen Verwendung zur Herstellung Pyridin-haltiger Azofarbstoffe nicht möglich wurde. Analog liefern Diazine und Triazine auch keine Azofarbstoffe, da ihre Amino-Derivate **7** und **8** ebenfalls keine stabilen Diazoniumsalze bilden.

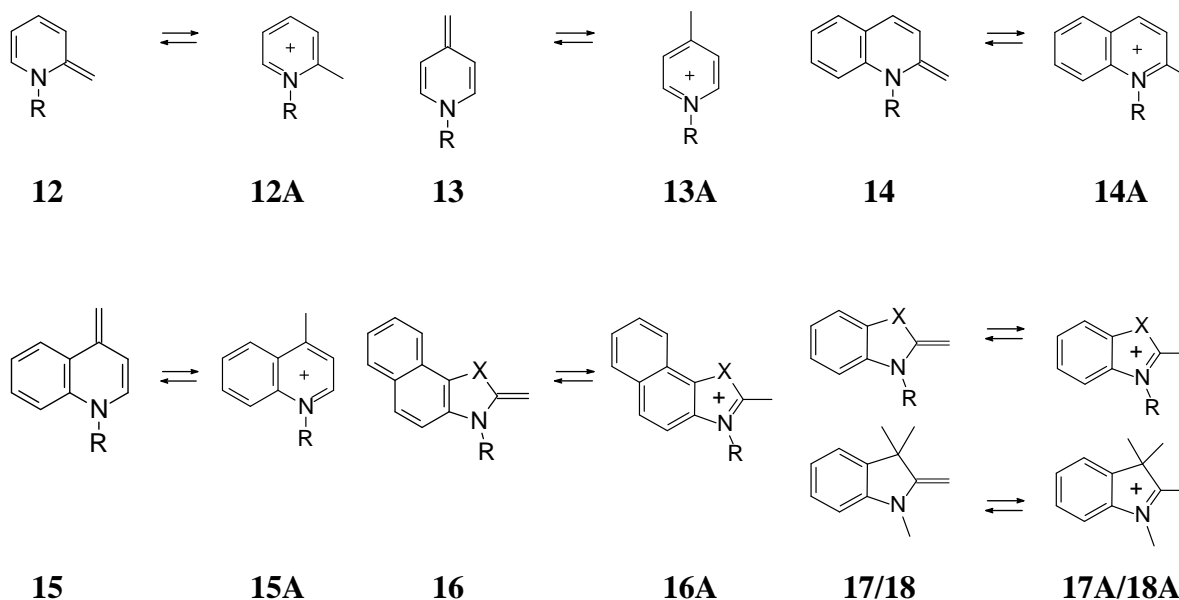
Die ersten brauchbaren Textilfarbstoffe auf Heterocyclenbasis wurden in größerem Umfange erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts bekannt. Eine Leitfunktion spielten dabei

2-Amino-thiazole **10** und ihre benzokondensierten Derivate **11**, die sich auf dem Wege einer von **Hantzsch** bzw. von **Huggershoff** entdeckten Heterocyclisierungsreaktion aus einfachen Vorstufen gewinnen ließen und sich wegen der Bildung stabiler Diazoniumsalze als Komponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen und als Synthesebausteine für weitere Farbstoffe eigneten. Diese Farbstoffe ließen sich, ebenso wie die aus anderen Amino-substituierten Azolen hergestellten Azofarbstoffe, besonders günstig zum Färben von Polyesterfasern verwenden.

Andererseits ließ sich das durch Nitrierung von Thiophen zugängliche 2-Nitro-thiophen nicht zu einem stabilen 2-Amino-thiophen **9** umwandeln, wodurch der Zugang zu thiophenhaltigen Azofarbstoffen zunächst lange verschlossen blieb.

Ab Mitte des 20. Jahrhunderts gewannen dann weitere 2-Amino-substituierte Fünfringheterocyclen, zum Beispiel als Diazokomponenten, an Bedeutung, die vor allem durch grundlegende Arbeiten von **K. Gewalt** in Dresden und bei der **BASF** erschlossen worden sind.

Als Kupplungskomponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen sowie zur Herstellung von Methinen eigneten sich neben den N,N-Dialkylanilinen **4** und entsprechenden Phenolen **5** insbesondere die heterocyclischen Methylenbasen **12** bis **17**, wie der Fischer'schen Base **18**, die aus den zugehörigen Quartärsalzen **12A** bis **18A** zugänglich sind (Schema 4).

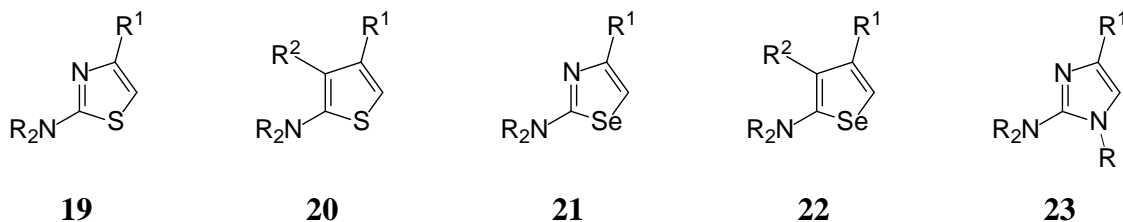


X = N, O, S, Se R = Alkyl

Schema 4

Darüber hinaus wurden vor allem N,N-dialkyl-substituierte 2-Amino-thiazole **19** und N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **20** als Kupplungskomponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet, wobei die betreffenden Edukte und die sich daraus ableitenden Farbstoffe vor allem im Arbeitskreis von **H. Hartmann** sehr intensiv bearbeitet wurden.

Erstmals wurden in diesem Arbeitskreis auch N,N-disubstituierte 2-Amino-selenophene **22** und N,N-disubstituierte 2-Amino-imidazole **23** hergestellt und als Farbstoffsynthone eingesetzt.



R¹, R² = H, Alkyl, Aryl

Schema 5

Allerdings erlangten die Heterocyclen **21** bis **23** bislang noch nicht das ihnen gebührende technische Interesse (Schema 5).

Neben der Verfügbarkeit von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19** war ein wichtiger Markstein in der weiteren Entwicklung heterocyclischer Farbstoffe die **1962** von **K. Gewalt** in Dresden entdeckte Synthese von in der 3-Position acceptor-substituierten 2-Aminothiophenen und wenige Zeit später die ebenfalls in Dresden von **H. Hartmann** entdeckte Synthese für N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **20**. Während die von **K. Gewalt** entdeckte Thiophen-Synthese auf einem bisher in der Heterocyclenchemie unbekanntem Syntheseprinzip beruhte, lehnte sich das von **H. Hartmann** gefundene Prinzip an die Hantzsch-Synthese des Thiazols an, die jedoch dadurch modifiziert wurde, dass anstelle der normalerweise eingesetzten primären Thioamide oder Thioharnstoffe N,N-disubstituierte Thioacetamide für die üblicherweise als Ringschlusspartner verwendeten α -Halogenketone verwendet wurden.

Im Hinblick auf ihr chemisches Verhalten erwiesen sich N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **19** und N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **20** als heterocyclische Analoga N,N-disubstituierter Aniline **4**. Die N,N-disubstituierten Aniline **4** wurden als klassische Farbstoff-Edukte bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts synthetisch erschlossen und hier vornehmlich

zur Gewinnung von Methinfarbstoffen der Triphenylmethan-Reihe sowie der Azamethin-Reihe verwendet.

Die heterocyclischen Analoga sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität interessante Ausgangsverbindungen zur Herstellung einer Reihe bisher noch unbekannter Farbstoffe.

In diesem Zusammenhang mußten insbesondere in 5-Stellung unsubstituierte Verbindungen verfügbar gemacht werden. Solche Verbindungen sind befähigt, mit zur Farbstoffbildung geeigneten elektrophilen Reaktionspartnern unter Substitution ihres 5-ständigen H-Atoms zu reagieren. Später wurde aber auch erkannt, dass bestimmte 5-substituierte Vertreter dieser Stoffklasse ebenfalls geeignete Edukte für eine Farbstoffsynthese sein können, so dass auch hier das Auffinden einfacher Darstellungswege für solche Verbindungen von praktischer Bedeutung war.

Hinsichtlich der Verwendung der heterocyclischen Dialkylanilin-Analoga **19** bis **23** als Farbstoff-Synthone bestehen jedoch noch Lücken. So war zu Beginn der vorliegenden Arbeit nichts über die Umwandelbarkeit dieser Aminoheterocyclen in Quadratsäure- und Krokonsäure-Farbstoffe bekannt. Auch über die Einsatzfähigkeit von N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **22** zur Synthese von Farbstoffen lagen kaum Angaben vor. Außerdem war die Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** bislang an die Verwendung von hochtoxischen Ausgangsstoffen, wie zum Beispiel der Verwendung von Selenwasserstoff, gebunden.

Aus dieser Lagebeschreibung ergab sich die **Zielstellung** der vorliegenden Arbeit:

- Erarbeitung eines einfachen Zuganges zu N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen,
- Herstellung, Charakterisierung und spektroskopische Eigenschaften von Quadratsäurefarbstoffen, insbesondere mit N,N-disubstituierten 2-Amino-thienyl- und N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolyl- Flügelgruppen,
- Herstellung, Charakterisierung und spektroskopische Eigenschaften von Krokonsäurefarbstoffen, insbesondere mit N,N-disubstituierten 2-Amino-thienyl- Flügelgruppen,
- Herstellung, Charakterisierung und spektroskopische Eigenschaften von Farbstoffen mit N,N-disubstituierten 2-Aminoselenazolyl-Flügelgruppen

II Spezieller Teil

A. Synthese von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen sowie daraus abgeleiteter Funktioneller Farbstoffe (Literaturübersicht)

Ziel der Arbeit war die Entwicklung neuer funktioneller Farbstoffe auf Basis aminsubstituierter Heterocyclen. Dazu sollen zunächst bekannte Syntheseverfahren zur Herstellung solcher Farbstoffe sowie ihrer Edukte vorgestellt und bewertet werden.

1. Methoden zur Herstellung von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen

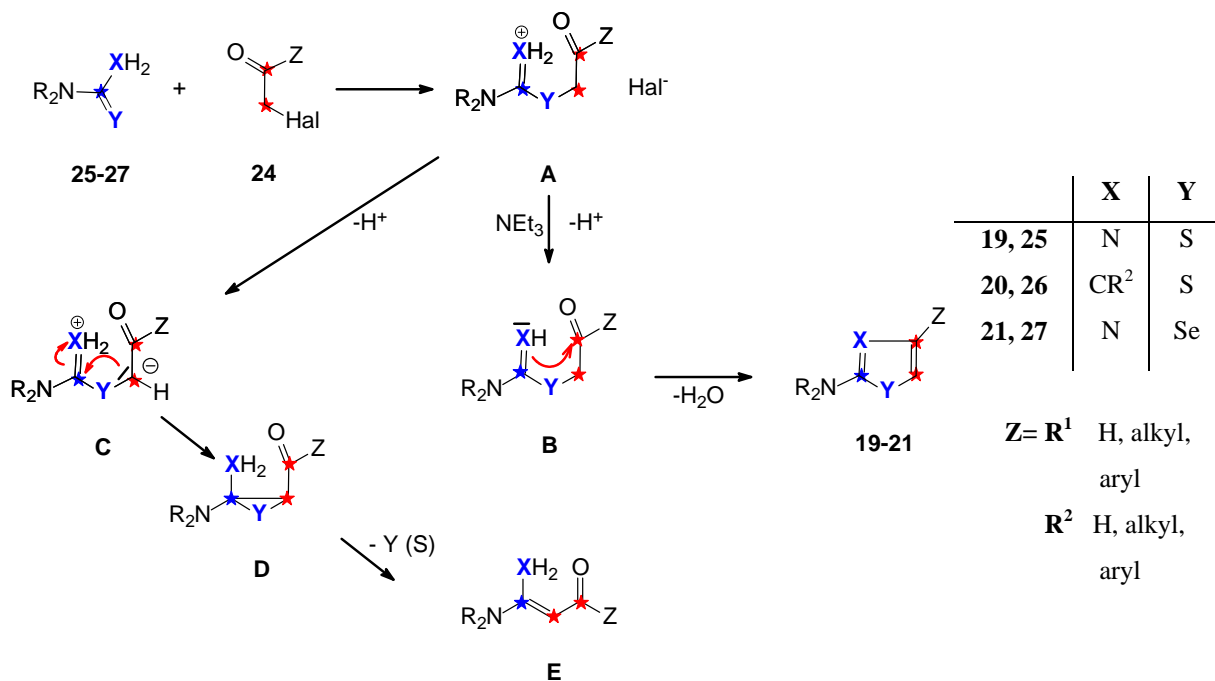
Allgemeine Methoden zur Herstellung von Thiophenen und 1,3-Thiazolen durch Ringaufbaureaktionen, Ringumwandlungsreaktionen, Aromatisierung, Ringverengung oder Ringerweiterung sowie durch nachträgliche Einführung von Substituenten sind von **W. D. Rudolf** [1] und **J. Liebscher** [2] umfassend referiert worden.

Die Synthese von 1,3-Selenazolen wurde maßgebend von **E. Bulka** untersucht [3]. Über N,N-disubstituierte 2-Amino-imidazole ist von **T. Moschny** und **H. Hartmann** berichtet worden [4].

Durch die Vielzahl der aus der Literatur bis heute bekannt gewordenen Verfahren sollen hier einige wichtige Aspekte genannt werden.

1.1. Hantzsch-Reaktion

α -Halogencarbonyl-Verbindungen **24** ($Z=R^1$) können mit N,N-disubstituierten Thioharnstoffen **25**, N,N-disubstituierten Thioacetamiden **26** oder mit N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen **27** zu N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19**, N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20** und N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** umgesetzt werden [1], [2], [3] (Schema 6).



Schema 6

Dabei reagiert die α -Halogen-carbonyl-Verbindung **24** zunächst in einem Primärschritt mit dem Schwefel bzw. dem Selen des jeweiligen Carbonsäurederivats **25** bis **27** unter Bildung mesomerie-stabilsierter S-Alkyl-isothiuronium-, S-Alkythioacetamidinium-, bzw. Se-Alkyl-isoselenouroniumsalze **A**, die in polaren Lösungsmitteln zunächst unter Protonenabstraktion (Hilfsbase erforderlich) in die Zwischenstufe **B** und anschließend intramolekular unter nucleophilem Angriff der Aminogruppe ($X=N$) an die im Molekül vorhandene Carbonylgruppe (roter Pfeil) unter Abspaltung von Wasser und Ringschluss schließlich in die N,N-disubstituierten 2-Amino-heterocyclen **19** und **21** überführt werden.

Auf diesem Weg sind bis heute eine Vielzahl N,N-disubstituierter 2-Amino-thiazole **19** synthetisiert worden. Der Substituent **Z** kann dabei Wasserstoff, aber auch aromatische- und aliphatische Reste sowie NR₂ eine N,N-dialkyl-, N,N-diaryl- oder alicyclisch überbrückte Aminogruppen sein.

Bei Einsatz von N,N-disubstituierten Thioacetamiden **26** ist es für den Ringschluss notwendig, eine Hilfsbase einzusetzen, um die zugehörige Zwischenstufen **B** oder **C** zu bilden, wobei die Reaktivitäten beider Methylengruppen und die verwendeten Lösungsmittel die Reaktionsrichtung bestimmen.

Ist R^2 in **X** elektronenziehend, wie im Falle eines verdrillten Phenylsubstituenten (stärker negativ induktiver als positiv mesomerer Effekt), stabilisiert sich das Intermediat **B** gemäß Hantzsch-analoger Reaktion unter Bildung N,N-disubstituierter 2-Amino-thiophene **20**.

In anderen Fällen (R^2 eher elektronenschiebend) können nach **A. Eschenmoser et al.** [5] und **A. Corsaro et al.** [6] unter Schwefelaustritt über **C** und **D** die vinylogenen Amide **E** entstehen (Schema 6). Die Verwendung aprotischer dipolarer Lösungsmittel liefert bevorzugt die vinylogenen Amide **E**, während die entsprechenden Thiophene **20** hauptsächlich in protischen polaren Lösungsmitteln entstehen.

*Die leichte Zugänglichkeit N,N-disubstituierter Thioharnstoffe **25** und N,N-disubstituierter Thioacetamide **26** sowie die einfache Reaktionsführung machen diesen Syntheseweg attraktiv. Insbesondere lassen sich so N,N-disubstituierte 2-Aminothiazole **19** und N,N-disubstituierte 2-Aminothiophene **20** leicht herstellen, die in ihrer 4-Position Alkyl- sowie Aryl-substituiert sind.*

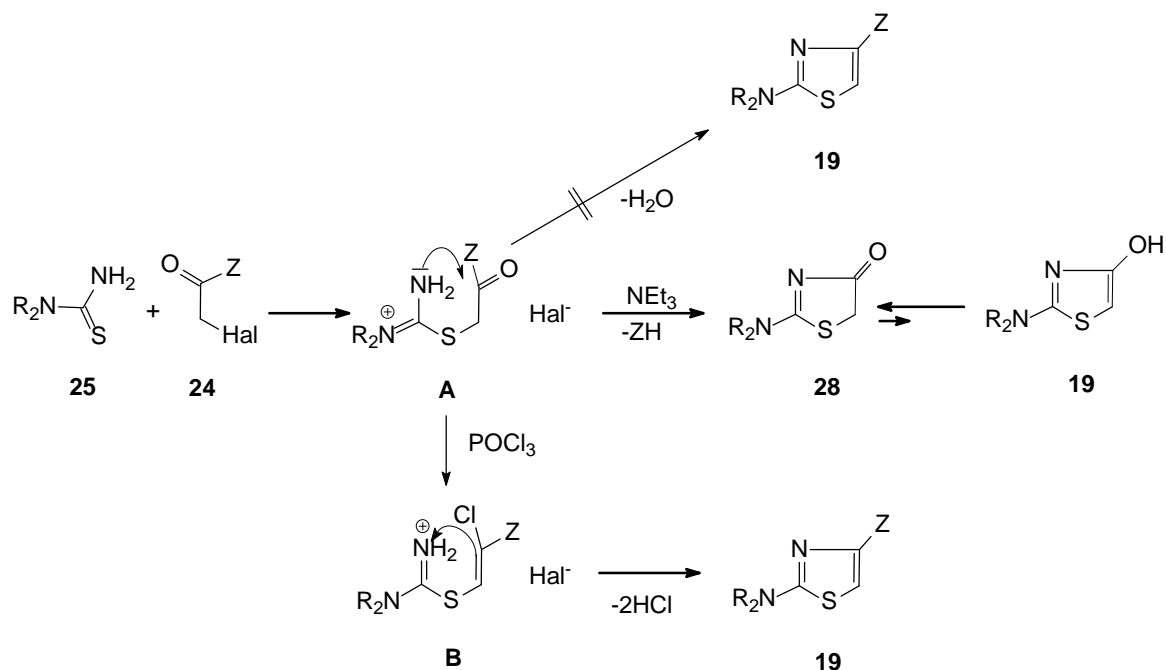
R. A. Zingaro et al. [7] synthetisierten im Jahre 1953 auf Basis der Hantzsch Reaktion aus α -Halogen-carbonyl-Verbindung **24** und N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen **27** einige N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21**, wie zum Beispiel das N,N-Dimethylamino-4-methyl-selenazol **21a** und das N,N-Diethylamino-4-methyl-selenazol **21b** (Schema 6).

Daran anknüpfend stellten **E. Bulka et al.** entsprechende N-monoaryl-substituierte 2-Amino-selenazole **21** ($NR_2 = NH$ -Phenyl) her [8].

*Seit den Arbeiten von **R. A. Zingaro** und **E. Bulka** sind jedoch kaum weitere Aktivitäten zur Synthese neuer N,N-disubstituierter 2-Amino-selenazole **21** nach der Hantzsch Methode bekannt geworden, offensichtlich der Tatsache geschuldet, dass es zur Herstellung der notwendigen N,N-disubstituierten Selenoharnstoffe **27** bislang nur ungenügend verwendungsfähige SyntheseprozEDUREN gab. Sollte es aber gelingen, eine brauchbare Methode zur Herstellung von Selenoharnstoffen **27** zu finden, wäre der Syntheseweg auch zur Herstellung N,N-disubstituierter 2-Amino-selenazole **21** geeignet.*

Die Einführung von Alkoxy- bzw. Aminoresten in die 4-Position von N,N-disubstituierten 2-Aminothiazolen **19** ist auf Basis der Hantzsch-Reaktion jedoch nicht ohne weiteres möglich, da bei Einsatz von α -Halogen-carbonyl-Verbindungen **24** mit $Z=OR$ oder NH_2 aus

Thioharnstoffen **25** unter Eliminierung von **ZH** N,N-disubstituierte 2-Amino-4-oxo-4,5-Dihydro-heterocyclen **28** [9] entstehen, die kaum im Gleichgewicht mit den N,N-disubstituierten 2-Amino-4-hydroxy-thiazolen **19** vorliegen (Schema 7).



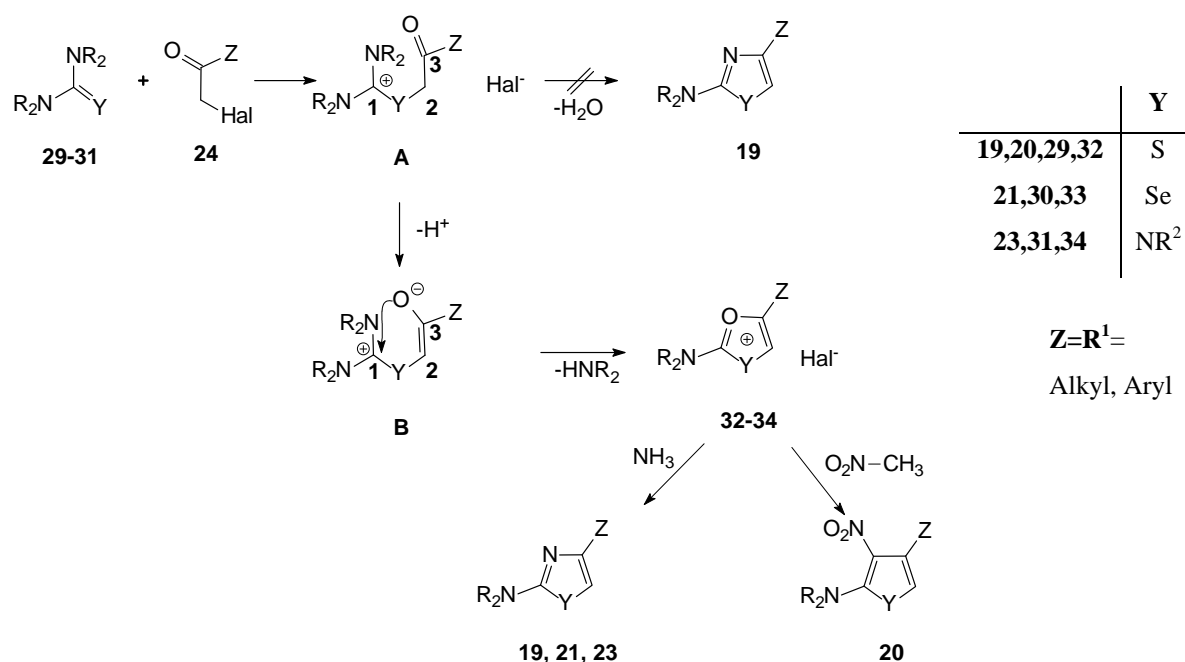
Schema 7

So führen zum Beispiel Chloressigsäurealkylester **24** ($\text{Z}=\text{OR}$) und Thioharnstoff **25a** nicht zu 2-Amino-4-alkoxy-thiazolen **19**, sondern ausschließlich zum 2-Amino-4,5-dihydrothiazol-4-on **28a**. Ähnlich reagieren Chloracetamide **24** ($\text{Z}=\text{NH}_2$).

Die Bildung entsprechender N,N-disubstituierter 2,4-Diamino-thiazole **19** ist jedoch möglich, wenn das Addukt **A** mit Phosphoroxychlorid in das vinyloge Chloriminiumsalz **B** umgewandelt wird [9], das sich schließlich unter Austritt von HCl unter Ringschluss zum Thiazol stabilisiert.

Von **H. Hartmann** [10] wurde 1969 zeitgleich mit **K. Hirai** [11] durch Reaktion von α -Halogen-carbonyl-Verbindungen **24** mit N,N,N',N'-tetrasubstituierten Thioharnstoffen **29** eine Synthese für N,N-disubstituierte 2-Amino-1,3-oxathiolium-Salze **32** entwickelt (Schema 8). Bei dieser Reaktion erfolgt zunächst vorgelagert eine S-Alkylierung des N,N,N',N'-tetrasubstituierten Thioharnstoffs **29** zum entsprechenden S-Alkyl-isothiuroniumsalz **A**.

Da Aminogruppen im Addukt **A** keinen reaktiven Wasserstoff haben, kann der Ringschluss nicht unter Austritt von Wasser zum entsprechenden Thiazol **19** erfolgen.



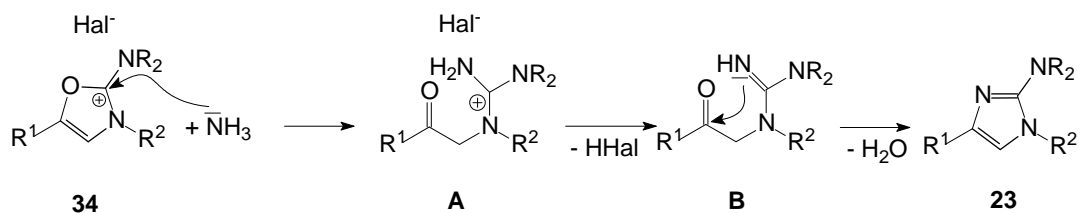
Schema 8

Vielmehr deprotoniert das intermediäre S-Alkyl-isothiuroniumsalz **A** zur Zwischenstufe **B**, wobei dessen Enolat-Ion nun nucleophil an C₁ angreift. Schließlich stabilisiert sich **B** unter Abspaltung von Dialkylamin zum Oxathioliumsalz **32**.

Oxathioliumsalze **32** liefern nach **K. Hirai** sowie **H. Hartmann** mit Ammoniak unter Austausch des Ring-Sauerstoffatoms N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **19** und mit Nitromethan entsprechende 3-Nitro-thiophene **20** (Schema 8) [12].

*Oxaselenoliumsalze **33** aus N,N,N',N'-tetrasubstituierten Selenoharnstoffen **30** sind bisher nicht bekannt geworden.*

Nach **H. Hartmann** und **W. Weber** erhält man Oxazoliumsalze **34** nach einer Hantzsch-Reaktion aus α -Halogen-carbonyl-Verbindungen **24**, wie zum Beispiel aus Phenacylbromid ($Z=R^1=$ phenyl), und pentasubstituierten Guanidinen **31** [13] (Schema 8). Diese lassen sich in guten Ausbeuten nach **T. Moschny** [4], [14] in N,N-disubstituierte 2-Amino-imidazole **23** überführen (Schema 9).

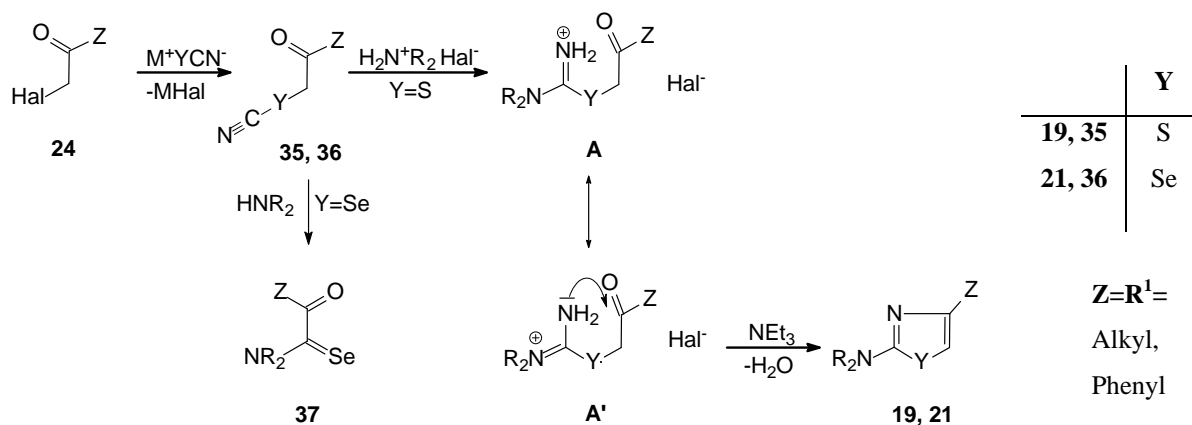


Schema 9

Die Reaktion erfolgt dabei durch die nucleophile Anlagerung von Ammoniak an die 2-Position des Oxazoliumsalses **34** zunächst unter Ringaufspaltung zum Intermediat **A**. Nach Protonenabstraktion gelingt schließlich über das Intermediat **B** der Ringschluss unter Abscheidung von Wasser zum N,N-disubstituierten 2-Amino-imidazol **23**.

Lange bekannt ist, dass α -Halogencarbonyl-Verbindungen **24** mit Alkali- und Erdalkalithiocyanaten ($\text{M}=\text{K}, \text{Na}$) unter Bildung von Thiocyanatketonen (Rhodano-ketonen) **35** reagieren [15]. So erhält man nach **J. Teller** und **S. Dähne** aus diesen Verbindungen mit den Salzen sekundärer Amine N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **19** [16] (Schema 10).

Der Ringschluss verläuft dabei analog der Hantzsch-Reaktion unter Eliminierung von Wasser über die intermediär gebildeten Isothioureniumsalsze **A**, **A'**.



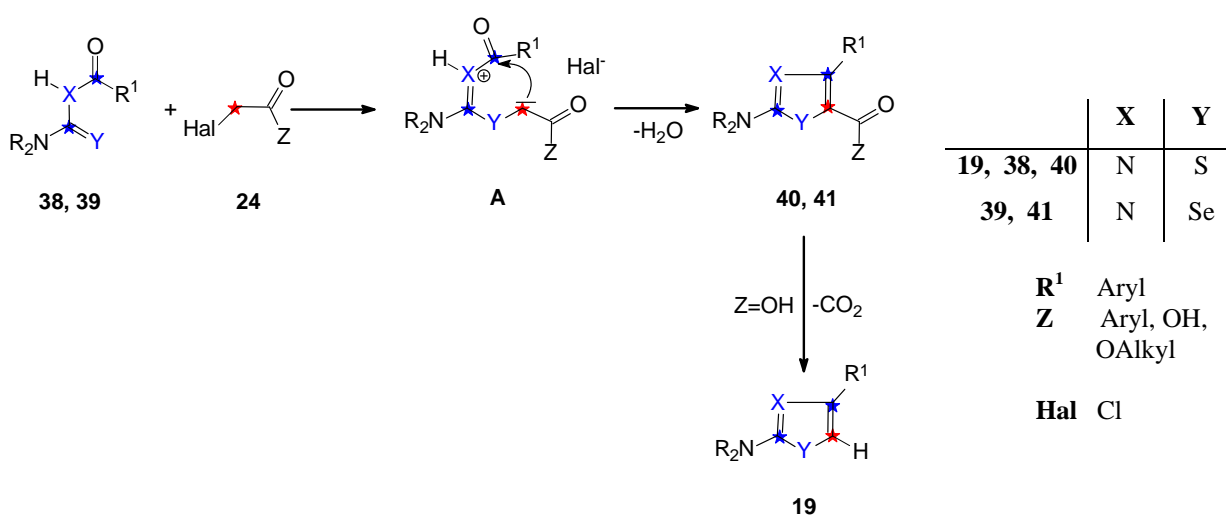
Schema 10

Anders als in der Schwefelreihe fanden **Y. Zhou** und **H. Hartmann** [17], dass die analogen N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21** nicht aus den entsprechenden Selenocyanatketonen **36** herstellbar sind. Stattdessen wurden Acetylselenoamide **37** erhalten (Schema 10).

1.2. Liebscher-Reaktion

Von **J. Liebscher** und **H. Hartmann** wurde eine neue Methode zur Herstellung von schwefel- und selenhaltigen Fünfringheteroaromaten entwickelt, die in der Reaktion von α -Halogen-carbonyl-Verbindungen **24** mit N,N-disubstituierten N'-Acyl-thioharnstoffen **38**, oder mit N,N-disubstituierten N'-Acyl-selenoharnstoffen **39** (Herstellung siehe II A 2.1.) besteht und zu 5-carbonyl-funktionalisierten 2-Amino-thiazolen **40** [18] oder 2-Amino-selenazolen **41** führt [19] (Schema 11).

Y-C-X-C + C¹



Schema 11

Nach einem 4 + 1 Cyclisierungsmechanismus erfolgt zunächst unter S- bzw. Se-Alkylierung der N,N-disubstituierten N'-Acyl-thioharnstoffe **38** oder N'-Acyl-selenoharnstoffe **39** die Bildung eines Intermediats **A**, das anschließend unter Wasserabspaltung zum entsprechenden Heterocyclus kondensiert.

G. Seybold verifizierte diese Synthesemethode, wobei zur Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19**, insbesondere Chloressigsäure **24a** (**Z=OH**), aber auch ihre Ester (**Z=OAlkyl**) als α -Halogen-carbonyl-Verbindungen **24** verwendet wurden. Die erhaltenen 5-carbonyl-substituierten 2-N,N-Dialkylamino-thiazole **40** decarboxylieren leicht und liefern N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **19** [20].

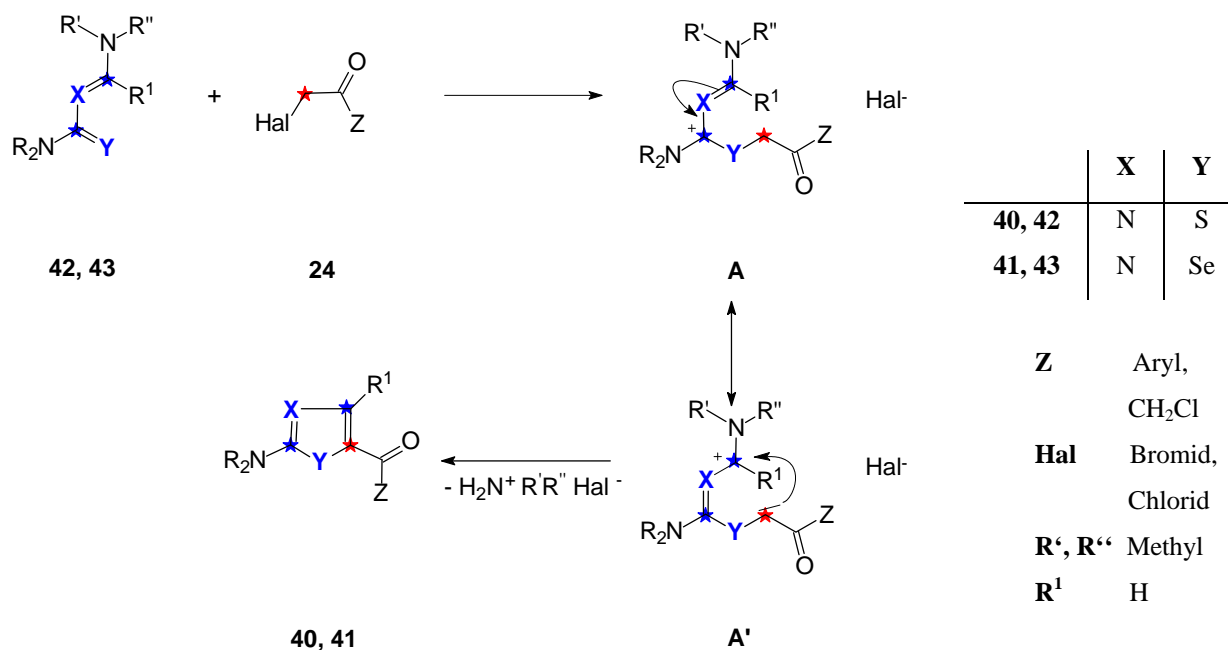
Nach **S. Rajappa et al.** [21] reagieren α -Halogen-carbonyl-Verbindungen **24** und NH-aryl-thiocarbamoylierte Formamidine **42** (Synthese siehe II A 2.2) ebenfalls auf Basis

eines 4 + 1 Cyclisierungsmechanismus unter Bildung 5-benzoyl-substituierter 2-Amino-thiazole **40** ($\text{NR}_2=\text{NH-Phenyl}$) (Schema 12).

Dabei alkyliert die α -Halogencarbonyl-Verbindung **24** das N-thiocarbamoylierte Formamidin **42** zum Addukt **A** / **A'**. Die in **A** / **A'** aktivierte Methylengruppe greift dann intramolekular an der Iminogruppe an, wobei unter Austritt von Alkylamin schließlich der Ringschluss zum entsprechenden Heterocyclus erfolgt.

J. Liebscher und **E. Mitzner** [22a] sowie **A. Knoll** und **J. Liebscher** [22b] erweiterten diese Methode, indem sie auch N,N-thiocarbamoylierte Formamidine **42** verwendeten. Von **H. Hartmann et al.** [22c-22e] wurden wiederum spezielle α -Halogencarbonyl-Verbindungen **24**, wie beispielsweise Dichloraceton ($\text{Z}=\text{CH}_2\text{Cl}$), verwendet. Die dabei erhaltenen Verbindungen vom Typ **40** sind wichtige Synthone zur Herstellung funktioneller Farbstoffe. Vergleiche dazu auch **H. Hartmann et al.** [22f, 22g].

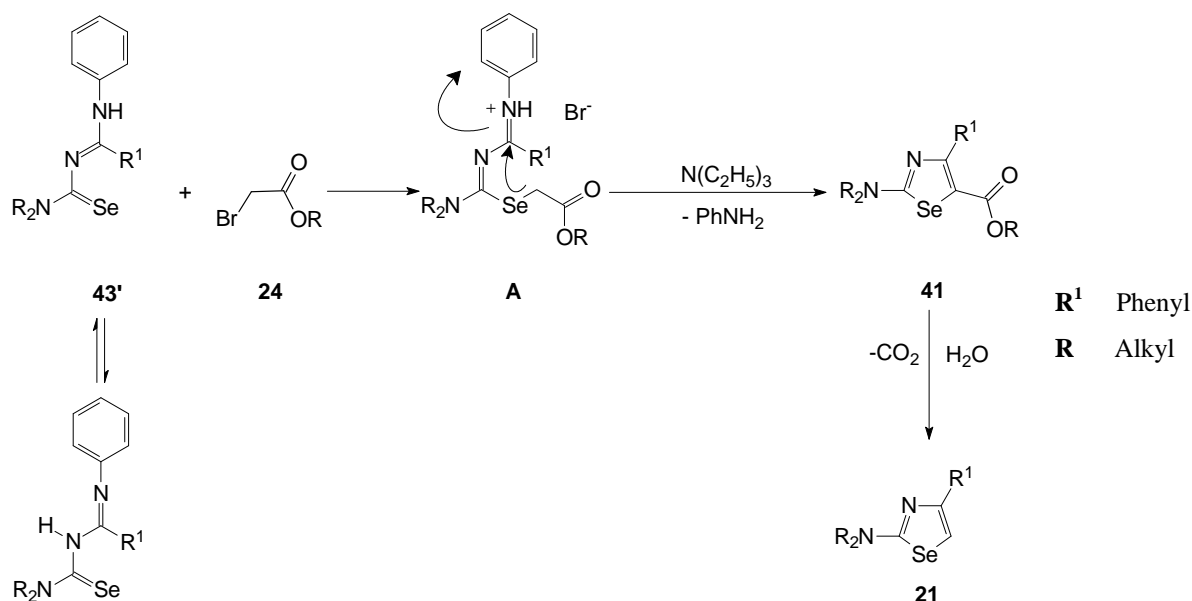
Y-C-X-C + C¹



Schema 12

Von **W. Kantlehner**, **M. Hauber** und **M. Vettel** [23] wurden neben N,N-thiocarbamoylierten Formamidinen **42**, auch entsprechende N,N-selenocarbamoylierte Formamidine **43** (Darstellung siehe unter II A 2.2.) mit α -Halogencarbonyl-Verbindungen **24**, insbesondere mit Phenacylbromiden, umgesetzt, wodurch 5-benzoyl-substituierte 2-Amino-thiazole **40** sowie 5-benzoyl-substituierte 2-Amino-selenazole **41** entstanden.

Y. Zhou, A. Linden und **H. Heimgartner** [24] verwendeten anstelle von N-selenocarbamoylierten Formamidinen in Anlehnung an **S. Rajappa et al.** [21] die reaktiveren N-Phenylimido-yl-selenoharnstoffe **43'** (Darstellung siehe unter II A 2.1) und setzten diese mit α -Halogencarbonyl-Verbindungen **24**, insbesondere mit Bromessigsäureestern, um. Unter Abspaltung von Anilin entstehen hier aus dem Intermediat **A** zunächst die entsprechenden N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazol-5-yl-carbonsäureester **41**, die nach Verseifung und Decarboxylierung in die entsprechenden N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21** umgewandelt werden können (Schema 13).

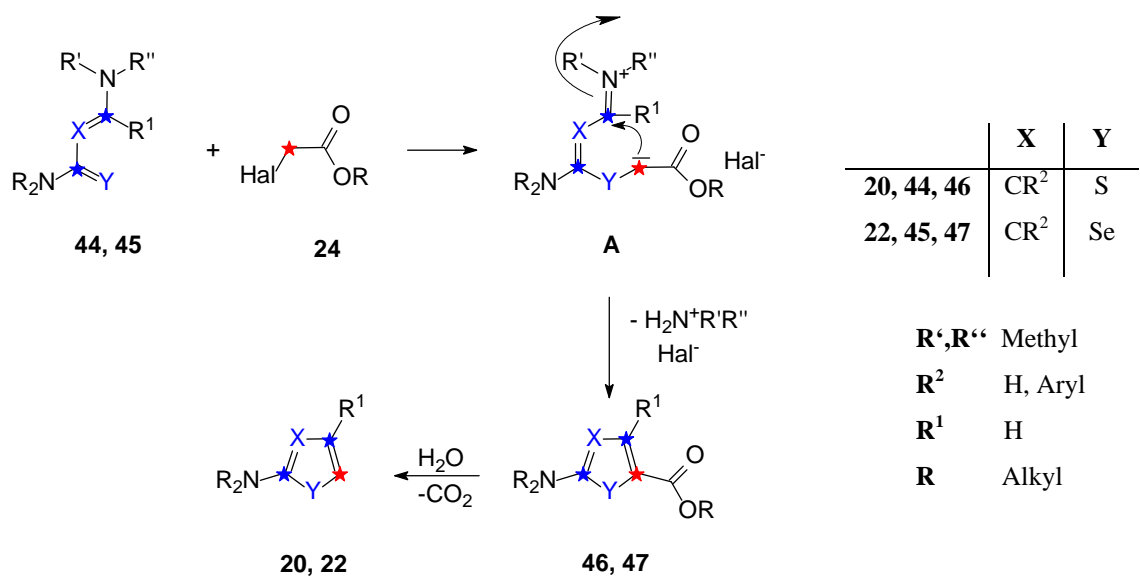


Schema 13

Die Liebscher Reaktion zur Synthese von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19** oder N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** mit jeweils freier 5-Position ist der Darstellungsmethode nach Hantzsch hinsichtlich des Syntheseaufwandes zwar benachteiligt, da die Verseifung und Decarboxylierung der zunächst noch in der 5-Position vorhandenen Carbonylgruppe einen zusätzlichen Arbeitsaufwand bedeuten, doch ist sie von Vorteil, wenn N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **19** oder N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21** mit speziellen Substituentenmustern erwünscht sind.

In Fortsetzung der Arbeiten von **Smutny** und **Rajappa** [25] reagieren nach **J. Liebscher, B. Abegaz** und **A. Areda** [26] N,N,N',N'-tetra-alkyl-substituierte 3-Amino-thioacrylamide **44** (Herstellung siehe II A 2.2.) mit α -Halogencarbonyl-Verbindungen **24** zu N,N-disubstituierten 2-Amino-thien-5-yl-carbonsäureestern **46** (Schema 14).

Y-C-X-C + C¹

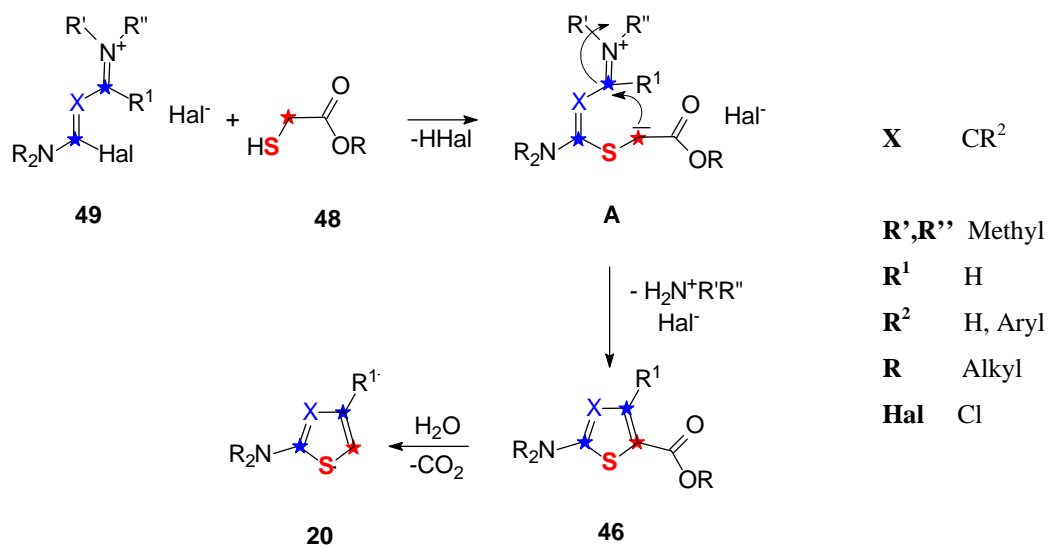


Schema 14

Von **H. Hartmann et al.** wurden die Arbeiten in den späten 90er Jahren erneut aufgegriffen und mit dieser Methode insbesondere N,N-diaryl-substituierte 2-Amino-thiophene **20** bzw. 2-Aminoselenophene **22** hergestellt, deren Bildung über N,N-disubstituierte 2-Amino-5-thienyl-carbonsäureester **46** und N,N-disubstituierte 2-Amino-5-selenyl-carbonsäureester **47** erfolgte [27], [28].

1.3. Fiesselmann Reaktion

C-X-C + S-C

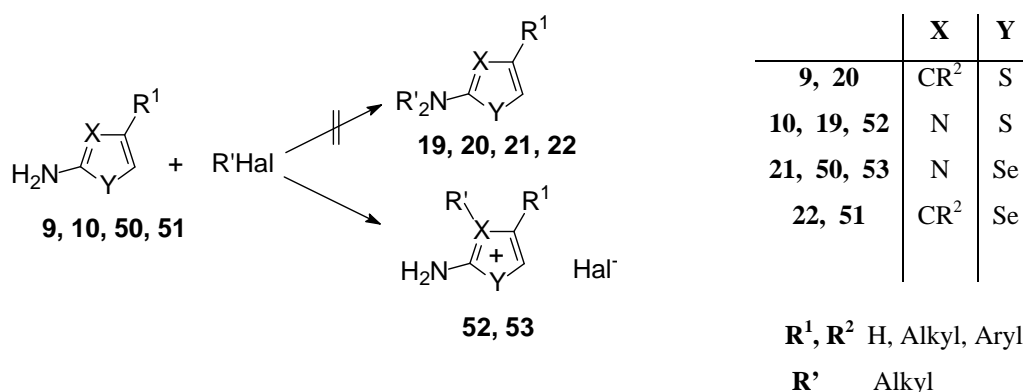


Schema 15

Ausgehend von 1,3-Dicarbonylverbindungen und Thioglycolsäurealkylestern **48** wurde von **H. Fiesselmann** und **P. Schipprak** [29] eine Synthese zum Aufbau von Thiophenen nach einem 3 + 2 Cyclisierungsmechanismus erarbeitet, die später von **S. Hauptmann** und **E.-M. Werner** [30] weiterentwickelt wurde. Nach **H. Hartmann et al.** [27b] können aber auch Thioglycolsäurealkylester **48** und Chlorvinyl-acrylamidine **49** (Herstellung siehe unter II A 2.2.) umgesetzt werden, wobei N,N-diarylsubstituierte 2-Amino-5-thienyl-carbonsäureester **46** entstehen (Schema 15). Die N,N-disubstituierten 2-Amino-5-thienyl-carbonsäurealkylester **46** entstehen dabei durch vorgelagerte Alkylierung über das Addukt **A**, welches anschließend unter Austritt der N,N-Dimethylamino-Gruppe zu **46** cyclisiert. Daraus erhält man nach Verseifung und Decarboxylierung die gewünschten N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophene **20**.

1.4. Alkylierung der Aminofunktion

Freies 2-Amino-thiophen **9** ist von **O. Stadler** [31] und später von **W. Steinkopf** [32] als sehr instabile Verbindung beschrieben worden, so dass sich durch N-Alkylierung keine N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophene **20** herstellen ließen (Schema 16).



Schema 16

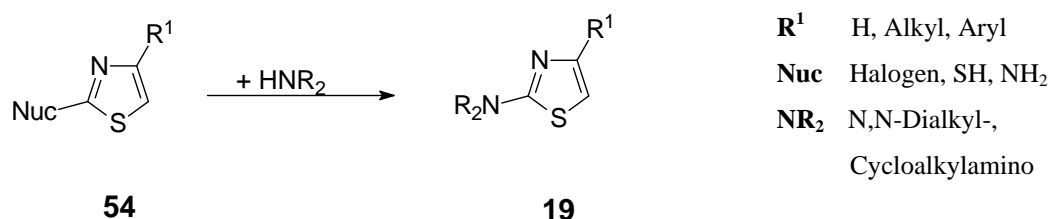
Weiterhin ist bekannt, dass aus den 2-Amino-thiazolen **10** anders als beim Anilin **1** mit Alkylierungsmitteln keine N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazole **19**, sondern am Ringstickstoffatom alkylierte Verbindungen **52** [2] entstehen. Obgleich die N-Alkylierung von 2-Amino-1,3-selenazolen **50** aus der Literatur nicht bekannt ist, sollte sie in Analogie zu den entsprechenden Thiazolkörpern ebenfalls nicht zur Synthese von N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** geeignet sein.

Auch hier sollte das entsprechende N-Ring-alkylierte Produkt **53** entstehen. 2-Amino-selenophene **51** sind offenbar wegen ihrer vermutlichen Instabilität in Analogie zu **9** ebenfalls nicht bekannt, so dass entsprechende Verbindungen **22** auf diesem Weg nicht erhalten werden können.

*Die Alkylierung der Aminfunktion ist demnach zur Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19**, N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20** und N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** nicht geeignet.*

1.5. nucleophiler Austausch

Zur Herstellung N,N-disubstituiertes 2-Amino-thiazole **19** ist der nucleophile Austausch des Substituenten **Nuc** in der 2-Position, der ein Halogen, eine Mercaptogruppe oder auch eine primäre Aminogruppe sein kann, durch sekundäre aliphatische Amine beschrieben worden (Schema 17).

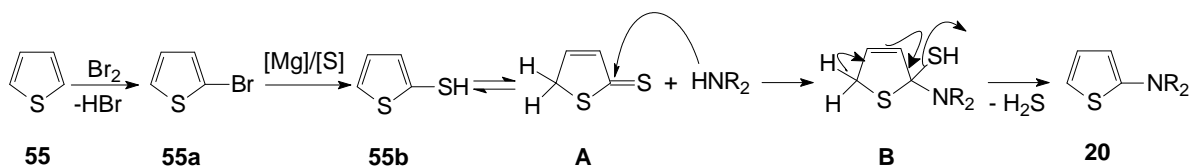


Schema 17

Auf diesem Weg erhält man beispielsweise nach **A. Friedmann** und **J. Metzger** aus 2-Brom-thiazol **54a** (**Nuc=Br**) und Morpholin das 2-Morpholino-thiazol **19w** [33].

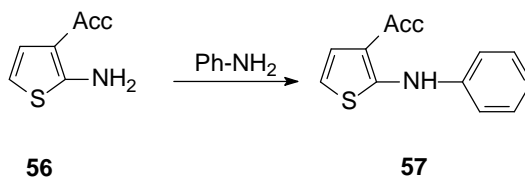
Diese Reaktion ist auf die Verwendung sehr reaktiver sekundärer Amine beschränkt, so dass sich N,N-Diaryl-amino-Reste beispielsweise nicht in den Heterocyclus einführen lassen.

Das aus Thiophen **55** über 2-Brom-thiophen **55a** erhältliche 2-Mercapto-thiophen **55b** reagiert nach **S. Scheithauer** und **H. Hartmann** mit sekundären aliphatischen Aminen, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin und N,N-Dimethylamin wahrscheinlich in seiner tautomeren Form **A** über das Addukt **B** unter Austritt von Schwefelwasserstoff, wobei N,N-dialkylsubstituierte 2-Amino-thiophene **20** entstehen [34] (Schema 18).



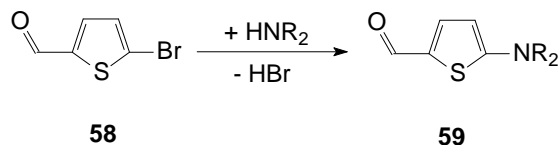
Schema 18

K. Gewalt hat gefunden, dass sich in 3-acceptor-substituierten 2-Amino-thiophenen **56** (**Acc=CN, COOR**) die primäre Aminogruppe durch primäre aromatische Amine austauschen lässt. Dabei erhält man 3-acceptor-substituierte 2-N-Aryl-amino-thiophene **57** [35] (Schema19).



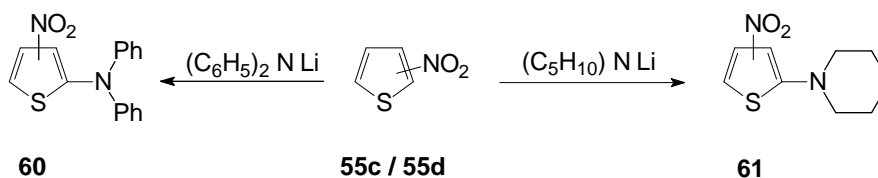
Schema 19

Von **Z. N. Nazarova** und **V. S. Pustarov** [36], **D. Prim et al.** sowie in Folgearbeiten [37] wurde berichtet, dass 2-Brom-5-formyl-thiophen **58** mit aliphatischen Aminen unter Brom austausch in entsprechende Aminothiophen-Derivate überführbar sind (Schema 20), die zur Herstellung funktioneller Farbstoffe als **C 1**-Baustein-Edukte interessant sind [38] (siehe unter II A 3.1).



Schema 20

Von **C. Dell' Erba et al.** wurde gefunden, dass 2- und 3-Nitro-Thiophene **55c** und **55d** mit N-Lithium-piperidin oder N-Lithium-diphenylamin zu N,N-disubstituierten 2- und 3-Amino-5-nitro-thiophenen **60** und **61** reagieren [39] (Schema 21).

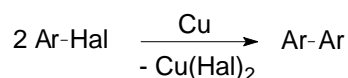


Schema 21

Auf diese Weise ist es auch möglich, einen N,N-Diphenylamino-Rest in den Thiophenkörper einzuführen.

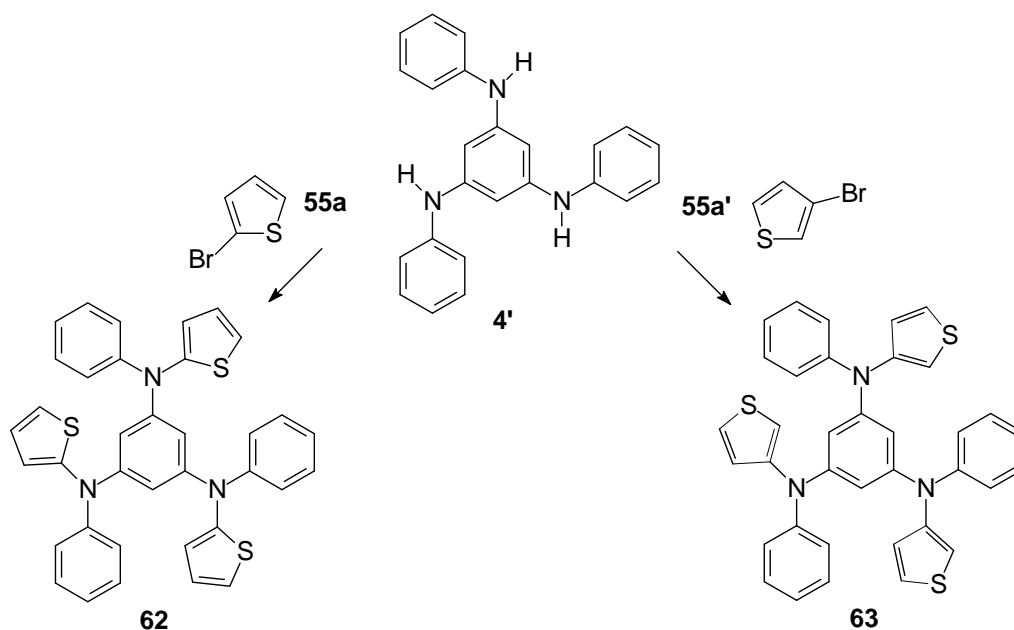
1.5.1. Ullmann-Reaktion

Die von **Ullmann 1901** entdeckte und später nach ihm benannte Reaktion [40] diente ursprünglich als **C-C-Bindungsknüpfungs-Methode** hauptsächlich zur Herstellung von Bis-Arylenen (Schema 22), wobei als Edukte dabei Arylhalogenide (**Ar-Hal**) verwendet wurden. Die Reaktionen laufen allerdings nur bei höheren Temperaturen in der Schmelze, aber auch in polaren organischen Lösungsmitteln ab und liefern meist nur mäßige Ausbeuten.



Schema 22

In der Folgezeit ist die Ullmann Reaktion auch für **C-N Bindungsverknüpfungen** weiterentwickelt worden. Dadurch gelang beispielsweise die Umsetzung von 2- und 3-bromsubstituierten Thiophenen **55a** und **55a'** mit 1,3,5-N,N',N''-Triphenylamino-benzol **4'** zu Thiophen-haltigen Verbindungen **62/ 63** mit so genannter Starburst-Struktur (Schema23) [41].

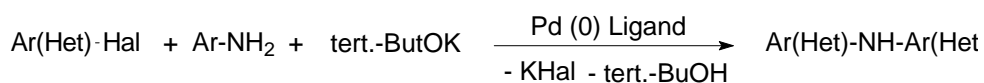


Schema 23

1.5.2. Hartwig-Buchwald-Reaktion

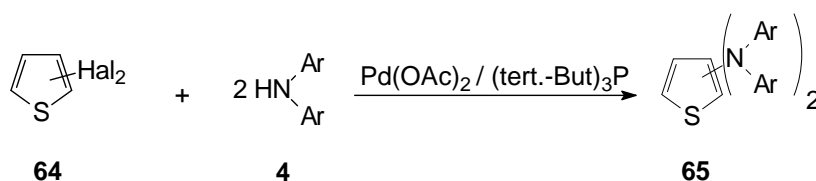
Nach **Hartwig** und **Buchwald** [42] reagieren unter Anwendung spezieller Palladiumkatalysatoren halogen-substituierte Aromaten / Heteroaromaten, **Ar(Het)-Hal**, mit primären oder sekundären Aminen, insbesondere aber mit primären oder

sekundären Anilinen **4** (Ar-NH_2) im Beisein einer starken organischen Base zu entsprechenden Kondensationsprodukten (Schema 24).



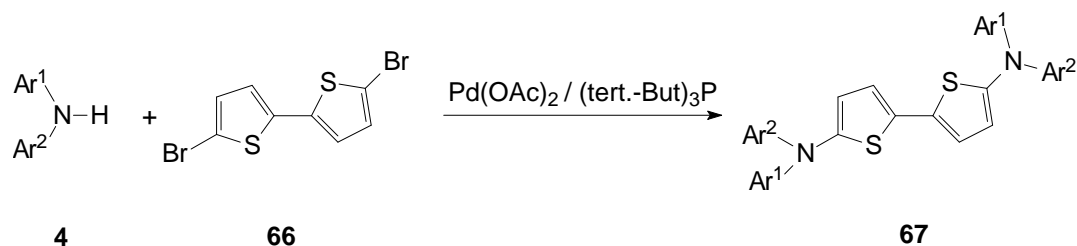
Schema 24

Der Palladiumkatalysator wird dabei meist vor der eigentlichen Reaktion aus geeigneten Verbindungen, wie zum Beispiel aus Palladium-II-acetat und Tri-tert.-butyl-phosphin, gebildet. Von **M. Watanabe, T. Yamamoto, M. Nishiyama** sind auch zweifach Halogen-substituierte Thiophene **64** mit N-Aryl-anilinen **4** unter Pd-Katalyse zu N,N-diaryl-substituierten Bis-Amino-thiophenen **65** umgesetzt worden [43], Schema 25.



Schema 25

H. Hartmann et al. [44] gelang kürzlich auch die Reaktion von N-Aryl-anilinen **4** mit 5,5'-Dibrom-2,2'-bis-thiophen **66** unter Pd-Katalyse, die zu N,N,N',N'-tetraaryl-substituierten 5,5'-Diamino-2,2'-bisthienylen **67** führte (Schema 26).



Schema 26

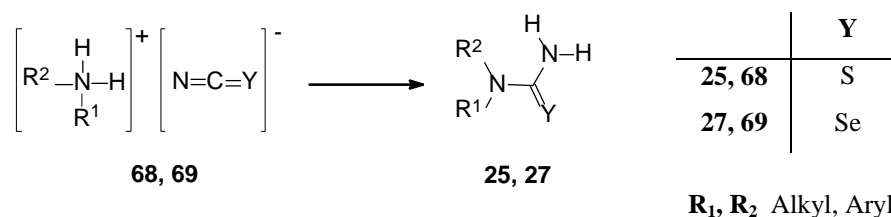
2. Vorprodukte für 2-Amino-substituierte Fünfringheterocyclen

2.1. Thio- und Selenoharnstoffe

Nach den bisherigen Darlegungen stellen N,N-substituierte Thio- und Selenoharnstoffe **25** / **27** wichtige Schlüsselprodukte zur Herstellung 2-Amino-substituierter Fünfringheterocyclen dar. Die Verfügbarkeit war aber bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit sehr beschränkt.

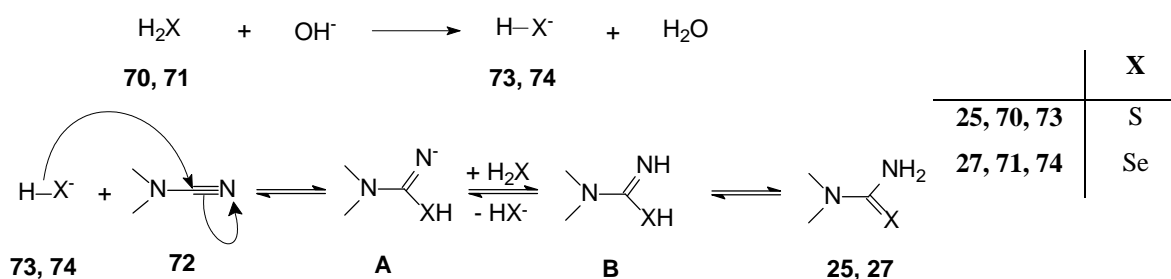
So sind N,N-dialkyl-substituierte Thioharnstoffe **25** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}$) auf dem üblichen Weg aus Ammonium-thiocyanaten **68** bisher nicht erhalten worden. Auch über die Herstellbarkeit entsprechender Selenoharnstoffe **27** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}$) aus Ammonium-selenocyanaten **69** sind aus der Literatur keine Hinweise bekannt geworden.

Lediglich N,N-diaryl-substituierte Thioharnstoffe konnten aus entsprechenden Ammonium-thiocyanaten **68** ($R^1, R^2 = \text{Aryl}$) gewonnen werden [45] (Schema 27).



Schema 27

Eine alternative Möglichkeit zur Herstellung N,N-disubstituierter Thioharnstoffe **25** und Selenoharnstoffe **27** besteht in der Reaktion von Schwefelwasserstoff **70** bzw. Selenwasserstoff **71** mit entsprechenden Cyanamiden **72** nach **O. Wallach** [46a] sowie nach **R. A. Zingaro et al.** [7a] analog der wässrigen Nitrilverseifung [46b] (Schema 28).



Schema 28

Das notwendige Hydrogensulfid **73** bzw. Hydrogenselenid **74** muss in einem zusätzlichen Reaktionsschritt aus Schwefelwasserstoff **70** oder Selenwasserstoff **71** unter schwach basischen Reaktionsbedingungen erzeugt werden.

Obwohl die Reaktionen zur Herstellung N,N-substituierter Thioharnstoffe **25** und N,N-disubstituierter Selenoharnstoffe **27** in der Regel mit guten Ausbeuten verlaufen, ist die Verwendung des giftigen Schwefel- bzw. Selenwasserstoffs **70, 71** problematisch. Zwar ist Schwefelwasserstoff **70** kommerziell in Stahlflaschen erhältlich, doch Selenwasserstoff **71** muss zum Beispiel erst aus Aluminiumselenid durch Zutropfen halbkonzentrierter

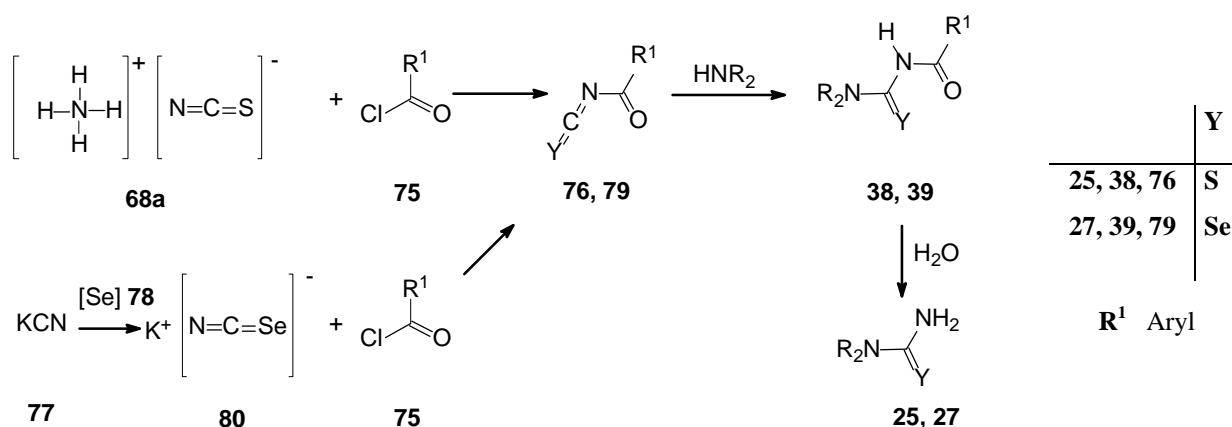
Mineralsäuren generiert werden [47], wobei das dazu benötigte Aluminiumselenid durch thermische Reaktion stöchiometrischer Mengen Aluminium und Selen hergestellt wird [48a] (Schema 29).



Schema 29

Somit ist die Synthese von *N,N*-disubstituierten Selenoharnstoffen **27** aus Cyanamiden **72** nur dann bequemer durchführbar, wenn es gelänge, das derzeit aus Selenwasserstoff generierte Hydrogenselenid **74** aus ungiftigeren Selenverbindungen *in situ* zu erzeugen.

Dies gelingt nach **H. Hartmann** und **I. Reuter** [49], indem man unter Umgehung des Einsatzes des giftigen Schwefelwasserstoffs **70** in einer Eintopfreaktion aus Ammoniumthiocyanat **68a** und einem Säurechlorid **75**, insbesondere mit Benzoylchlorid **75a** ($\text{R}^1 = \text{Phenyl}$), *N*-Acyl-isothiocyanate **76** herstellt, die mit sekundären Aminen zu *N,N*-disubstituierte *N'*-Acyl-thioharnstoffen **38** weiterreagieren können, aus denen dann mittels verdünnter Salzsäure die entsprechenden *N,N*-disubstituierten Thioharnstoffe **25** zugänglich werden (Schema 30).

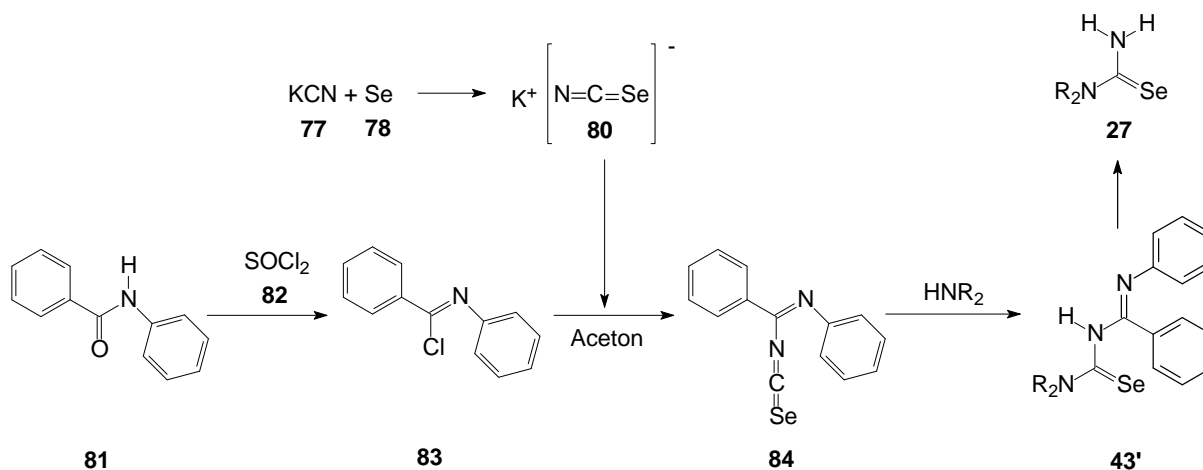


Schema 30

Analog kann nach **I. B. Douglass** [50] in einer Eintopfreaktion Kaliumselenocyanat **80** mit Säurechloriden **75** zu *N*-Acylisosenocyanaten **79** umgesetzt werden, die dann schließlich mit sekundären Aminen zu den *N,N*-disubstituierten *N'*-Acyl-selenoharnstoffen **39** weiterreagieren. Da Kaliumselenocyanat **80** jedoch nicht kommerziell erhältlich ist, muss es zuvor aus Selen und Alkalicyaniden generiert werden [51].

Von **E. Bulka et al.** [52] wurden N-arylsubstituierte Selenoharnstoffe **27** durch Verseifung entsprechender N'-Acyl-selenoharnstoffe **39** erhalten (Schema 30).

In Anlehnung an die **Douglas'sche** Reaktionsführung fanden kürzlich **Y. Zhou** und **H. Heimgartner**, dass Imidoyl-isoselenocyanate **84** gegenüber den N-Acyl-isoselenocyanaten **79** (Schema 30) stabilere und isolierbare Verbindungen sind, die mit sekundären Aminen zu N-Phenylimidoyl-selenoharnstoffen **43'** reagieren (Schema 31) [24], [53].



Schema 31

Die erforderlichen Imidoyl-isoselenocyanate **84** stellt man aus N-Phenylbenzamid **81** und Thionylchlorid **82** über das Phenylimidoylchlorid **83** und anschließender Umsetzung mit Alkaliselenocyanaten **80** her.

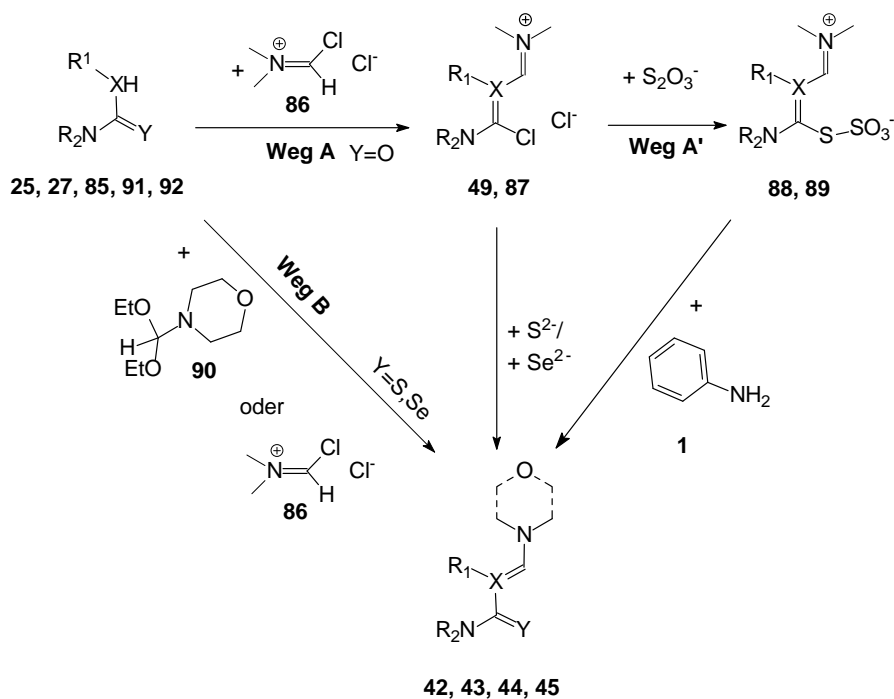
*Die Synthese N,N-disubstituierter Selenoharnstoffe **27** über die N-Phenylimidoyl-selenoharnstoffe **43'** wäre allerdings deutlich aufwendiger als ihre Herstellung aus Cyanamiden. Zudem ist die hydrolytische Spaltung der N-Phenylimidoyl-selenoharnstoffe **43'** zu den entsprechenden Selenoharnstoffen **27** von den Autoren nicht beschrieben und auch anderweitig nicht bekannt geworden.*

2.2. Thio-(Seleno)-acrylamide und thio-(seleno)-carbamoylierte Formamidine

Weg A

N,N-disubstituierte Acetamide **85** (Herstellung siehe II A 2.2.1.) reagieren nach **Arnold** [54] in einer modifizierten Vilsmeier-Haack-Reaktion mit N,N-Dimethylformamidchlorid **86** zu entsprechenden N,N-disubstituierten 3-Amino-3-chlorpropenyliden-dimethyliminium-salzen **49** (Schema 32).

Die Synthese der 2-Aza-3-amino-3-chlorpropenyliden-dimethyliminium-salze **87** auf dem Weg A ist jedoch noch unbekannt.



	X	Y	R ₁
25	N	S	H
27	N	Se	H
42	N	S	-
43	N	Se	-
44	C	S	H
45	C	Se	H
49	C	-	H
85	CH	O	Ph
87, 89	N	-	-
88	C	-	H
91, 92	CH	S	Ph

Schema 32

Durch Ersatz des Halogens in den N,N-disubstituierten 3-Amino-3-chlorpropenyliden-dimethyl-iminium-salzen **49** durch Sulfid oder Selenid resultieren N,N,N',N'-tetrasubstituierte 3-Amino-thioacrylamide **44** und N,N,N',N'-tetrasubstituierte 3-Aminoselenoacrylamide **45** [27c].

Da 2-Aza-3-amino-3-chlorpropenyliden-dimethyliminium-salze **87** nicht verfügbar waren, konnten entsprechende N,N-disubstituierte thiocarbamoylierte Formamidine **42** und selenocarbamoylierte Formamidine **43** aus diesen auch nicht erhalten werden.

Weg A'

Zur nucleophilen Substitution des Halogens in N,N-disubstituierten 3-Amino-3-chlorpropenyliden-dimethyliminium-salzen **49** ist auch das Thiosulfatanion geeignet. Man erhält dabei die Bunte-Salze des Typs **88**, die mittels Anilin zu den N,N,N',N'-tetrasubstituierte 3-Amino-thioacrylamiden **44** gespalten werden können [55].

Die entsprechenden Bunte-Salze vom Typ **89** konnten aufgrund der Nichtverfügbarkeit der 2-Aza-3-amino-3-chlorpropenyliden-dimethyliminium-salze **87** über den Weg A/A' nicht erhalten werden.

Weg B

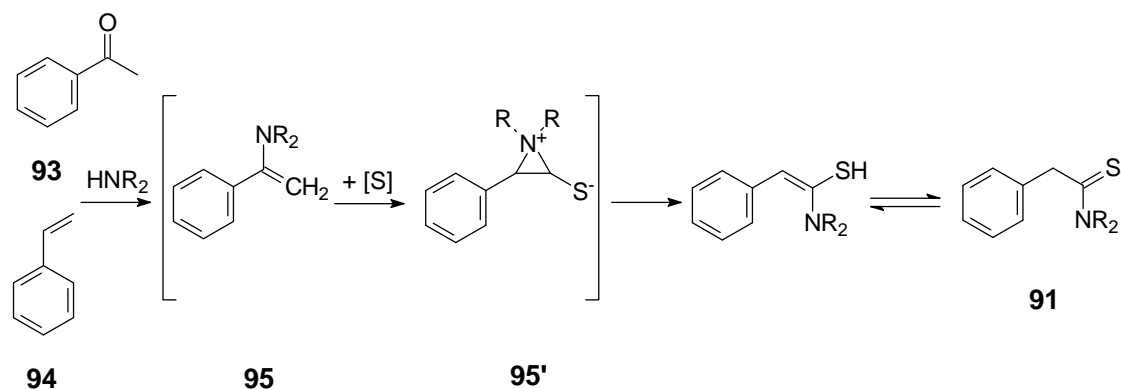
Formyl-morpholin-diethylacetal **90**, das aus Orthoameisensäureester und Morpholin zugänglich ist, reagiert mit N,N-disubstituierten Thioacetamiden, wie beispielsweise mit N,N-Dialkyl-substituierten Phenyl-thioessigsäureamiden **91** oder N,N-Diaryl-substituierten Phenyl-thioessigsäureamiden **92**, nach **J. Liebscher** und **A. Rolfs** [56], sowie mit N,N-disubstituierten Thioharnstoffen **25** nach **R. Gompper** und **J. Schelble** [57].

Nach **J. Liebscher** und **E. Mitzner** [22a] reagieren aber auch N,N-disubstituierte Thioharnstoffe **25** mit N,N-Dimethylformamidchlorid **86**. Wie auf dem Weg **A** können auch hier N,N,N',N'-tetrasubstituierte 3-Amino-thioacrylamide **44** und 3-Amino-selenoacrylamide **45**, aber auch N,N-disubstituierte thiocarbamoylierte Formamidine **42** und selenocarbamoylierte Formamidine **43** erhalten werden.

2.2.1. Herstellung von Phenyl-(thio)-acetamiden

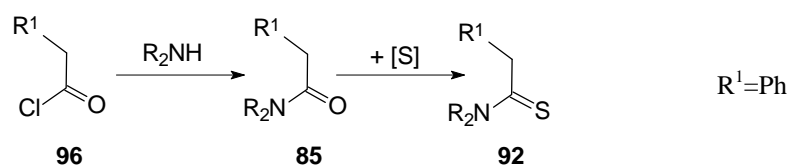
Die als 2-Dialkylaminothiophen-Edukte wertvollen N,N-Dialkyl-substituierten Phenyl-thioacetamide **91** sind nach **Willgerodt-Kindler** [58] in einer Eintopfvariante aus substituierten Acetophenonen **93** oder Styrolen **94**, Schwefel und sekundären aliphatischen Aminen, wie Morpholin oder Piperidin, über die Intermediate **95**, **95'** erhältlich (Schema 33).

A. Kanitz und **H. Hartmann** fanden allerdings, dass entsprechende N,N-Diaryl-substituierte Phenyl-thioacetamide **92** mittels Willgerodt-Kindler-Reaktion nicht darstellbar sind [59].



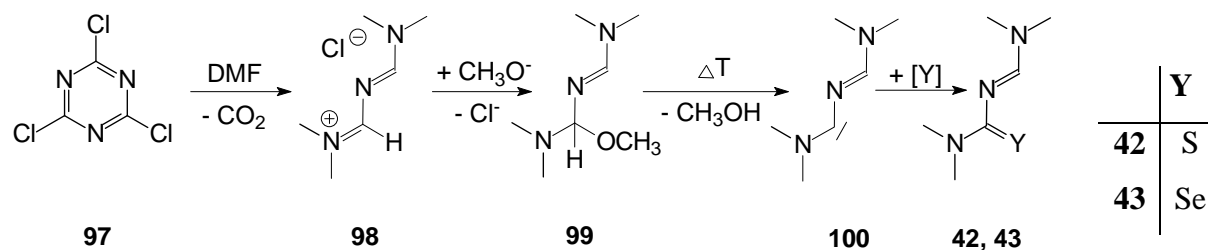
Schema 33

Diese sind aber, wie **O. Zeika** und **H. Hartmann** [60a] kürzlich zeigen konnten, wichtige Synthone beispielsweise zur Herstellung von 5,5'-Bis-thienylen vom Typ **67** auf Hantzsch'schem Weg (vergleiche Schema 26). N,N-Diaryl-substituierte Phenylthioacetamide **92** lassen sich nun leicht aus den aus Phenyllessigsäurechloriden **96** und Diarylaminen verfügbaren N,N-Diaryl-phenylacetamiden **85** mittels bekannter Schwefelungs-Reagenzien herstellen [60b] (Schema 34). Die Einführung von Schwefel ist beispielsweise mit Phosphorpentasulfid oder dem Lawsons-Reagens möglich und insbesondere für die Herstellung von N,N-Diphenyl-phenylthioacetamid **92a** ($R_2N=N,N$ -Diphenylamino) geeignet.



Schema 34

Durch Reaktion von DMF und Cyanurchlorid **97** erhielt **H. Gold** [61] das nach ihm benannte Salz **98**, das sich nach **W. Kantlehner et al.** [23], [62] mit Alkoholat zum aza-vinylogenen Aminalester **99** abwandeln läßt. Dieser liefert beim Erhitzen das entsprechende Carben **100**, aus dem durch Reaktion mit Schwefel oder Selen die aza-analogen Acylthioamide **42** und aza-analogen Acylselenoamide **43** entstehen (Schema 35). Vergleiche dazu auch Schema 32.

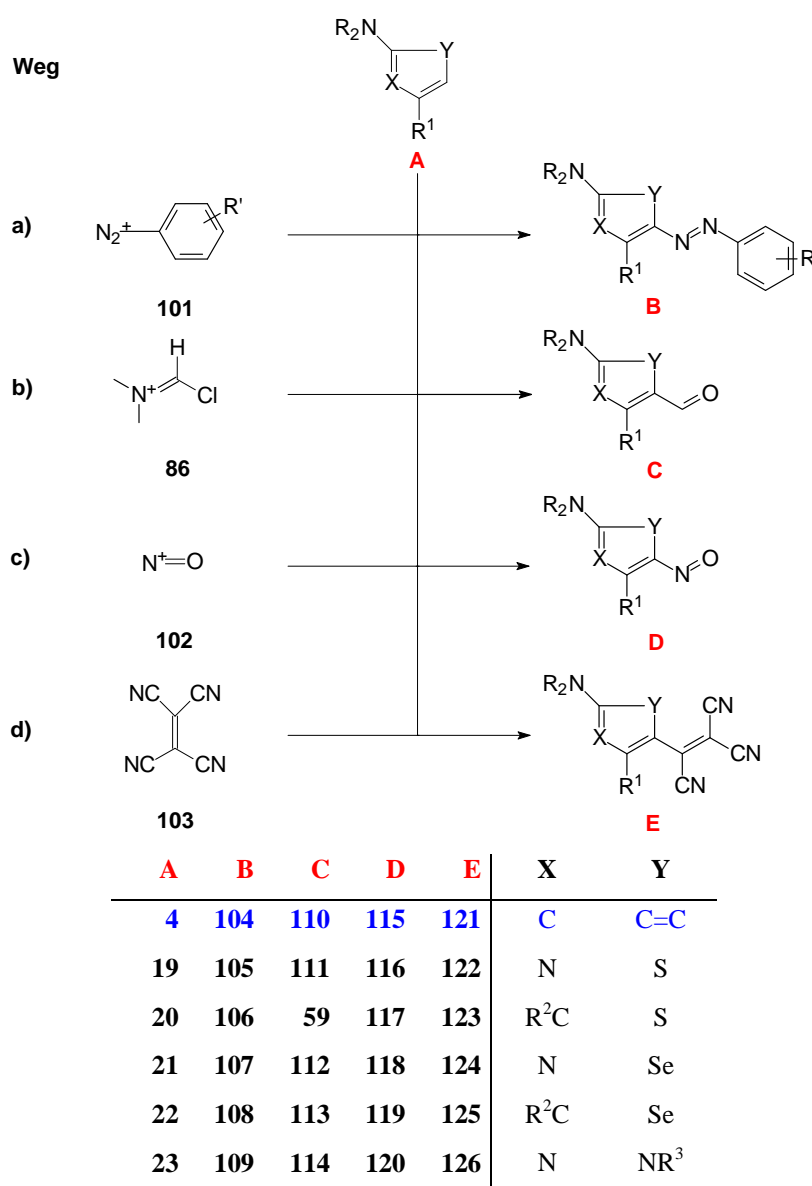


Schema 35

3. Reaktion von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen mit Elektrophilen

3.1. Darstellung von Azofarbstoffen, Methinen, Azamethinen sowie ihren Vorstufen

2-Amino-substituierte Fünfringheterocyclen des Typs **A** sind hochreaktive Spezies gegenüber elektrophilen Reagenzien, wie zum Beispiel gegenüber Aryldiazoniumsalzen **101**, N,N-Dimethyl-formamid-chloriden **86**, dem Nitrosylkation **102** oder dem Tetra-cyanoethylen **103**, die zu Verbindungen der Typen **B** bis **E** führen. Sie übertreffen dabei meist deutlich die Reaktivität der N,N-Dialkylaniline **4** und ähneln den heterocyclischen Methylenbasen **12** bis **18**. Farbstoffe mit carbocyclischen Resten und deren Edukte sind blau gekennzeichnet.



R' = 4-Nitro, 2,4-Dinitro; R¹, R² = H, Alkyl, Aryl; R³ = Aryl; NR₂ = Dialkylamino, Diarylamino

Schema 36

Bekannt ist, dass N,N-disubstituierte Aniline **4**, 2-Amino-thiazole **19**, 2-Amino-thiophene **20** und 2-Amino-imidazole **23** mit aromatischen Diazoniumsalzen **101** zu den Azofarbstoffen **104**, **105**, **106** und **109** (**B**) reagieren (Schema 36, Weg **a**). So wurden analog zu den lange bekannten Azofarbstoffen **104** der Anilin-Reihe 1969 erstmals auch N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **20** von **H. Hartmann**, **S. Scheithauer**, **V. Schönjahn** als Kupplungskomponenten zur Herstellung neuer gemischt aromatisch / heterocyclisch substituierter Azofarbstoffe **106** verwendet [63a]. 2004 wurden von **H. Hartmann** und **I. Zug** dann selenophenyl-substituierte Azofarbstoffe vom Typ **108**, insbesondere mit N,N-Diphenylamino-Substituenten in der 2-Position im heterocyclischen Rest, synthetisiert [63b]. Entsprechende Azofarbstoffe mit N,N-Dialkylamino-Substituenten waren aber schon zuvor von **F.A. Mikhailenko** und **L.I. Shevchuk** hergestellt worden [63c]. Zahlreiche Patente beanspruchen die Verwendung von Azofarbstoffen **105** mit Thiazolyl-Resten für das Färben von Synthesefasern, wie von Polyamiden oder von Polyacrylnitril-Fasern. Diese Verbindungen eignen sich aber auch als funktionelle Farbstoffe für die Anwendung in optischen Aufzeichnungsmaterialien oder finden als Druckfarben, beispielsweise für den Thermotransferdruckprozess, Verwendung [64]. Von **T. Moschny** wurden Azofarbstoffe des Typs **109** auf Basis von N,N-disubstituierten 2-Amino-imidazolen **23** hergestellt [14].

*Azofarbstoffe des Typs **107** mit Selenazolyl-Resten blieben jedoch bislang unbekannt.*

Bei der Formylierung N,N-disubstituierter Aniline **4** sowie ihrer isoelektronischen Heterocyclen **19** und **23** mit N,N-Dimethyl-formamid-chlorid **86**, das aus Phosphoroxidchlorid und Dimethylformamid nach einer Vilsmeier-Reaktion erhalten werden kann, entstehen die aromatischen Aldehyde **110** [65] sowie ihre heterocyclischen Analoga **111** [9] und **114** (**C**) [14] (Schema 36, Weg **b**), die interessante Bausteine zur Herstellung von unsymmetrischen Monomethinen sind (siehe Schema 37, Weg **h**). Die Formylierung der Heterocyclen vom Typ **20** ist von **H. Hartmann** und **S. Scheithauer** beschrieben worden [66], liefert aber aufgrund ihrer hohen Reaktivität, insbesondere wenn $R^1=H$ ist, keine einheitlichen Produkte. Die Aldehyde **59** sind aber problemlos nach **Z. N. Nazarova** und **V. S. Pustarov** [36], **D. Prim et al.** sowie nach Folgearbeiten [37] herstellbar (siehe unter II A, 1.5.).

A. Kanitz teilte kürzlich mit, dass analog der Nitrosierung von N,N-disubstituierten Anilinen **4** auch entsprechend substituierte 2-Amino-thiazole **19** und 2-Amino-thiophene **20** befähigt sind, neben den N,N-disubstituierten 4-Nitroso-anilinen **115**, N,N-disubstituierte 2-Amino-5-nitroso-thiazole **116** und 2-Amino-5-nitroso-thiophene **117** zu bilden (**D**) [67] (Schema 36,

Weg c). Diese Verbindungen sind wichtige Synthone zur Herstellung neuer Farbstoffe des Indamin-Typs (Schema 38, **I**). Dagegen gelang es nicht, aus N,N-disubstituierten 2-Aminoimidazolen **23** entsprechenden 2-Amino-5-nitroso-imidazole **120** zu synthetisieren [14].

*Die Herstellbarkeit der Nitrosoderivate **118** und **119**, ausgehend von N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** und N,N-disubstituierten 2-Amino-selenophenen **22**, wurde bislang nicht geprüft. Ebenso sind N,N-disubstituierte 2-Amino-5-formyl-selenazole **112** und N,N-disubstituierte 2-Amino-5-formyl-selenophene **113** noch unbekannt.*

Analog zu den Tricyanovinyl-substituierten Anilinen **121** lassen sich entsprechende heterocyclische Verbindungen **122** und **123** (**E**) nach bekannten SyntheseprozEDUREN durch Umsetzung N,N-disubstituierter 2-Amino-thiazole **19** und N,N-disubstituierter 2-Amino-thiophene **20** mit Tetracyanoethen **103** herstellen (Schema 36, Weg **d**) [68]. Diese tiefgefärbigen Verbindungen haben solvatochrome Eigenschaften und sind potentielle NLO-Materialien.

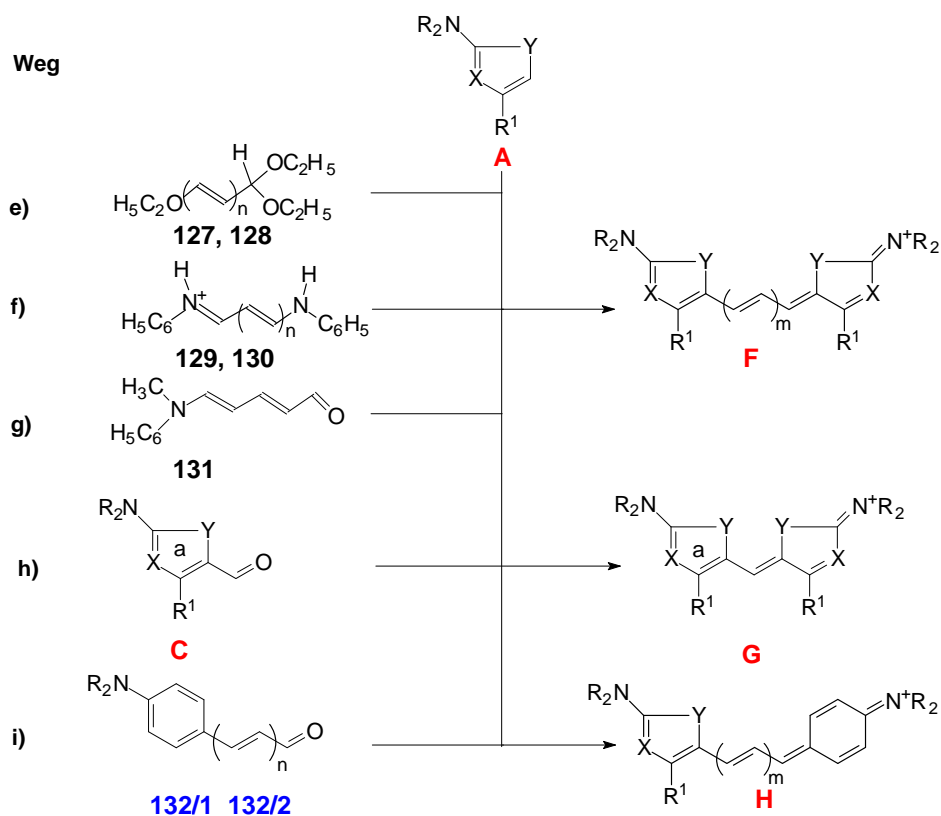
*Demgegenüber sind Tricyanovinyl-substituierte 2-Amino-selenazole, entsprechende 2-Amino-selenophene und 2-Amino-imidazole des Typs **124** bis **126** noch unbekannt.*

Monomethine vom Michler's Hydrolblau-Typ **133**, so genannte Diarylmethanfarbstoffe (**F**:m=0), sowie die daraus abgeleiteten entsprechenden Tri- und Pentamethine **139** (**F**: m=1) und **145** (**F**:m=2) sind lange bekannt (Schema 37) [69]. Erstmals wurden von **H. Hartmann** und Mitarbeitern durch Reaktion N,N-disubstituierter 2-Amino-thiazole **19**, 2-Amino-thiophene **20** und von 2-Amino-imidazolen **23** (**A**) mit methinbildenden Edukten **127** bis **130** und **131** sowie mit den heterocyclischen Aldehyden **59**, **111** und **114** (**C** / **A**: X_a, Y_a gleich X,Y) und auch mit den carbocyclischen Aldehyden **132/1** (n=0) und **132/2** (n=1) heterocyclische Methin-Analoga dieser Farbstoffe hergestellt (Schema 37, Wege **e** bis **i**) [9], [14], [66], [70]. Im Einzelnen wurden sowohl entsprechende symmetrische Monomethine **134**, **135** und **138** (**F**:m=0), die Trimethine **140**, **141** und **144** (**F**:m=1), die symmetrischen Pentamethine **147** und **150** (**F**:m=2) als auch die unsymmetrischen Monomethine **151**, **152** und **155** (**H**:m=0) sowie die unsymmetrischen Trimethine **156** und **157** (**H**:m=1) erhalten.

Anzumerken ist, dass auf diesem Weg die Mono-, Di- und Trimethine der Anilin-Reihe vom Typ **133**, **139** und **145** nur aus sehr reaktiven Edukten, wie mit am Stickstoff alicyclisch überbrückten Anilinen **4**, erhältlich sind. Umfangreiche Untersuchungen dazu wurden von **A. Kanitz** durchgeführt [71] (vergleiche auch II B 3.2.1, Schema 71).

*Die symmetrischen Methine **136**, **137**, **142**, **143** und **148**, **149** mit Selenazolyl- und Selenophenyl-Resten sowie Pentamethine **146** mit Thiazolyl-Gruppen sind bislang noch*

unbekannt. Gleiches gilt für die unsymmetrischen Mono- und Trimethine **153**, **154**, **158**, **159** und **160** (**H**) mit gemischt heterocyclischen und aromatischen Resten. Unbekannt sind weiterhin unsymmetrische Monomethine des Typs (**G**) mit unterschiedlichen heterocyclischen Resten (X_a , Y_a verschieden von X , Y), die sich über den Weg **h** herstellen lassen sollten.



$R^1, R^2 = H, \text{ Alkyl, Aryl}; R^3 = \text{ Aryl}; NR_2 = \text{ Dialkylamino, Diarylamino}$

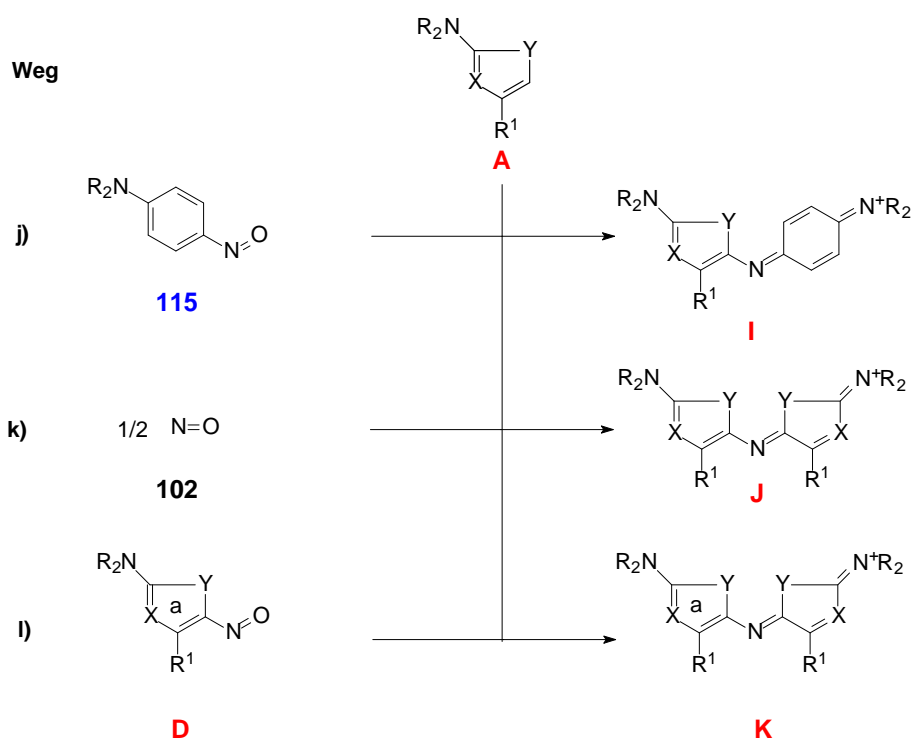
	A		C			F		H		X	Y
	4	-	m=0	m=1	m=2	m=0	m=1				
	4	-	133	139	145	-	-	C	C=C		
	19	111	134	140	146	151	156	N	S		
	20	59	135	141	147	152	157	R²C	S		
	21	112	136	142	148	153	158	N	Se		
	22	113	137	143	149	154	159	R²C	Se		
	23	114	138	144	150	155	160	N	NR³		

	n
127, 132/1	0
128, 129, 132/2	1
130	2

Schema 37

Indamine **161** als Aza-analoge Methine, wie das Bindschedler's Grün **I** ($\text{NR}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$, X: C, Y: C=C, $\text{R}^1=\text{H}$, Schema 38) sind lange bekannt [69].

Von **A. Kanitz** [71] wurde entsprechend aus 2-Morpholino-4-phenyl-thiazol **19d** (**A**) und Natriumnitrit das symmetrische Azamethin **167a** (**J**) ($\text{NR}_2=\text{Morph}$, $\text{R}^1=\text{Ph}$, Schema 38, Weg **k**); von **R. Flaig** [9] aus Nitroso-N,N-dimethylanilin **115a** ($\text{NR}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$) und N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19** sowie von **T. Moschny** [14] aus Nitroso-N,N-dimethylanilin **115a** und N,N-disubstituierten 2-Amino-imidazolen **23** die unsymmetrischen Azamethine **162** und **166** (**I**) (Schema 38, Weg **j**) hergestellt.



A	D	I	J	X	Y
4	-	161	-	C	C=C
19	116	162	167	N	S
20	117	163	168	R ² C	S
21	118	164	169	N	Se
22	119	165	170	R ² C	Se
23	120	166	171	N	NR ³

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}; \text{R}^3 = \text{Aryl}; \text{NR}_2 = \text{Dialkylamino}, \text{Diarylamino}$

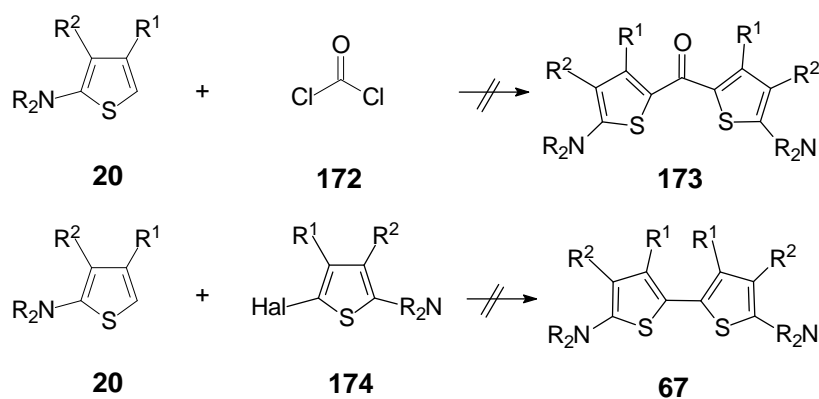
Schema 38

Die symmetrischen Azamethine **168** bis **171** (**J**) und die unsymmetrischen Farbstoffe vom Typ **163** bis **165** (**I**) sind dagegen bislang noch unbekannt. Ebenfalls unbekannt sind die unsymmetrischen Azamethine des Typs (**K**) mit unterschiedlichen heterocyclischen Resten (X_a ,

Y_a verschieden von X , Y), die sich über den Weg **I** aus nitroso-substituierten Heterocyclen des Typs (**D**) und den Edukten (**A**) herstellen lassen sollten.

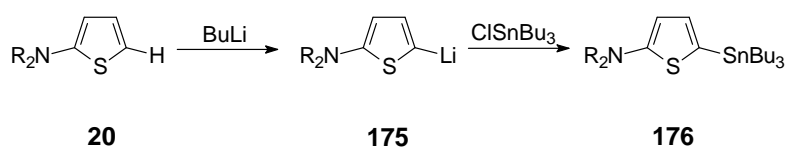
3.2. Bildung und Reaktion metallorganischer Verbindungen auf Basis 2-Amino-substituierter Fünfringheterocyclen

Obwohl 2-Amino-substituierte Fünfringheterocyclen **19** – **23** eine hohe Nucleophilie haben, ist diese gegenüber einigen Elektrophilen mit geringerer Reaktivität oft nicht ausreichend, um Farbstoffe bzw. Farbstoffsynthone bilden zu können. So waren Acylierungsreaktionen N,N-dialkyl-substituierter 2-Amino-thiophene **20**, zum Beispiel mit Phosgen **172**, die zu Michler's Analogen der Thienyl-substituierten Bis-Ketone **173** führen sollten sowie auch Pd-katalysierte C-C-Bindungsknüpfung mit 5-Halogen-substituierten 2-N,N-Dialkylaminothiophenen **174**, die entsprechende 5,5'-Bis-thienyle vom Typ **67** ergeben sollten nicht auf direktem Weg möglich [72] (Schema 39).



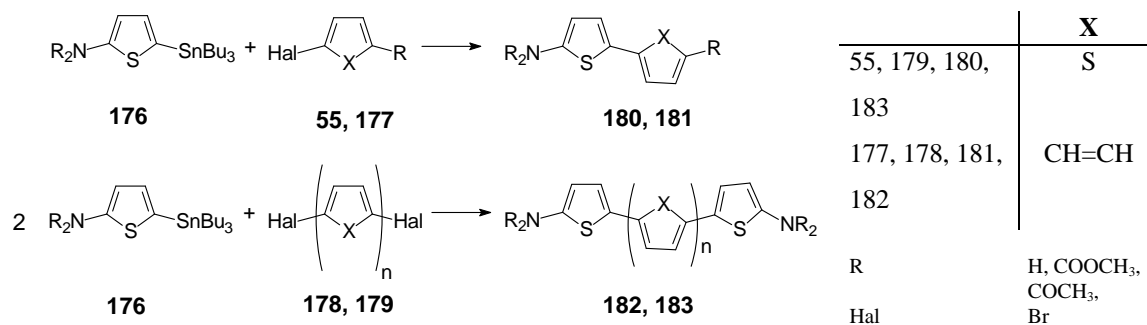
Schema 39

Durch die Einführung von Metallatomen, wie Lithium und Zinn, in die 5-Position von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20** können die Synthesemöglichkeiten dieser Verbindungen aufgrund ihrer gesteigerten Nucleophilie beträchtlich erweitert werden. So lassen sich Verbindungen vom Typ **20** mittels Butyllithium in die lithiumorganischen Verbindungen **175** und durch den Austausch von Lithium gegen Zinn in die Tri-n-butyl-chlorstannyl-Verbindungen **176** umwandeln [73], [74], [75], [76] (Schema 40).



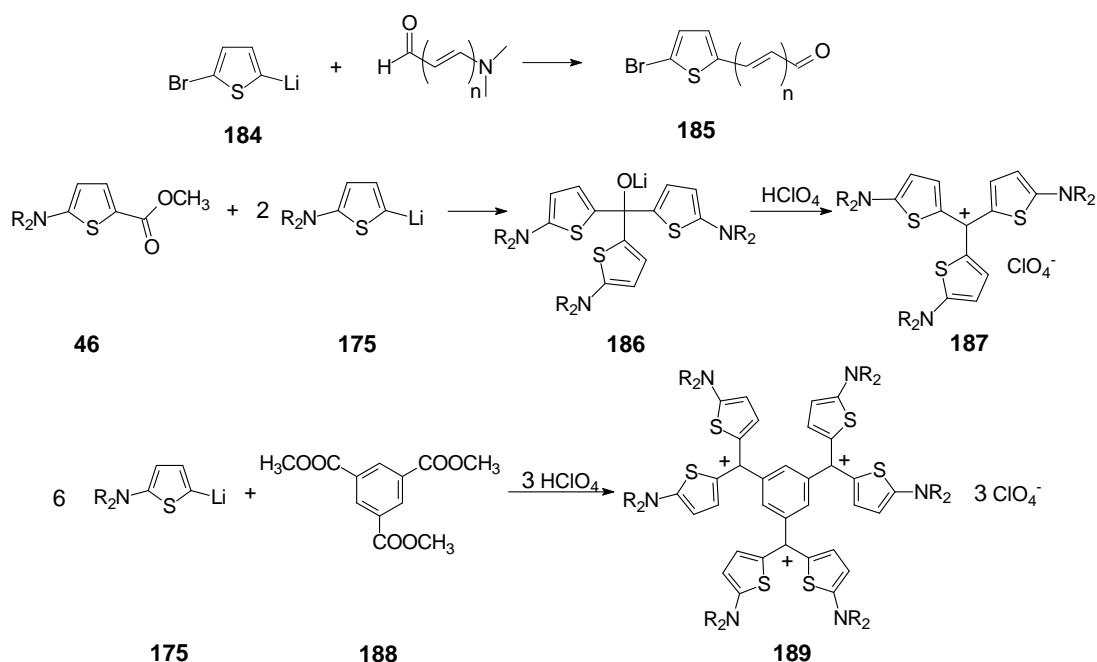
Schema 40

Pd-katalysierten C-C Bindungsknüpfungen, ausgehend von zinnorganischen Heterocyclen des Typs **176**, mit den Halogen-substituierten Benzolen **177** und Bis-halogen-substituierten Oligobenzolen **178** ($n > 1$) sowie mit 2-Halogen-thiophenen, wie dem 2-Brom-thiophen **55a** ($R=H$, $\text{Hal}=\text{Br}$) und Bis-halogen-substituierten Oligothiophenen **179** ($n > 1$), die zu dimeren oder oligomeren Verbindungen führen, sind nun, wie die Beispiele **180** bis **183** belegen, möglich [77] (Schema 41).



Schema 41

Die Einführung von Metallen in Fünfringheterocyclen machte es auch möglich, in 5-Position lithiiertes 2-Brom-thiophen **184** mit N,N-Dimethylformamid oder 3-(N,N-Dimethylamino)-acrolein in die entsprechenden Aldehyde **185** ($n=0,1$) [78] sowie 2-Amino-substituierte Thien-5-yl-carbonsäurederivate des Typs **46** mit in 5-Position lithiierten N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **175** in die entsprechenden Heteroarylmethiniumsalze **187** vom Kristallviolett-Typ zu überführen, wobei primär bei letzterer Reaktion die lithiierten Carbinole **186** gebildet werden [72] (Schema 42). Verbindungen vom Typ **185** sind wiederum wichtige Synthese zur Herstellung von NLO-Bausteinen [78].

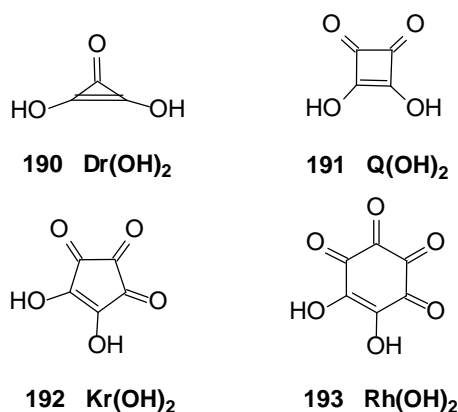


Schema 42

Die entsprechende Reaktion mit Tris-carbonyl-benzolen **188** führt dann sogar zu Polyheteroaryl-methinium-salzen **189** [72a].

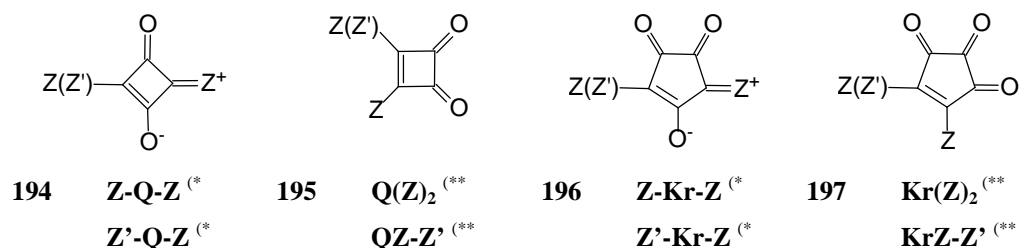
3.3. Darstellung von Farbstoffen aus Quadrat- und Krokonsäure sowie aus ihren Derivaten

1,2-Dihydroxy-cyclopropen-3-on (Dreiecksäure) **190** **Dr(OH)₂**, 1,2-Dihydroxy-cyclobuten-3,4-dion (Quadratsäure) **191** **Q(OH)₂**, 1,2-Dihydroxy-cyclopenten-3,4,5-trion (Krokonsäure) **192** **Kr(OH)₂** und 1,2-Dihydroxy-cyclohexen-3,4,5,6-tetraon (Rhodizonsäure) **193** **Rh(OH)₂** sind Glieder einer homologen Reihe, der sog. Oxocarbone [79], [80] (Schema 43). Während Dreiecksäure **Dr(OH)₂** und Rhodizonsäure **Rh(OH)₂** für die Bildung von Farbstoffen bislang eine eher untergeordnete Rolle zukam, sind Quadratsäure



Schema 43

Q(OH)₂ und Krokonsäure **Kr(OH)₂** interessante Bausteine zur Herstellung farbiger Verbindungen, bei denen geeignete Flügelgruppen **Z** (**Z'**) entweder in einer 1,2- oder 1,3-Verknüpfung angeknüpft werden können, wodurch sich die Strukturgruppen **194** bis **197** ergeben (Schema 44). **Z** (**Z'**) können dabei aromatische, heteroaromatische Reste (siehe Schema 45), aber auch Substituenten, wie OH, Halogen, NR₂ OR, sein, wobei diese symmetrisch oder auch unsymmetrisch an den zentralen Vier- oder Fünfring angebunden sind.

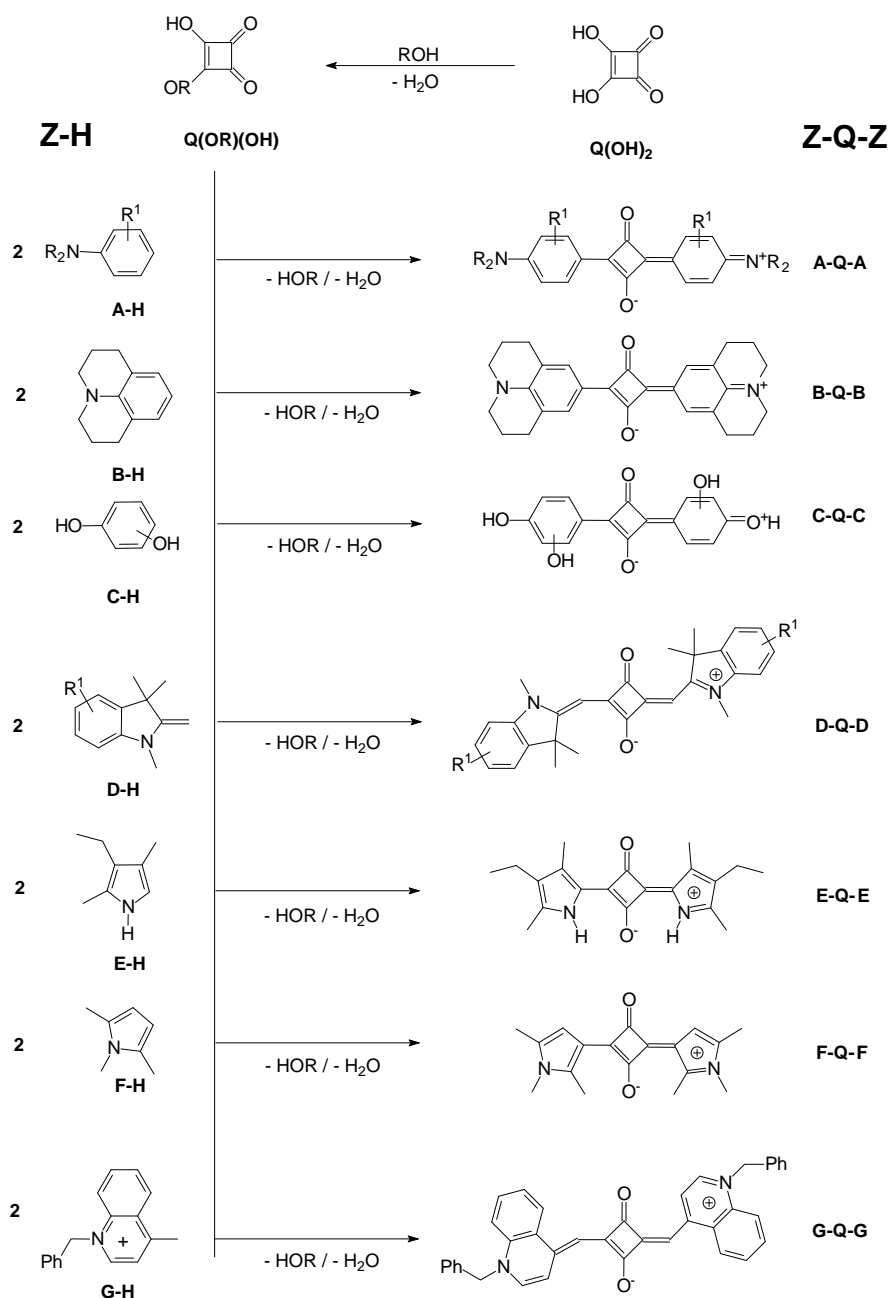


*) Schreibweise für eine 1,3-Anbindung der Reste Z/Z' an den Cyclobuten- bzw. Cyclopenten-Ring; **) Schreibweise für eine 1,2-Anbindung der Reste Z/Z' an den Cyclobuten- bzw. Cyclopenten-Ring; Z/Z: symmetrische Reste; Z/Z' unsymmetrische Reste

Schema 44

3.3.1. Synthese von symmetrischen 1,3-Quadrainen aus Quadratsäure

In den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden von **A. Treibs** und **K. Jacob** erstmals reaktive Polyphenole **C-H** sowie elektronenreiche Heterocyclen, wie die Pyrrole **E-H** und **F-H** als Nucleophile **Z-H**, mit Quadratsäure **Q(OH)₂** kondensiert. Dadurch entstanden symmetrische 1,3-Quadraine des Typs **C-Q-C** [81], **E-Q-E** und **F-Q-F** [82] (Schema 45).



R^1 : H, Alkyl, Halogen, OH, OR; NR_2 : N,N-dialkylamino

Schema 45

Zeitgleich untersuchten **H. E. Sprenger** und **W. Ziegenbein** [83] die Reaktion der heterocyclischen Quartärsalze **12A** bis **15A** und **17A** sowie ihrer freien Basen, wie zum Beispiel vom Typ der Fischer'schen Base **D¹-H (18)**, mit Quadratsäure **Q(OH)₂**, die unter Bildung weiterer symmetrischer 1,3-Quadraine vom Typ **D¹-Q-D¹ (R¹=H)** ablief.

Besonders tieffarbige 1,3-Quadraine erhält man dabei, wenn als nucleophile Komponente **Z-H** Quartärsalze des Lepidins **G-H (15A)** verwendet werden. Beispielsweise absorbiert der Farbstoff **G-Q-G** in Chloroform bei 844 nm [84].

Im Zusammenhang mit der Herstellung elektrophotographischer Anordnungen für Informationsaufzeichnungsmaterialien (siehe auch unter II A 3.3.2.), insbesondere für die Verwendung in Laser-Druckern, wurden in den 80er Jahren von **K. Y. Law** auch N,N-Dialkylaniline **A-H (4)**, N,N-Dialkylamino-phenole **A-H (5) (R¹=OH)** und entsprechende alicyclisch überbrückte Derivate **B-H** mit Quadratsäure **Q(OH)₂** in die Farbstoffe **A-Q-A** und **B-Q-B** [85a] verwandelt.

Die Bildung der symmetrischen 1,3-Quadraine **Z-Q-Z** erfolgt aus den nucleophilen Komponenten **Z-H** und Quadratsäure **Q(OH)₂** unter Abspaltung von Wasser, bevorzugt in protisch polaren Lösungsmitteln, wie in Alkoholen oder Essigsäure.

Die Farbstoffbildung wird von **K. Y. Law** sowie von **Cohen et al.** über die reaktiven Quadratsäuremonoalkylester **Q(OR)(OH)** im Falle der Verwendung von Alkoholen als Lösungsmittel beschrieben [85b], [86]. **A. Treibs** und **K. Jacob** [87] diskutierten bei der Herstellung von 1,3-Quadrainen Zwischenverbindungen mit aromatischen oder heteroaromatischen Resten **Z**, so genannte Semiquadratsäuren **QZ-OH** (siehe weiter unten).

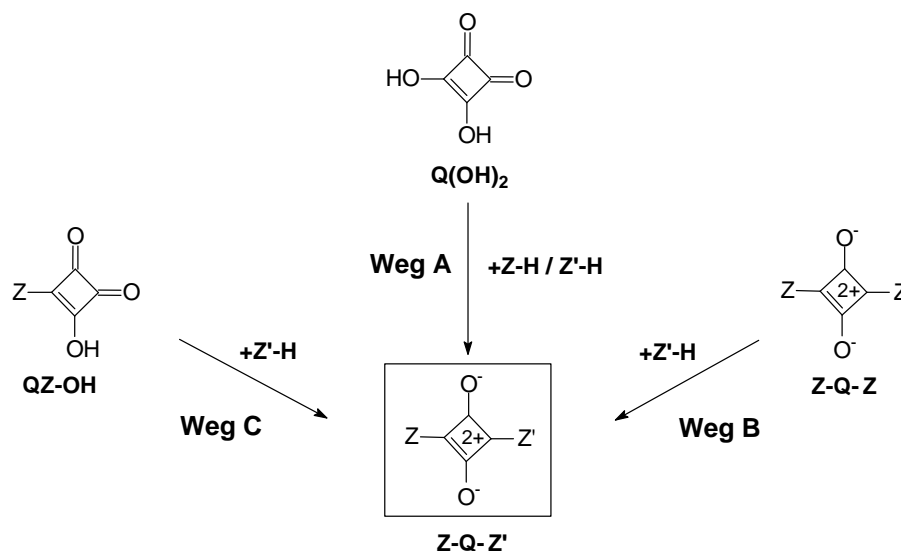
Die Herstellung von 1,3-Quadrainen erfolgt auf Basis einfacher Synthesemethoden, ausgehend von heute verfügbaren Rohstoffen.

Die 1,3-Quadraine **Z-Q-Z** haben hauptsächlich pigmentartigen Charakter. Sie zeichnen sich durch starke Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich aus, wobei die Absorptionsbanden im Festkörperzustand bis in den NIR-Spektralbereich verschoben sein können.

*Symmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z** mit heterocyclischen Resten **Z**, ausgehend von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19**, 2-Amino-thiophenen **20**, 2-Amino-selenazolen **21**, 2-Amino-selenophenen **22** und 2-Amino-imidazolen **23** waren zu Beginn der Arbeit noch unbekannt.*

3.3.2. Synthese von unsymmetrischen 1,3-Quadrainen aus Quadrat- und Semiquadratsäuren

Unsymmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'** lassen sich auf den Wegen **A** bis **C** herstellen (Schema 46).



Schema 46

Weg A:

Prinzipiell können unsymmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'** aus Quadratsäure **Q(OH)₂** und Gemischen der entsprechenden Nucleophile **Z-H** und **Z'-H** dargestellt werden. In diesem Zusammenhang ist von **K.-Y. Law** die Synthese des Farbstoff-Typs **A-Q-A'** mit den Aminophenyl-Resten **A / A'** für **Z / Z'** (Struktur der Reste **A / A'** siehe Schema 45) ausgehend von Gemischen unterschiedlich substituierter N,N-Dialkylaniline (**A-H** ungleich **A'-H**) mit unterschiedlicher Nucleophilie und Quadratsäure **Q(OH)₂** für die Verwendung dieser Verbindungen in elektrophotographischen Informationsaufzeichnungsmaterialien näher untersucht worden [88]. Im Ergebnis des Wegs **A** erhielten die Autoren allerdings nicht die reinen unsymmetrischen 1,3-Quadraine **A-Q-A'**, sondern Farbstoffgemische, die auch die jeweiligen symmetrischen 1,3-Quadrainen **A-Q-A** und **A'-Q-A'** enthielten.

Nachteilig an diesem Syntheseverfahren ist wegen einer Farbstoffgemischbildung der notwendige hohe Aufwand zur Reindarstellung der unsymmetrischen 1,3-Quadraine.

Weg B:

Unsymmetrische 1,3-Quadraine mit unterschiedlichen Flügelgruppen **Z-Q-Z'** lassen sich auch aus entsprechenden symmetrischen 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z** durch nucleophilen Austausch eines ihrer Reste darstellen. Erste Hinweise auf solche Austauschreaktionen sind von **A. Treibs** und **K. Jacob** gemacht worden [87].

Diese Methode setzt allerdings die Verfügbarkeit entsprechender symmetrischer 1,3-Quadrate **Z-Q-Z** voraus. Außerdem ist nicht sicher, ob bei der Verwendung stark nucleophiler Verbindungen auch beide Flügelgruppen des 1,3-Quadrats ausgetauscht werden, so dass man wieder einen symmetrischen Farbstoff erhalten würde.

Weg C:

Unsymmetrische 1,3-Quadrate **Z-Q-Z'** lassen sich in der erforderlichen Reinheit durch Umsetzung von Semiquadratsäuren **QZ-OH** (II A 3.3.3) mit entsprechenden Nucleophilen **Z'-H** synthetisieren. Auf diese Art gelang auch die Darstellung von 1,3-Quadraten mit völlig unterschiedlichen Flügelgruppen, wie beispielsweise von Farbstoffen des Typs **A-Q-C** mit N,N-dialkyl-substituierten Anilin-Resten **A** für **Z** und Alkoxyphenyl-Resten **C** für **Z'** [98a] (Struktur der Reste **A** / **C** siehe Schema 45). Diese Farbstoffe haben gegenüber ihren symmetrischen Analoga **A-Q-A** deutlich kürzerwellige, aber auch intensive Absorptionsbanden zwischen 550 nm und 600 nm in Lösung und zwischen 400 nm und 800 nm, mit starker Absorption zwischen 400 nm und 600 nm, im Festkörper. Mit diesen Verbindungen lassen sich elektrophotographische Informationsaufzeichnungsmaterialien für den sichtbaren Spektralbereich mit ausreichender Empfindlichkeit herstellen [89]. Von **C. T. Chen** und Mitarbeitern konnte gezeigt werden, dass unsymmetrische 1,3-Quadrate vom Typ **C-Q-D** ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeiten besitzen und damit für eine Anwendung in NLO-Materialien interessant sind [90]. Weiterhin ist von **E. Terpetschnig et al.** [91], [92] und von **S-H. Kim et al.** [93] bekannt, dass unsymmetrische 1,3-Quadrate vom Typ **D-Q-D'**, mit speziellen Funktionalisierungen ausgestattet, aufgrund ihrer fluoreszierenden Eigenschaften, als Biomarker verwendet werden können.

*Der Syntheseweg C (Schema 46) sollte somit zur Herstellung unsymmetrischer 1,3-Quadrate besonders geeignet sein. Unsymmetrische 1,3-Quadrate **Z-Q-Z'** ausgehend von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20**, 2-Amino-thiazolen **19**, 2-Amino-selenazolen **21**, 2-Amino-selenophenen **22** und 2-Amino-imidazolen **23** sind bislang noch unbekannt.*

3.3.3. Herstellung von Semiquadratsäuren und 1,2-Quadratsäurefarbstoffen aus einfachen Derivaten der Quadratsäure

Quadratsäure **Q(OH)₂**, Semiquadratsäuren **QZ-OH** und ihre Derivate sind, wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben, Synthone zur Herstellung von symmetrischen und

unsymmetrischen 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z**, **Z'-Q-Z**. Sie sind aber auch Ausgangsstoffe zur Herstellung isomerer 1,2-Quadratsäurefarbstoffe **Q(Z)₂**.

Quadratsäure **Q(OH)₂** ist lange bekannt und heute kommerziell verfügbar. Ihre Herstellung ist von **A. Schmidt** referiert worden [94]. Im folgenden werden bekannte Synthesemethoden von Quadratsäurederivaten aus Quadratsäure aufgezeigt und bewertet.

Zur Darstellung von aryl-, oder heterocyclisch-substituierten Semiquadratsäuren **QZ-OH** auf den Wegen **A** und **B** (Schema 47) sind einfache Derivate der Quadratsäure **Q(OH)₂**, wie ihre entsprechenden Ester **Q(OR)₂** oder Säurechloride **QCl₂** erforderlich.

Die Herstellung von Quadratsäuredialkylestern **Q(OR)₂** erfolgt beispielsweise leicht durch Reaktion von Quadratsäure **Q(OH)₂** mit dem entsprechenden Alkohol in der Siedehitze [85b], [94]. Bei der Quadratsäure **Q(OH)₂**, die als vinyloge Carbonsäure aufzufassen ist, erfolgt zunächst der nucleophile Austausch einer OH-Gruppe gegen einen OR-Rest. So entsteht zuerst intermediär der entsprechende Quadratsäuremonoalkylester **Q(OH)OR**, der dann sofort unter erneuter Substitution der verbliebenen OH-Gruppe zum Quadratsäuredialkylester **Q(OR)₂** weiterreagiert.

Die Chlorierung von Quadratsäure **Q(OH)₂** mittels Thionylchlorid in inerten Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme von DMF als Katalysator liefert über die Stufe des Semichlorids **Q(OH)Cl** das Quadratsäuredichlorid **QCl₂** [95]. Längere Reaktionszeiten bzw. ein Überschuss an Chlorierungsreagens liefern polychlorierte Produkte **QCl_x**, die sich nur schwer vom gewünschten Zielprodukt abtrennen lassen.

Prinzipiell lassen sich zur Herstellung von Semiquadratsäuren **QZ-OH** die in der Schema 47 aufgeführten Verfahrenswege **A** bis **C** verwenden.

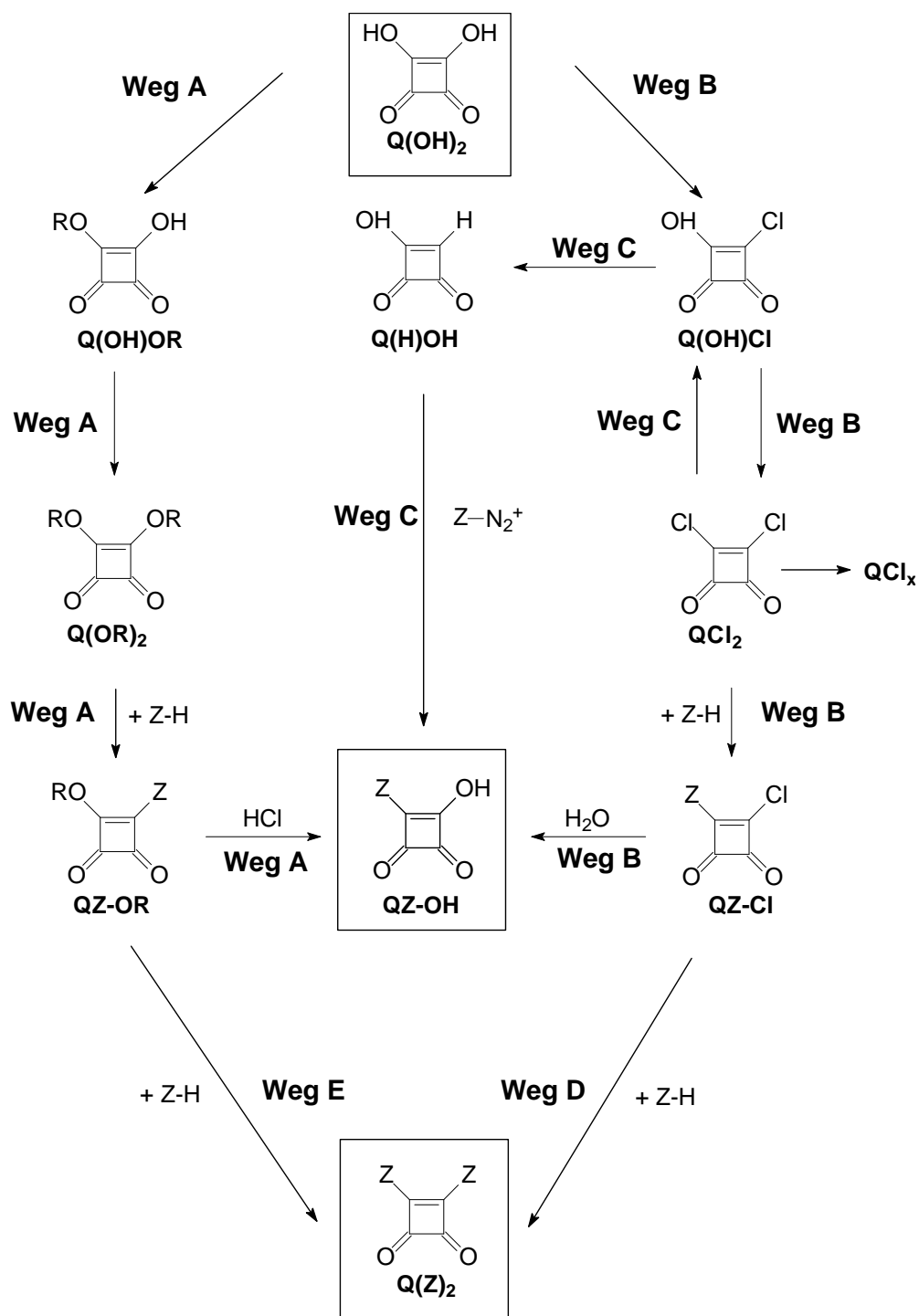
Weg A:

Nach **A. Treibs** und **K. Jacob** reagieren Quadratsäuredialkylester **Q(OR)₂** mit starken Nucleophilen **Z-H**, wie mit heteroaromatischen Methylenbasen oder mit reaktiven Pyrrolen direkt unter Bildung der entsprechenden Semiquadratsäurealkylester **QZ-OR** [87]. Nach ihrer Hydrolyse werden dann die gewünschten Semiquadratsäuren **QZ-OH** erhalten.

Weg B:

Aus Quadratsäuredichlorid **QCl₂**, das aus **Q(OH)₂** durch Reaktion mit Thionylchlorid zugänglich ist, erhält man im Beisein aktivierender Lewis-Säuren, wie zum Beispiel Aluminiumchlorid, in chlorierten Kohlenwasserstoffen mit Nucleophilen **Z-H**, wie mit

N,N-disubstituierten Anilinen A-H (4), glatt die entsprechenden Semiquadratsäurechloride QZ-Cl [95].



Schema 47

Sowohl aryl-, und heteroaryl-substituierte Semiquadratsäurealkylester **QZ-OR** als auch entsprechende Semiquadratsäurechloride **QZ-Cl** lassen sich durch Behandeln mit wässrigen

Mineralsäuren oder nur mit Wasser in die gewünschten Semiquadratsäuren **QZ-OH** überführen.

*Damit sollten sich über die Wege **A** und **B** neue Semiquadratsäuren **QZ-OH** zuverlässig herstellen lassen.*

Weg C:

Aus der „Semiquadratsäure“ **QH(OH)**, auch als Moniliformin bekannt, lassen sich nach **A.H. Schmidt, G. Schmitt** und **H. Dietrich** durch Umsetzung mit substituierten Arendiazoniumsalzen **Z-N₂⁺**, wie mit dem Benzoldiazoniumtetrafluoroborat **101a**, auf Basis der **Meerwein**'schen **Reaktion** auch arylsubstituierte Semiquadratsäuren **QC-OH** herstellen, die sogar Acceptor- substituiert sein können [96].

Moniliformin läßt sich reduktiv in Gegenwart von Palladiumkohle aus dem Quadratsäuremonochlorid **Q(OH)Cl** gewinnen. Dieses ist jedoch bei der Chlorierung von Quadratsäure **Q(OH)₂** auf dem Weg **B** nicht fassbar, so dass sie nach **A.H. Schmidt** und **H. Maibaum** [97] aus dem Quadratsäuredichlorid **QCl₂** durch partielle Verseifung in siedendem Wasser-Tetrahydrofuran-Gemisch gewonnen werden muß.

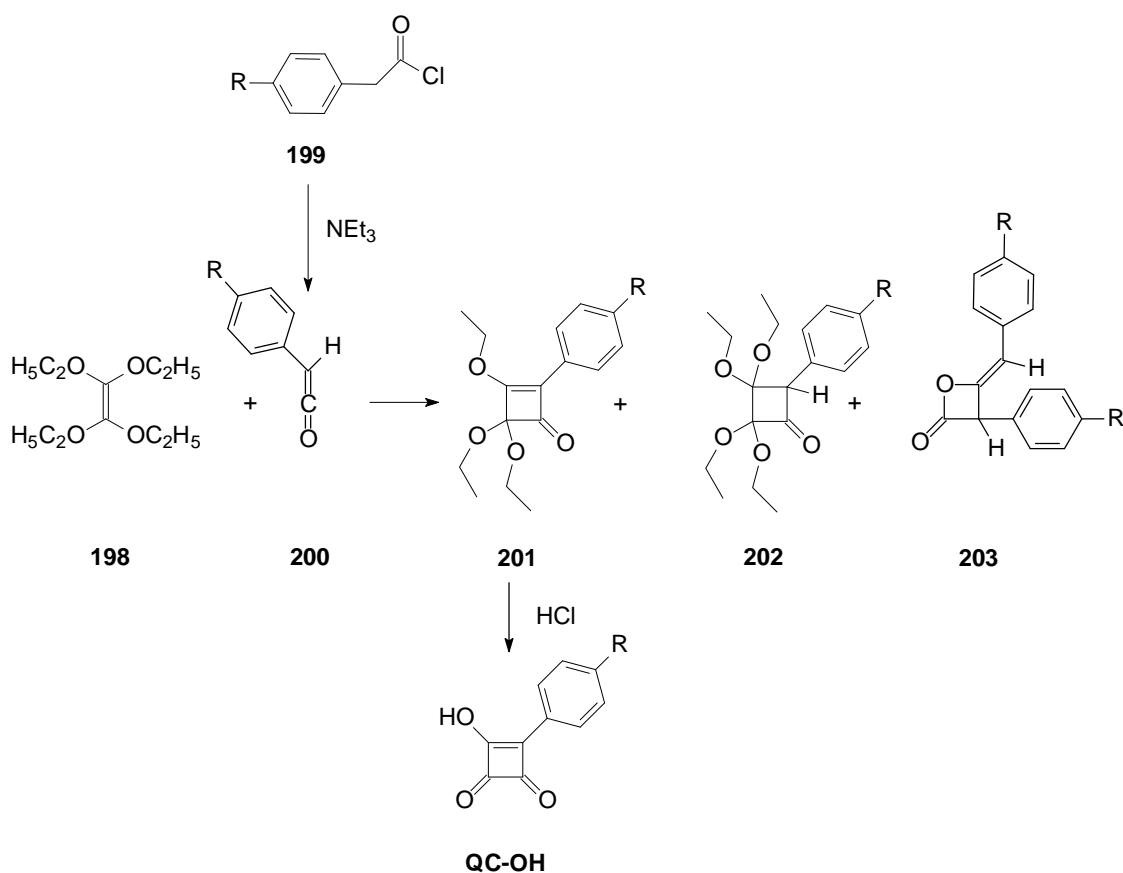
*Die Synthesemethode **C** stellt eine Alternative zu den bislang gebräuchlichen Herstellungsverfahren substituerter Semiquadratsäuren über die Wege **A** und **B** dar.*

*Fraglich ist jedoch, ob man das Quadratsäuredichlorid **QCl₂** reproduzierbar partiell zum Moniliformin **QH-OH** verseifen kann, ohne dabei gleichzeitig Quadratsäure **Q(OH)₂** als Hauptprodukt zu erhalten. Bemerkenswert ist aber, dass sich nach dieser Methode Semiquadratsäuren **QZ-OH** mit Acceptor-substituierten Arylresten herstellen lassen, die auf anderem Wege nicht erhältlich sind.*

Die auch heute noch hohe Kosten verursachende Gewinnung von Quadratsäurederivaten aus Quadratsäure **Q(OH)₂** lässt Alternativvarianten vor allem zur Herstellung von Semiquadratsäuren **QZ-OH**, ausgehend von nicht cyclischen Ausgangsstoffen, attraktiv erscheinen. So ist bekannt, dass man diese durch **2+2** Cycloaddition aus Tetraalkoxyethylenen **198** und entsprechenden intermediär aus substituierten Phenylelessigsäurechloriden **199** gebildeten Ketenen **200** über die cyclische Vorstufe **201** synthetisieren kann (Schema 48) [98]. Man erhält beispielsweise aus dem 4-Methoxy-phenylelessigsäurechlorid **199a** die 4-Methoxy-phenyl-substituierte Semiquadratsäure **QC¹-OH** [98b].

Da Cycloadditionsreaktionen aber häufig nicht einheitlich verlaufen, ist die Isolation des für die Herstellung entsprechender Semiquadratsäuren **QC¹-OH** bedeutsamen Schlüssel-

bausteins **201** nur unter erhöhtem Aufwand möglich, da sich nebenher noch die Produkte **202** und **203** bilden können.



Schema 48

Neben der aufwendigen Synthese ist die Herstellung von Semiquadratsäuren **QZ-OH** durch 2+2 Cycloaddition vor allem bei größeren Ansatzgrößen nur eingeschränkt zu reproduzieren. Zudem ist das notwendige Tetraethoxyethylen **198** kommerziell nicht verfügbar und muss nach **D. Belluš, H. Fischer, H. Greuter und P. Martin** sowie **J. W. Scheeren et al.** [99] ausgehend von 4-Chlorphenol und Orthoameisensäure-triethylester über das Diethoxy-(4-chlorphenoxy)-methan synthetisiert werden.

Neben der Verwendung von Semiquadratsäuren **QZ-OH** als wichtige Edukte zur Herstellung von Farbstoffen zeigen einige Vertreter dieser Klasse auch biologische Aktivitäten. Kürzlich berichtete **J. Xie et al.**, dass Semiquadratsäuren potentielle Inhibitoren der Protein Tyrosin Phosphatase (PTPase) sind, insbesondere wenn der Rest **Z** Phenyl und dieser zusätzlich durch elektronenziehende Gruppen substituiert ist [100].

Bei der Herstellung von 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z** wurden von einigen Autoren orange bis rot-violette Farbstoffe als Nebenverbindungen nachgewiesen.

Von **A. Treibs** und **K. Jacob** [87] sowie von **H.E. Sprenger** und **W. Ziegenbein** [101] wurden erstmals Verbindungen vom Typ $Q(Z)_2$ erhalten und charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, dass diese Farbstoffe gegenüber ihren isomeren 1,3-Quadrainen um ca. 100 nm kürzerwellig absorbieren. Nach **K. Y. Law** synthetisiert man sie einfach über den Weg **D**, siehe Schema 47, aus Quadratsäuredichlorid QCl_2 im Beisein einer Lewis-Säure, wie mit wasserfreiem Aluminiumchlorid [85b]. Reaktive Nucleophile **Z-H**, wie Indolizine, reagieren nach **W. Ried** und **H. Medem** [102a] aber auch ohne aktivierende Reagenzien unter Bildung von 1,2-Quadratsäurefarbstoffen.

Bekannt ist weiterhin der Syntheseweg **E**, ausgehend von Quadratsäuredialkylestern $Q(OR)_2$ und heterocyclischen Methylenbasen für **Z-H** unter Anwendung von Kalium-tert.-butylat nach **H.E. Sprenger** und **W. Ziegenbein**, [83] ohne dass die Semiquadratsäurealkylester **QZ-OR** isoliert werden müssen.

Farbstoffe dieses Typs werden von **H.E. Sprenger** und **W. Ziegenbein** [83], [101] als Quadraine, dagegen von **A. Treibs** und **K. Jacob** [87] als Diketone diskutiert.

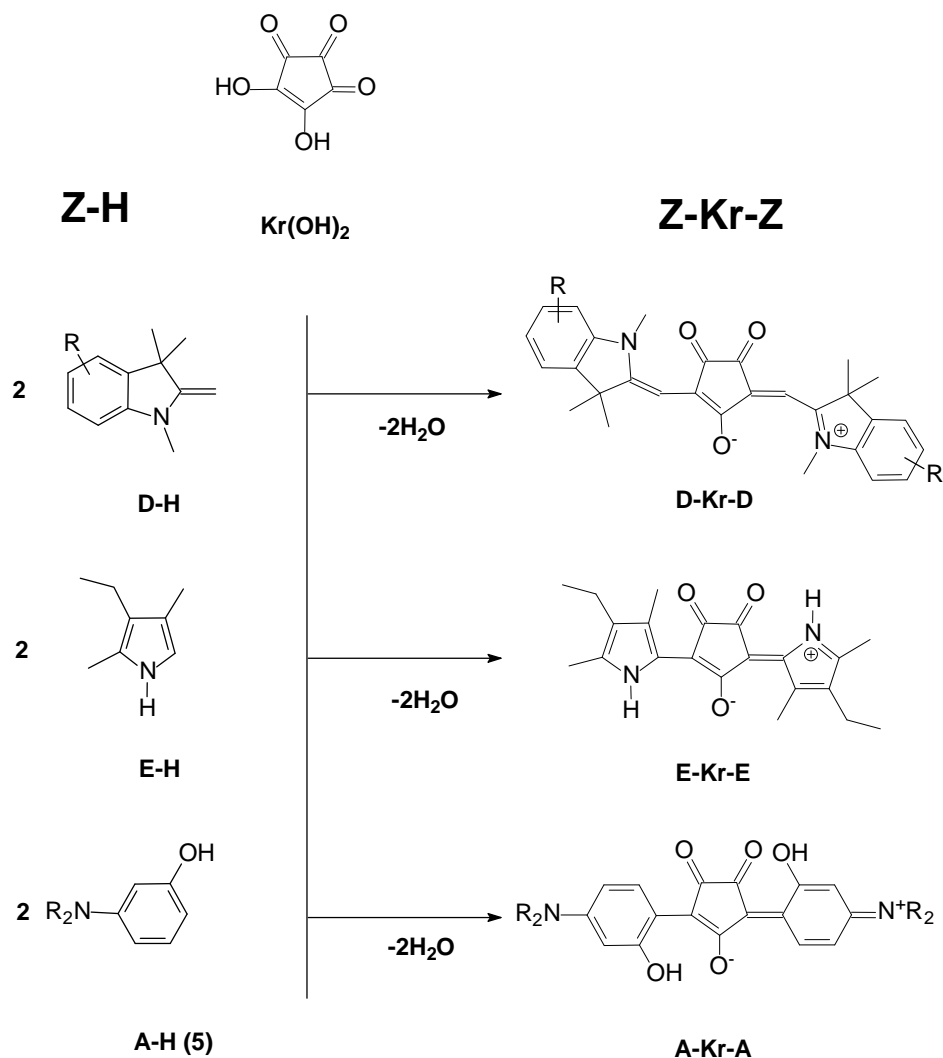
Sie haben gegenüber den 1,3-verknüpften Verbindungen in ihrem IR-Spektrum keine für Quadraine charakteristischen Olat-Schwingungsbanden bei 1600 cm^{-1} , sondern typische Carbonyl-Schwingungsbanden von Ketonen zwischen 1750 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} (siehe auch unter II B 3.3.6). In den weiteren Ausführungen der vorliegenden Arbeit werden diese Farbstoffe deshalb von uns nicht als 1,2-Quadraine, sondern als 1,2-Quadratsäurefarbstoffe bezeichnet.

1,2-Quadratsäurefarbstoffe ausgehend von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen, 2-Aminothiazolen, 2-Aminoselenazolen und 2-Amino-imidazolen sind bislang unbekannt.

3.3.4. Synthese von symmetrischen 1,3-Croconinen aus Krokonsäure

Von **H. Depoorter** wurden 1970 erstmals symmetrische 1,3-Croconine des Typs **D-Kr-D** mit heteroaromatischen Resten aus quaternären Salzen heteroaromatischer Methylenbasen sowie aus ihren freien Basen, wie vom Typ der Fischer'schen Base **D-H** (**17/18**), und Krokonsäure $Kr(OH)_2$ beschrieben (Schema 49) [103]. **A. Treibs** und **K. Jacob** erhielten auf diesem Weg unter milden Reaktionsbedingungen aus Krokonsäure $Kr(OH)_2$ und stark nucleophilen Pyrrolen, wie dem Kryptopyrrol **E-H** das symmetrische 1,3-Croconin **E-Kr-E** mit Pyrrolyl-Flügelgruppen [104]. Von **K. Kazuharu**, **O. Yoshihiro** und **T. Yoshio** wird ein optisches Aufzeichnungsmaterial beschrieben, das erstmals auch symmetrische 1,3-Croconine **A-Kr-A** mit carbocyclischen Anilin-Resten enthält [105].

Verbindungen dieser Art werden in Anwendungen als Laser-thermal-transfer Aufzeichnungsmaterialien und als Sensibilisatoren für Silberhalogenidmaterialien beschrieben [106].



R¹: H, Alkyl, Halogen; NR₂: N,N-dialkylamino

Schema 49

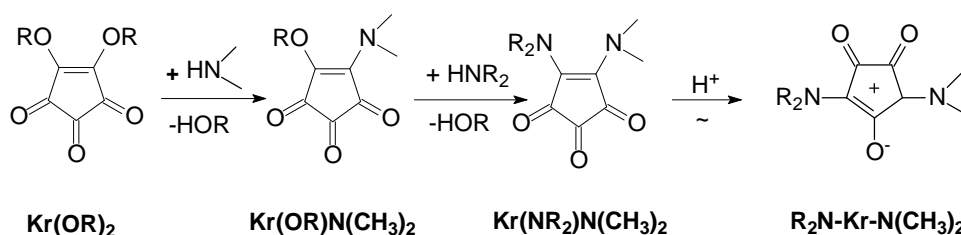
Die Synthese dieser Farbstoffe erfolgt prinzipiell in gleicher Weise wie die ihrer homologen 1,3-Quadrainen durch Reaktion der Komponenten in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere in 1-Butanol oder in Gemischen von 1-Butanol und Toluol, unter Eliminierung von Wasser. Auch bei den 1,3-Croconinen handelt es sich, wie bei ihren homologen 1,3-Quadrainen, um Verbindungen mit Pigmentcharakter. Absorptionseigenschaften symmetrischer 1,3-Croconine **Z-Kr-Z** sind von **S. Yasui**, **M. Matsuoka** und **T. Kitao** studiert und bekannten polymethinischen Farbstoffen mit analogen Resten gegenübergestellt worden [107].

Es ist hervorzuheben, dass symmetrische 1,3-Croconine aus *N,N*-disubstituierten Anilinen **A-H** (4), ohne zusätzliche phenolische OH-Substituenten in der *o*-Position zum zentralen carbocyclischen Fünfring, nicht bekannt sind [108].

Ebenso sind auch symmetrische 1,3-Croconine mit *N,N*-disubstituierten 2-Amino-thienyl-, 2-Aminothiazolyl-, 2-Aminoselenazolyl- und 2-Amino-imidazolyl-Resten bislang unbekannt geblieben.

3.3.5. Synthese von unsymmetrischen 1,3-Croconinen aus Derivaten der Krokonsäure

Von **G. Seitz et al.** wurden erstmals unsymmetrische 1,3-Croconine mit aliphatischen Aminen als Flügelgruppen **R₂N-Kr-N(CH₃)₂** hergestellt (Schema 50) [109]. Dabei wurden Krokonsäuredialkylester **Kr(OR)₂** zunächst mit stöchiometrischen Mengen *N,N*-Dimethylamin zum unsymmetrischen Krokonsäureesteramid **Kr(OR)N(CH₃)₂** umgesetzt, aus dem sich dann mittels weiterer aliphatischer sekundärer Amine die unsymmetrischen 1,2-substituierten Krokonsäurediamide **Kr(NR₂)N(CH₃)₂** gewinnen lassen. Diese können schließlich nach **G. Seitz et al.** in einer säurekatalysierten Umlagerung in die entsprechenden unsymmetrischen 1,3-Croconine **R₂N-Kr-N(CH₃)₂** überführt werden [110].



Schema 50

Unsymmetrische aryl- sowie heteroaryl-substituierte 1,3-Croconine **Z-Kr-Z'** sind, bis auf wenige Hinweise in Anwendungspatenten, bisher nicht beschrieben worden.

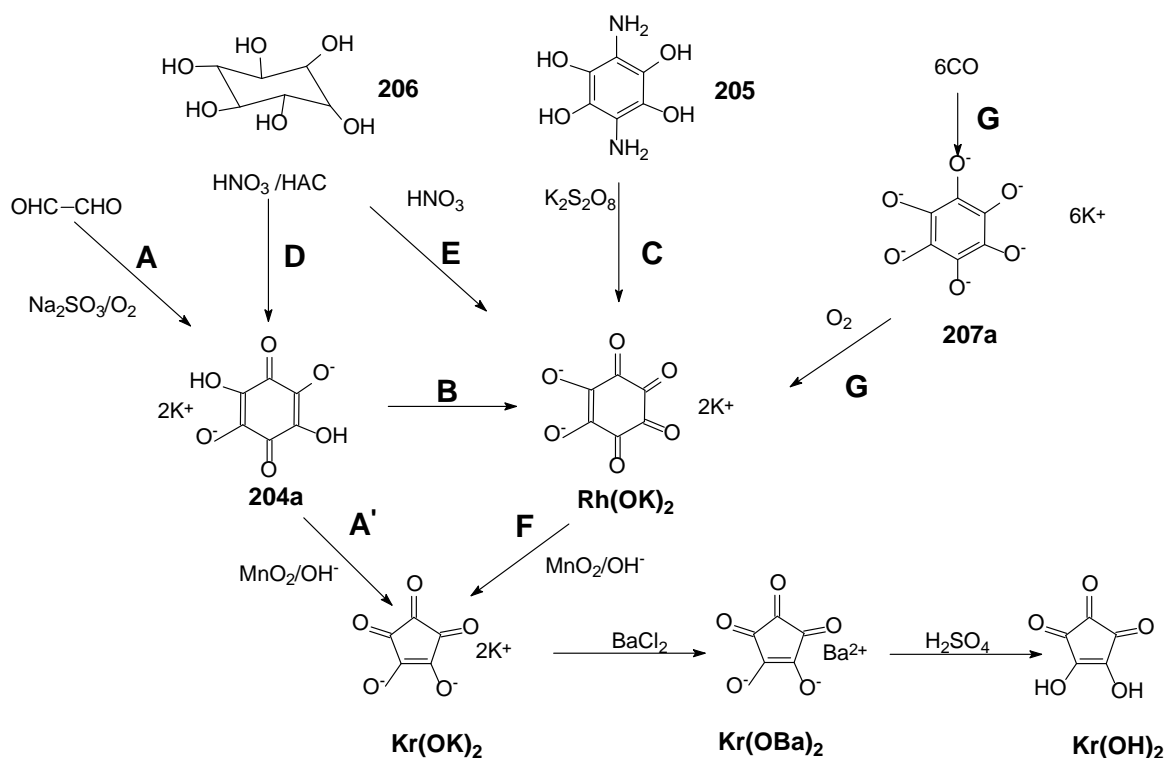
3.3.6. Synthesemöglichkeiten von Krokonsäure und ihren Derivaten

Krokonsäure **Kr(OH)₂** wurde erstmals **1825** von **L. Gmelin** beim Versuch der Herstellung von elementarem Kalium durch Glühen von Kaliumcarbonat mit Holzkohle als gelbes Nebenprodukt erhalten [111]. Da die Struktur der Verbindung zunächst noch unklar war, nannte **L. Gmelin** diese wegen seiner gelben Farbe und seinem sauren Charakter „Krokonsäure“, abgeleitet aus dem Griechischen von "Krokus" für gelb. Mit der zufälligen Entdeckung dieser Verbindung war ihm die Herstellung der ersten cyclischen Verbindung und

sogar der ersten organischen Verbindung überhaupt aus rein anorganischen Edukten gelungen, noch bevor **F. Wöhler 1828** erstmals Harnstoff aus Ammoniumcyanat herstellte [112]. Dennoch ließ die gezielte Herstellung der Krokonsäure länger auf sich warten. Sie kann prinzipiell über die Wege **A** bis **H** erfolgen.

Weg A/A', (A/B/F):

Eine Herstellungsmethoden der Krokonsäure **Kr(OH)₂** führt nach **B. Homolka** [113] und **R. Kuhn, G. Quadbeck, E. Röhm** [114], ausgehend von Glyoxal über das Kaliumsalz des Tetrahydroxychinons **204a** und der oxidativen Ringverengung, zunächst zum Kaliumkrokonat **Kr(OK)₂**, das aus der Lösung als schwerlösliche Bariumkrokonat **Kr(OBa)₂** gefällt werden kann und aus dem man schließlich durch Ansäuern mit Schwefelsäure die Krokonsäure **Kr(OH)₂** erhält (Schema 51).



Schema 51

Weg C/F:

Nach einer weiteren Methode erhält man Krokonsäure **Kr(OH)₂**, ausgehend von Tetrahydroxy-p-phenyldiamin **205** über das Rhodizonat **Rh(OK)₂**, gefolgt von einer oxidativen Ringverengung, die über das Kaliumkrokonat **Kr(OK)₂** schließlich zum schwerlöslichen Bariumkrokonat **Kr(OBa)₂** führt [115], [116].

Weg D / E:

P. W. Preisler und **L. Berger** oxidierten den Zuckeralkohol Myo-Inositol **206** mit Salpetersäure und erhielten durch Anwendung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen sowohl das Kaliumsalz des Tetrahydroxychinons **204a** als auch das des Rhodizonats **Rh(OK)₂** [117]. Beide können über den **Weg A'** oder **Weg F** in das schwerlösliche Bariumkrokonat **Kr(OBa)₂** und schließlich daraus in die Krokonsäure **Kr(OH)₂** überführt werden.

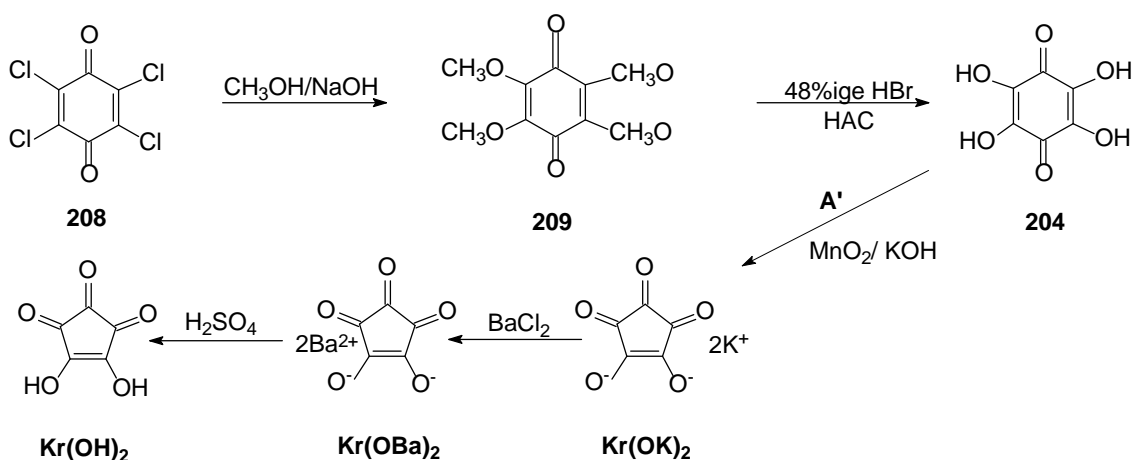
Weg G:

Der klassische, von **L. Gmelin** beschriebene Weg, führt ausgehend von Kohlenmonoxid und geschmolzenem Kalium zunächst zum Hexakalium-Salz des Hexaoxybenzols **207a**, das dann durch Oxidation das entsprechenden Salz der Rhodizonsäure **Rh(OK)₂** und über den **Weg F** schließlich Krokonsäure **Kr(OH)₂** liefert.

Die bisher beschriebenen Darstellungsmethoden über die Synthesewege A bis G erzeugen Krokonsäure allerdings nur in Ausbeuten zwischen 1% und 10%.

Weg H:

Deutlich bessere Ausbeuten von 20-35% liefert eine von **C. Qinglin**, **L. Jiangqiong**, **P. Xiaojun** entwickelte Methode [118], die von Chloranil **208** ausgeht und dieses über die Stufen des Tetramethoxychinons **209** in das Tetrahydroxychinon **204** überführt, das schließlich über den bereits beschriebenen **Weg A'** in die Zielverbindung umgewandelt wird (Schema 52).

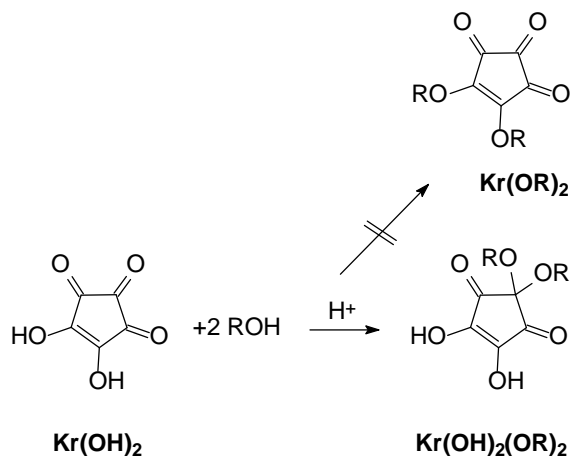


Schema 52

Obwohl Krokonsäure $\text{Kr}(\text{OH})_2$ zeitlich wesentlich früher als Quadratsäure $\text{Q}(\text{OH})_2$ entdeckt wurde, fand sie jedoch bisher, vor allem aufgrund der zum Teil aufwendigen Herstellungsprozeduren mit geringen Ausbeuten, nicht das ihr gebührende Interesse.

Bekannt geworden sind bislang nur einfache Derivate der Krokonsäure, wie ihre aliphatischen Diester $\text{Kr}(\text{OR})_2$, Esteramide $\text{Kr}(\text{OR})\text{NR}_2$, und entsprechende aliphatische Diamide $\text{Kr}(\text{NR}_2)_2$ [110] (Schema 50).

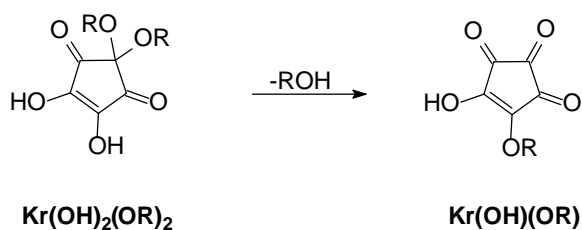
Im Gegensatz zur Quadratsäure $\text{Q}(\text{OH})_2$ reagiert Krokonsäure $\text{Kr}(\text{OH})_2$ mit aliphatischen Alkoholen nicht zu Krokonsäuredialkylestern $\text{Kr}(\text{OR})_2$. Vielmehr entsteht bei Reaktion in einer salzsauren alkoholischen Lösung nach **R. Malachowski, S. Prebendowski** das entsprechende geminale Ketal $\text{Kr}(\text{OH})_2(\text{OR})_2$ (Schema 53) [119].



Schema 53

Dies zeigt, dass entgegen der homologen Quadratsäure $\text{Q}(\text{OH})_2$ hier zunächst kein nucleophiler Austausch der OH-Gruppen gegen OR-Gruppen erfolgt, sondern bevorzugt eine Reaktion an der mittelständigen, offenbar sehr reaktiven Carbonylgruppe stattfindet.

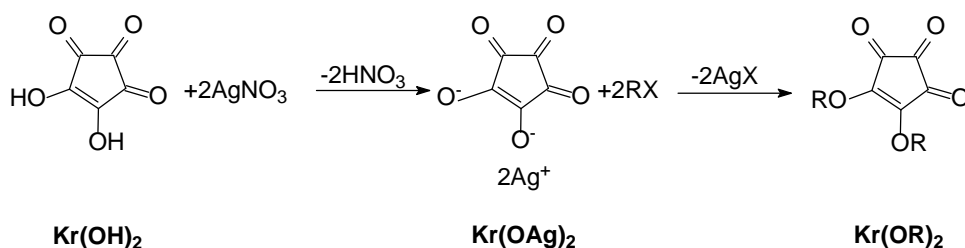
Bekannt geworden sind weiterhin nach **R. Malachowski und S. Prebendowski** die Halbestere der Krokonsäure $\text{Kr}(\text{OH})(\text{OR})$ [119]. Sie erhielt man durch Reaktion der geminalen Krokonsäureketale $\text{Kr}(\text{OH})_2(\text{OR})_2$ in höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Abdestillieren des entsprechenden Alkohols (Schema 54).



Schema 54

Im Gegensatz dazu sind Halbestere der analogen Quadratsäure **Q(OH)(OR)** nur im Fall der Reaktion von Quadratsäure **Q(OH)₂** mit Methanol erhalten worden [86]. Halbestere sind aber vermutete Zwischenprodukte sowohl bei der Herstellung von 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z** (siehe unter II A 3.3.1) als auch von 1,3-Croconinen **Z-Kr-Z** [120].

Krokonsäuredialkylester **Kr(OR)₂** erhält man aber glatt und in Analogie zu Quadratsäuredialkylestern **Q(OR)₂** aus den Silbersalzen der Krokonsäure **Kr(OAg)₂** durch Alkylierung mit entsprechenden Alkylhalogeniden **RX** unter Ausscheidung von Silberhalogenid (Schema 55).



Schema 55

*Das zum Quadratsäuredichlorid **QCl₂** analoge Krokonsäuredichlorid **KrCl₂** ist nicht bekannt. Ebenso sind Semikrokonsäuren **KrZ-OH** mit aromatischen und heterocyclischen Resten **Z** nach unserem derzeitigen Wissen ebenfalls noch unbekannt.*

B Eigene Ergebnisse zur Synthese von 2-Amino-substituierten Fünfring-heterocyclen und daraus abgeleiteter Funktioneller Farbstoffe

2-Amino-substituierte Fünfringheterocyclen wurden in den vorangegangenen Abschnitten als wichtige Synthone für die Herstellung funktioneller Farbstoffe ermittelt. Im Hauptteil B wird nun die Synthese dieser Verbindungen sowie die Darstellung neuer funktioneller Farbstoffen mit interessanten Eigenschaften beschrieben.

1. Herstellung und Charakterisierung von 2-Amino-substituierten Fünfring-heterocyclen und Vorstufen

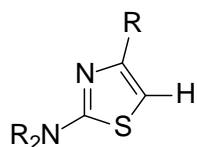
Die im speziellen Teil II A 1 und II A 2 beschriebenen und aus der Literatur bekannten Methoden zur Darstellung 2-Amino-substituierter Fünfringheterocyclen sowie ihrer Vorstufen wurden von uns bewertet und in Vorversuchen auf Handhabbarkeit geprüft.

In den folgenden Abschnitten werden nun Synthese und Eigenschaften zum Teil neuer N,N-disubstituierter 2-Amino-thiazole **19** und N,N-disubstituierter 2-Amino-thiophene **20** sowie bis dahin kaum bekannter N,N-disubstituierter 2-Amino-selenazole **21** beschrieben.

Außerdem wird ein bequemerer Syntheseweg zur Darstellung der Ausgangsstoffe für N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21** ohne Anwendung giftiger Reagenzien vorgestellt.

1.1. Darstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen

Die Herstellung N,N-disubstituierter 2-Amino-thiazole **19** erfolgte nach der Hantzsch'schen Synthesemethode, siehe II A 1.1. So konnten die N,N-dialkyl-substituierten 2-Amino-4-phenyl-thiazole **19a** bis **19j**, die N,N-dialkyl-substituierten 2-Amino-4-tert.-butyl-thiazole **19k** bis **19o**, die N,N-dialkyl-substituierten 2-Amino-4-methyl-thiazole **19p** bis **19t** und die N,N-dialkyl-substituierten 2-Amino-thiazole **19u** und **19v** dargestellt werden (Tabelle 1). Einige der hier aufgezeigten Verbindungen sind neu [121]. Die Elementaranalysen sowie die Ergebnisse ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigten das Vorliegen der jeweiligen Strukturen (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Tabelle 1 N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **19**

	R₂N	R	Ausbeute [%]	Fp [°C] / Kp [°C] (Torr)	[Ref]
19a	Me ₂ N	Ph	50-75	- / 129-130 (1,0)	[16]
19b	Et ₂ N	Ph	70-75	- / 147-148 (1,0)	
19c	Bz ₂ N	Ph	50-60	103-105 / -	[122]
19d	Morph	Ph	65-70	75-77 / -	[123]
19e	Pyrr	Ph	55-60	92-94 / -	[16]
19f	Pip	Ph	75-80	73-74 / -	[16]
19g	Morph	4-Br-Ph	25-30	134-136 / -	
19h	Pyrr	4-Br-Ph	55-60	92-94 / -	
19i	Pip	4-Br-Ph	20-25	94-96 / -	[16]
19j	Bz ₂ N	4-Br-Ph	40-45	104-106 / -	
19k	Et ₂ N	^t But	60-65	- / 84-85 (2,5)	
19l	Bz ₂ N	^t But	50-55	117-119* / -	
19m	Morph	^t But	35-40	- / 118-119 (1,5)	
19n	Pyrr	^t But	35-40	- / 108-110 (1,5)	
19o	Pip	^t But	40-45	55-56 / -	
19p	Et ₂ N	Me	55-60	- / 80-81 (3,0)	[124]
19q	Bz ₂ N	Me	40-45	61-63 / -	[125]
19r	Morph	Me	30-35	- / 90-92 (1,0)	
19s	Pyrr	Me	35-40	62-64 / -	
19t	Pip	Me	40-45	- / 92-93 (2,0)	[126]
19u	Pyrr	H	10-15	- / 80-81 (1,0)	
19v	Pip	H	20-25	- / 87-88 (1,0)	[33]
19w	Morph	H	**	- / 158 (10,0)	[33]

* Hydrochlorid ** in der vorliegenden Arbeit nicht hergestellt worden

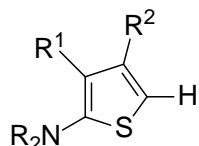
1.2. Darstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen

Die in dieser Arbeit als Farbstoffsynthone verwendeten N,N-dialkylsubstituierten 2-Amino-thiophene **20**, wie das 2-Morpholino-thiophen **20b**, das 2-Pyrrolidino-thiophen **20c**, das 2-Piperidino-thiophen **20d** und das 2-N,N-dimethylamino-thiophen **20a** wurden nach der unter II A 1.5 beschriebenen Methode aus 2-Mercapto-thiophen **55b** und den entsprechenden sekundären Aminen hergestellt (Tabelle 2).

Ergänzend zu dem bekannten 2-Morpholino-3,4-diphenyl-thiophen **20e** [127] wurden von uns durch Hantzsch-Reaktion (siehe II A 1.1) die bisher noch unbekanntenen Verbindungen **20f** bis **20h** synthetisiert (Tabelle 2). Die Strukturen der neuen N,N-cycloalkyl-substituierten 2-Amino-thiophene wurden durch die Elementaranalyse sowie durch ¹H-NMR-

spektroskopische Untersuchungen bestätigt (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil)

Tabelle 2 N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **20**



	R ¹	R ²	NR ₂	Ausbeute [%]	Fp [°C] / Kp [°C] (Torr)	[Ref]
20a	H	H	Me ₂ N	30 - 35	- / 92-93 (33,0)	[127], [128]
20b	H	H	Morph	55 - 60	- / 89-90 (1,0)	[127], [128]
20c	H	H	Pyrr	45 - 50	- / 94-96 (1,0)	[127], [128]
20d	H	H	Pip	50 - 55	- / 98-99 (4,0)	[127], [128]
20e	Ph	Ph	Morph	25 - 30	197-198 / -	[127], [128]
20f	Ph	Ph	Pip	30 - 35	158-161 / -	
20g	Ph	4-NO ₂ -Ph	Morph	25 - 30	123-127 / -	
20h	Ph	4-MeO-Ph	Morph	30 - 35	187-190 / -	
20i	H	H	Ph ₂ N	1 - 5	78-83 / 183-185 (4,0)	[27]

N,N-diaryl-substituierte 2-Amino-thiophene, wie die Verbindung **20i**, sind ebenfalls interessante Synthone sowohl für die Herstellung von langwellig absorbierenden 1,3-Croconinen **Z-Kr-Z**, als auch für die Synthese der 1,3-Quadraine **Z-Q-Z** und **Z-Q-Z'**.

N,N-diaryl-substituierte 2-Amino-thiophene **20** lassen sich zwar aus den entsprechenden Thioacrylamiden **44**, wie unter II A 1.2. beschrieben [27], herstellen, doch der Gesamtprozess ist mehrstufig mit insgesamt nur moderaten Ausbeuten.

Am Beispiel des 2-N,N-Diphenylamino-thiophens **20i** galt es nun zu prüfen, ob sich N,N-diarylsubstituierte 2-Aminothiophene **20** nach der **Ullmann**'schen Synthesemethode einfacher in einer Reaktionsstufe, siehe II A 1.5.1, herstellen lassen. Kommerziell erhältliches 2-Bromthiophen **55a** und das nucleophil leichter substituierbare 2-Iodthiophen **55e** (Iodid als energieärmere Abgangsgruppe gegenüber dem Chlorid-Ion) wurden dazu in einem Gemisch aus Kupfer[I]iodid / Kupferpulver, Kaliumcarbonat und N,N-Diphenylamin in N-Methylpyrrolidon (NMP) unter Argon bei Temperaturen von 200°C auf Basis bekannter Synthesevorschriften zur Reaktion gebracht (siehe experimenteller Teil). Aufgrund des π -Elektronen-Überschußcharakters der Thiophene **20** ist die Reaktion mit dem ohnehin nicht sehr stark nucleophilen N,N-Diphenylamin langsam, so dass vergleichsweise zu entsprechenden carbocyclischen Vertretern wesentlich längere Reaktionszeiten notwendig waren, um entsprechendes Zielprodukt dünnschichtchromatographisch nachweisen zu können. Die bei der Ullmannreaktion notwendigen hohen Temperaturen führten vor allem

aber zu Verharzungsprodukten. Die Reaktionsbedingungen wurden deshalb mehrfach verändert. So wurde NMP, das bei alkalischen Reaktionsbedingungen und langen Reaktionszeiten nicht inert genug war, gegen andere hochsiedende Lösungsmittel, wie zum Beispiel Nitrobenzol, ersetzt sowie die Reaktion auch ohne Lösungsmittel mit einem Überschuss an 2-Iodthiophen **55e** durchgeführt. Unter den genannten Reaktionsbedingungen war das Zielprodukt wohl dünnenschichtchromatographisch nachweisbar, aber seine Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch gestaltete sich als äußerst aufwendig. Destillative Reinigung der Verbindungen und anschließende mehrfache Umkristallisation aus Benzin (80/110) waren erforderlich. Die Ausbeuten konnten nicht über 5% gesteigert werden (Tabelle 2).

Auch nach einer modifizierten Ullmann-Variante von **E. Ueta, H. Nakano, Y. Shiota** [41], erhielten wir das 2-N,N-Diphenylamino-thiophen **20i** ausgehend von 2-Iodthiophen **55e** und N,N-Diphenylamin in unpolaren hochsiedenden Lösungsmittel, wie in Dekalin, ebenfalls nur in Ausbeuten zwischen 3% und 5%. Vorteilhaft an dieser Reaktionsführung ist jedoch, dass das verwendete Diphenylamin im unpolaren Lösungsmittel unlöslich, das Zielprodukt darin aber gut löslich ist, so dass die Abtrennung vom unumgesetzten N,N-Diphenylamin einfach durch Filtration erfolgen kann.

Kürzlich wurde eine schonende Ullmann-Synthesevariante nach **P.V. Bedworth et al.** bekannt, bei der das Kaliumsalz des N,N-Diphenylamins eingesetzt wird [78]. Man erhält dadurch eine gesteigerte nucleophile Potenz dieser Verbindung. Gearbeitet wird bei einer Reaktionstemperatur von 80°C in Dimethylpropylenharnstoff als Lösungsmittel. Die Synthesemethode wurde von uns nachgearbeitet (siehe experimenteller Teil). Aber auch hier konnte die in der Literatur angegebene Ausbeute von 40% nicht erzielt werden.

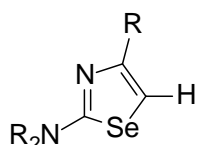
Die Synthesevariante nach Ullmann lieferte enttäuschend nur unter erheblichem Aufwand reines 2-N,N-Diphenylamino-thiophen **20i**. Aufgrund der niedrigen Ausbeuten ist damit die Ullmann-Variante, trotz der einstufigen Reaktionsführung, der Ringaufbaumethode (siehe [27]) sowie wahrscheinlich auch der nucleophilen Substitutions-Methode mittels Paladiumkatalyse [44b], [129], [130] unterlegen.

1.3. Darstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen

Die Reihe der bis heute nur spärlich bekannt gewordenen N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21** wurde von uns durch die bisher nicht beschriebenen Verbindungen **21c** bis **21v** erweitert (Tabelle 3) [131]. Wir erhielten die N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21**

nach der Hantzsch'schen Synthesemethode (siehe II A 1.1) als stabile Verbindungen; so aus N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen **27** und Phenacylbromid die N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21a** bis **21g**, aus N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen **27** und 1-Brom-3,3-dimethyl-2-butanon die N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21h** bis **21n** sowie aus N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen **27** und 1-Chlorpropanon die N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21o** bis **21u** oder aus dem Pyrrolidino-selenoharnstoff **27e** und Bromacetaldehyd-diethylacetal 2-Pyrrolidino-selenazol **21v**. Die Strukturen der jeweiligen N,N-disubstituierten 2-Aminoselenazole **21** konnten durch die Elementaranalyse, durch ¹H-NMR- sowie IR-spektroskopische Untersuchungen gesichert werden (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über die hergestellten Verbindungen.

Tabelle 3 N,N-disubstituierten 2-Aminoselenazole **21**

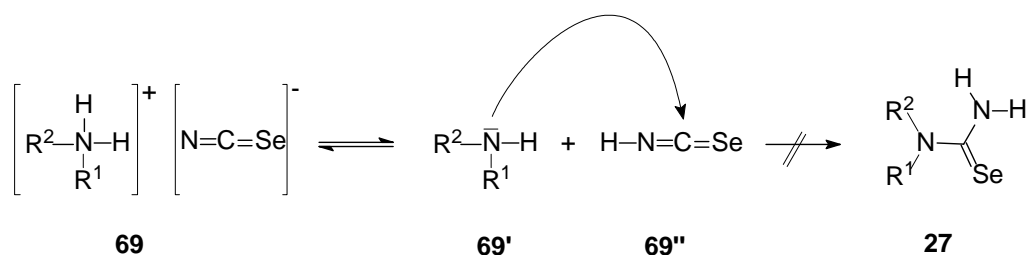


	R₂N	R	Ausbeute [%]	Fp [°C] (DSC) / Kp [°C] (Torr)
21a [7a]	Me ₂ N	Ph	35-40	- / 144-146 (1,0)
21b [7a]	Et ₂ N	Ph	45-50	- / 153-154 (1,0)
21c	Bz ₂ N	Ph	50-55	109 / -
21d	Me(Ph)N	Ph	55-60	88 / -
21e	Morph	Ph	60-65	88 / -
21f	Pyrr	Ph	55-60	56 / -
21g	Pip	Ph	60-65	83 / -
21h	Me ₂ N	^t But	65-70	- / 70-72 (1,0)
21i	Et ₂ N	^t But	55-60	- / 94-95 (2,5)
21j	Bz ₂ N	^t But	45-50	- / 198-200 (1,0)
21k	Me(Ph)N	^t But	55-60	- / 131-132 (0,7)
21l	Morph	^t But	35-40	- / 124-126 (2,0)
21m	Pyrr	^t But	55-60	- / 115-116 (1,5)
21n	Pip	^t But	40-45	- / 120-122 (2,0)
21o	Me ₂ N	Me	60-65	47 / 65 (1,0)
21p	Et ₂ N	Me	65-70	- / 70-72 (1,0)
21q	Bz ₂ N	Me	60-65	81 / -
21r	Morph	Me	40-45	56 / 110-112 (2,0)
21s	Pyrr	Me	20-25	80 / -
21t	Pip	Me	60-65	- / 99-102 (1,0)
21u	Me(Ph)N	Me	45-50	47 / -
21v	Pyrr	H	10-15	67 / 108-110 (1,0)

1.3.1 Darstellung von N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen

N,N-disubstituierte Selenoharnstoffe sind wichtige Ausgangsstoffe zur Herstellung N,N-disubstituierter 2-Amino-selenazole **21**.

Wir haben zunächst versucht, N,N-disubstituierte Selenoharnstoffe **27** nach **Wöhler** durch Erhitzen von N,N-Dialkylammonium-selenocyanaten **69** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}$) herzustellen (siehe II A 2.1), konnten jedoch in keinem Fall die erwarteten Reaktionsprodukte erhalten. Die Abschirmung des Kohlenstoffatoms der Isoselenocyanssäure **69''** als ein Teil des korrespondierenden Säure-Basen-Paars des entsprechenden Ammonium-selenocyanats **69** ($R^1, R^2 = \text{H}$) durch das raumausfüllende und außerdem gegenüber dem Schwefel weniger stark elektronegative Selen bewirkt offenbar eine stärkere Deaktivierung der Heterocarbonylbindung im $\text{N}=\text{C}=\text{Se}$ Rest gegenüber einem nucleophilen Angriff des sekundärenamins **69'** als bei entsprechenden Analoga der Schwefel- oder gar Sauerstoffreihe (Schema 56), so dass die gewünschte Reaktion ausblieb.



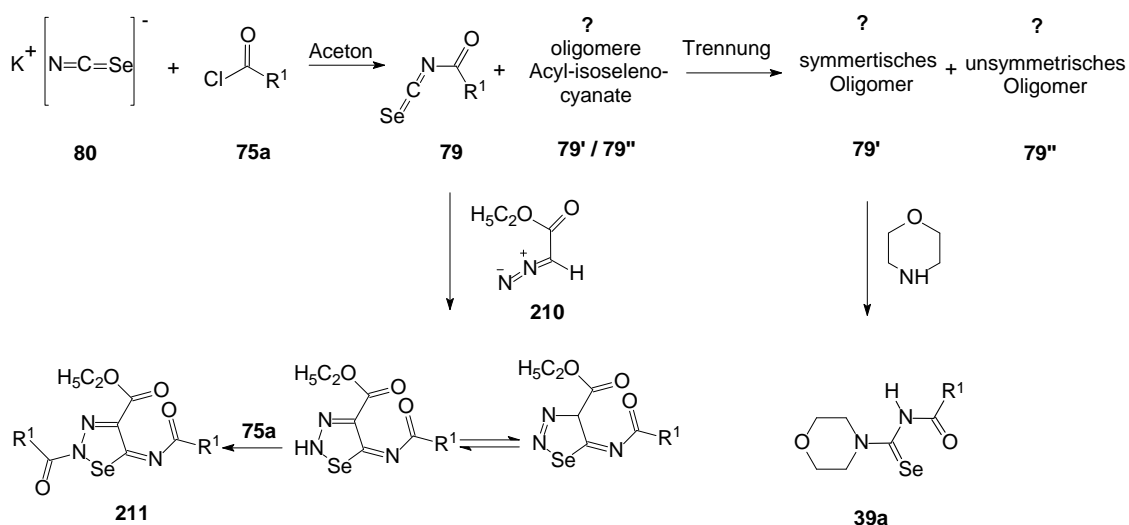
Schema 56

Ein alternativer Weg zur Herstellung der N,N-disubstituierten Selenoharnstoffe **27** sollte ebenfalls analog der entsprechenden Schwefelverbindungen **25** [49] über die Hydrolyse der N'-Acyl-selenoharnstoffe **39** ($R^1 = \text{Aryl}$) möglich sein (siehe Schema 30).

Die notwendigen N,N-disubstituierten N'-Acyl-selenoharnstoffe **39** glaubten wir nach der **Douglas'schen** Methode [50a] aus Kalium-selenocyanat **80** und Benzoylchlorid **75a** ($R^1 = \text{Aryl}$), gefolgt von der weiteren Reaktion der in situ gebildeten Acylisoselenocyanate **79** mit sekundären Aminen, darstellen zu können. Jedoch lieferte weder die saure Hydrolyse der vermuteten N,N-disubstituierten N'-Acyl-selenoharnstoffe **39** noch ihre Hydrolyse im alkalischen Medium die gewünschten Selenoharnstoffe **27**. Es entstanden neben schwarzem Selen auch rot gefärbte, dünnschichtchromatographisch uneinheitliche Produkte.

Dieser gegenüber den analogen schwefelhaltigen Verbindungen andersartige Befund sowie die Tatsache, dass N-phenyl-substituierte Selenoharnstoffe **27** ($\text{NR}_2 = \text{NH-Phenyl}$) durch Hydrolyse aus den entsprechenden N-Phenyl-N'-acetyl-selenoharnstoffen **39** ($\text{NR}_2 = \text{NH-Phenyl}$) zugänglich sind [52], bedurften weitere Untersuchungen.

Y. Zhou und **H. Heimgartner** beschrieben Komplikationen bei der Ausführung obiger Reaktion, die sie mit der Instabilität der N-Acylisoselenocyanate **79** begründeten [53]. So fanden sie allerdings in einem anderen Zusammenhang, dass bei der Reaktion von Kaliumselenocyanat **80** mit Benzoylchlorid **75a** ($R^1 = \text{Phenyl}$) über die Acyl-isoselenocyanate **79** und anschließender Reaktion mit Diazoessigsäureethylester **210** neben den als Zielprodukt erwarteten 1,2,3-Selenadiazolen **211** zum Teil eine erhebliche Mengen eines Substanzgemisches entsteht, das die Autoren als "oligomere" Acyl-isoselenocyanate **79'** / **79''** bezeichneten (Schema 57).



Schema 57

Da die Struktur der erhaltenen oligomeren Acylisoselenocyanate **79'** / **79''** von den Autoren jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, sind diese Verbindungen deshalb in dem Schema 57 mit einem Fragezeichen gekennzeichnet.

Durch aufwendige Trennoperationen konnte von den Autoren das Substanzgemisch in seine Komponenten zerlegt werden. Dabei stellte sich heraus, dass nur ein Bestandteil des Gemisches, als so genanntes symmetrisches Oligomer **79''** bezeichnet, mit beispielsweise Morpholin zum entsprechenden Morpholino-N'-acyl-selenoharnstoff **39a** reagiert.

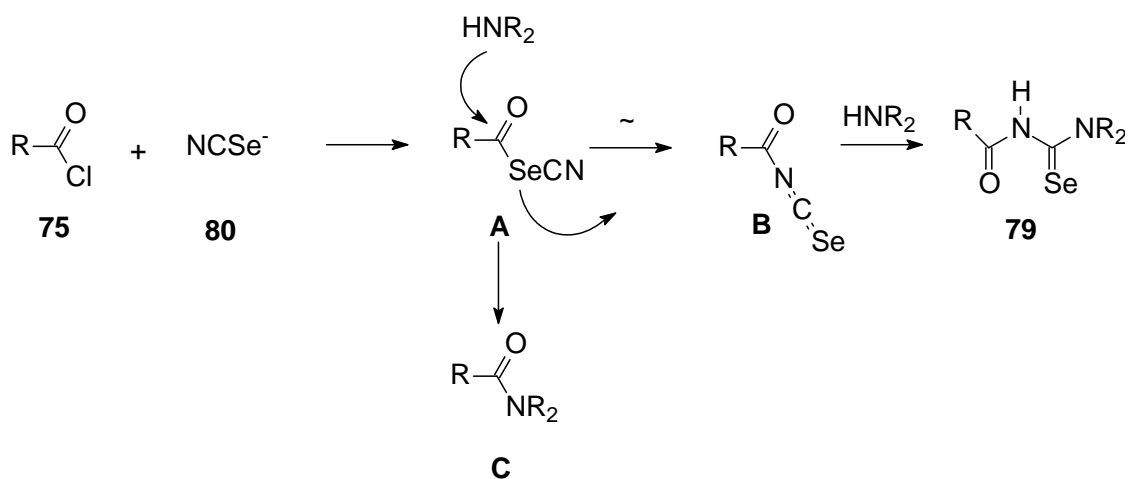
Auch **E. Bulka et al.** [132] bemerkten bei der Herstellung von Acyl-isoselenocyanaten **79** unter den Bedingungen der **Douglas'schen** Methode die Bildung von Nebenprodukten. So wurden von ihnen gelbe bis rotbraune Verbindungen isoliert, die zwar elementaranalytisch korrekte Werte lieferten, im IR-Spektrum aber nicht die für Isocyanate typischen Schwingungs-Banden zwischen 1900 cm^{-1} und 2300 cm^{-1} zeigten. Vermutet wurden von den Autoren in diesem Zusammenhang auch polymere Verbindungen.

Offensichtlich hatten wir bei unseren Versuchen in keinem Fall N-Acylisoselenocyanate **79**, sondern irgendwelche Gemische nicht reaktiver oligomerer Acylisoselenocyanate **79'** neben weiteren nicht definierbaren Verbindungen erhalten. Wahrscheinlich verläuft sogar die Bildung dieser "Oligomeren" basenkatalysiert ab. Vorstellbar ist dabei die Bildung von cyclischen Verbindungen.

Genannt sei in diesem Zusammenhang die von **Nagasawa et al.** [133] untersuchte Trimerisierung von Phenylisocyanat.

Betrachtet man die Douglas'sche „Eintopfreaktionen“ mechanistisch, so stellt man fest, dass zur Herstellung der N,N-disubstituierten N'-Acylselenoharnstoffe **79**, ausgehend von Acylchloriden **75** und einem Selenocyanat **80**, intermediär das Acylselenocyanat **A** als Zwischenprodukt angenommen werden kann. Dieses kann sich dann in das Acylisoselenocyanat **B** umlagern, um schließlich mit einem Amin an der heteroanalogen Carbonyl-Gruppe zum Zielprodukt zu reagieren (Schema 58).

Im ungünstigen Fall ist aber auch der Angriff des sekundärenamins an der C=O Gruppe in **A** unter Bildung des Amids **C** möglich. Um diese Reaktion zu unterbinden, schlug **A. Kanitz** [134] die Verwendung eines Acylchlorids mit sperrigen Substituenten vor, so dass der Angriff desamins blockiert wird. Aber auch der Einsatz von Pivaloylchlorid **75b** (**R=tert.-Butyl**) statt des üblichen Benzoylchlorids **75a** (**R=Ph**) führte uns nicht zur gewünschten Acylselenoharnstoff-Bildung **79**.



Schema 58

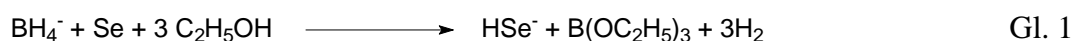
Da die voranstehenden Methoden zur Herstellung von N,N-disubstituierten Selenoharnstoffen **27** nicht praktikabel schienen, wurden diese Verbindungen von uns nach der lange bekannten Methode von **R. A. Zingaro et al.** [7a] hergestellt (siehe auch Schema 28), wobei wir die

gewünschten Produkte in guten Ausbeuten erhielten [131] Tabelle 4 (Selenwasserstoff-Variante **A**).

Die schlechte Verfügbarkeit und die Giftigkeit von Selenwasserstoff machten jedoch die Suche nach neuen Synthesemethoden, ausgehend von ungiftigeren Ausgangsstoffen, zwingend erforderlich.

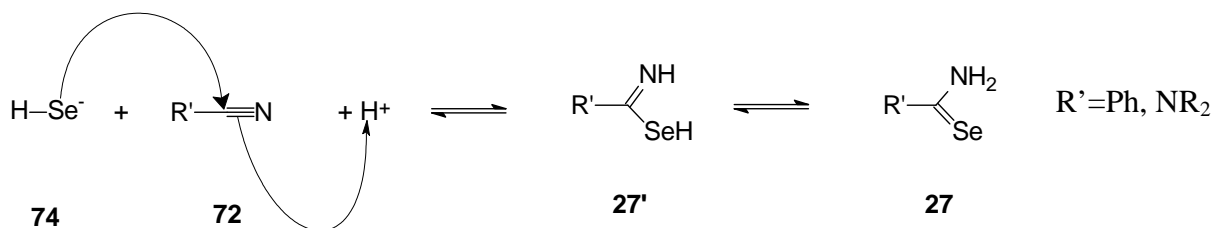
Selenwasserstofffreie Synthesevariante (**B**)

Das für Selenierungsreaktionen notwendige Hydrogenselenid **74** läßt sich nach **D.L. Klaymen und T.S. Griffin** [135], durch Reaktion von Selen und Natriumborhydrid in Ethanol bei Raumtemperatur gewinnen (siehe Gleichung 1).



Dabei wird das Selen hauptsächlich zum Hydrogenselenid **74** unter Generieren von Wasserstoff und Bildung von Triethylborat reduziert. Man erhält unter Inertgasatmosphäre eine klare, fast farblose Lösung.

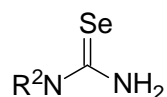
Wir haben nun gefunden, daß in Analogie zur Reaktion von substituierten Benzonnitrilen (**R'**=Phenyl) mit Hydrogenselenid **74** zu phenylsubstituierten Selenocarboxamiden (**R'**=Phenyl) nach **L.L. Lai, D.H. Reid** [136a] durch langsames Zutropfen von verdünnter Salzsäure zu einer ethanolischen Lösung von Natriumhydrogenselenid und N,N-disubstituierten Cyanamiden **72** (**R'**=NR₂) N,N-disubstituierte Selenoharnstoffe **27** (**R'**=NR₂) in Ausbeuten zwischen 35% und 55% erhalten werden [136b] (Schema 59).



Schema 59

In der Tabelle 4 sind die von uns hergestellten Selenoharnstoffe **27a** bis **27f** der Selenwasserstoffvariante **A** und der selenwasserstofffreien Variante **B** gegenübergestellt.

Tabelle 4 N,N-disubstituierte Selenoharnstoffe **27**



Substituent NR ₂	Variante A		Variante B	
	DSC [°C]	Ausbeute [%]	DSC [°C]	Ausbeute [%]
27a Me ₂ N	174	50-55 [7a]	173	35-40
27b Et ₂ N	122	40-45 [7a]	121	45-50 *
27c Bz ₂ N	141	45-50	139	53-55
27d Morph	201	75-80	195	30-35
27e Pyrr	213	45-50	212	40-45
27f Pip	147	35-40	147	35-40

* unter Verwendung von Pyridinhydrochlorid

Da aus den Arbeiten von **LL. Lai** und **D.H. Reid** bekannt war, dass anstelle von Salzsäure auch Pyridinhydrochlorid als Protonenquelle verwendet werden kann, ersetzten wir in einigen unserer Varianten die verwendete Salzsäure durch saure Salze, wie zum Beispiel durch Pyridinhydrochlorid, und erhielten so zum Beispiel bei Zusatz von Pyridinhydrochlorid den Selenoharnstoff **27b** in einer Ausbeuten zwischen 45% und 50% (in der Tabelle 4 mit * bezeichnet).

Das Vorliegen der gewünschten N,N-disubstituierten Selenoharnstoffe **27** wurden durch die Elementaranalyse, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR Spektroskopie sowie durch das IR-Spektrum bestätigt (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

N,N-disubstituierte Selenoharnstoffe **27a** bis **27f** haben in ihren IR-Spektren charakteristische Absorptionsbanden zwischen 3420 cm⁻¹ und 3140 cm⁻¹ und zwischen 1625 cm⁻¹ und 1345 cm⁻¹. Die erste Signalgruppe kann der jeweiligen primären Aminofunktion und die zweite dem entsprechenden N-C-Se Rest zugeordnet werden. Das Fehlen von Schwingungsbanden im Bereich zwischen 2220 cm⁻¹ und 2245 cm⁻¹, (charakteristisch für Cyanogruppen) zeigt, dass die zur Reaktion verwendeten N,N-disubstituierten Cyanamide **72** völlig umgesetzt worden sind.

Im ¹H-NMR Spektrum der N,N-disubstituierten Selenoharnstoffe **27a** bis **27f** zeigen die Protonen der primären Aminogruppe breite Signale im Bereich zwischen 6,00 ppm und 8,00 ppm. Signale im Mittelfeldbereich zwischen 3,00 und 5,00 ppm werden den NCH₂ Protonen der N,N-Dialkylaminoreste und im Hochfeldbereich zwischen 1,00 ppm und 2,00 ppm den Protonen endständiger Alkyl-Reste der N,N-Dialkylaminogruppen zugeordnet.

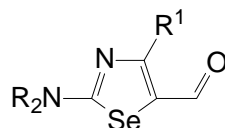
Im ^{13}C -NMR liefern die Selenocarbonyle der N,N-disubstituierten Selenoharnstoffe **27a** bis **27f** charakteristische Signale im Bereich um 177 ppm (siehe unter Allgemeine Tabellen).

1.4. Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-5-formyl-selenazolen

Ausgehend von bekannten Synthesemethoden zur Herstellung aromatischer und heteroaromatischer Aldehyde nach Vilsmeier [65] wurden aus den nun verfügbaren N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21**, eine Reihe neuer N,N-disubstituierter 2-Amino-5-formyl-selenazole **112** hergestellt.

Die neuen Verbindungen wurden durch die Elementaranalyse sowie durch ^1H -NMR- und IR-spektroskopische Messungen in ihrer Struktur bestätigt (Tabelle 5 und unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Tabelle 5 N,N-disubstituierte 2-Amino-5-formyl-selenazole



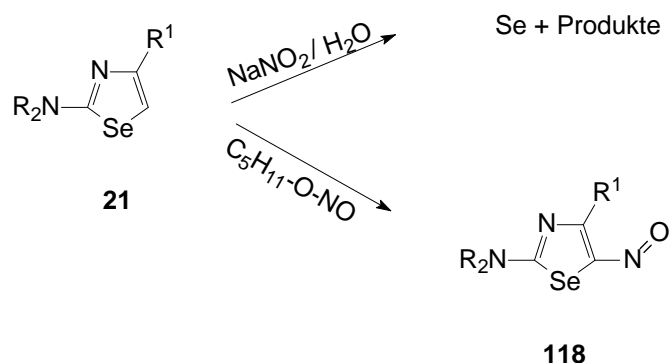
	NR_2	R^1	Ausbeute [%]	F_p [°C]	IR $\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}]
112a	Me_2N	Ph	20 - 25	123 - 124	1616
112b	Et_2N	Ph	20 - 25	58 - 59	1617
112c	Bz_2N	Ph	15 - 20	105 - 106	1618
112d	Morph	Ph	20 - 25	196 - 197	1635
112e	Pyrr	Ph	20 - 30	125 - 126	1613
112f	Pip	Ph	30 - 35	114 - 115	1622

N,N-disubstituierte 2-Amino-5-formyl-selenazole **112** sind wichtige C^1 -Bausteine zur Herstellung von Polymethinfarbstoffen, insbesondere zur Herstellung symmetrischer und unsymmetrischer Monomethine vom Typ **F** ($m=0$) und **G** (siehe Schema 37).

1.5 Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-5-nitroso-selenazolen

N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21** reagieren mit wässriger Natriumnitrit-Lösung zunächst nicht wie ihre analogen N,N-disubstituierten Aniline **4**, N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazole **19** und entsprechenden 2-Amino-thiophene **20** (siehe Schema 36) unter Bildung der erwarteten Nitrosoderivate **115-117**, sondern unter Abscheidung von

elementarem Selen (Schema 60). Offenbar findet im wässrig sauren Milieu durch die oxidative Wirkung des Nitrits Ringaufspaltung der N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21** unter Austritt von Selenwasserstoff zu weiteren Produkten unbekannter Struktur statt. Der Selenwasserstoff wird unter den Reaktionsbedingungen zu Selen oxidiert (Rotfärbung der Reaktionsgefäße und der Produkte).

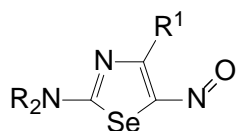


Schema 60

Nach der Methode von **A. Kanitz et al.** [67] konnten jedoch bei Verwendung von iso-Amylnitrit in mit HCl-Gas gesättigtem 1-Butanol die gewünschten N,N-disubstituierten 2-Amino-5-nitroso-selenazole **118** als Hydrochloride in moderaten Ausbeuten isoliert werden. Diese lassen sich auch nach bekannter Prozedur mittels Natriumcarbonat schonend in die freien Basen überführen. Tabelle 6 zeigt auf diesem Weg hergestellte, bisher unbekannte N,N-disubstituierte 2-Amino-5-nitroso-selenazole **118**, deren Struktur durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen sowie durch ihre Elementaranalysen sichergestellt wurde (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

N,N-disubstituierte 2-Amino-5-nitroso-selenazole **118** sind potentielle Bausteine zur Herstellung von Farbstoffen, wie zum Beispiel von Indamin-Farbstoffen **169** vom Typ des „Bindschedlers Grün“ (siehe unter II B 3.2.4.).

Tabelle 6 N,N-disubstituierte 2-Amino-5-nitroso-selenazole

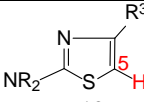
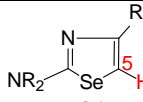


	NR₂	R¹	Ausbeute [%]	Fp [° C]
118a	Bz ₂ N	Ph	35 - 40	110 - 112
118b	Pyrr	Ph	15 - 20	89 - 91
118c	Pip	Ph	20 - 25	91 - 96

2. Spektroskopische Eigenschaften von schwefel- und selenhaltigen 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen

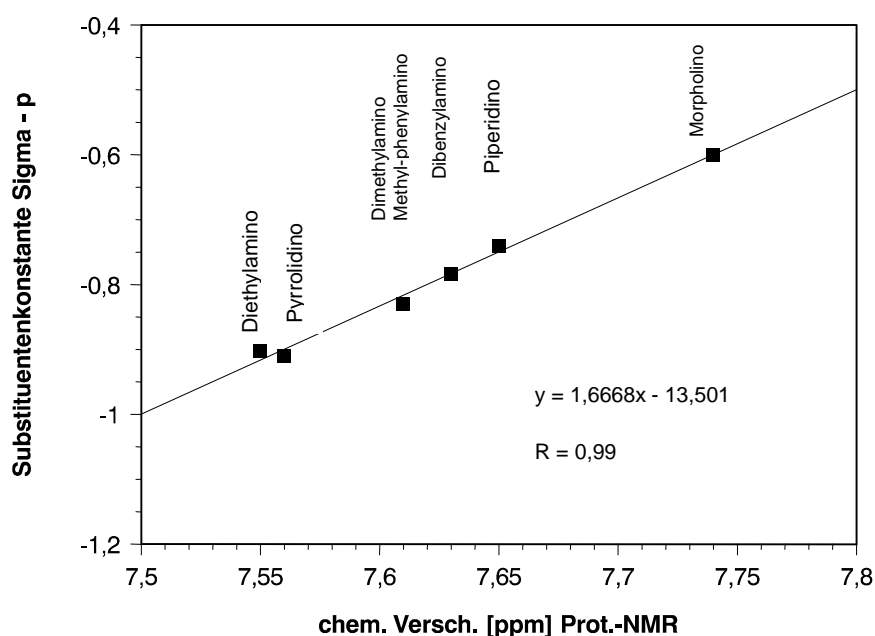
N,N-disubstituierte 2-Aminothiazole **19a** bis **19v** und N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21a** bis **21v** haben in ihren IR-Spektren starke Absorptionsbanden bei etwa 1550 cm^{-1} (Allgemeine Tabellen). Diese Banden werden von den C=N Molekül-Schwingungen hervorgerufen. Die Abwesenheit von Schwingungsbanden der Carbonyl-, OH-, und NH-Gruppen zeigt die vollständige Umwandlung der als Edukte eingesetzten N,N-disubstituierten Selenoharnstoffe **27**. In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren werden jeweils Signale zwischen 1,00 und 4,60 ppm und 6,00 bis 7,90 ppm gefunden (siehe Allgemeine Tabellen). Die erste Signalgruppe ist dabei den N,N-alkyl-Substituenten in der 2-Position des heteroaromatischen Rings, die zweite Gruppe den Signalen vorhandener aromatischer Reste in der 4-Position und dem einzelnen 5-H Atom zuzuordnen. Bemerkenswert ist, dass die Signale des jeweiligen C5-Protons der N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21** gegenüber den Signalen der C5-Protonen entsprechender N,N-disubstituierter 2-Amino-thiazole **19** ungewöhnlich stark zu tiefem Feld verschoben sind (Tabelle 7, blau). Zu erwarten wäre aufgrund des geringeren Ionisierungspotentials des Selen gegenüber dem Schwefel eigentlich der umgekehrte Effekt.

Tabelle 7 Chemische Verschiebung δ [ppm] der C-5 Protonen ausgewählter N,N-disubstituierter 2-Amino-thiazole **19** und 2-Amino-selenazole **21**, in CDCl_3

19/21	NR ₂	R ³		
			19	21
a	Me ₂ N	Ph	6,65	7,61 *
b	Et ₂ N	Ph	6,62	7,55 *
c	Bz ₂ N	Ph	6,65	7,63 *
e	Morph	Ph	6,78	7,74 *
f	Pyrr	Ph	6,58	7,56 *
g	Pip	Ph	6,70	7,65 *
i	Et ₂ N	^t But	5,97	6,51
j	Bz ₂ N	^t But	6,01	6,60
l	Morph	^t But	6,14	6,67
m	Pyrr	^t But	6,00	6,55
n	Pip	^t But	6,06	6,62
p	Et ₂ N	Me	5,96	6,49
q	Bz ₂ N	Me	6,02	6,57
r	Morph	Me	6,13	6,63
s	Pyrr	Me	5,97	6,49
t	Pip	Me	6,04	6,55

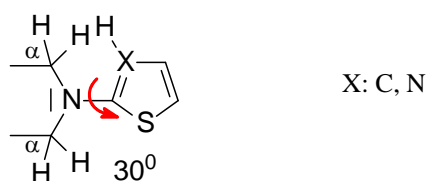
* in DMSO-d₆ vermessen

Die chemische Verschiebung der C5-Protonen-Signale der N,N-disubstituierten 2-Aminoselenazole **21** wird durch Substituenten in der 4-Position des jeweiligen Heteroaromaten beeinflusst (Tabelle 7). So bewirken Phenylsubstituenten in dieser Position - offenbar aufgrund ihres hier stärker dominierenden negativ induktiven Effekts - eine Tieffeldverschiebung des C5-Protons der N,N-disubstituierten 2-Aminoselenazole **21a** bis **21g** gegenüber analogen Vertretern der gleichen Reihe mit zum Beispiel Methyl- oder tert.-Butyl-Substituenten, **21h** bis **21u** (siehe Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Die N,N-disubstituierte Aminogruppe in der 2-Position N,N-disubstituierter 2-Amino-selenazole **21** hat nur schwachen Einfluss auf die chemische Verschiebung der C-5 Protonen. Diese korreliert aber, entgegen den analogen N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20**, in guter Näherung mit den **Hammett'schen** σ -p Werten [137], [138] (Schema 61).



Schema 61

R. Radechia, H. Hartmann, S. Scheithauer fanden, dass der in N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20** zu erwartende positiv mesomere Effekt der Aminogruppe oft durch eine zum Teil stärkere Verdrillung dieser Gruppierungen gegenüber dem Thiophenring ($X=C$) vermindert wird (Schema 61a) [139].



Schema 61a

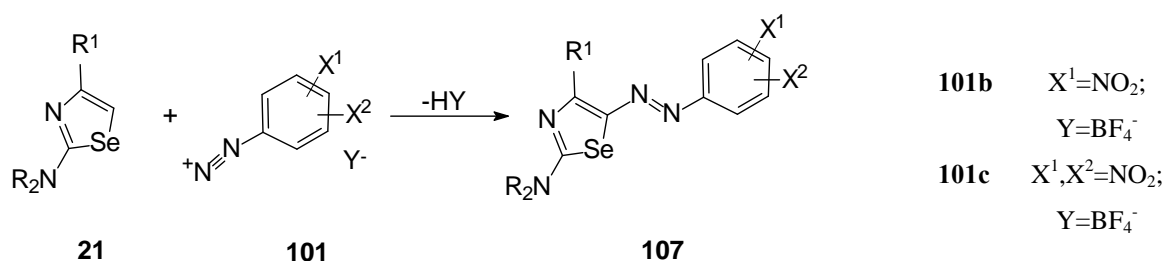
Bewirkt wird diese Verminderung durch die sterisch anspruchsvolle Stellung der Protonen in der 3-Position des Thiophenrings zu den Protonen der Methylengruppen in α -Stellung zur Aminogruppe. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff ist dann weniger stark in die Konjugation des Thiophenrings einbezogen. So bewirkt beispielsweise der Piperidino-Rest im 2-Piperidino-thiophen **20d** eine Herausdrehen des Thiophenrings um etwa 30° aus der Ebene der Aminogruppe. Die 3-Position in N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19** oder N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** hat aufgrund des Stickstoffs ($X=N$) keine Protonen, so dass hier eine Verdrillung der N,N-disubstituierten Aminogruppe aus sterischen Gründen auch weniger wirksam ist. Das freie Elektronenpaar ist dann ohne Verfälschung in die Konjugation entsprechend der Hammett'schen Konstanten einbezogen.

3. Herstellung und Charakterisierung neuer Farbstoffe aus 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen

3.1. Azofarbstoffe

3.1.1. Darstellung

Es gelang uns, analog zu den N,N-disubstituierten 2-Amino-heterocyclen **19**, **20** und **23** (siehe unter II A. 3.1.) auch N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21** durch Kupplung mit akzeptorsubstituierten Arendiazoniumsalzen **101** in die entsprechenden Azofarbstoffe **107** zu überführen [140a] (Schema 62).



Schema 62

Dabei ist es möglich, die N,N-disubstituierten Selenazole **21** in DMSO (Methode **A**), als auch in essigsaurer Lösung (Methode **B**) mit Arendiazoniumsalzen **101**, wie zum Beispiel mit 4-Nitrobenzondiazoniumtetrafluorborat **101b**

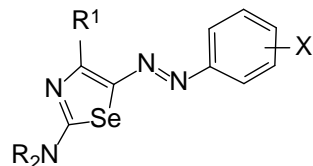
oder mit 2,4-Dinitrobenzondiazoniumtetrafluoroborat **101c** zu kuppeln. Methode **A** lieferte die Azofarbstoffe in Ausbeuten zwischen 20% und 60%, während nach der Methode **B** die Verbindungen in nur 10% bis 30% erhalten wurden (Tabelle 8).

Außerdem kann man die Kupplung in einer Eintopfvariante sofort nach der Diazotierung der 4-Nitraniline **1** ohne Isolation der Nitrobenzondiazoniumtetrafluoroborate **101** [140b] gleich in der noch sauren Reaktionslösung durchführen (Methode **C**).

Zur Herstellung der prinzipiell bekannten Azofarbstoffe **104**, **105**, **106** wurde insbesondere die Synthesemethode **C** verwendet (Tabelle 9).

Bei der Kupplung N,N-disubstituierter 2-Aminothiophene **20**, 2-Aminothiazole **19**, 2-Aminoselenazole **21** sowie auch von N,N-disubstituierten Anilinen **4** erhält man bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten stark rot bis rot-violett gefärbte Reaktionslösungen, aus denen nach einiger Zeit die jeweiligen Azofarbstoffe entweder auskristallisieren oder mit Wasser ausgefällt werden können.

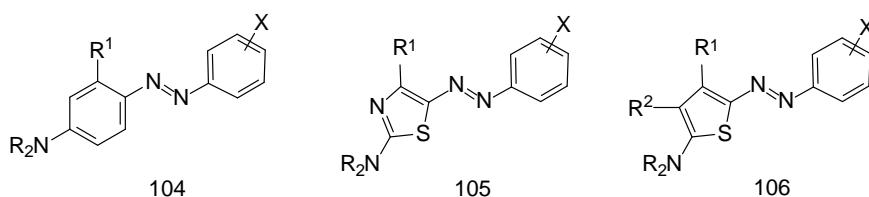
Tabelle 8 Azofarbstoffe **107**



	R₂N	R¹	X	Methode	Ausbeute [%]	Fp [°C]	λ_{max} [nm] (log ε)*
107a	Me ₂ N	Ph	4-NO ₂	A	30 – 35	226 – 228	527 (4,56)
107b	Et ₂ N	Ph	4-NO ₂	A	50 – 55	185 – 186	534 (4,59)
107c	Bz ₂ N	Ph	4-NO ₂	A	50 – 55	240 – 243	525 (4,56)
107d	Pyrr	Ph	4-NO ₂	A	20 – 25	163 – 164	532 (4,58)
107e	Pip	Ph	4-NO ₂	A	50 – 60	243 – 244	534 (4,58)
107f	Morph	Ph	4-NO ₂	A	35 – 40	280 – 282	523 (4,55)
107g	Me ₂ N	Ph	2.4-(NO ₂) ₂	B	10 – 15	262 – 263	563 (4,61)
107h	Et ₂ N	Ph	2.4-(NO ₂) ₂	B	25 – 30	225 – 227	569 (4,64)
107i	Bz ₂ N	Ph	2.4-(NO ₂) ₂	B	10 – 15	241 – 242	562 (4,62)
107j	Pyrr	Ph	2.4-(NO ₂) ₂	B	20 – 25	233 – 235	568 (4,65)
107k	Pip	Ph	2.4-(NO ₂) ₂	B	10 – 13	217 – 218	572 (4,63)
107l	Morph	Ph	2.4-(NO ₂) ₂	B	10 – 12	232 – 234	562 (4,60)

* vermessen in Methylenchlorid

Tabelle 9 Aus N,N-disubstituierten Anilinen **4**, 2-Amino-thiazolen **19** und 2-Amino-thiophenen **20** nach Synthesemethode **C** hergestellte Azofarbstoffe **104**, **105** und **106**



	R ₂ N	R ¹	R ²	X	Fp [°C]	Ausbeute [%]	λ _{max} [nm] (log ε)*
104a	Me ₂ N	H	-	4-NO ₂	225 - 228	70 - 75	482 (3,74)
104b	Et ₂ N	H	-	2,4-(NO ₂) ₂	211 (Zer.)	45 - 50	527 (4,43)
104c	Et ₂ N	Et ₂ N	-	4-NO ₂	108 - 110	65 - 70	555 (4,48)
104d	Et ₂ N	Et ₂ N	-	2,4-(NO ₂) ₂	206 - 207	30 - 35	603 (4,65)
105a	Morph	H	-	4-NO ₂	248 - 250	55 - 60	473
105b	Morph	Ph	-	4-NO ₂	279 - 280	75 - 80	515
105c	Morph	Ph	-	2,4-(NO ₂) ₂	238 - 240	35 - 40	550 (4,55)
106a	Morph	H	H	4-NO ₂	230 - 231	35 - 40	536 (4,63)
106b	Morph	H	H	2,4-(NO ₂) ₂	205 - 207	45 - 50	581 (4,90)
106c	Morph	Ph	Ph	4-NO ₂	238 - 240	35 - 40	545 (4,56)
106d	Morph	Ph	Ph	2,4-(NO ₂) ₂	205 - 207	50 - 55	603 (4,54)

* Vermessen in Methylenchlorid

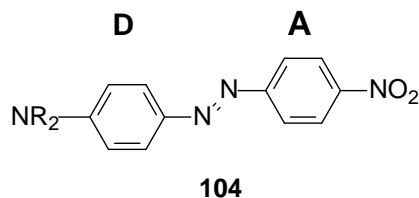
3.1.2. Charakterisierung

Die neuen Azofarbstoffe **107** wurden durch Elementaranalyse und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe unter Allgemeine Tabellen). Im ¹H-NMR-Spektrum der Farbstoffe **107** werden charakteristische Signal-Gruppen zwischen 3,0 und 4,0 ppm und zwischen 7,0 und 8,0 ppm detektiert. Die Signale im Bereich um 3,0 bis 4,0 ppm können den Dialkylamino-Substituenten der jeweiligen heterocyclischen und carbocyclischen Reste und die Signale von 7,0 ppm bis 8,0 ppm den Protonen der aromatischen Reste zugeordnet werden.

3.1.3 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

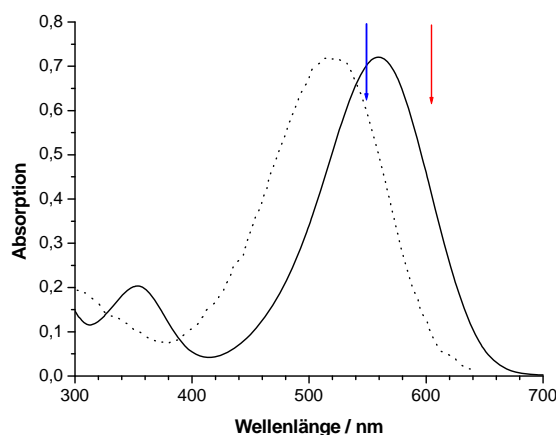
Azofarbstoffe sind aufgrund der Konjugation ihrer -N=N-Gruppen mit aromatischen und oder heteroaromatischen Resten tieffarbige Verbindungen. Besondere Tieffarbigkeit erhält man nach **J. Griffiths** sowie **J. Fabian** und **H. Hartmann** [141] bei Farbstoffen des Donator/Akzeptor-Typs **104**, wenn elektronenreiche Substituenten (Donatoren), wie

N,N-disubstituierte Amino-phenyl-Reste einerseits und elektronenanziehende Substituenten (Akzeptoren), wie Nitro-, oder Dinitrophenyl-Reste andererseits über den Azo-Chromophor als Brückenglied miteinander verbunden sind (Schema 63). Von **S. N. Corns** [120] liegen quantenchemische Berechnungen insbesondere zu den Azofarbstoffen des Typs **104** vor.



Schema 63

Die neuen Azofarbstoffe **107a** bis **107i** sind ebenfalls tieffarbige Verbindungen des Donator/Akzeptor-Typs. Sie absorbieren im sichtbaren Spektralbereich zwischen 523 nm und 572 nm. Die dekadischen logarithmischen Extinktionskoeffizienten betragen zwischen 4,55 und 4,65 (Tabelle 8, siehe unter Allgemeine Tabellen). Dabei absorbieren die Farbstoffe mit zwei Nitrogruppen im Akzeptorteil aufgrund der stärkeren elektronenziehenden Wirkung beider Nitrogruppen um etwa 35 nm bis 39 nm längerwellig, als entsprechende Farbstoffe mit nur einer Nitrogruppe. Azofarbstoffe mit Thienyl-Resten (Schema 64, roter Pfeil) absorbieren bei längeren Wellen als entsprechende Farbstoffe mit Thiazolyl- (blauer Pfeil) und Selenazolyl-Resten (geschlossene Kurve) sowie selenazolyl-substituierte Azofarbstoffe (geschlossene Kurve) wiederum längerwellig als die entsprechenden thiazolyl-substituierten Verbindungen (blauer Pfeil). Generell absorbieren aber die Azofarbstoffe mit heterocyclischen Resten längerwellig als ihre Analoga mit N,N-Dialkylaminophenyl-Resten (unterbrochene Kurve) hinweisend auf den stärkeren Donatorcharakter der Amino-substituierten Heterocyclen.



..... **104b**; ——— **107i**; blauer Pfeil: Abs.-Maximum von **105c**; roter Pfeil: Abs.-Maximum von **106d**

Schema 64

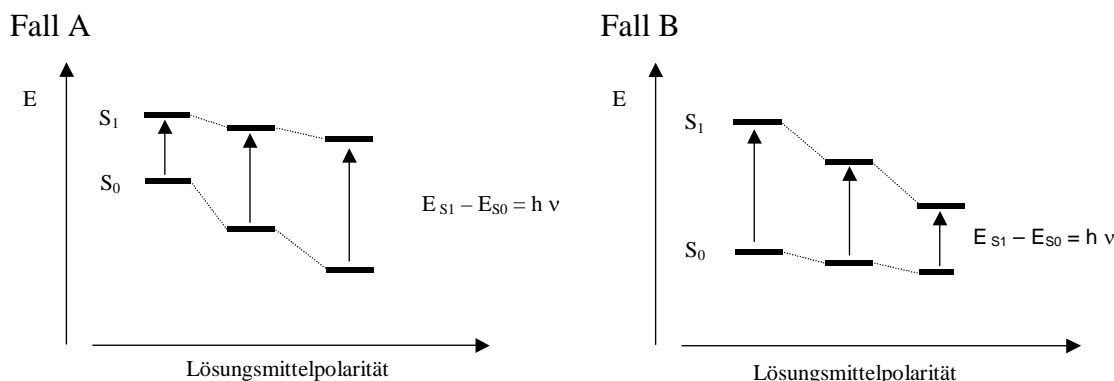
Die N,N-Dialkylamino-Substituenten im Donatorteil der neuen Farbstoffe haben dagegen nur einen geringen Einfluss auf die Absorptionswellenlänge der betreffenden Verbindungen.

Es ist bekannt, dass Farbstoffe in Lösung in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität die Lage ihrer Absorptionsbanden verändern können. Dieser Effekt wird allgemein als Solvatochromie bezeichnet [142]. Dabei unterscheidet man zwischen positiver und negativer Solvatochromie. Positive Solvatochromie liegt vor, wenn die Bande der längstwelligsten Absorption eines Farbstoffs mit steigender Lösungsmittelpolarität bathochrom verschoben wird, negative Solvatochromie dagegen, wenn die Verschiebung in Richtung kürzerer Wellenlängen erfolgt. Treibende Kraft für die Solvatochromie sind Dipol / Dipol – Wechselwirkung des jeweiligen Farbstoffmoleküls mit dem Lösungsmittel. Der energetische Grundzustand eines Farbstoffs S_0 mit dem Dipolmoment μ_G sowie sein erster angeregter Zustand S_1 mit dem Dipolmoment μ_A werden durch die Wechselwirkung mit Lösungsmitteln verschiedener Polarität unterschiedlich stabilisiert [142], [143].

Im Fall A (Schema 65) besitzt der Farbstoff in seinem Grundzustand ein größeres Dipolmoment, als in seinem ersten angeregten Zustand ($\mu_G > \mu_A$).

Wird ein solcher Farbstoff nun in Lösungsmitteln mit wachsender Lösungsmittelpolarität vermessen, so erfolgt mit steigender Lösungsmittelpolarität gegenüber seinem ersten angeregten Zustand eine stärkere Stabilisierung des Grundzustands, d.h., der Grundzustand wird energetisch abgesenkt, so dass sich der Energieabstand zwischen Grund- und ersten angeregten Zustand entsprechend vergrößert.

Der Abstand zwischen den beiden Energiezuständen entspricht der Absorptionswellenlänge ($E_{S_1} - E_{S_0} = h\nu$). Man erhält im vorliegenden Fall Hypsochromie.



Schema 65

Im Fall B (Schema 65) besitzt der Farbstoff ein größeres Dipolmoment im ersten angeregten Zustand als in seinem Grundzustand ($\mu_G < \mu_A$).

Man registriert hier im Gegensatz zu **A** mit wachsender Lösungsmittelpolarität eine bathochrome Verschiebung der längswelligen Absorptionsbande, d.h., sein erster angeregter Zustand wird entsprechend energetisch stabilisiert, also abgesenkt.

Die neuen Azofarbstoffe **107** mit N,N-disubstituierten 2-Aminoselenazol-Resten zeigen, wie ihre analogen Farbstoffe **105** und **106** aus der Schwefelreihe, als auch die Azofarbstoffe mit N,N-disubstituierten Anilin-Resten **104**, solvatochrome Effekte in Lösung, die bislang im Zusammenhang noch nicht diskutiert wurden. Zur Ermittlung des solvatochromen Effekts wurden die Azofarbstoffe in verschiedenen Lösungsmittel-Systemen UV/Vis-spektroskopisch vermessen und mit entsprechenden Lösungsmittelparametern.

Gute Ergebnisse erhält man in Lösungsmitteln entsprechend der π^* -Skala nach **Kamlet** und **Taft** [144] (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Mit Vergrößerung der Lösungsmittelpolarität erfolgt bei den Farbstoffen **104** bis **107** eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande.

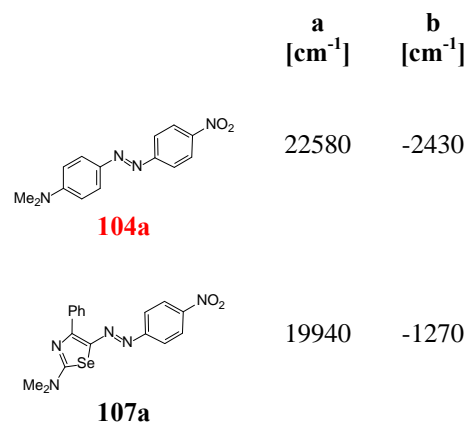
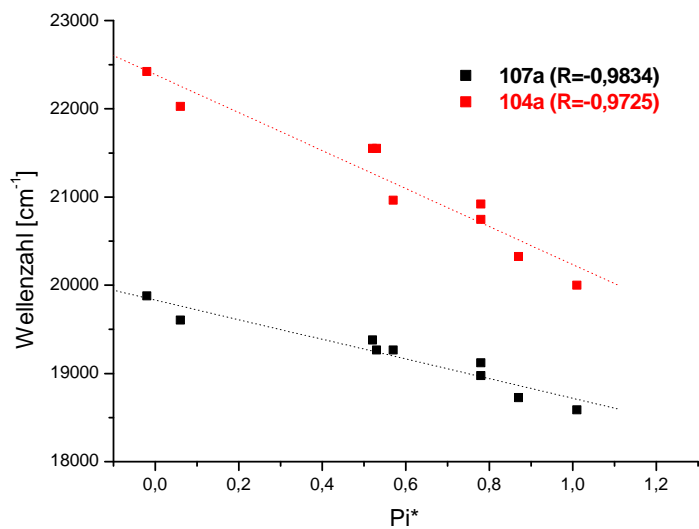
Gleichung 2 gibt den Sachverhalt wider, wobei die Absorptionswellenlänge in reziproken Zentimetern ermittelt worden ist.

$$1/\lambda_{\max} [\text{cm}^{-1}] = a + b \pi^* \quad \text{Gl. 2}$$

Der Anstieg **b** der Geraden ist ein Maß für die Stärke des solvatochromen Effekts. Dieser ist bei den Azofarbstoffen mit N,N-disubstituierten Anilin-Resten **104** am größten, gefolgt von den Verbindungen mit N,N-disubstituierten 2-Aminothieryl-Resten **106** und entsprechenden N,N-disubstituierten 2-Aminothiazolyl- **105** und N,N-disubstituierten 2-Aminoselenazol-Resten **107** (Schema 66a und 66b).

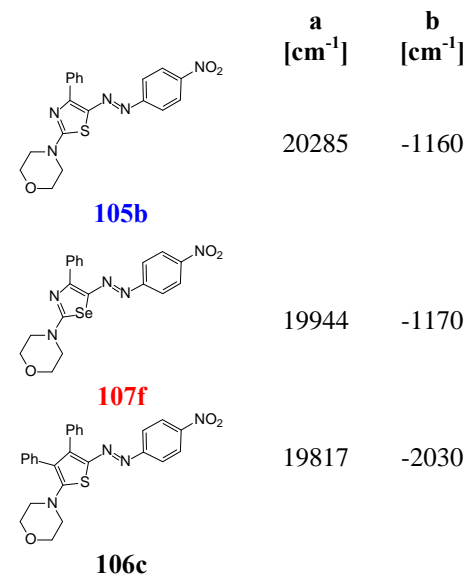
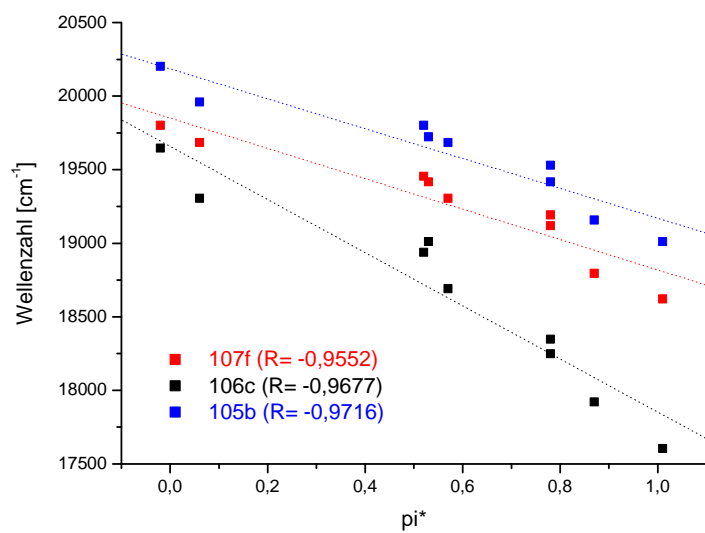
Die Farbstoffe **105** und **107** enthalten gegenüber den analogen thienyl-substituierten Verbindungen **106** als auch gegenüber den carbocyclischen Anilinvertretern **104** Stickstoffatome im jeweiligen heteroaromatischen Rest, die aufgrund ihres $-I$ -Effekts den Donatoranteil des Farbstoffs an Elektronen verarmen lässt, so dass der Donator-Akzeptor-Charakter insgesamt und damit auch der dipolare Charakter dieser Farbstoffe entsprechend geschwächt vorliegt.

Die Farbstoffe **104** bis **107** sind aufgrund ihres stark dipolaren Charakters potentielle Kandidaten für NLO-Materialien.



Wellenzahl [cm⁻¹] aufgetragen gegen Lösungsmittelparameter pi* [144]; Daten siehe unter Allgemeine Tabellen

Schema 66a



Wellenzahl [cm⁻¹] aufgetragen gegen Lösungsmittelparameter pi* [144]; Daten siehe unter Allgemeine Tabellen

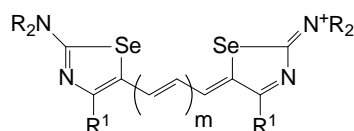
Schema 66b

3.2. Methin- und Azamethinfarbstoffe

3.2.1. Darstellung der Methinfarbstoffe

N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21** reagieren in der Siedehitze analog zu den N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19**, N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20** und N,N-disubstituierten 2-Amino-imidazolen **23** mit den methinbildenden Reagenzien Triethylorthoformiat **127**, 3-Ethoxyacrolein-diethylacetal **128**; aber auch mit Malondialdehyd-dianil-hydrochlorid **129** oder Glutacondialdehyd-dianil-hydrochlorid **130** in Essigsäureanhydrid im Beisein von Magnesiumperchlorat-hexahydrat zu den bisher nicht bekannten Monomethinen **136**, Trimethinen **142** und Pentamethinen **148** [145] (Tabelle 10a und weitere Daten siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Tabelle 10a Mono-, Tri- und Pentamethine mit N,N-disubstituierten Selenazolyl-Resten



136, 142, 148

	R₂N	R^I	m	Ausbeute [%]	Fp [°C]	λ_{max} [nm] (log ε) *
136a	Me ₂ N	Ph	0	25 - 30	223 – 224	584 (4,95)
136b	Pyrr	Ph	0	30 - 35	282 – 283	588 (4,94)
136c	Pip	Ph	0	35 - 40	269 Zers.	596 (4,95)
136d	Morph	Ph	0	45 - 50	294 – 297	595 (4,97)
142a	Me ₂ N	Ph	1	15 - 20	273 – 274	677 (5,26)
142b	Me ₂ N	^t But	1	20 - 25	304 – 305	685 (5,10)
142c	Et ₂ N	Ph	1	15 - 20	218 – 222	684 (5,29)
142d	Pyrr	Ph	1	15 - 20	267 – 268	680 (5,27)
142e	Pip	Ph	1	45 - 50	264 – 265	688 (5,27)
142f	Me(Ph)N	Ph	1	40 - 45	189 – 191	695 (5,09)
142g	Bz ₂ N	Ph	1	40 - 45	233 – 235	690 (5,31)
142h	Morph	Ph	1	45 - 50	293 – 295	686 (5,26)
142i	Morph	^t But	1	15 - 20	262 - 264	673 (5,28)

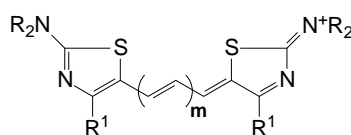
*) in Dichlormethan vermessen

Tabelle 10a (Fortsetzung)

	R ₂ N	R ¹	m	Ausbeute [%]	Fp [°C]	λ _{max} [nm] (log ε) *
148a	Me ₂ N	Ph	2	30 - 35	223 - 228	780 (5,38)
148b	Me ₂ N	^t But	2	15 - 20	258 - 264	759 (5,41)
148c	Et ₂ N	^t But	2	15 - 20	162 - 164	766 (5,42)
148d	Pyrr	^t But	2	30 - 35	255 - 257	764 (5,38)
148e	Pip	^t But	2	15 - 20	213 - 215	771 (5,39)
148f	Morph	Ph	2	20 - 25	264 - 266	787 (5,36)
148g	Morph	^t But	2	10 - 15	250 - 253	766 (5,39)
148h	Bz ₂ N	Ph	2	10 - 15	209 - 213	795 (5,39)

Obwohl die Reaktion von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **19** mit methinbildenden Reagenzien **127**, **128** zu den entsprechenden Mono- und Trimethinen **134**, **140** bereits beschrieben wurde (siehe unter II A 3.1., Schema 37), waren sogar einige schwefelhaltige Farbstoffe, wie das Monomethin **134a**, die Trimethine **140a** bis **140c** sowie die Pentamethine **146a** bis **146c** bislang noch unbekannt (Tabelle 10b und unter Allgemeine Tabellen).

Tabelle 10b Mono-, Tri- und Pentamethine mit N,N-disubstituierten Thiazolyl-Resten

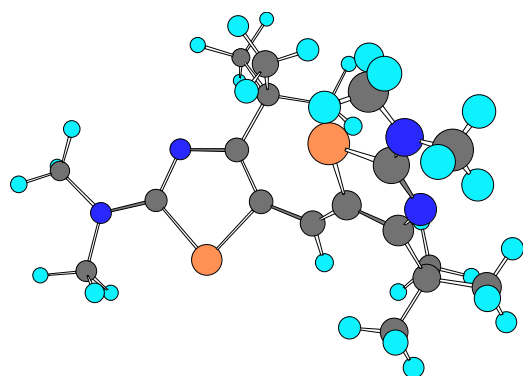
**134, 140, 146**

	R ₂ N	R	m	Ausbeute [%]	Fp [°C]	λ _{max} [nm] (log ε) *
134a	Morph	Ph	0	55 - 60	285 - 286	586 (4,95)
140a	Morph	Ph	1	60 - 65	287 - 290	680 (5,23)
140b	Me ₂ N	^t But	1	15 - 20	250 - 251	653 (5,31)
140c	Pip	^t But	1	15 - 20	244 - 246	665 (5,33)
146a	Me ₂ N	^t But	2	15 - 20	258 - 264	753 (5,39)
146b	Et ₂ N	^t But	2	15 - 20	162 - 164	761 (5,42)
146c	Pip	^t But	2	15 - 20	213 - 215	765 (5,37)

*) in Dichlormethan vermessen

Die gebildeten Farbstoffe werden nach dem Abkühlen und Auskristallisieren direkt oder im Falle löslicher Farbstoffe nach dem Zusetzen inerter Fällungsmittel, wie Diethylether oder Essigsäurediethylester in Ausbeuten zwischen 10% und 65% isoliert.

N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21** mit sperrige Substituenten, wie mit tert.-Butylgruppen in der 4-Position des Heterocyclus, reagieren aufgrund sterischer Hinderung nicht mit methinbildenden Reagenzien, wie zum Beispiel mit Triethylorthoformiat **127**, zu den entsprechenden Monomethinen **136**, die nach Kraftfeldberechnungen einen Verdrillungswinkel von 45° innerhalb der Konjugationsachse besitzen sollten und daher nicht bildungsbegünstigt erschienen (Schema 67a).

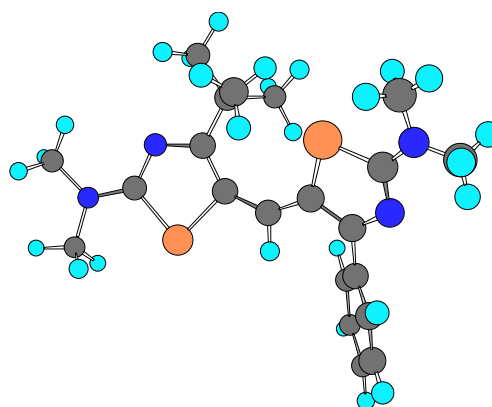


136

(AM1 Geometrieoptimierung):

Verdrillung 45°

Schema 67a



136a'

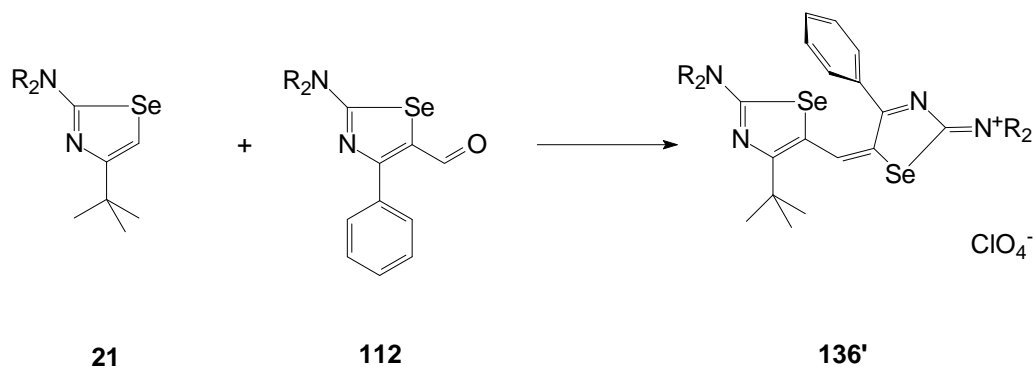
(AM1 Geometrieoptimierung):

Verdrillung 17°

Schema 67b

Im Gegensatz dazu erhält man aus den 4-tert.-Butyl-substituierten Aminoheterocyclen die zugehörigen Tri- und Pentamethine, **142b**, **148b** bis **148e** und **148g**.

Es gelingt aber auch, wie das Beispiel **136'** zeigt, aus N,N-dialkylsubstituierten 2-Amino-4-tert.-butyl-selenazolen **21** mit N,N-dialkylsubstituierten 5-Formyl-selenazolen **112** (siehe II B 1.4) die unsymmetrischen Monomethine herzustellen, wenn die Formylverbindungen in ihren 4-Positionen Phenyl-substituiert sind (Schema 68).



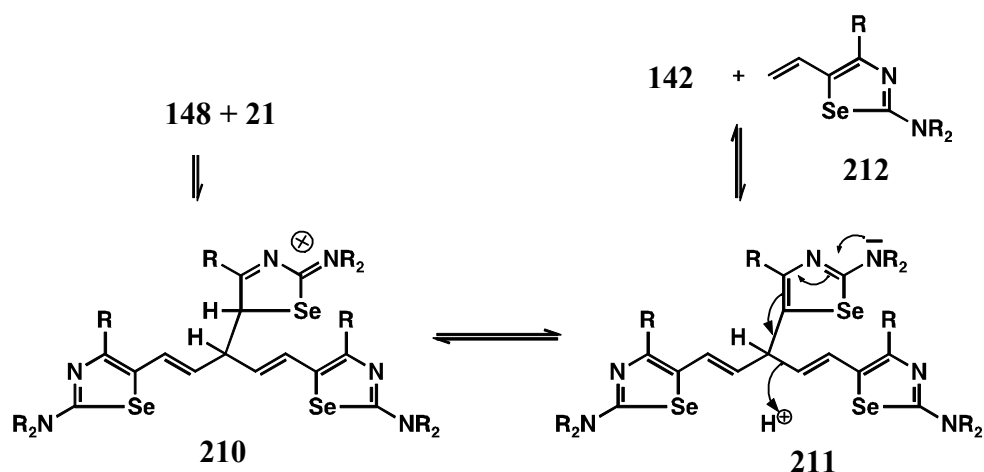
Schema 68

Beispielhaft wurde das Monomethin **136a'** ausgehend von 2-N,N-Dimethylamino-4-tert.-butyl-selenazol **21h** und 2-N,N-Dibenzylamino-4-phenyl-5-formyl-selenazol **112c** in einer Ausbeute von 31% und einem Schmelzpunkt von 201-203°C synthetisiert (Daten unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Offenbar wird hier die starke Verdrillung in der Konjugationsachse von ca. 45° auf ca. 17° vermindert, wenn ein tert.-Butyl-Substituent durch einen Phenylring ersetzt wird (Schema 67b).

Nucleophile Substitution an den Methinkettenatomen

Werden N,N-disubstituierte 2-Aminoselenazole **21** beispielsweise mit Glutacon-dialdehyd-dianil-hydrochlorid **130** längere Zeit (ca. 20 Minuten) in siedendem Essigsäureanhydrid erhitzt, beobachtet man neben den zu erwartenden Pentamethinen **148** (m=2) gleichzeitig auch die Bildung der entsprechenden Trimethine **142** (m=1). Deshalb konnten einige Pentamethine **148**, ausgehend von den N,N-disubstituierte 2-Aminoselenazolen **21b**, **21f** und **21g**, nur im Gemisch mit den entsprechenden Trimethinen **142** erhalten werden.

Mechanistisch handelt es sich bei dieser Reaktion um eine so genannte „Methinkettenspaltung“, die sich einem im ersten Reaktionsabschnitt zunächst gebildeten Pentamethin anschließt (Schema 69).



Schema 69

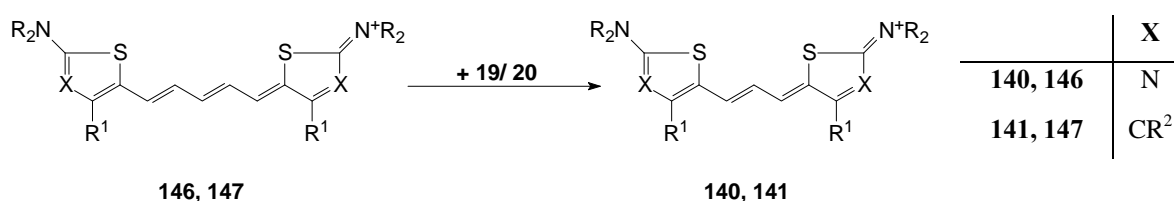
Dabei erfolgt der weitere Angriff des Nucleophils **21** an einen mit einer positiven Partialladung versehenen Methingruppe des Pentamethins **148**. Das dabei gebildete Addukt **210** deprotoniert anschließend zum Intermediat **211** und liefert nach der Abspaltung eines vinyl-substituierten Selenazols **212** schließlich das entsprechende Trimethin **142**.

Das vinyl-substituierte Selenazol **212** war nicht isolierbar. Die stetige Viskositätserhöhung beim Stehen der Reaktionslösungen über mehrere Tage bei Raumtemperatur deutet aber auf eine Oligomerisierungsreaktion und somit auf dessen Existenz hin.

Methinkettenspaltungen dieser Art sind aus der Literatur bisher nur beim Angriff von aliphatischen Aminen auf cyaninartige Farbstoffe bekannt geworden [146].

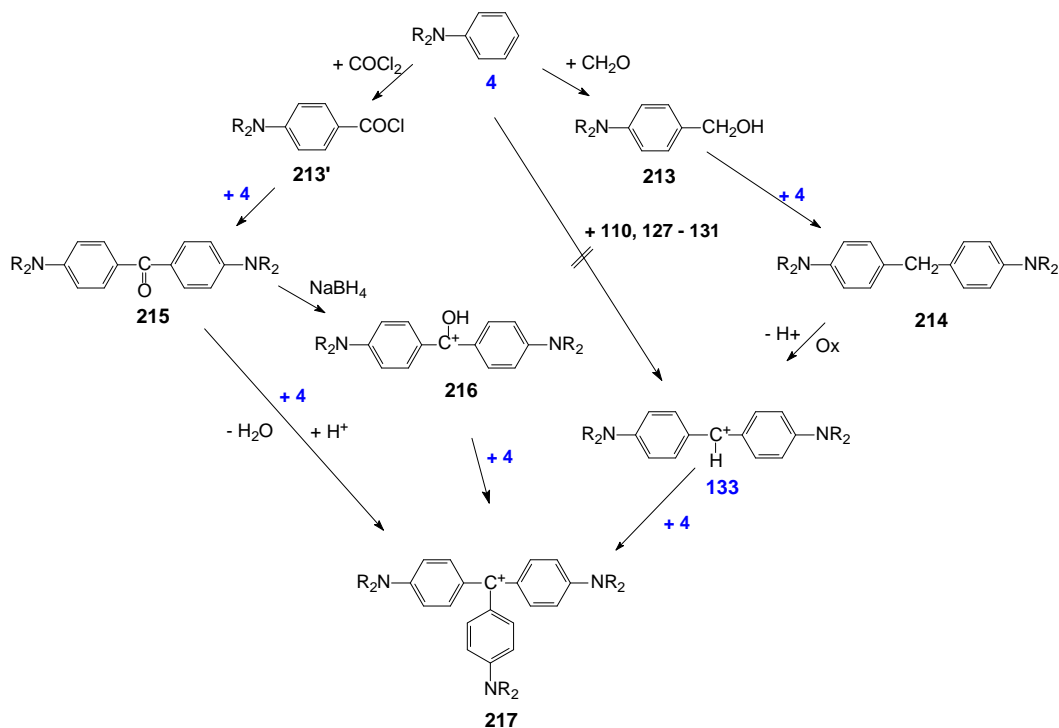
Man erhält die Trimethine **142** unter Ausnutzung dieses Effekts somit auch gezielt aus ihren entsprechenden Pentamethinen **148** nach längerem Erwärmen in der Siedehitze unter Anwendung eines Überschusses der entsprechenden heteroaromatischen Verbindung **21**.

Eigene Versuche haben gezeigt, dass auch Pentamethine mit N,N-disubstituierten 2-Aminothiazolyl-Resten **146** und bereits bekannte Pentamethine mit N,N-disubstituierte 2-Aminothieryl-Resten **147** durch N,N-disubstituierte Thiazole **19** sowie durch N,N-disubstituierte Thiophene **20** mittels Methinkettenspaltung in die entsprechenden Trimethine **140** und **141** überführt werden können (Schema 70, siehe auch im Experimentellen Teil).



Schema 70

Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass die Synthese von Methinfarbstoffen, ausgehend von einfachen N,N-disubstituierten Anilinen **4**, im Gegensatz zur Herstellung der heteroanalogen Farbstoffe mit den hier angegebenen methinbildenden Reagenzien **127** bis **131** nicht durchführbar ist. Diese Farbstoffe müssen vielmehr über eine aufwendige, in Schema 71 skizzierte Prozedur, synthetisiert werden. So erfordert die Herstellung carbocyclischer Methine **133** in der Regel den Umweg über die entsprechenden Hydroxymethylierungsprodukte **213** der N,N-disubstituierten Aniline **4** zu Diarylmethanen **214**, die dann in einem weiteren Schritt in die entsprechenden Diarylmethanfarbstoffe **133** durch Oxidation überführt werden müssen. Von den Methinen abgeleitete Triarylmethanfarbstoffe **217** stellt man ausgehend von Michler's Ketonen **215** mit N,N-disubstituierten Anilinen **4** in Essigsäureanhydrid unter Wasserentzug her. Alternativ erhält man diese auch durch Reduktion der Ketone **215**, die wiederum aus den N,N-disubstituierten Anilinen **4** über ihre Säurechloride **213'** zugänglich sind, mittels Natriumborhydrid über die Stufe von Michler's Hydrol **216** [147].



Schema 71

Die Notwendigkeit der Anwendung dieser aufwendigen Syntheseprozedur belegt, dass einfache N,N-disubstituierten Aniline **4** wesentlich schwächere Nucleophile sind, als ihre heteroanalogen Verbindungen **19** bis **23**.

3.2.2. Charakterisierung

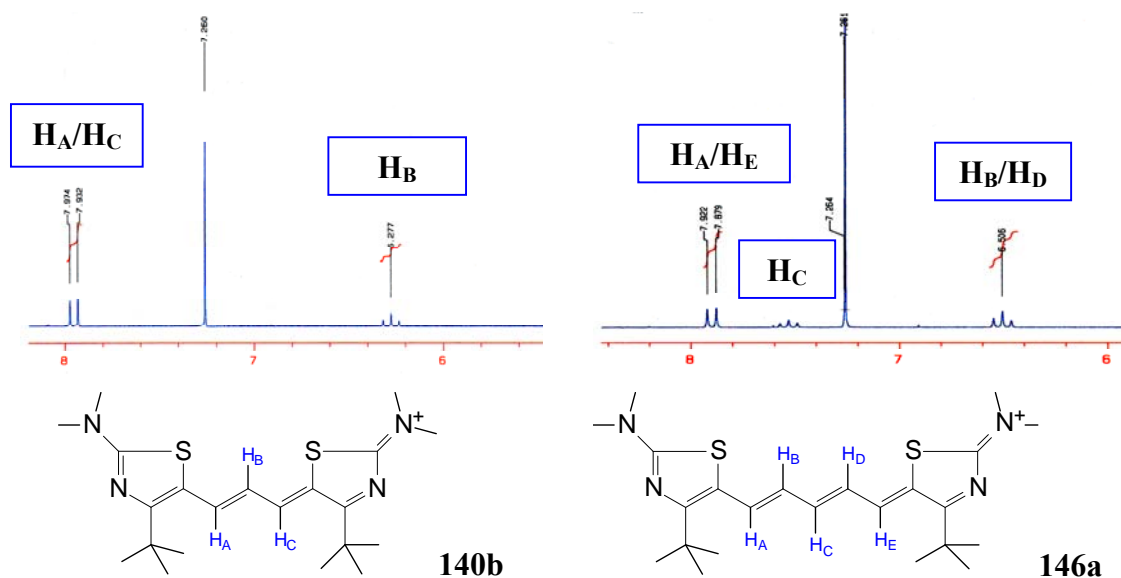
Die Strukturen der neuen Methine **134**, **136**, **140**, **142**, **146**, **148** und **136a'** wurde mittels Elementaranalyse sowie durch die ¹H-NMR-Spektroskopie gesichert (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

In ihren ¹H-NMR-Spektren haben die neuen Farbstoffe neben Signalen im Aliphaten-Bereich zwischen 1,7 ppm und 4,1 ppm und im Aromatenbereich zwischen 6 ppm und 8,60 ppm, insbesondere charakteristische Signale im Bereich zwischen 8,1 ppm und 8,4 ppm, zwischen 7,95 ppm und 8,60 ppm sowie zwischen 6,00 ppm und 6,80 ppm. Die erste Signalgruppe wird von Alkylsubstituenten an den jeweiligen 4-Positionen sowie von den tertiären Aminogruppen der heterocyclischen Resten hervorgerufen.

Die Signale der zweiten Signalgruppe stammen von den Protonen der methinischen Kette zwischen den heterocyclischen Resten, gelegentlich werden sie aber von den im Molekül gegebenenfalls vorhandenen Phenyl-Protonen überlagert. So liefern die Monomethine **134**, **136** und **136a'** charakteristische Singulets im Bereich zwischen 8,1 ppm und 8,6 ppm. Die

Signale der Methingruppen in den Trimethinen **140** und **142** sowie in den Pentamethinen **146** und **148** werden aufgrund der Kopplung mit den in der Kette weiter vorhandenen Methin-Protonen in Multipletts aufgespalten. Man findet Dubletts zwischen 7,95 ppm und 8,60 ppm in der Trimethinserie **140**, **142** und Dubletts in den Pentamethinserien **146** und **148** bei 7,90 ppm. Die Protonen in der Meso-Position werden in der Trimethinserie **140**, **142** zwischen 6,00 ppm und 6,80 ppm und in der Pentamethinserie **146** und **148** bei 7,50 ppm als Triplets (Doppeldubletts) gefunden (Schema 72).

Nach **S. Dähne et al.** ist bekannt, dass die chemischen Verschiebungen der Methinprotonen in Polymethinen mit der Elektronenalternanz entlang ihrer methinischen Kette korrelieren [148]. So sind auch die Protonen H_A / H_C sowie H_A / H_E beispielgebend der Methine **140b** und **146a**, die in der unmittelbaren Nachbarschaft zu ihren heterocyclischen Resten stehen, jeweils zu tieferen Feldern verschoben, da diese eine stärker positive Partialladungen tragen, als die Protonen ihrer benachbarten Methingruppen. Die Signale der Protonen H_B sowie H_B/H_D werden sowohl bei den Trimethinen **140**, **142** als auch bei den Pentamethinen **146** und **148** jeweils bei höheren Feldern gefunden (Schema 72). Benachbarte Methin-Protonen koppeln miteinander, so dass Dubletts bzw. Doppel-Dubletts entstehen. Die Kopplungskonstanten betragen etwa 12 Hz (siehe 142a bis 142h, unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil), so dass nach **S. Dähne** und **J. Ranft** [148a] eine All-Trans-Anordnung der Methinprotonen nahegelegt wird.



¹H-NMR-Spektren (Ausschnitt Aromatenbereich) in $CDCl_3$ vermessen

Schema 72

3.2.3. UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

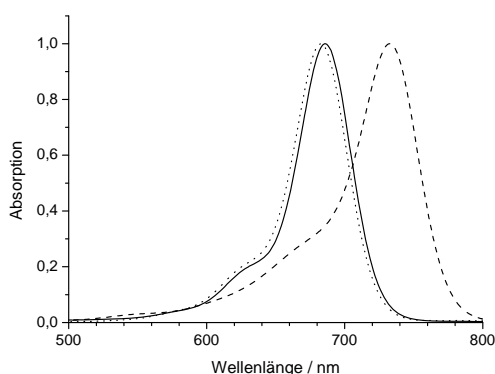
Die neuen Methinfarbstoffe sind tieffarbige Verbindungen, die Licht vom sichtbaren- bis in den NIR-Spektralbereich absorbieren. So absorbieren die Monomethine **134a**, **136a** bis **136d** zwischen 584 nm und 596 nm, das entsprechende unsymmetrische Monomethine **136a'** bei 580 nm und die Trimethine **140a** bis **140c**, **142a** bis **142h** zwischen 650 nm und 690 nm. Die entsprechende Pentamethine **146a** bis **146c** und **148a** bis **148h** absorbieren zwischen 760 nm und 795 nm (siehe Tabellen 10a / 10b und unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Die Position der langwelligsten Absorptionsbande der neuen Farbstoffe hängt erwartungsgemäß stärker von der Anzahl der Methingruppen zwischen den jeweiligen heteroaromatischen Resten als von den Substituenten in den 4-Positionen der Heteroaryle und den N,N-Dialkylamino-Substituenten in den jeweiligen 2-Positionen ab. So absorbieren zum Beispiel die am heteroaromatischen Rest 4-phenyl-substituierten Pentamethine **148a**, **148f** nur 21 nm längerwellig als ihre entsprechenden tert.-butyl-substituierten Farbstoffen **148b**, **148g** (Tabelle 10a).

Charakteristisch ist der so genannte „Methinsprung“ bei Verbindungen aus der Reihe der Polymethinfarbstoffe, der ca. 100 nm beträgt. Diesen erhält man rechnerisch durch Differenzbildung der längstwelligsten Absorption von Tri- und Monomethinen sowie durch Differenzbildung der Absorption entsprechender Penta- und Trimethine [149]. Der Methinsprung der neuen Farbstoffe mit Phenyl-Substituenten in der jeweiligen 4-Position am heterocyclischen Rest beträgt zwischen 91 nm und 103 nm. Sie sind demnach auch typisch polymethinische Farbstoffe (Tabelle 11).

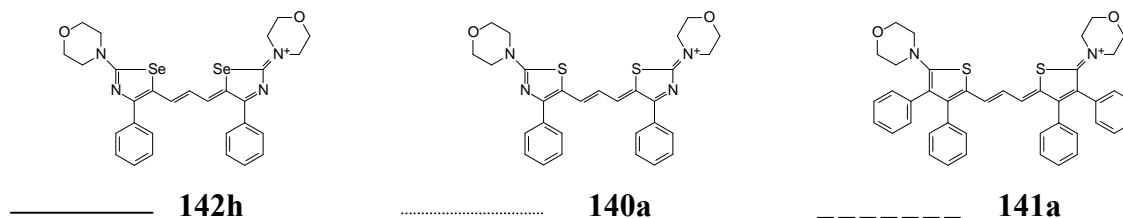
Tabelle 11 Methinsprung ausgewählter 2-Aminoselenazolyl-substituierter Methinfarbstoffe

m=0	λ_1	m=1	λ_2	m=2	λ_3	$\lambda_2 - \lambda_1 / \lambda_3 - \lambda_2$
	[nm]		[nm]		[nm]	[nm]
136a	584	142a	677	148a	780	93 / 103
136b	588	142d	680	-		92 / -
136c	596	142e	688	-		92 / -
136d	595	142h	686	148f	787	91 / 101
		142i	673	148g	766	- / 93

Selenazol-haltige Methine, wie das Trimethin **142h** (686 nm, Tabelle 10a), absorbieren nur geringfügig längerwellig als die Farbstoffe mit N,N-disubstituierten 2-Aminothiazolyl-Resten, wie beispielsweise der Farbstoff **140a** (680 nm, Tabelle 10b), (Schema 72).



Abhängigkeit der längstwelligsten Absorption von den Flügelgruppen in Trimethinen
(in Dichlormethan vermessen)



Schema 72

Im Gegensatz dazu absorbieren aber die entsprechenden Methinfarbstoffe mit thienyl-substituierten Resten, wie beispielhaft das Trimethin **141a** [70a] (728 nm, siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil), 42 nm und 48 nm längerwellig als ihre selenazolyl- sowie thiazolyl-substituierten Analoga **142h** (686 nm) und **140a** (680 nm), (Schema 72).

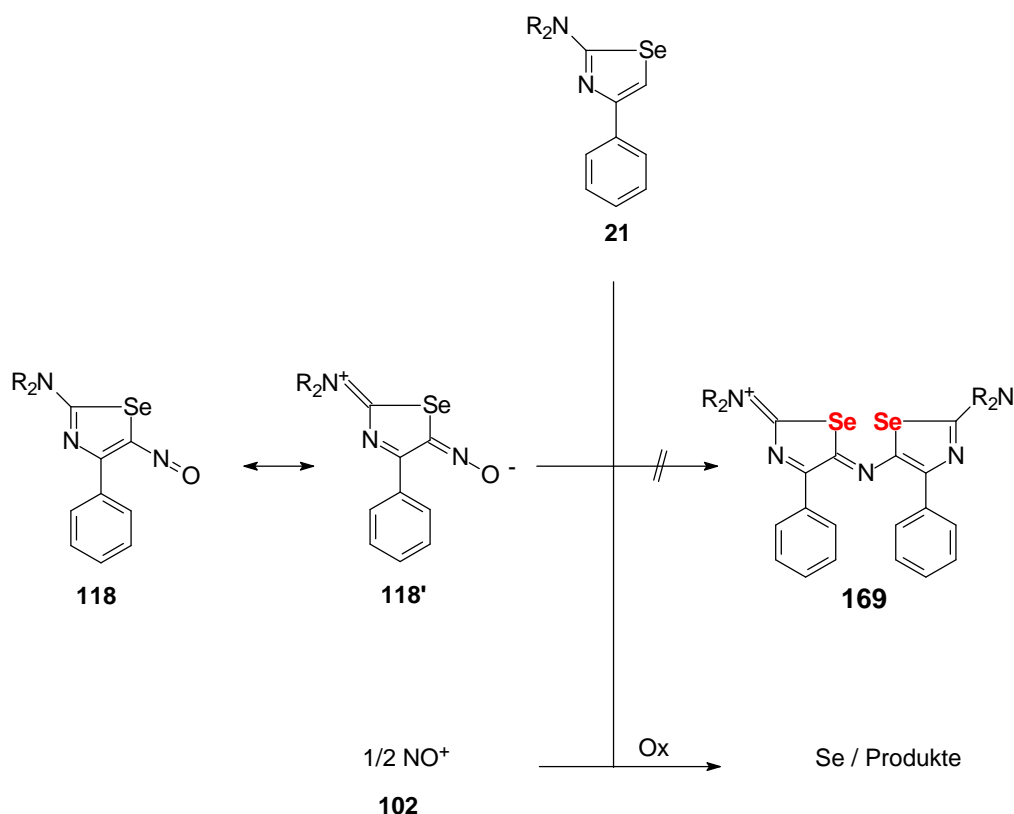
Die Hypsochromie der Absorptionswellenlänge der Methine mit thiazolyl- sowie selenazolyl-substituierten Resten gegenüber analogen Farbstoffen mit entsprechenden thienyl-substituierten Flügelgruppen lässt sich damit begründen, dass durch den Einbau des elektronegativen Stickstoffatoms in den jeweiligen schwefel- oder selenhaltigen Fünfringheterocyclus die Elektronendichte in der Konjugationsrichtung der Farbstoffe entsprechend erniedrigt wird.

Aufgrund der langwelligsten Absorption, insbesondere der neuen Pentamethine **148a**, **148f** und **148h** sowie der guten Löslichkeit der Farbstoffe in organischen Lösungsmitteln, sind diese potentielle Kandidaten für CD-ROM Anwendungen.

3.2.4. Untersuchungen zur Darstellung von Azamethinen

Weder die Reaktion N,N-disubstituierter 2-Amino-selenazole **21** mit der halben stöchiometrischen Menge Natriumnitrit **102** in Essigsäureanhydrid, noch die Umsetzung von N,N-disubstituierten 2-Amino-5-nitroso-selenazolen **118** mit N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen **21** lieferte nach bekannten SyntheseprozEDUREN [71] Indaminfarbstoffe **169** vom „Bindschedlers Grün“-Typ (Schema 73).

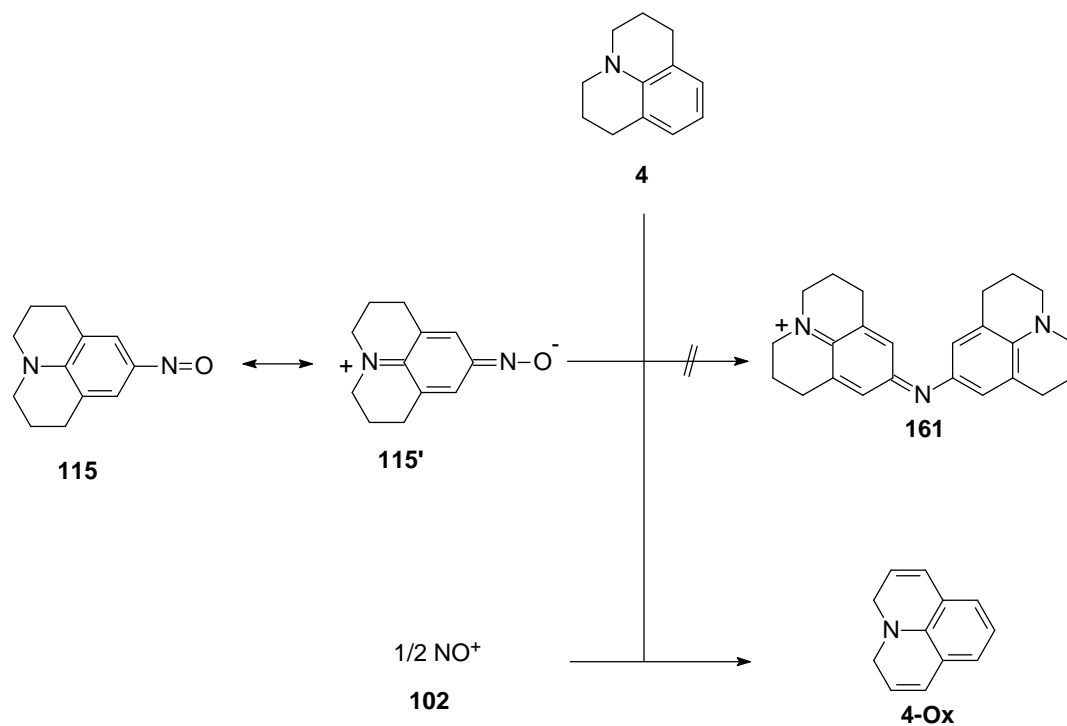
Vielmehr werden die N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **21**, wie bereits unter II B 1.5. beschrieben, durch Natriumnitrit unter Abscheidung von elementarem Selen oxidiert.



Schema 73

Wahrscheinlich liegt die heteroanaloge Carbonylgruppe in den Selenazolen **118** derart desaktiviert vor, dass sogar mit starken Nucleophilen keine Reaktion einsetzt, oder aber die Farbstoffe vom Typ **169** sind durch die raumfüllenden Selenatome, rot gekennzeichnet, ähnlich wie bei den Monomethinen **136**, sterisch zu stark gehindert.

Von ähnlichen Desaktivierungsprozessen berichtete bereits **A. Kanitz** bei dem Versuch der Herstellung von Indaminfarbstoffen **161** mit stark elektronenschiebenden Resten in 4-Nitroso-N,N-dialkylanilinen, wie in entsprechenden Julolidin-Derivaten **115**. [71] (Schema 73a).

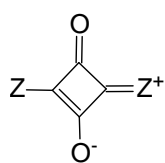


Schema 73a

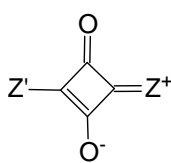
Häufig wurden in einer Nebenreaktion Oxidationsprozesse beobachtet, die beim Julolidinkörper zu interessanten Folgereaktionen unter Bildung von **4-Ox** führen [150].

3.3 1,3-Quadraine, 1,2-Quadratsäurefarbstoffe und Semiquadratsäurederivate

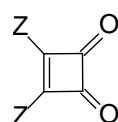
Gemäß der Aufgabenstellung wurde die Herstellbarkeit neuer symmetrischer und unsymmetrischer 1,3-Quadraine **Z-Q-Z** und **Z-Q-Z'** mit gleichen und mit unterschiedlichen Flügelgruppen **A** bis **N** für **Z / Z'** sowie neuer 1,2-Quadratsäurefarbstoffe **Q(Z)₂** und neuer Semiquadratsäurederivate **QZ-Z'** mit den Flügelgruppen **A** bis **N** für **Z** und den Resten **OH**, **Cl**, **OR**, **NR₂**, für **Z'** geprüft [151].



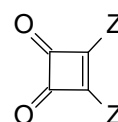
Z-Q-Z



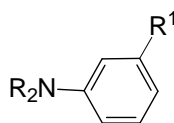
Z-Q-Z'



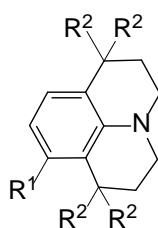
Q(Z)₂



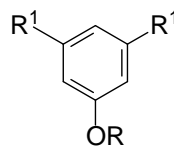
QZ-Z'



A



B

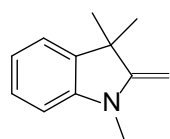


C

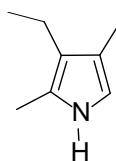
	NR₂	R¹
A¹	Me ₂ N	H
A²	Me ₂ N	F
A³	Me ₂ N	OH
A⁴	Et ₂ N	OH

	R¹	R²
B¹	OH	H
B²	OH	Me

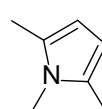
	OR	R¹
C¹	OMe	H
C²	OH	H
C³	OH	OH



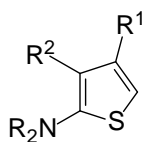
D¹



E



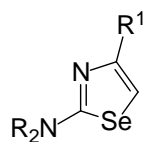
F



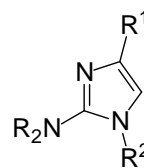
K



L



M



N

	NR ₂	R ¹	R ²
K¹	Me ₂ N	H	H
K²	Morph	H	H
K³	Pyrr	H	H
K⁴	Pip	H	H
K⁵	Ph ₂ N	H	H
K⁶	Morph	Ph	Ph

	NR ₂	R ¹	R ²
K⁷	Morph	4-OCH ₃ Ph	Ph
K⁸	Morph	4-NO ₂ -Ph	Ph
K⁹	Pip	Ph	Ph

	NR ₂	R ¹
L¹	Me ₂ N	Ph
L²	Et ₂ N	Ph
L³	Bz ₂ N	Ph
L⁴	Morph	Ph
L⁵	Pyrr	Ph
L⁶	Pip	Ph
L⁷	EtN ₂	^t But
L⁸	Bz ₂ N	^t But
L⁹	Morph	^t But
L¹⁰	Pyrr	^t But
L¹¹	Pip	^t But
L¹²	Et ₂ N	Me
L¹³	Bz ₂ N	Me
L¹⁴	Morph	Me
L¹⁵	Morph	OHept
L¹⁶	Morph	OH

	NR ₂	R ¹
M¹	Me ₂ N	Ph
M²	Et ₂ N	Ph
M³	Bz ₂ N	Ph
M⁴	Morph	Ph
M⁵	Pyrr	Ph
M⁶	Pip	Ph
M⁷	EtN ₂	^t But
M⁸	Bz ₂ N	^t But
M⁹	Morph	^t But
M¹⁰	Pyrr	^t But
M¹¹	Pip	^t But
M¹²	Bz ₂ N	Me
M¹³	Morph	Me

	NR ₂	R ¹ /R ²
N¹	Morph	Ph

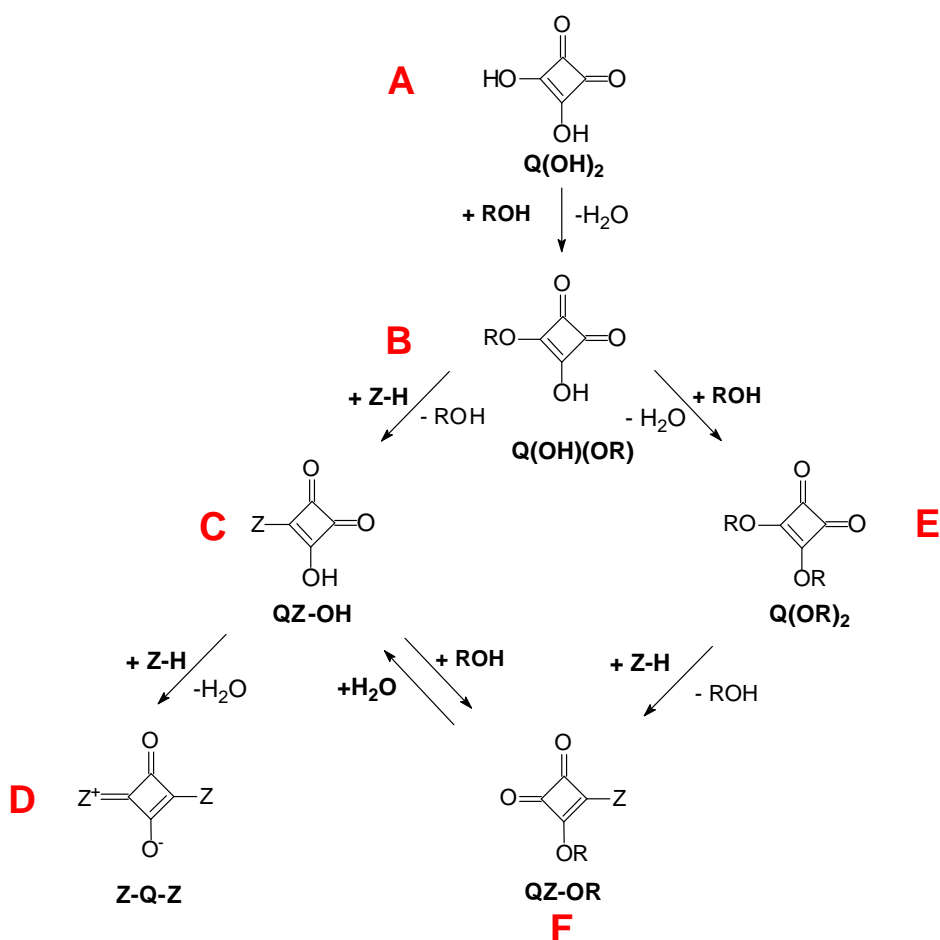
3.3.1. Darstellung und Charakterisierung von Semiquadratsäurederivaten

Es ist bekannt, dass Semiquadratsäurederivate **QZ-Z'** wichtige Synthone zur Herstellung unsymmetrischer 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'** als auch Intermediate bei der Bildung dieser Farbstoffe sein können (siehe unter II A 3.3.1).

Obwohl auf genügend Methoden zur Synthese der Semiquadratsäuren **QZ-OH** und ihrer Derivate **QZ-OR** und **QZ-Cl** zugegriffen werden kann, ist ihre Herstellung teilweise auch heute noch sehr aufwendig (siehe unter II A 3.3.3).

Deshalb wurde von uns zuerst die 1:1 Kondensation, ausgehend von Quadratsäure **Q(OH)₂** (**A**) und dem jeweiligen Nucleophil **Z-H** in protisch polaren Lösungsmitteln untersucht.

Je nach dem, wie reaktiv die dabei gebildeten Semiquadratsäuren **QZ-OH** (**C**) sind, erhielten wir auf dem Weg von (**A**) nach (**C**) Gemische dieser Verbindung mit den entsprechenden symmetrischen 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z** (**D**) (Schema 74). Oftmals wurden aber auch überraschenderweise keine Semiquadratsäuren **QZ-OH** (**C**) erhalten.



Schema 74

So konnten bei der Reaktion von N,N-Dialkylanilinen **A-H** (**4**) für **Z-H**, mit Quadratsäure **Q(OH)₂** (**A**) im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 keine entsprechenden Semiquadratsäuren vom Typ **QA-OH** (**C**) dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden. Es entstanden sofort die symmetrischen 1,3-Quadraine **A-Q-A** (**D**). Offenbar ist in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den gebildeten Semiquadratsäuren des Typs **QA-OH** (**C**) und **A-H** so hoch, dass diese sofort zum symmetrischen 1,3-Quadrain **A-Q-A** (**D**) reagieren.

Andererseits liefern Verbindungen **Z-H** mit stärker nucleophilen Eigenschaften, wie zum Beispiel N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **K-H** (**20**), mit Quadratsäure **Q(OH)₂** Gemische aus den entsprechenden Semiquadratsäuren **QK-OH** (**C**) und ihren daraus abgeleiteten symmetrischen 1,3-Quadrainen **K-Q-K** (**D**).

Geschuldet der Tatsache, dass die Trennung der 1,3-Quadraine **K-Q-K** von den gesuchten Semiquadratsäuren **QK-OH** nur unter erheblichem Aufwand und starken Ausbeuteverlusten durchführbar war, wurden von uns keine weiteren Versuche unternommen, Semiquadratsäuren nach dieser Methode herzustellen.

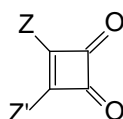
Für die Umsetzung von 3-Fluor-N,N-dimethylanilin **A²-H** (**4a**) mit **Q(OH)₂** (**A**) gelang uns jedoch die Isolation der zugehörigen Semiquadratsäure **QA²-OH** (**C**) aus einem kleintechnischen Reaktionsansatz zur Herstellung des symmetrischen Farbstoffs **A²-Q-A²** (**D**). Als schwaches Nucleophil (Fluor starker -I Effekt) reagiert **A²-H** (**4a**) nur in Ausbeuten zwischen 5% und 10% mit Quadratsäure **Q(OH)₂** (**A**) in einem 1-Butanol / Toluol Lösungsmittelgemisch über die Stufen des Quadratsäure-monoalkylesters **Q(OH)(OR)** (**B**) und der entsprechenden Semiquadratsäure **QA²-OH** (**C**) zum eigentlich gewünschten symmetrischen 1,3-Quadrain **A²-Q-A²** (**D**). Nach dem Abtrennen des Farbstoffs erhielten wir bei der Aufarbeitung der Reaktionsmutterlauge zunächst destillativ den während der Reaktion als Nebenverbindung gebildeten Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** (**E**) sowie nicht umgesetztes 3-Fluor-N,N-dimethylanilin **A²-H** (**4a**) zurück. Der wasserunlösliche Destillationssumpf lieferte nach der Behandlung mit einem Salzsäure / Eisessig-Gemisch schließlich die gewünschte Semiquadratsäure **QA²-OH** (**C**). Offensichtlich lag der entsprechende Semiquadratsäureester **QA²-OBut** (**F**) im Sumpf vor, der durch die saure Prozedur hydrolysierte. Betrachtet man die in Schema 74 skizzierte Reaktionsabfolge, so wird klar, dass der Reaktionsschritt zur Farbstoffbildung in diesem Fall aufgrund der schwachen Nucleophilie des 3-Fluor-N,N-dimethylanilins **A²-H** (**4a**) so langsam wird, dass die Veresterung der intermediär gebildeten Semiquadratsäure **QA²-OH** (**C**) zu **QA²-OBut** (**F**) sowie auch die Veresterung der Quadratsäure **Q(OH)₂** (**A**) selbst zu Quadratsäure-dibutylester

Q(OBut)₂ (E) im verwendeten Reaktionsmedium 1-Butanol / Toluol in Konkurrenz zur eigentlichen Farbstoffbildung steht. Ob der in der Reaktionsmischung gebildete Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂ (E)** mit 3-Fluor-N,N-dimethylanilin **A²-H (4a)** auch zum Semiquadratsäureester **QA²-OBut (F)** reagiert, soll hier nur als hypothetische Möglichkeit aufgeführt sein. Von **H.E. Sprenger** und **W. Ziegenbein** ist aber bekannt, dass reaktive Nucleophile **Z-H** in solcher Weise reagieren können [83].

Dieser Befund war für uns Anlass, neue Verbindungen, insbesondere vom Typ **QK-Z'** und **QL-Z'** ausgehend von Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** oder Quadratsäurediethylester **Q(OEt)₂**, durch 1:1-molare Reaktion mit N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)** und N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazolen **L-H (19)**, herzustellen [151d].

Für spektroskopische Vergleichszwecke und zur Synthese neuer unsymmetrischer 1,3-Quadraine war auch die Darstellung der an sich bekannten Semiquadratsäuren der Typen **QC¹-OH**, **QC²-OH**, **QD¹-OH**, **QF-OH** und **QE-OH** nebst ihrer Vorstufen von Interesse, Tabelle 12a.

Tabelle 12a: Semiquadratsäurederivate **QZ-Z'**



QZ-Z'	Ausbeute [%]	DSC [°C]
QA²-OH	30 - 35	260 Zers.
QC¹-Cl	60 - 65	120
QC¹-OH [98a], [152]	50 - 55	232 Zers.
QC²-Cl	50 - 55	208
QC²-OH [152]	25 - 30	273 Zers.
QD¹-OBut	80 - 85	126
QD¹-OH	20 - 25	207 Zers.
QE-OBut	40 - 45	159
QE-OH	75 - 80	265 Zers.
QF-OBut	20 - 25	134
QF-OH	45 - 50	243 Zers.
QK¹-Cl	70 - 75	198 Zers.
QK¹-OBut	30 - 35	120
QK¹-OEt	35 - 40	167
QK¹-NPyrr	40 - 50	247
QK¹-OH	50 - 55	243 Zers.
QK⁵-Cl	35 - 40	190
QK⁵-OEt	45 - 50	154
QK⁵-OH	30 - 40	235
QL¹-Cl	55 - 60	205 Zers.
QL¹-OH	25 - 35	284 Zers.

Die Semiquadratsäuren vom Typ **QD¹-OH**, **QF-OH**, **QE-OH** und **QK-OH** erhielten wir durch Hydrolyse ihrer Ester **QD¹-OBut**, **QF-OBut**, **QE-OBut** und **QK-OBut** in einem Gemisch aus Essigsäure und 1n Salzsäure in der Siedehitze.

Einige dieser Säuren ließen sich auch alternativ durch Hydrolyse der entsprechenden Semiquadratsäurechloride, wie aus **QC¹-Cl**, **QC²-Cl** sowie aus **QK-Cl** herstellen. Diese Verbindungen konnten nach bekannten Syntheseprozuren (siehe unter II A 3.3.3) bequem aus Quadratsäuredichlorid **QCl₂** und Anisol **C¹-H** sowie N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)** in Benzol zugänglich gemacht werden.

Bemerkenswert ist, dass insbesondere die neuen Semiquadratsäurechloride vom Typ **QK-Cl** bei Raumtemperatur beachtlich hydrolysestabil sind, obwohl man diese als vinyloge Säurechloride aufzufassen hat.

Bemerkenswert war weiterhin, dass die Herstellung der Semiquadratsäurechloride vom Typ **QK-Cl**, anders als die bereits bekannten analogen Verbindungen **QA-Cl** [102] oder **QC¹-Cl**, mit N,N-dialkylaminophenyl-Resten **A** sowie mit dem Anisyl-Rest **C¹**, auch ohne Benutzung eines Lewis-Katalysators erfolgte.

Damit zeigt sich ein weiteres Mal, dass die N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophene **K-H (20)** wesentlich stärkere nucleophile Eigenschaften haben als ihre iso- π -elektronischen N,N-disubstituierten Aniline **A-H (4)**.

Die nachfolgende Substitution des im Molekül der Semiquadratsäurechloride **QK-Cl** noch verbliebenen Halogens gegen einen weiteren heteroaromatischen Rest erfolgt dann aber erst unter wesentlich drastischeren Reaktionsbedingungen; in der Regel oberhalb von 120°C (siehe unter II B 3.3.6).

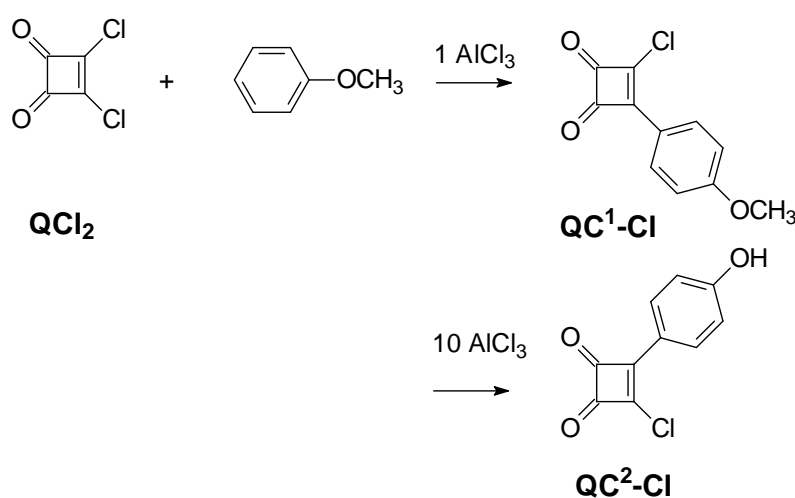
Die Selektivität der Reaktion erlaubte es, beispielhaft die Semiquadratsäurechloride **QK¹-Cl** und **QK⁵-Cl** zu isolieren und diese anschließend durch Hydrolyse in einem siedenden Essigsäure-Salzsäure-Gemisch in die entsprechende Semiquadratsäuren **QK¹-OH** und **QK⁵-OH** zu überführen.

Des Weiteren konnte aus dem Semiquadratsäurechlorid **QK¹-Cl** durch Aminolyse mit Pyrrolidin beispielhaft das Semiquadratsäureamid **QK¹-NPyrr** in Tetrahydrofuran in Ausbeuten zwischen 40% und 50% erhalten werden (siehe Tabelle 12a und unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Die Synthese von Semiquadratsäureamiden wurde bereits von **A. Treibs et al.** [82] beschrieben, allerdings dort ausgehend von Semiquadratsäureestern des Typs **QE-OEt**.

N,N-dialkylamino-substituierte 2-Amino-thiazole **L-H (19)** reagieren wie ihre analogen N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophene **K-H (20)** mit einfachen Quadratsäurederivaten. Wir

erhielten so aus dem 2-N,N-Dimethylamino-4-phenyl-thiazol **L¹-H (19a)** mit Quadratsäuredichlorid **QCl₂** das entsprechende Semiquadratsäurechlorid **QL¹-Cl** in siedendem Benzol. Auch hier lieferte die anschließende Hydrolyse in einem Essigsäure / Salzsäure Gemisch das gesuchte Semiquadratsäure-Derivat **QL¹-OH**.

Zur Herstellung des Semiquadratsäurechlorids **QC¹-Cl** wurde zunächst nach einer allgemeinen Syntheseprozedur von **P.M. Kazmaier et al.** verfahren [102b], indem Quadratsäuredichlorid **QCl₂** und Anisol **C¹-H** in einem 10-fach stöchiometrischen Überschuss an Aluminiumchlorid erhitzt wurde. Dabei erhielten wir statt Verbindung **QC¹-Cl** unter Etherspaltung das Semiquadratsäurechlorid **QC²-Cl** (Schema 75).



Schema 75

Die Anwendung von stöchiometrischen Mengen Aluminiumchlorid lieferte dann aber das Zielprodukt. Etherspaltungen von Verbindungen mit Anisyl-Resten zu den entsprechenden Phenolen unter Anwendung größerer Mengen Aluminiumchlorid sind von **P. Pfeiffer** und **E. Haack** beschrieben worden [153].

Die Strukturen der neuen Verbindungen wurde durch ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch die Elementaranalyse sichergestellt (Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

IR-Spektroskopie:

Die neuen Semiquadratsäurederivate **QZ-Z'** weisen in ihren IR-Spektren charakteristische Banden auf, die den Valenz-Schwingungen ihrer Carbonylgruppen zugeordnet werden können (Tabelle 12b). Die Semiquadratsäurechloride **QZ-Cl** haben dabei eine charakteristische Dreiband-Struktur (**1a / 1b / 2**), während bei den anderen Semiquadratsäure-Derivaten vom Typ **QZ-OR**, **QZ-NR₂** und den entsprechenden Säuren

QZ-OH jeweils nur 2 Banden (**1a** und **2**) detektiert werden konnten (Semiquadratsäuren **QZ-OH** sind in der Tabelle zur besseren Übersicht blau gekennzeichnet).

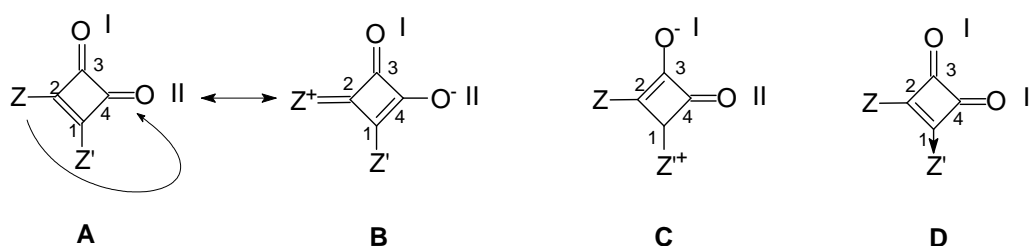
Tabelle 12b QZ-Z': Charakteristische Valenzschwingungen der Carbonylbanden in KBr und längstwellige Absorption im UV/Vis Spektralbereich, in Methanol

QZ-Z'	UV/Vis λ_{\max} [nm]	IR ν [cm^{-1}] in KBr			$\Delta\nu$ [cm^{-1}] (1a – 2)
		1a	1b	2	
QK¹-Cl	437 ^a	1785	1767	1750	35
QK¹-OBut	434	1777	-	1716	61
QK¹-OEt	433	1778	-	1715	63
QK¹-NPyrr	444	1769	-	1695	74
QK¹-OH	425	1781	-	1690	91
		1776 ^b	-	1681 ^b	95
QK⁵-Cl	444 ^a	1790	1772	1748	42
QK⁵-OEt	438	1780	-	1728	64
QK⁵-OH	420	1785	-	1696	89
QL¹-Cl	423 ^a	1782	1761	1745	37
QL¹-OH	396	1766	-	1715	51
QC¹-OH	333	1789	-	1719	70
QD¹-OH	422	1777	-	1709	68
QE-OH	378	1790	-	1682	108
QF-OH	347	1788	-	1704	84

^a) in Acetonitril vermessen

^b) als Diamant-ATR vermessen

Die Lage der Banden der Carbonylgruppen **I** und **II** wird entscheidend von den Substituenten an den Positionen 1 und 2 des Cyclobuten-Rings sowohl mesomer als auch induktiv beeinflusst (Schema 76; zu Mesomerie- und Induktionseffekten siehe unter [154]).

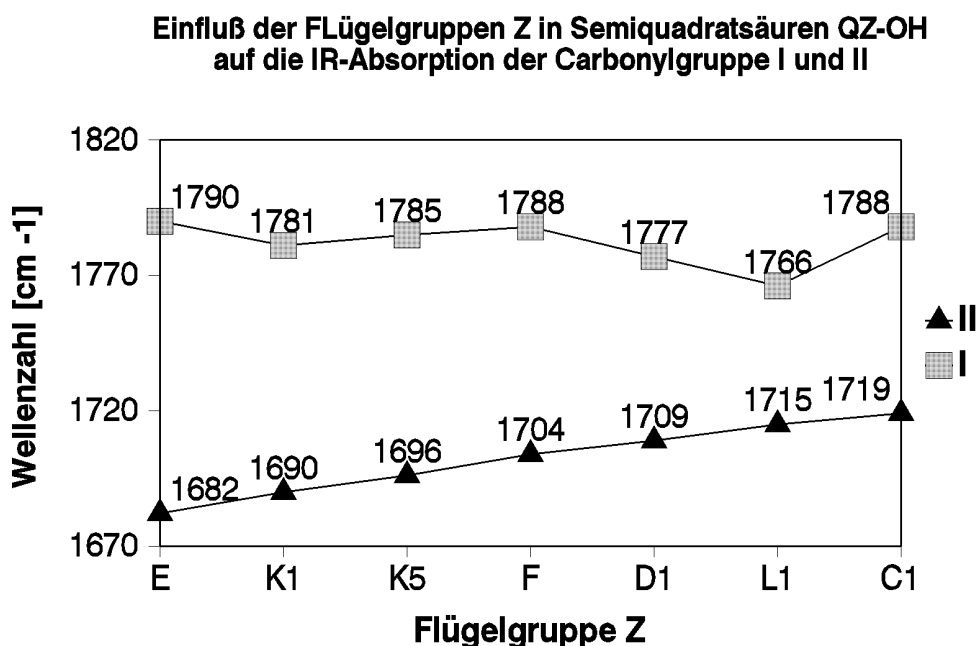


Schema 76

Ein positiv mesomerer Rest **Z** schiebt in Abhängigkeit von seiner Donatorstärke Elektronen in die Richtung der Carbonylgruppe **II**, siehe mesomere Strukturen **A/B**. Die Carbonylaktivität der Carbonylgruppe **II** in der Position 4 wird entsprechend geschwächt, die Carbonylbande also nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Ähnliche Verschiebungen durch Substituenteneffekte sind von **R. Borsdorf** und **M. Scholz** an substituierten Acetophenonen untersucht worden [155]. Substituenten für **Z'**, wie Amino-, substituiert Amino-, und

O-Alkylgruppen, vermindern wiederum die Aktivität der Carbonylgruppe **I** aufgrund ihres positiv mesomeren Effekts, siehe mesomere Formel **C**. Halogene, aber auch OH,- Amino- und Alkoxygruppen können andererseits negativ induktiv wirksam werden, wie in Formel **D** gezeigt. Die Aktivität der Carbonylgruppe **I** wird in letzterem Fall größer, die Wellenzahl nach höheren Werten verschoben.

Der Einfluss der heterocyclischen Reste **Z** in den vorliegenden Semiquadratsäurederivaten **QZ-OH** auf ihre Wellenzahlen (Tabelle 12b, **blaue** Farbe) wird in Schema 77 visualisiert.



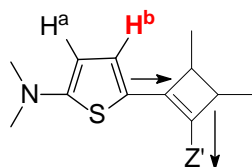
Schema 77

Der Bandenabstand $\Delta\nu$ [cm⁻¹], ermittelt aus der Differenz der Carbonyl-Banden **1a** und **2**, beträgt bei den untersuchten Semiquadratsäuren **QZ-Z'** zwischen 35 cm⁻¹ und 108 cm⁻¹. Dieser Abstand nimmt ausgehend von den entsprechenden Semiquadratsäurechloriden **QZ-Cl**, über die Ester **QZ-OR** bis hin zu den Säuren **QZ-OH** bei gleichem **Z** zu (**türkisfarbige** und **rote** Zahlen in Tabelle 12b).

¹H-NMR-Spektroskopie:

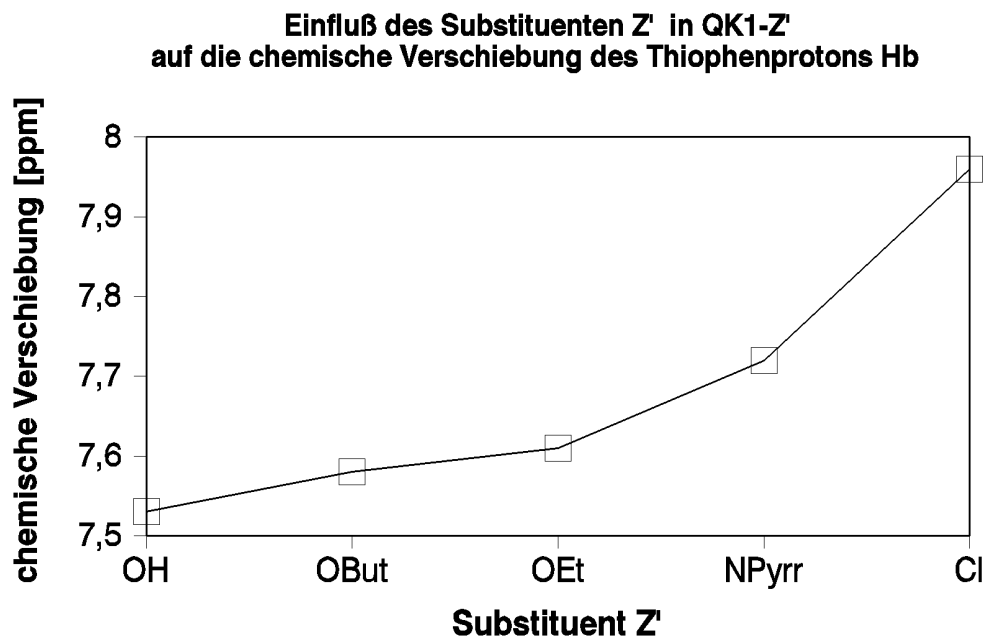
Neben den Signalen der aliphatischen Aminogruppen im Hochfeldbereich der ¹H-NMR-Spektren haben die untersuchten Semiquadratsäurederivate weitere charakteristische Signale zwischen 5,92 ppm und 8,13 ppm, die den Protonen H^a und H^b des jeweiligen Thienyl-Rests zuzuordnen sind (Schema 78 und ¹H-NMR-Daten unter Allgemeine Tabellen).

Auffallend ist dabei, dass die chemische Verschiebung der Thiophenprotonen H^b in den Derivaten **QK¹-Cl** (7,96 ppm), **QK¹-OBut** (7,58 ppm), **QK¹-OEt** (7,61 ppm), **QK¹-OH** (7,53 ppm) und **QK¹-Npyrr** (7,72 ppm), die in unmittelbarer Nachbarstellung zum Cyclobuten-dion-Ring stehen, stark nach tiefem Feld verschoben sind.



Schema 78

In den Semiquadratsäure-Derivaten vom Typ **QK¹-Z'** erhöht sich mit zunehmendem Elektronenzug des Substituenten **Z'** auch die positive Partialladung des Cyclobuten-dion-Rings, die dann gegenüber dem N,N-Dimethylamino-thien-5yl-substituierten Rest verstärkt wirksam werden kann. Der erhöhte Elektronenzug in Richtung des heterocyclischen Rests entfaltet sich nun bevorzugt auf die H^b -Protonen. Die hier gefundene Abhängigkeit von den Substituenten **Z'** (Schema 79) folgt mit Ausnahme der Amidfunktion der Reihe steigender Carbonylaktivität bekannter Carbonylverbindungen [156].

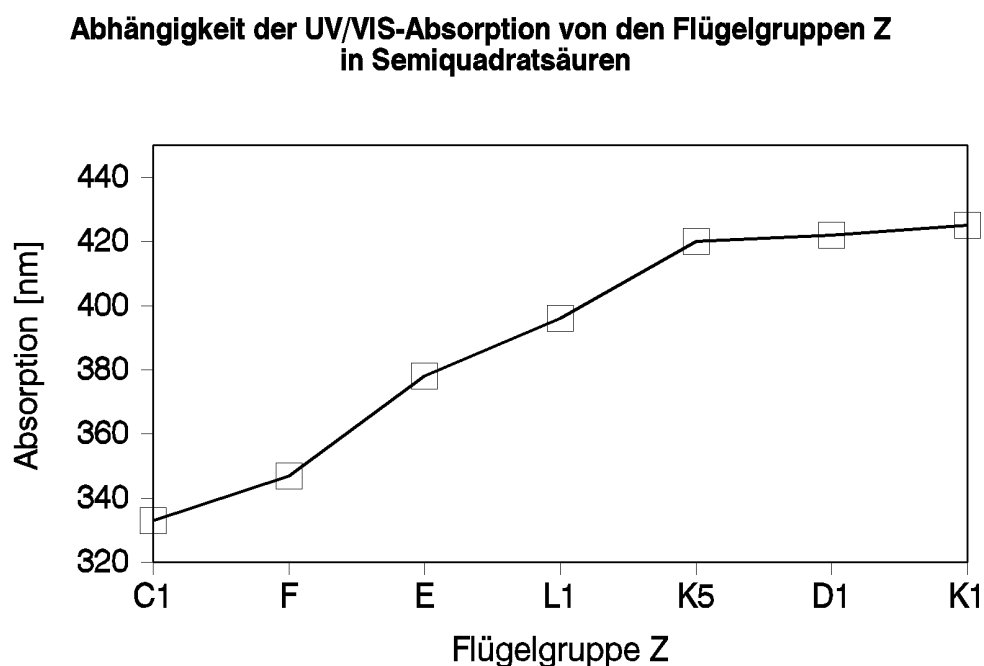


Schema 79

Die erhaltenen Reihen bestärken die Annahme, dass auch die neuen Verbindungen vom Typ **QK-Z'**, wie ihre bekannten Analoga **QA-Z'** mit Anilin-Resten, als vinylog-erweiterte Carbonsäurederivate aufzufassen sind.

UV/VIS-Spektroskopie:

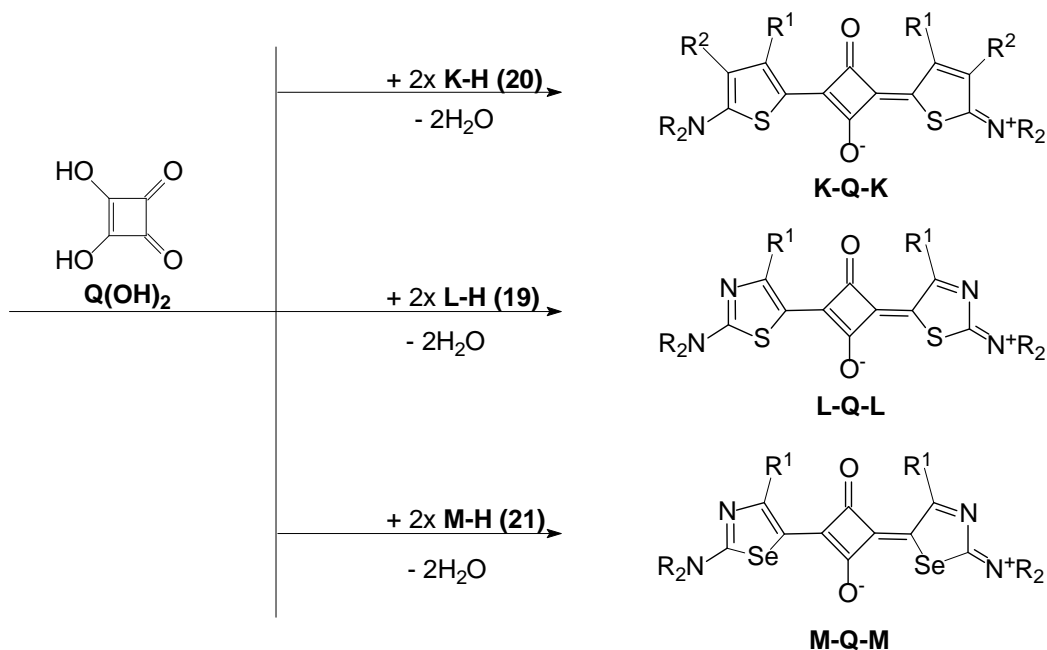
Die Semiquadratsäuren **QZ-OH** absorbieren abhängig von ihren aromatischen und heterocyclischen Resten im UV/Vis-Bereich zwischen 333 nm und 425 nm (siehe Tabelle 12b). Die Absorptionsbanden der Derivate mit N,N-disubstituierten 2-Aminothieryl-Resten (**K¹**, **K⁵**) sind dabei neben dem Indolenin-Rest (**D**) erwartungsgemäß am stärksten bathochrom verschoben (Schema 80).



Schema 80

3.3.2. Synthese und Charakterisierung symmetrischer 1,3-Quadraine

Im weiteren Fortgang der Arbeit läßt sich zeigen, dass N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **L-H (19)**, entsprechende Thiophen- **K-H (20)** sowie Selenazolderivate **M-H (21)** mit Quadratsäure **Q(OH)₂** im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in protisch polaren Lösungsmitteln sowie auch in Lösungsmittelgemischen, wie in einem Gemisch aus 1-Butanol und Toluol, nach allgemein bekannten Syntheseprozeduren (siehe II A 3.3.1.) unter Bildung entsprechender symmetrischer 1,3-Quadraine **K-Q-K**, **L-Q-L** und **M-Q-M** in jeweils moderaten Ausbeuten reagieren [151a-c] (Schema 81 und Tabellen 13 -15).



Schema 81

Tabelle 13 2-Aminothieryl-substituierte 1,3-Quadraine (**K-Q-K**)

K-Q-K	NR₂	R¹	R²	Methode	Ausbeute	DSC [°C]	λ_{max}*
					[%]	(Zers.)	[nm]
K¹-Q-K¹	Me ₂ N	H	H	B	25 - 30	285	654
K³-Q-K³	Pyrr	H	H	B	30 - 35	313	662
K⁴-Q-K⁴	Pip	H	H	B	20 - 30	256	663
K⁶-Q-K⁶	Morph	Ph	Ph	A	35 - 50	297	689
K⁷-Q-K⁷	Morph	4-OCH ₃ Ph	Ph	A	25 - 30	258	691
K⁸-Q-K⁸	Morph	4-NO ₂ Ph	Ph	A	40 - 45	315	708
K⁹-Q-K⁹	Pip	Ph	Ph	A	30 - 35	281	703

* in Trichlormethan vermessen

Die Herstellung der neuen 1,3-Quadraine erfolgt hauptsächlich nach zwei Synthesemethoden. Die Methode **A**, bestehend in der gleichzeitigen Dosierung der Quadratsäure **Q(OH)₂** und des jeweiligen Heteroaromaten **Z-H** in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und 1-Butanol und der anschließenden Reaktion in der Siedehitze, ist dabei mehr für die Herstellung pigmentartiger Farbstoffe zu verwenden.

Bei der Synthesemethode **B** dagegen wird bei 80°C in 1-Butanol vorgelöste Quadratsäure **Q(OH)₂** unter Rühren mit einer Lösung aus dem jeweiligen Heteroaromaten in Toluol in einer Portion versetzt und zum Sieden erhitzt, bis der gewünschte Farbstoff dünnschichtchromatographisch in maximaler Konzentration vorliegt. Letztere Methode eignet sich besonders zur Herstellung löslicherer Farbstoffe.

Tabelle 14 2-Aminothiazolyl-substituierte 1,3-Quadraine (**L-Q-L**)

L-Q-L	NR₂	R¹	Methode	Ausbeute [%]	DSC [°C] (Zers.)	λ_{max}* [nm]
L¹-Q-L¹	Me ₂ N	Ph	A	35-40	280	675
L²-Q-L²	Et ₂ N	Ph	A	40-45	228	681
L³-Q-L³	Bz ₂ N	Ph	A	45-50	242	687
L⁴-Q-L⁴	Morph	Ph	A	43-45	270	678
L⁵-Q-L⁵	Pyrr	Ph	A	45-50	276	678
L⁶-Q-L⁶	Pip	Ph	A	45-50	267	685
L⁷-Q-L⁷	EtN ₂	^t But	B	15-20	289	653
L⁸-Q-L⁸	Bz ₂ N	^t But	B	25-30	254	658
L⁹-Q-L⁹	Morph	^t But	B	<20	306	650
L¹⁰-Q-L¹⁰	Pyrr	^t But	B	<10	321	652
L¹¹-Q-L¹¹	Pip	^t But	B	<20	298	657
L¹²-Q-L¹²	Et ₂ N	Me	B	10-20	208	628
L¹³-Q-L¹³	Bz ₂ N	Me	B	45-50	237	633
L¹⁴-Q-L¹⁴	Morph	Me	B	35-40	277	626
L¹⁵-Q-L¹⁵	Morph	OHept	-	1,5	242	609

Tabelle 15 2-Aminoselenazolyl-substituierte 1,3-Quadraine (**M-Q-M**)

M-Q-M	NR₂	R¹	Methode	Ausbeute (%)	DSC [°C] (Zers.)	λ_{max}* [nm]
M¹-Q-M¹	Me ₂ N	Ph	A	60-65	297	686
M²-Q-M²	Et ₂ N	Ph	A	65-70	250	694
M³-Q-M³	Bz ₂ N	Ph	A	55-60	280	698
M⁴-Q-M⁴	Morph	Ph	A	55-60	283	691
M⁵-Q-M⁵	Pyrr	Ph	A	60-65	283	689
M⁶-Q-M⁶	Pip	Ph	A	60-65	269	696
M⁷-Q-M⁷	EtN ₂	^t But	B	40-45	309	665
M⁸-Q-M⁸	Bz ₂ N	^t But	B	35-40	244	669
M⁹-Q-M⁹	Morph	^t But	B	25-30	326	664
M¹⁰-Q-M¹⁰	Pyrr	^t But	B	15-20	330	663
M¹¹-Q-M¹¹	Pip	^t But	B	20-25	310	669
M¹²-Q-M¹²	Bz ₂ N	Me	B	40-45	240	642
M¹³-Q-M¹³	Morph	Me	B	35-40	293	636

in Trichlormethan vermessen

Heterocyclische Verbindungen vom Typ **K-H**, **L-H** und **M-H** (**19** bis **21**), die in ihrer 3- und / oder 4- Position Phenyl- oder auch tert.-butyl-substituiert sind, reagieren deutlich langsamer als entsprechende Verbindungen ohne oder mit weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten.

N,N-Diphenylamino-thiophen **K⁵-H** (**20l**), lieferte mit Quadratsäure **Q(OH)₂** überraschend kein isolierbares 1,3-Quadrain, obwohl es mit einer Semiquadratsäure vom Typ **QK¹-OH** problemlos zum unsymmetrische 1,3-Quadraine **K¹-Q-K⁵** reagiert (siehe II B 3.3.4). Bei der Reaktion mit Quadratsäure **Q(OH)₂** entstanden stets braune, dünnschichtchromatographisch uneinheitliche Produkte.

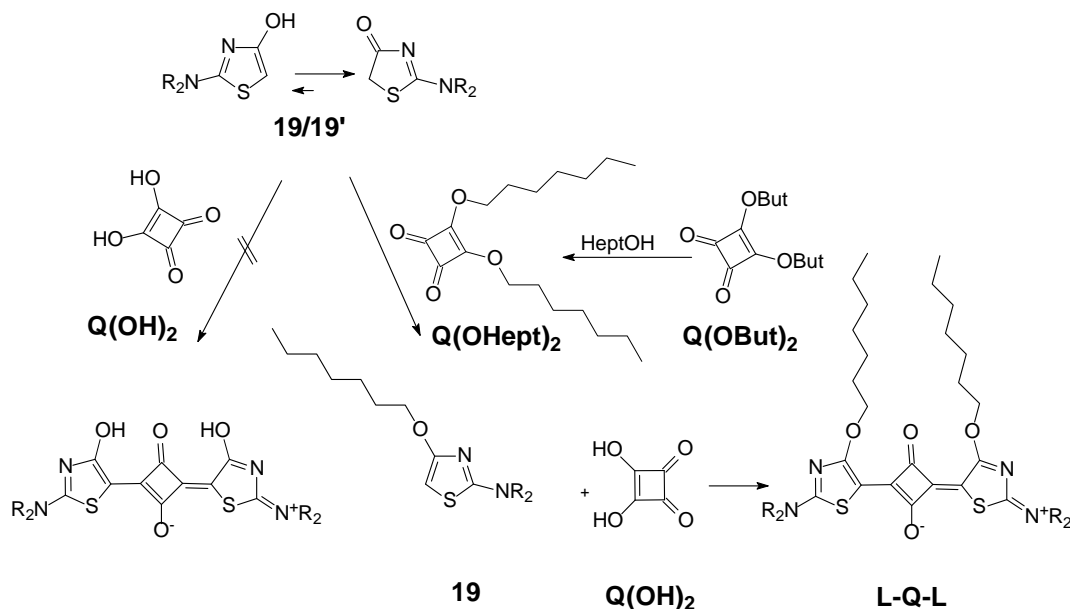
Auch die Reaktion von 1-(N,N-Diphenylamino-thien-5-yl)-2-hydroxy-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-OH** (Herstellung siehe II B 3.3.1, Tabelle 12) mit N,N-Diphenylamino-thiophen **K⁵-H** (**20l**) führte ebenfalls nicht zu definierbaren Produkten. Wahrscheinlich ist die Semiquadratsäure **QK⁵-OH** oder der entsprechende daraus hervorgegangene Ester **QK⁵-OBut** unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil genug. So ist eine Öffnungen des zentralen Vierrings von **K.Y. Law** beschrieben worden [85]. In 4-Position unsubstituierte N,N-Dialkylamino-thiazole, wie **19u**, **19v** und das entsprechende Selenazol **21v** lieferten ebenfalls keine 1,3-Quadraine. Ihre Reaktionslösung wird zunächst farbig, nach kurzer Reaktionszeit hellt sie sich jedoch wieder auf. Ringöffnungs-Reaktionen am Heterocyclus könnten hier die Ursache sein.

N,N-disubstituierte 2-Amino-imidazole **23**, wie **N¹-H** reagieren nicht mit Quadratsäure **Q(OH)₂** unter Bildung von Farbstoffen. Offenbar ist hierbei die 5-Position des sterisch anspruchsvollen Heterocyclus für die Reaktion mit Quadratsäure **Q(OH)₂** nicht ausreichend zugänglich.

T. Moschny [14] beschreibt, dass die Reaktion dieser Heterocyclen mit methinbildenden Reagenzien zwar zur Farbstoffbildung führt, diese Farbstoffe aber in ihren Absorptionsspektren einen ungewöhnlich starken Methin-Sprung zwischen entsprechenden Monomethinen und Trimethinen aufweist (siehe auch unter II B 3.2.). Dieses Phänomen wurde vom Autor auf sterische Effekte zurückgeführt.

N,N-disubstituierte 2-Amino-4-hydroxy-thiazole **19**, wie **L¹⁶**, reagieren mit Quadratsäure **Q(OH)₂** aufgrund der Möglichkeit von **19** zur Tautomerie zunächst nicht in gewohnter Weise unter Bildung entsprechender 1,3-Quadrainen **L-Q-L** mit 4-Hydroxy-thiazolyl-Resten. Es entstehen vielmehr die Farbstoffe mit in 4-Position *O*-alkylierten Thiazolyl-Flügelgruppen (Schema 82). Offenbar wird zuerst das 4-Hydroxy-thiazol **19** durch den

Quadratsäuredialkylester **Q(OR)₂** *O*-alkyliert. Die nunmehr intermediär gebildeten N,N-disubstituierten 2-Amino-4-alkoxy-thiazole **19** sind, da nicht mehr tautomeriefähig, mit Quadratsäure **Q(OH)₂** in die entsprechenden 1,3-Quadraine **L-Q-L** mit 4-alkoxy-thiazolyl Resten überführbar.



Schema 82

Die Möglichkeit, Ester der Quadratsäure **Q(OH)₂**, als Alkylierungsmittel einzusetzen, war bislang unbekannt.

Beispielgebend wurde das 1,3-Quadrain **L¹⁵-Q-L¹⁵** mit Heptoxy-Substituenten in der 4-Position des 2-Morpholino-thiazolyl-Rests von uns nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten. In einem anderem Fall konnten wir diese Verbindung auch aus dem Quadratsäure-dibutylester **Q(OBut)₂** im Lösungsmittel 1-Heptanol erhalten. Erwartet wurde hierbei jedoch der entsprechende Farbstoff mit Butoxy-Resten. Das heißt, dass während der Reaktion eine Umesterung des Quadratsäure-dibutylester **Q(OBut)₂** in 1-Heptanol zum Quadratsäurediheptylester **Q(OHept)₂** vorgelagert sein muss (Schema 82). 1-Heptanol wurde aufgrund seiner höheren Siedetemperatur an Stelle von 1-Butanol verwendet. Die Alkylierung verlangt Temperaturen >150°C.

Die neuen Quadraine **K-Q-K**, **L-Q-L** und **M-Q-M** sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Anilinreihe bekannten Analoga **A-Q-A**, **B-Q-B** thermisch stabile, tieffarbige Verbindungen. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wird durch die Substituenten in der 3- und 4-Position ihrer Thiophenreste oder durch die Substituenten der 4-Position des

jeweiligen Thiazol- und Selenazol-Rests maßgebend bestimmt. So sind zum Beispiel die Farbstoffe L^7-Q-L^7 bis $L^{15}-Q-L^{15}$ und M^7-Q-M^7 bis $M^{13}-Q-M^{13}$ mit Methyl- und tert.-Butylgruppen in der jeweiligen 4-Position in chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie in Chloroform und Methylenchlorid, in gemischten Etheralkoholen, wie in Glycolethern, aber auch in höheren Alkylketonen, wesentlich löslicher als die analogen Farbstoffe K^6-Q-K^6 bis K^9-Q-K^9 , L^1-Q-L^1 bis L^6-Q-L^6 und M^1-Q-M^1 bis M^6-Q-M^6 , die in der 3- und 4-Position des jeweiligen Thienyl- sowie in der 4-Position des Thiazolyl- und Selenazolylrests Phenylsubstituiert sind. In Wasser und in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie in Diethylether oder in n-Hexan, sind die Farbstoffe unlöslich.

Die Struktur der neuen 1,3-Quadraine wurde durch die Elementaranalyse sowie durch IR- und 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt (siehe unter Allgemeine Tabellen).

Im IR-Spektrum haben die neuen 1,3-Quadraine neben Schwingungsbanden bei etwa 3050 cm^{-1} und zwischen 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} , die von den aromatischen und heteroaromatischen Resten verursacht werden, typische Schwingungsbanden bei 1600 cm^{-1} . Letztere Banden, die der Olat-Bindung der exocyclischen Sauerstoffatome des Cyclobutenrings zugeordnet werden können und das Fehlen von „echten“ Carbonyl-Schwingungsbanden zwischen 1800 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} weisen auf die 1,3-Anbindung der heteroaromatischen Reste am zentralen Vierring hin.

Ähnliche Ergebnisse sind aus der Literatur auch bei den carbocyclischen Analoga [85a] bzw. bei 1,3-Quadrainen mit Pyrrolresten bekannt geworden [81].

Im 1H -NMR Spektrum werden Signale zwischen 1,5 ppm und 3,7 ppm, sowie zwischen 6,3 ppm und 8 ppm detektiert. Die chemischen Verschiebungen der ersten Signalgruppen können den Protonen der alicyclischen Reste der jeweiligen N,N-Dialkylaminosubstituenten sowie das 2. Set den aromatischen und heteroaromatischen Resten zugeordnet werden. Die Protonen in den 3- und 4-Positionen unsubstituierter Thienyl-Reste der Farbstoffe K^1-Q-K^1 bis K^5-Q-K^5 sind in Dubletts aufgespalten.

Bemerkenswert ist die starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung dieser Signalgruppen von den Substituenten in der 2- und 5-Position des jeweiligen Thienylrests. So zeigen die Protonen (b), die in Nachbarstellung zum carbocyclischen Vierring des jeweiligen 1,3-Quadrains stehen, außergewöhnlich starke Tieffeldverschiebung gegenüber den Protonen

(a) in Nachbarstellung zu den entsprechenden N,N-disubstituierten Aminogruppen, (Schema 83, Tabelle 16).

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen in 3- und 4-Position der 1,3-Quadraine **K-Q-K** mit den Verschiebungen adäquater Protonen des jeweiligen in 5-Position unsubstituierten 2-N,N-Dialkylamino-thiophens **K-H (20)** (in Tabelle 16 grau unterlegt) wird die starke Wechselwirkung durch den elektronenziehenden Charakter der exocyclischen Sauerstoffatome des zentralen Vierrings der 1,3-Quadraine deutlich.

Ähnliche Effekte sind auch von entsprechenden 1,3-Quadraine des Typs **A-Q-A** [85a] und 2-N,N-Dialkylamino-5-formyl-thiophenen **59** [37c], [157] bekannt geworden (Tabelle 16).

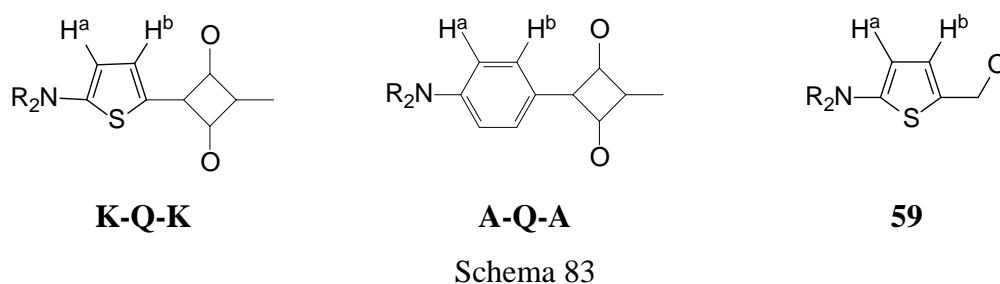


Tabelle 16 $^1\text{H-NMR}$: chemische Verschiebungen δ [ppm]; in CDCl_3 vermessen

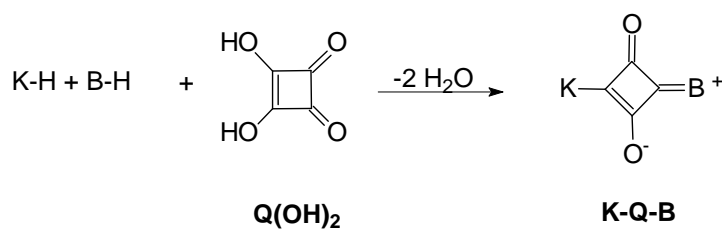
δ [ppm]	H^a	H^a	H^a	H^a	H^b	H^b	H^b	H^b
NR_2	K-Q-K	A¹-Q-A¹ [85a]	59 [157]	K-H(20) [139] [157]	K-Q-K	A¹-Q-A¹ [85a]	59 [157]	K-H(20) [139] [157]
Me_2N	6,23	6,8	5,92 ^[37c]	5,87	7,97	8,32	7,32 ^[37c]	6,76
Pyrr	6,23	-	5,97	5,71	7,98	-	7,64	6,76
Pip	6,33	-	6,26	6,06	7,95	-	7,64	6,75

Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Farbstoffe in organischen Lösungsmitteln war die Aufnahme von $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren nicht möglich.

3.3.3. Synthese unsymmetrischer 1,3-Quadraine aus Gemischen aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen

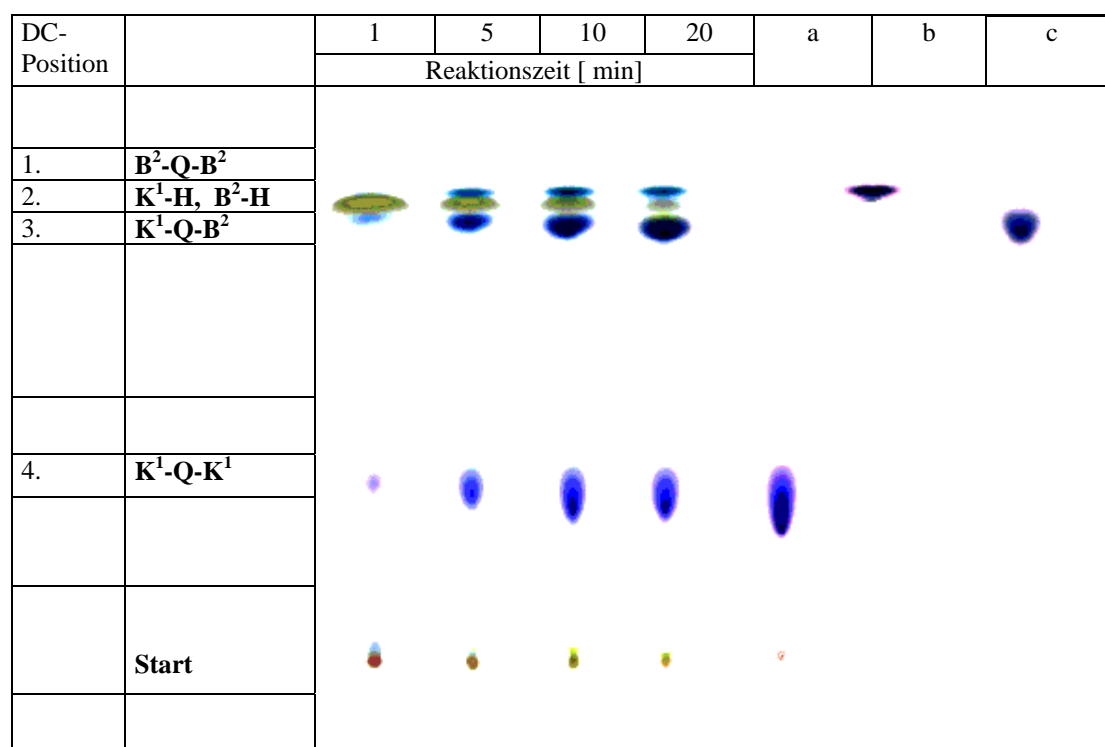
Obwohl die Synthese von unsymmetrischen 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z'** prinzipiell bekannt war, siehe II A 3.3.2, wurde von uns zunächst geprüft, ob die Herstellung dieser Verbindungen auch ausgehend von Quadratsäure **Q(OH)₂** und einem Gemisch annähernd gleich

nucleophiler Verbindungen **Z-H** und **Z'-H**, wie mit N,N-dialkyl-substituierten 2-Amionothiophenen **K-H** und mit am Stickstoff alicyclisch überbrückten Anilinen **B-H** möglich ist (Schema 84).



Schema 84

Dazu wurden Proben der Reaktionslösung nach jeweils einer Minute, 5, 10 und 20 Minuten Reaktionszeit entnommen, auf Dünnschichtplatten (Kieselgel 60) aufgetragen und in einem Laufmittelgemisch aus 1-Butanol, Ethanol, Wasser, Eisessig chromatographiert (siehe experimenteller Teil). Reagieren nun beispielsweise 2-N,N-Dimethylamino-thiophen **K¹-H** (**20a**) und 8-Hydroxy-1,1,7,7-Tetramethyl-julolidin **B²-H** mit Quadratsäure **Q(OH)₂** in einem 1-Butanol / Toluol Lösungsmittel-Gemisch, entstehen nicht wie zunächst erwartet, ausschließlich das unsymmetrische 1,3-Quadrain **K¹-Q-B²** sondern neben diesem auch die entsprechenden symmetrischen 1,3-Quadraine **K¹-Q-K¹**, **B²-Q-B²** in fast gleichen Konzentrationen (Schema 85).



a, b, c Vergleichsfarbstoffe

Schema 85

Die Darstellung von unsymmetrischen 1,3-Quadrainen auf diese Weise ist daher für synthetische Zwecke praktisch nicht von Bedeutung, da die Reindarstellung der Zielfarbstoffe einen großen Arbeitsaufwand bedeuten würde (vergleiche dazu auch **K.-Y. Law** [88]).

3.3.4. Synthese unsymmetrischer 1,3-Quadraine aus Semiquadratsäuren

Der Befund, dass unsymmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'** nicht einfach aus Quadratsäure **Q(OH)₂** und einem Gemisch zweier unterschiedlich substituierter Nucleophile **Z-H** und **Z'-H** herzustellen sind (siehe II B 3.3.3), bedurfte alternativer Vorgehensweisen. So war die Darstellung unsymmetrischer 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'** über eine einfach substituierte Zwischenverbindung, wie zum Beispiel einer aryl- oder heteroaryl-substituierten Semiquadratsäure **QZ-OH** aus der Literatur bekannt (siehe II A 3.3.2) und sollte daher prinzipiell auch auf die bereits beschriebenen neuen Semiquadratsäuren **QK-OH**, **QL-OH** (siehe II B 3.3.1) anwendbar sein.

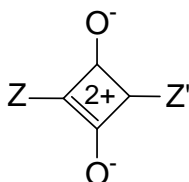
Versuche, diese Verbindungen mit ausgewählten Nucleophilen **Z'-H**, insbesondere mit N,N-dialkyl-substituierten Anilinen **A-H** (**4**), aber auch mit Pyrrolen **E-H** und **F-H** sowie mit der Fischer'schen Base **D¹-H** (**18**) in protisch polaren Lösungsmitteln nach den Methoden **A** bis **C** reagieren zu lassen, lieferten neue unsymmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'** (Tabelle 17). Die Bildung der Farbstoffe kann dabei durch direkte Reaktion der entsprechenden Semiquadratsäure mit den jeweiligen aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen in einem siedenden 1-Butanol / Benzen- oder 1-Butanol / Toluol-Gemisch (**Methode A**), oder alternativ dazu, durch Erhitzen der jeweiligen Semiquadratsäure in dem azeotropen Lösungsmittelgemisch und der anschließenden tropfenweisen Zugabe der entsprechenden aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung zur heißen Reaktionsmischung (**Methode B**), oder auch umgekehrt, durch Vorlegen der aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung im siedenden azeotropen Lösungsmittelgemisch und der portionsweisen Zugabe der jeweiligen Semiquadratsäure in fester als auch in gelöster Form (**Methode C**) erfolgen.

Während die **Methode A** hauptsächlich für schwer lösliche unsymmetrische Quadratsäurefarbstoffe **E-Q-A³**, **E-Q-A⁴** und **E-Q-B¹**, mit Pyrrol- und N,N-dialkylamino-phenyl-substituierten Flügelgruppen [151d], angewendet wird, ist die **Methode B** mehr für löslichere Farbstoffe geeignet, vor allem dann, wenn die aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen hoch reaktiv sind und mit den bereits gebildeten Farbstoffen weitere Addukte nach [81] eingehen können. Schließlich ist die **Methode C** anzuwenden, wenn weniger reaktive Aromaten oder Heteroaromaten mit zum Beispiel

sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie 2-N,N-Dialkylamino-3,4-diphenyl-thiophenen oder dem 3-Fluor-N,N-dimethylanilin mit Semiquadratsäuren umzusetzen sind. Würden solche Farbstoffe nach der **Methode B** hergestellt, entstünden aufgrund der schnelleren Reaktion der jeweiligen Semiquadratsäure mit 1-Butanol nicht die erwarteten Farbstoffe, sondern primär die jeweiligen Semiquadratsäure-1-butylester.

Prinzipiell ist es aber gleichgültig, ob man die Semiquadratsäure **QZ-OH** mit dem Rest **Z** mit der nucleophilen Verbindung **Z'-H** oder umgekehrt die Semiquadratsäure **QZ'-OH** mit dem Rest **Z'** mit der nucleophilen Komponente **Z-H** zum unsymmetrischen 1,3-Quadrain **Z-Q-Z'** reagieren lässt.

Tabelle 17 unsymmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'**

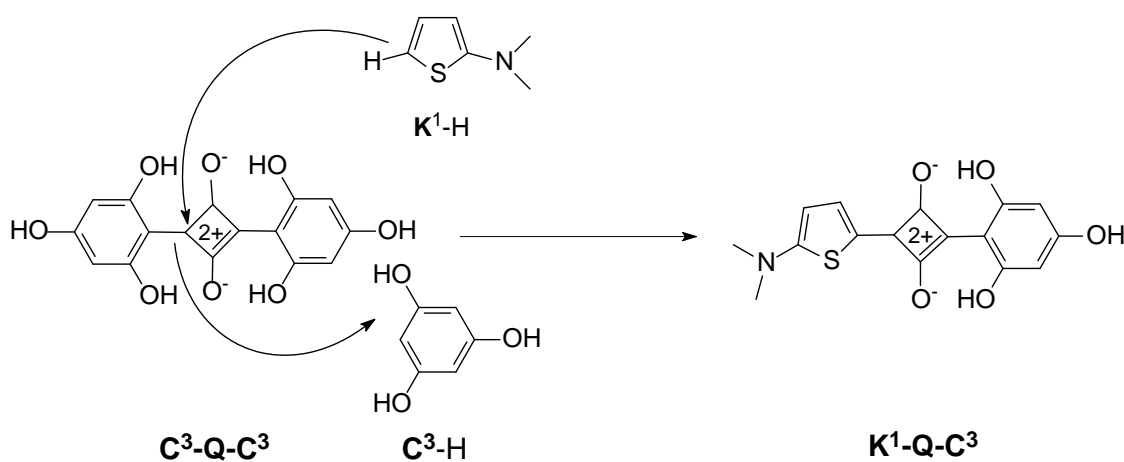


Z-Q-Z'	Methode	Ausbeute [%]	DSC [°C] (Zers.)	λ_{\max}* [nm]
K¹-Q-A²	B	30-35	285	622
K¹-Q-A³	B	50-55	285	643
K¹-Q-A⁴	B	50-55	242	648
K¹-Q-B¹	B	55-60	230	662
K¹-Q-B²	B	50-60	263	663
K¹-Q-C¹	B	25-30	238	564
K¹-Q-C³	B	55-60	327	609
K¹-Q-D¹	B	30-35	259	645
K¹-Q-E	B	20-30	240	612
K¹-Q-F	B	25-30	267	587
K¹-Q-L¹	A,C	25-30	264	655
K¹-Q-K⁵	A	45-50	228	670
K¹-Q-K⁹	A,C	60-65	259	677
K³-Q-A²	B	50-55	275	621
K³-Q-C¹	B	40-45	249	563
K⁴-Q-A²	B	30-35	248	625
K⁴-Q-D¹	B	15-20	251	649
K⁹-Q-C²	A,C	15-20	275	590
L¹-Q-D¹	B	25-30	251	644
L¹²-Q-D¹	B	25-30	251	629
L¹³-Q-D¹	B	30-35	214	629
M²-Q-D¹	B	45-50	251	657

* in Trichlormethan vermessen

3.3.5 Synthese unsymmetrische 1,3-Quadraine durch nucleophilen Austausch

In Analogie zu den Arbeiten von **A. Treibs** und **K. Jacab** [87] konnte gezeigt werden, dass vor allem mehrwertige Phenol-Reste, wie der 2,4,6-Trihydroxyphenyl-Rest C^3 - im symmetrischen 1,3-Quadrain C^3 -**Q**- C^3 , durch Verbindungen mit stärker nucleophilen Eigenschaften, beispielsweise durch N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **K**-H (**20**), in protisch polaren Lösungsmitteln, wie in 1-Butanol, in der Siedehitze glatt ausgetauscht werden können. So wurde beispielhaft das unsymmetrische 1,3-Quadraine K^1 -**Q**- C^3 in einer Ausbeute von 55% erhalten, indem Verbindung C^3 -**Q**- C^3 mit K^1 -H umgesetzt wurde (Schema 86). Formal gesehen handelt es sich bei dieser Reaktionsführung um eine nucleophile Substitution an einem aktivierten Aromaten. Der zentrale Vierring der 1,3-Quadraine hat in seiner 1,3-Position starke elektrophile Eigenschaften, so dass nach einem klassischen Additions-Eliminierungs-mechanismus [158] zunächst das stärkere Nucleophil an das jeweilige 1,3-Quadrain angreift und danach der weniger starke nucleophile Rest den Vierring als Abgangsgruppe verlässt. Vergleiche dazu auch die Methinkettenspaltung bei Pentamethinen (Schema 69).



Schema 86

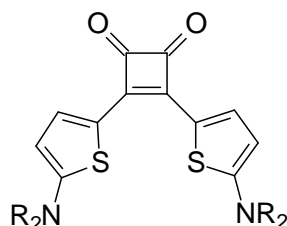
Die weitere nucleophile Substitution durch einen erneuten Angriff eines N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophens **K**-H (**20**), der dann wieder zu einem symmetrischen 1,3-Quadrain **Z**-**Q**-**Z** führen würde, findet ebenfalls statt; er konnte von uns aber nur im untergeordnetem Maße beobachtet werden.

Die Strukturen der neuen Farbstoffe **Z**-**Q**-**Z'** wurde durch IR und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse bestätigt (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

3.3.6. Synthese und Charakterisierung symmetrischer 1,2-Quadratsäurefarbstoffe

Nach bekannten Syntheseprozeduren (siehe II A 3.3.3) wurden beispielhaft die neuen 1,2-Quadratsäurefarbstoffe $Q(K^1)_2$ und $Q(K^5)_2$ aus N,N-Dimethylamino-thiophen K^1 -H (**20a**) und QK^1 -Cl (Herstellung siehe unter II B 3.3.1.) sowie aus N,N-Diphenylamino-thiophen K^5 -H (**20i**) und QK^5 -Cl in moderaten Ausbeuten erhalten (Tabelle 18).

Tabelle 18 Thienyl-substituierte 1,2-Quadratsäurefarbstoffe



	NR ₂	Ausbeute [%]	DSC [°C]
$Q(K^1)_2$	Me ₂ N	20-25	243 (Zers.)
$Q(K^5)_2$	Ph ₂ N	35-40	247

Bemerkenswert ist, dass analog zu den Untersuchungen von **W. Ried** und **H. Medem** [102a] an 1-(2-Aryl-indolizin-3-yl)-2-phenyl-cyclobuten-3,4-dionen, der Austausch des Halogens im Semiquadratsäuredichlorid QK -Cl durch die stark nucleophilen Verbindungen K^1 -H (**20a**) und K^5 -H (**20i**) auch ohne Anwendung einer aktivierenden Lewis-Säure stattfindet.

Zur Herstellung der 1,2-Quadratsäurefarbstoffe $Q(K^1)_2$ und $Q(K^5)_2$ können inerte Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlormethan verwendet werden. Aber auch die Verwendung von Benzol und Chlorbenzol ist möglich.

Die 1,2-Quadratsäurefarbstoffe $Q(K^1)_2$ und $Q(K^5)_2$ sind tief rot-violett gefärbte und bis etwa 240°C thermisch stabile Verbindungen.

In ihren IR-Spektren zeigen diese Farbstoffe meist zwei charakteristische Carbonylschwingungsbanden im Bereich zwischen $\nu = 1754 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1712 \text{ cm}^{-1}$ (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

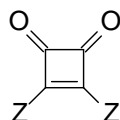
In der Tabelle 19 werden die Carbonylschwingungsbanden der Farbstoffe $Q(K^1)_2$ und $Q(K^5)_2$ mit bekannten 1,2-Quadratsäurefarbstoffe $Q(Z)_2$ verglichen.

Dabei zeigt sich, dass diese Banden bei Farbstoffen mit weniger elektronenreichen Resten **Z**, wie in $Q(C^1)_2$, im Vergleich zu Farbstoffen, wie $Q(K^1)_2$ oder $Q(D^1)_2$ nach größeren

Wellenzahlen verschoben sind. Die Differenz $\Delta\nu (\nu^1-\nu^2)$ korreliert mit Ausnahme von $Q(C^2)_2$ mit der Donatorstärke der Reste **Z** (vergl. dazu auch Semiquadratsäuren, Schema 77).

Die Bande des unsubstituierten Cyclobuten-3,4-dions $Q(H)_2$ bei $\nu=1792 \text{ cm}^{-1}$ entspricht vergleichsweise der Carbonylschwingungsbande einer typischen Carbonylgruppe in gespannten Ringen [155] (siehe auch unter II B 3.4.2, Tabelle 30).

Tabelle 19 IR-Carbonylschwingungsbanden von 1,2-Quadratsäurefarbstoffen $Q(Z)_2$



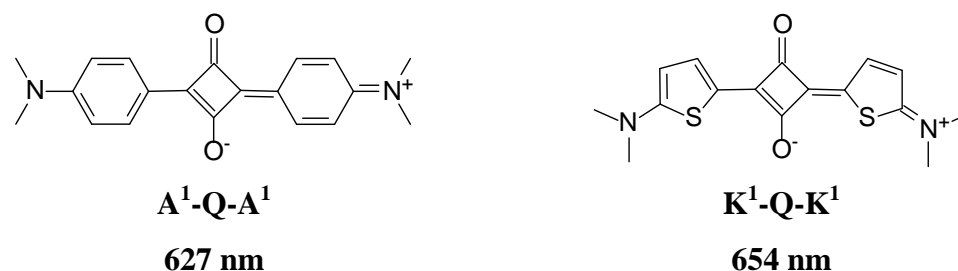
$Q(Z)_2$	Z	$\nu^1 [\text{cm}^{-1}]^{(*)}$	$\nu^2 [\text{cm}^{-1}]^{(*)}$	$\Delta\nu [\text{cm}^{-1}]$	[Ref]
$Q(K^1)_2$	2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl	1745	1712	33	
$Q(K^5)_2$	2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl	1754	-	-	
$Q(E)_2$	1,3,5-Trimethyl-pyrrolyl	1765	1735	30	[87]
$Q(D^1)_2$	1,3,5-Trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidenmethyl	1750	1700	50	[87]
$Q(A^1)_2$	N,N-Dimethylaminophenyl	1755	1735	20	[85b]
$Q(C^1)_2$	4-Methoxy-phenyl	1780	1760	20	[159]
$Q(C^2)_2$	4-Hydroxy-phenyl	1760	1725	35	[152]
$Q(Ph)_2$	Phenyl	1785	1776	9	[160]
$Q(H)_2$	H	1792	-	-	[161]

(*) vermessen in KBr

3.3.7. UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften symmetrischer und unsymmetrischer 1,3-Quadraine sowie von 1,2-Quadratsäurefarbstoffen

Die neuen symmetrischen 1,3-Quadraine **K-Q-K**, **L-Q-L** und **M-Q-M** sind in Analogie zu den 1,3-Quadrainen des Typs **A-Q-A** mit Anilin-Flügelgruppen tieffarbige und thermisch stabile mikrokristalline Verbindungen. So absorbieren die neuen symmetrischen 1,3-Quadraine in Lösung zwischen 609 nm und 708 nm und die entsprechenden unsymmetrischen 1,3-Quadraine zwischen 609 nm und 677 nm mit Extinktionskoeffizienten größer als $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Tabellen 13-15, 17, 21 und 22 sowie unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Die intensive Farbigekeit der 1,3-Quadraine wird durch ein stark delokalisiertes pi-Elektronensystem hervorgerufen. Die Struktur – Eigenschaftsbeziehungen sind bisher unterschiedlich diskutiert worden. Je nach Auffassung der Autoren sind sie als Quadratsäurefarbstoffe, Tetraangulo-trimethin-Farbstoffe [87], Squaryliumfarbstoffe, Cyclobuten-diyliumdiolate [101] oder Quadraine (engl. Squaraine) [162] bezeichnet worden. Aus quantenchemischen Rechnungen typischer Vertreter symmetrischer 1,3-Quadraine, wie der Typen **A-Q-A**, **B-Q-B** und **K-Q-K**, ist bekannt, daß diese weniger polymethinische, dafür

aber stärker polare betainische Strukturen im Grund- und im angeregten Zustand aufweisen [163], [164], [165]. Der Austausch der beiden Anilin-Reste im 1,3-Quadrain **A¹-Q-A¹** durch den entsprechenden iso-pi-elektronischen 2-Amino-thien-5-yl Rest, der zum 1,3-Quadrain **K¹-Q-K¹** führt, bewirkt aufgrund der größeren Donatorstärke des Heterocyclus eine bathochrome Verschiebung der längstwelligeren Absorption um etwa 27 nm (Schema 87, siehe auch Tabelle 21).

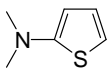
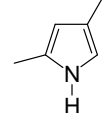
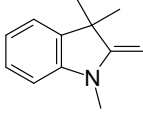


Schema 87

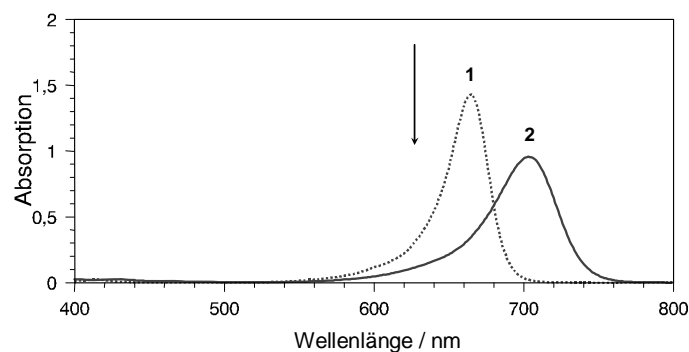
Das Fehlen wesentlich kürzerwelliger Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich der neuen Farbstoffe **K-Q-K**, **L-Q-L** und **M-Q-M** weist auf das Vorliegen einer 1,3-Verknüpfung des jeweiligen Thienyl-, Thiazoyl- sowie Selenazolylrests am zentralen Vierring hin.

1,2-Quadratsäurefarbstoffe **Q(Z)₂** absorbieren alternativ im sichtbaren Spektralbereich gegenüber ihren entsprechendem 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z** zwischen 111 nm und 130 nm kürzerwellig (Tabelle 20). Außerdem haben die 1,2-Quadratsäurefarbstoffe **Q(Z)₂** fast um eine Größenordnung niedrigere Extinktionskoeffizienten.

Tabelle 20 Längstwellige Absorption im UV/Vis Spektralbereich – **Q(Z)₂** / **Z-Q-Z**

heteroaromatischer Rest Z	λ_{\max} [nm] (log ϵ) Q(Z)₂	λ_{\max} [nm] (log ϵ) Z-Q-Z	$\Delta\lambda$ [nm]	[Ref]
	523 (4,74) CHCl ₃	654 (5,46) CHCl ₃	131	
	440 (4,51) EtOH	551 (5,43) EtOH	111	[81]
	500 (4,89) EtOH	625 (5,47) EtOH	125	[81] [87]

Substituenten in der 3- und 4-Position des Thienyl-Rests, wie zum Beispiel Phenylsubstituenten in den Farbstoffen **K⁶-Q-K⁶** bis **K⁹-Q-K⁹**, bewirken eine bathochrome Verschiebung der längstwelligeren Absorption um etwa 40 nm gegenüber den phenyl-unsubstituierten Farbstoffen **K¹-Q-K¹**, **K³-Q-K³** und **K⁴-Q-K⁴** (Tabellen 13, 21, Schema 88a).



1) $\text{K}^4\text{-Q-K}^4$; 2) $\text{K}^9\text{-Q-K}^9$; Pfeil: zum Vergleich 1,3-Quadrain $\text{A}^1\text{-Q-A}^1$ mit 4-N,N-Dimethylaminophenyl-Flügelgruppen (qualitativ in Trichlormethan vermessen)

Schema 88a

Tabelle 21 UV/Vis Spektraldaten symmetrischer 1,3-Quadraine vom Typ **K-Q-K**

	NR_2	R^1	λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)*	HWB [cm^{-1}]
$\text{A}^1\text{-Q-A}^1$	Me_2N	-	627 (5,49)	730
$\text{K}^1\text{-Q-K}^1$	Me_2N	H	654 (5,46)	600
$\text{K}^3\text{-Q-K}^3$	Pyrr	H	662 (5,54)	550
$\text{K}^4\text{-Q-K}^4$	Pip	H	663 (5,46)	700
$\text{K}^6\text{-Q-K}^6$	Morph	Ph	689 (5,26)	1010
$\text{K}^9\text{-Q-K}^9$	Pip	Ph	703 (5,28)	1100

* vermessen in Trichlormethan

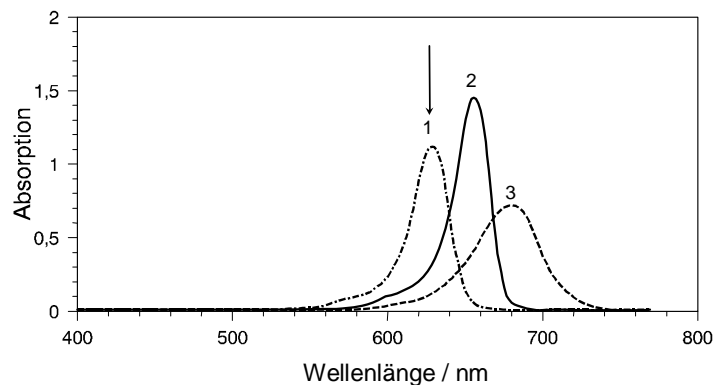
Gleiches gilt für die Farbstoffe **L-Q-L** und **M-Q-M**, die in ihren 4-Positionen der Thiazolyl- und Selenazolyl-Reste phenylsubstituiert sind, gegenüber analogen Farbstoffen mit Methyl und tert.-Butyl-Gruppen (Tabellen 14, 15 und 22; vergl. dazu auch Schemata 88b und 88c).

Tabelle 22 UV/Vis Spektraldaten symmetrischer 1,3-Quadraine vom Typ **L-Q-L**

	NR_2	R^1	λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)*	HWB [cm^{-1}]
$\text{L}^4\text{-Q-L}^4$	Morph	Ph	678 (5,17)	1100
$\text{L}^9\text{-Q-L}^9$	Morph	^t But	650 (5,36)	600
$\text{L}^{14}\text{-Q-L}^{14}$	Morph	Me	626 (5,34)	700
$\text{L}^{15}\text{-Q-L}^{15}$	Morph	O-Hept	609 (5,38)	570

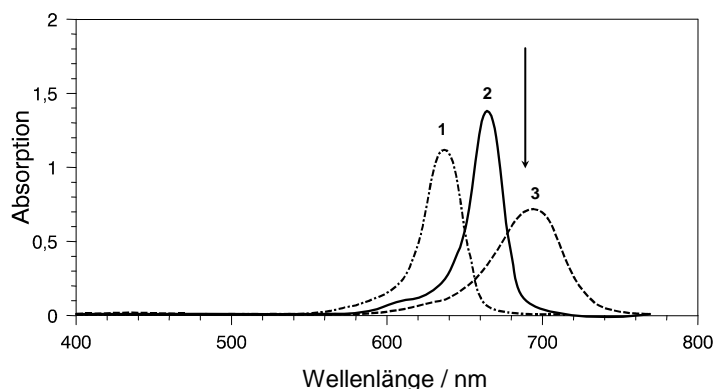
vermessen in Trichlormethan

Die bathochrome Verschiebung durch Phenylsubstituenten in der 4-Position der jeweiligen heterocyclischen Reste sollte hauptsächlich auf elektronische Einflüsse zurückzuführen sein, wobei die Phenylringe aus sterischen Gründen auch verdrillt vorliegen können. Der Gang der Extinktionskoeffizienten sowie der Halbwertsbreiten (HWB) der Absorptionsbanden bestätigen diese Vermutung, denn sterische Hinderung geht einher mit einer Erniedrigung des Extinktionskoeffizienten und führt zu Bandenverbreiterung (größere Halbwertsbreite).



1) $L^{14}\text{-Q-L}^{14}$; 2) $L^9\text{-Q-L}^9$; 3) $L^4\text{-Q-L}^4$; Pfeil: zum Vergleich 1,3-Quadrain $A^1\text{-Q-A}^1$ mit 4-N,N-Dimethylaminophenyl-Flügelgruppen (qualitativ in Trichlormethan vermessen)

Schema 88b



1) $M^{13}\text{-Q-M}^{13}$; 2) $M^9\text{-Q-M}^9$; 3) $M^4\text{-Q-M}^4$; Pfeil: zum Vergleich 1,3-Quadrain $K^6\text{-Q-K}^6$ mit 2-Morpholino-3,4-diphenyl-thien-5-yl-Flügelgruppen (qualitativ in Trichlormethan vermessen)

Schema 88c

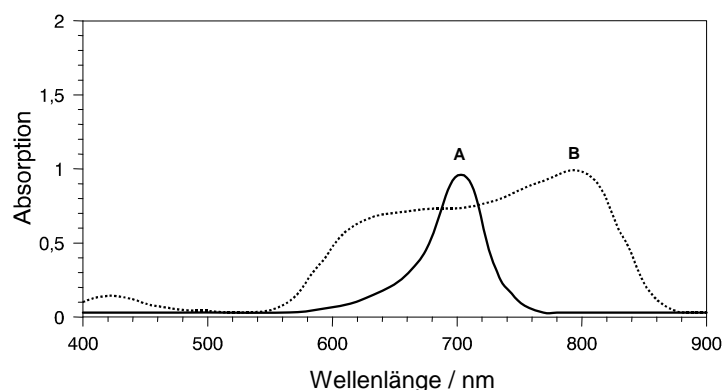
Methyl- sowie tert.-Butyl-Reste verursachen gegenüber den Phenylresten in 1,3-Quadrainen mit Thiazolyl-substituierten Flügelgruppen bereits eine deutlich hypsochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge. Farbstoffe mit O-Alkyl-Substituenten, wie das 1,3-Quadrain $L^{15}\text{-Q-L}^{15}$, absorbieren noch stärker kürzerwellig (Tabelle 22). Diese Verschiebung ist auf einen starken negativ induktiven Effekt des Sauerstoffatoms zurückzuführen, siehe auch Beispiele aus der carbocyclischen Reihe von **K.Y. Law** [166].

In der 3- und 4-Position unsubstituierte Thienyl-Reste in den 1,3-Quadrainen $K^1\text{-Q-K}^1$, $K^3\text{-Q-K}^3$ und $K^4\text{-Q-K}^4$ bewirken eine deutliche Erhöhung der Extinktionskoeffizienten bei schmalere Absorptionsbanden gegenüber den entsprechenden phenyl-substituierten Verbindungen $K^6\text{-Q-K}^6$ bis $K^9\text{-Q-K}^9$. N,N-Dialkylaminogruppen in der 2-Position des Thienyl-, Thiazolyl- sowie Selenazolyl-Rests der 1,3-Quadraine $K\text{-Q-K}$, $L\text{-Q-L}$ und $M\text{-Q-M}$ haben dagegen einen geringeren Einfluß auf die Absorption im sichtbaren Spektralbereich (dazu beispielhaft $K^1\text{-Q-K}^1$, $K^3\text{-Q-K}^3$ und $K^4\text{-Q-K}^4$ in Tabelle 21). Allerdings absorbiert in

dieser Reihe das 1,3-Quadrain mit Pyrrolidinsubstituent am heterocyclischen Rest aufgrund des planaren Stickstoffs und der damit verbundenen vollständigen Einbeziehung des freien Elektronenpaars in die Konjugation etwa 8 nm bis 15 nm längerwellig als der entsprechende Farbstoff mit N,N-Dimethylamino-substituiertem Thienyl-Rest. Offenbar liegt hier die offenkettige Alkylaminogruppe stärker verdrillt vor, so dass das freie Elektronenpaar weniger in die Konjugation einbezogen werden kann. Der Farbstoff **K³-Q-K³** hat mit log 5,54 auch den höchsten Extinktionskoeffizient in dieser Reihe und überhaupt einen der höchsten Extinktionskoeffizienten derzeit bekannter 1,3-Quadraine. In den Reihen der 1,3-Quadraine mit Thiazolyl- und Selenazolyl-Resten **L-Q-L** und **M-Q-M** haben jeweils die Farbstoffe mit einer N,N-Dibenzylaminogruppe in der 2-Position des entsprechenden heterocyclischen Rests die längstwelligen Absorptionen und die höchsten Extinktionskoeffizienten (siehe Tabellen 14 und 15 sowie unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Festkörpereigenschaften

Werden die neuen 1,3-Quadraine in Substanz, zum Beispiel in einer feinteiligen Bindemitteldispersion, auf einem Schichtträger vergossen (siehe Experimenteller Teil), erhält man im UV/Vis-Spektrum der 1,3-Quadraine **K-Q-K**, **L-Q-L** und **M-Q-M** im Vergleich zum Lösungsspektrum starke Bandenverbreiterungen und eine Verschiebung der längstwelligen Absorption bis in das nahe Infrarot. Ursache dafür ist eine mögliche Stapelanordnungen im molekularen Bereich. Schema 89 zeigt die Absorptionsspektren des Farbstoffs **K⁹-Q-K⁹** in Lösung **A** (Trichlormethan) und als Festkörper **B** (Polybutyral-Dispersion) vermessen.



A: **K⁹-Q-K⁹** qualitativ in Trichlormethan; **B:** Polybutyral-Dispersion auf transparentem Schichtträger

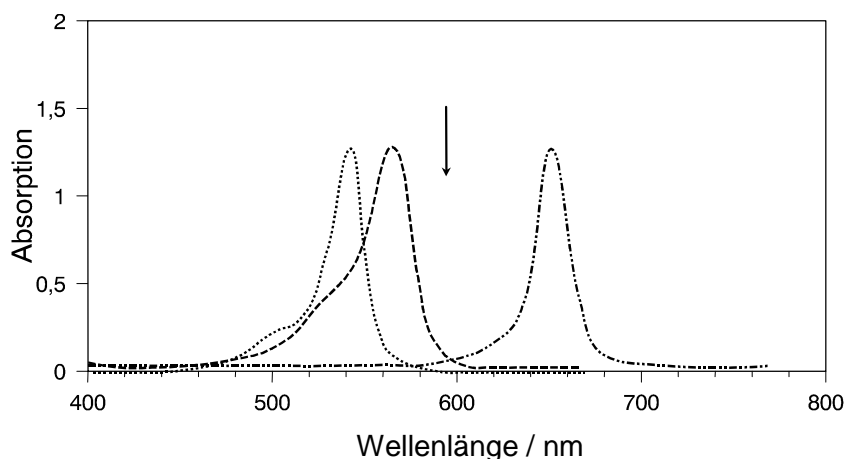
Schema 89

Diese Eigenschaft macht die neuen Farbstoffe für eine Verwendung als potentielle photoaktive Pigmente, in beispielsweise elektrophotographischen LASER-Aufzeichnungsmaterialien, attraktiv.

In den Schemata 90a und 90b sind typische Absorptionsspektren von unsymmetrischen 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z'** mit ihren entsprechenden symmetrischen Analoga verglichen, wobei der Pfeil jeweils den Mittelwert angibt, der sich aus den Absorptionsdaten der symmetrischen Farbstoffe **Z¹-Q-Z¹**, **Z²-Q-Z²** rein rechnerisch ergibt (Gl. 3).

$$\lambda'_{\max} = \frac{1}{2} [\lambda_{\max} (\mathbf{Z}^1\text{-Q-Z}^1 + \mathbf{Z}^2\text{-Q-Z}^2)] \quad \text{Gl. 3}$$

Aus den Schemata 90a und 90b wird ersichtlich, dass symmetrische sowie unsymmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z**, **Z-Q-Z'**, abhängig von der Art ihrer Flügelgruppen, in unterschiedlichen Spektralbereichen absorbieren. So absorbieren beispielsweise symmetrische 1,3-Quadraine mit Anisyl-Resten, wie der Farbstoff **C¹-Q-C¹**, der bei 540 nm absorbiert, sehr viel kurzwelliger gegenüber den Thienyl-substituierten 1,3-Quadrainen, wie dem Farbstoff **K¹-Q-K¹**, der bei 654 nm absorbiert.

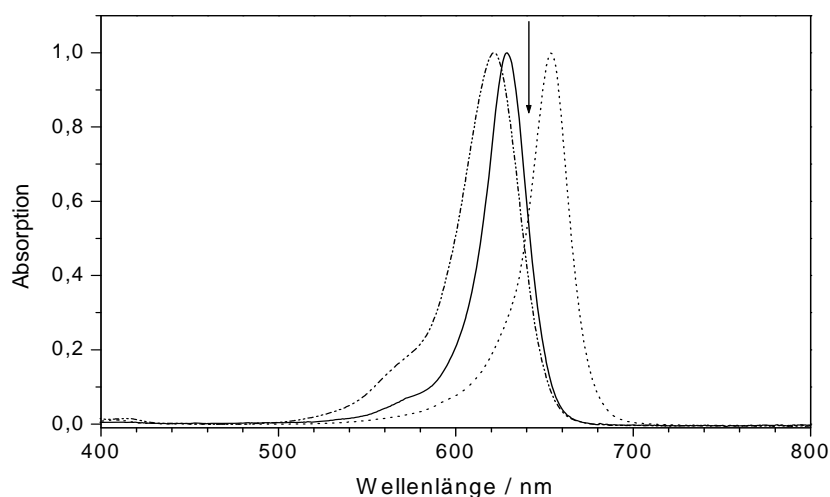


C¹-Q-C¹ (---), **K¹-Q-C¹** (-.-), **K¹-Q-K¹** (-.-); normiert Pfeil: Mittelwert Abs. **K¹-Q-K¹** und **C¹-Q-C¹** (Gl 3)

Schema 90a

Generell findet man, dass die Absorptionsbanden unsymmetrischer 1,3-Quadraine, abhängig von der Art ihrer Flügelgruppen, meist zwischen den ihrer jeweiligen symmetrischen Analoga liegen, wie im Falle des unsymmetrischen Farbstoffs **K¹-Q-C¹** (Schema 90a).

Unterscheiden sich die Absorptionswellenlängen von zwei symmetrischen 1,3-Quadrainen nicht sehr deutlich voneinander, obwohl die Reste dieser 1,3-Quadraine aber deutliche Unterschiede in der Nucleophilie erwarten lassen, wie zum Beispiel bei den Farbstoffen **K¹-Q-K¹** (654 nm) und **A²-Q-A²** (630 nm), kann das entsprechende unsymmetrische 1,3-Quadrain **K¹-Q-A²** sogar mit 622 nm kürzerwellig im Vergleich zu den beiden symmetrischen Farbstoffen absorbieren (Schema 90b). Diese Feststellungen gaben uns Anlass, diese Abhängigkeiten näher zu untersuchen.



A^2-Q-K^1 (-.-), A^2-Q-A^2 (—), K^1-Q-K^1 (.....), normiert; Pfeil: Mittelwert Abs. K^1-Q-K^1 und A^2-Q-A^2 (Gl 3)

Schema 90b

Von **L.C.S. Brooker** et al. [167] sind in den 40er Jahren des vergangenen Jahrhunderts Untersuchungen zum Absorptionsverhalten unsymmetrischer Polymethin-Farbstoffe durchgeführt worden. Spektroskopische Messungen und Berechnungen ergaben dabei, dass die Absorptionen unsymmetrischer Polymethin-Farbstoffe mit Flügelgruppen unterschiedlicher Strukturen, gemessen in nm oder in cm^{-1} , außerhalb des gebildeten Mittelwert der Absorptionen beider symmetrischer Farbstoffe liegen. Die Differenz der Absorption eines unsymmetrischen Farbstoffs, gemessen in nm oder cm^{-1} , vom arithmetischen Mittelwert beider symmetrischer Farbstoffe, ebenfalls gemessen in nm oder in cm^{-1} nannte **L.C.S. Brooker** "Deviation". **L.C.S. Brooker** fand weiterhin, dass die „Basizität“ der jeweils unterschiedlich substituierten Reste der Polymethin-Farbstoffe mit der Deviation korrelierbar ist, indem die Brooker'scher Verschiebung um so größer ist, je stärker die Unterschiede der Basizität der Reste sind. Später korrelierte **W. Grahn** die Brooker'sche Deviation mit den ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der den Resten naheliegenden Kohlenstoffatome in entsprechenden Pentamethinfarbstoffen [168a]. **A.Y. Il'chenko** konnte zeigen, dass berechnete und experimentelle Werte in guter Näherung übereinstimmen [168b]. **Die Deviation ist also ein Maß für die Unsymmetrie unsymmetrischer Farbstoffe mit polymethinischem Charakter.**

In Tabelle 23 sind die aus den Absorptionsdaten ausgewählter symmetrischer und unsymmetrischer 1,3-Quadraine nach Gleichung 3 und 4 berechneten Deviations aufgeführt.

$$\Delta\lambda = \lambda'_{\max} - \lambda_{\max} (\mathbf{Z-Q-Z'})$$

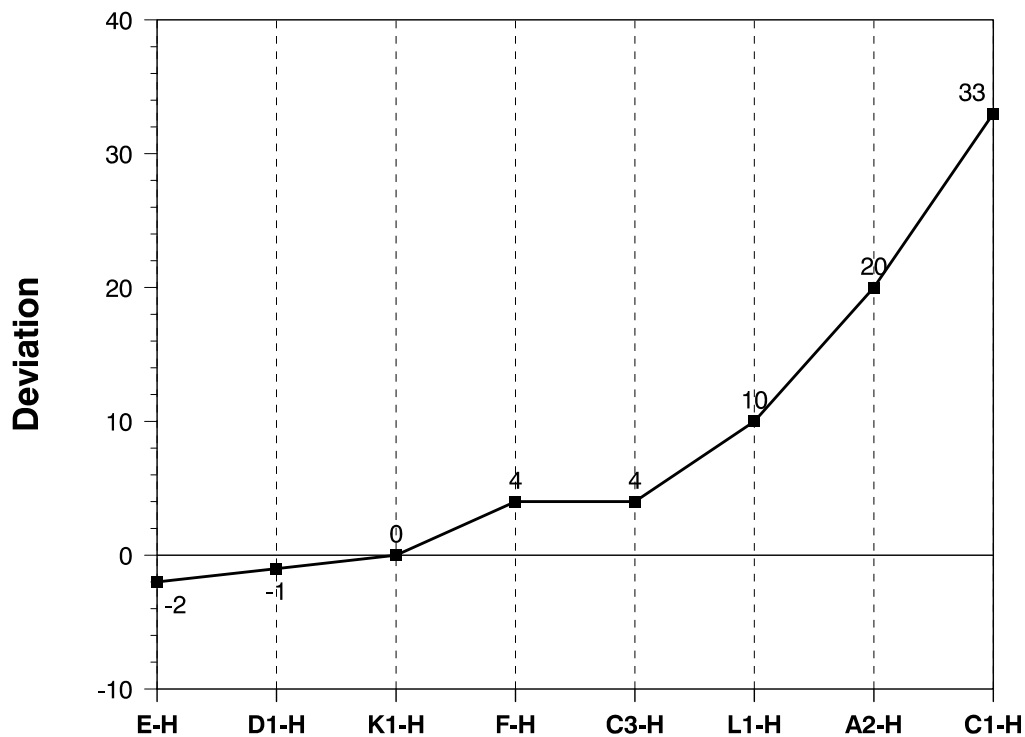
Gl. 4

Tabelle 23

Z	Z'	λ_{\max} [nm] (*) Z-Q-Z'	Mittelwert λ' [nm] (*) (Gl 3)	Deviation $\Delta\lambda$ [nm] (Gl 4)
A ²	K ³	621	646	25
A ²	K ⁴	625	647	22
D ¹	K ⁴	649	649	0
D ¹	M ²	657	664	7
E	A ³	600**	601	1
E	A ⁴	604**	604	0
E	B ¹	619**	617	-2
E	B ²	619**	617	-2
F	A ⁴	581**	586	5
K ¹	A ²	622	642	20
K ¹	C ¹	564	597	33
K ¹	C ³	609	613	4
K ¹	D ¹	645	644	-1
K ¹	E	612	610	-2
K ¹	F	587	591	4
K ¹	L ¹	655	665	10

(*) vermessen in Trichlormethan, siehe Allgemeine Tabellen; (**) [151d]; im Schema 91 verwendete Daten sind blau gekennzeichnet

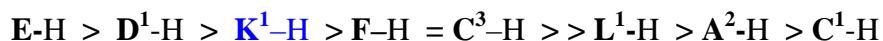
In dem Schema 91 wurden die aus den Tabellen 23 verfügbaren Deviation-Werte den Flügelgruppen gegenübergestellt, die gemeinsam mit dem Rest **K¹** jeweils ein unsymmetrisches 1,3-Quadrain bilden.



Schema 91

Die Flügelgruppenkombination $\mathbf{K}^1 / \mathbf{K}^1$ bildet den symmetrischen Farbstoff $\mathbf{K}^1\text{-Q-K}^1$, dessen Deviation in dem Schema 91 mit dem Wert „0“ der Bezugspunkt ist.

Die Wertepaare wurden im Koordinatensystem so angeordnet, dass eine stetig steigende Kurve resultiert. Die auf der Abszisse angeordneten Flügelgruppen liefern nun eine Rangordnung hinsichtlich ihrer Donatorstärke:



Das heißt, dass sowohl der Kryptopyrrol- (\mathbf{E}) als auch der Fischerbasen-Rest (\mathbf{D}^1) gegenüber dem N,N-Dimethylamino-thienyl Rest (\mathbf{K}^1) stärkere Donatoren sind. Andererseits sind die Reste aus der Anisol- (\mathbf{C}^1) und der Phenol-Reihe (\mathbf{C}^3), aber auch der N,N-Dimethylamino-thiazolyl-Rest (\mathbf{L}^1) schwächere Donatoren im Vergleich zu \mathbf{K}^1 .

Es war nun auch interessant zu prüfen, ob die durch die Deviation ermittelten relativen Donatorstärken der Flügelgruppen in den Farbstoffen qualitativ auch mit der Nucleophilie der zum Farbstoffaufbau verwendeten Aromaten / Heterocyclen $\mathbf{Z-H}$ korreliert. Zur Ermittlung dieses Sachverhalts wurden jeweils zwei Mol eines 1:1 molaren Gemischs der zu prüfenden Aromaten bzw. Heterocyclen mit einem Mol Quadratsäure $\mathbf{Q(OH)}_2$ unter jeweils gleichen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. Dann wurden dem Reaktionsansatz in gleichen Abständen (1; 3; 5 Minuten) Proben entnommen und dünnschichtchromatographisch untersucht. Derjenige Aromat oder Heterocyclus, der die größere Nucleophilie besitzt, bildet als erster einen Farbstoff, der auf der Dünnschichtplatte einen deutlich sichtbaren Substanzfleck produziert. Die Auswertung erfolgt durch Kombinatorik, indem jeder Reaktionspartner mit jedem in der Reaktion mit Quadratsäure $\mathbf{Q(OH)}_2$ kombiniert wird.

Das Nucleophil $\mathbf{Z-H}$, dessen symmetrischer Farbstoff zeitlich zuerst gebildet wird, erhält in der Matrix (Tabelle 24) definitionsgemäß die Zahl „1“, das jeweils andere Nucleophil, dessen Farbstoff sich nicht oder erst zeitlich später bildet, die Zahl „-1“. Sollten die symmetrischen Farbstoffe und der entsprechende unsymmetrische annähernd gleichzeitig entstehen, wird die Zahl „0“ erteilt. Die Kombination gleicher Reste, die zu einem symmetrischen Farbstoff führen würde, wird ebenfalls mit der Zahl „0“ belegt (Diagonale der Matrix).

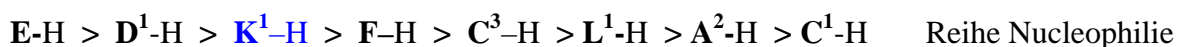
Addiert man nun nach der Durchführung aller 28 Versuche (8x8 Matrix) in der jeweiligen Zeile die Zahlen, so erhält man eine Gesamtpunktzahl, die dann schließlich die Reihenfolge der Verbindungen nach steigender Nucleophilie angibt (mathematische Herleitung siehe Experimenteller Teil). Zum Vergleich: Skalen zur Nucleophilie sind in neuester Zeit von **H. Mayr** und **A.R. Ofial** untersucht worden [169].

Tabelle 24 Matrix *) - Reihe zur Nucleophilie Z-H (Z'-H) gegenüber Q(OH)₂

Z-H Z'-H	D ¹ -H i=1	K ¹ -H i=2	L ¹ -H i=3	E-H i=4	F-H i=5	C ³ -H i=6	A ² -H i=7	C ¹ -H i=8	$\sum_{i=1}^8 X_{ij}$	Reihe zur Nucleophilie
D ¹ -H j=1	0	1	1	-1	1	1	1	1	5	2
K ¹ -H j=2	-1	0	1	-1	1	1	1	1	3	3
L ¹ -H j=3	-1	-1	0	-1	-1	-1	1	1	-3	6
E-H j=4	1	1	1	0	1	1	1	1	7	1
F-H j=5	-1	-1	1	-1	0	1	1	1	1	4
C ³ -H j=6	-1	-1	1	-1	-1	0	1	1	-1	5
A ² -H j=7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	-5	7
C ¹ -H j=8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	-7	8

*) quadratische, an der Diagonale (rot) gespiegelte Matrix (blau / schwarz), siehe Experimenteller Teil: X_{ij}=Reaktivität Aromaten / Heteroaromaten Z-H definitionsgemäß 1 / -1 / 0; i=Spalte; j=Zeile

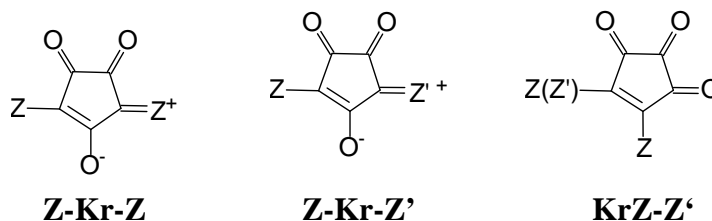
Aus dieser Matrix (Tabelle 24) erhält man nun die gleiche Reihenfolge wie die aus der Deviation (vergleiche Schema 91) abgeleitete:



Beim Betrachten beider Reihen wird deutlich, dass die Nucleophilie der im Experiment verwendeten Aromaten und Heterocyclen sowie die Deviation der unsymmetrischen 1,3-Quadraine übereinstimmen.

3.4. 1,3-Croconine und Krokonsäurederivate

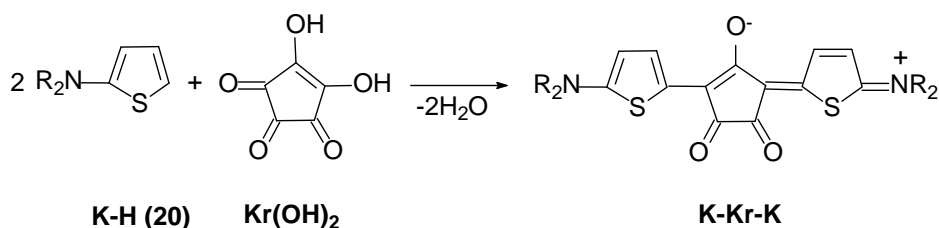
Der Aufgabenstellung folgend wurde die Herstellbarkeit neuer symmetrischer und unsymmetrischer 1,3-Croconine **Z-Kr-Z**, **Z-Kr-Z'** sowie neuer Semikrokonsäurederivate **KrZ-Z'** geprüft.



Bedeutung der Reste Z / Z' siehe unter II B 3.3.

3.4.1. Synthese und Charakterisierung symmetrischer 1,3-Croconine

Auf der Suche nach neuen Farbstoffen mit interessanten Eigenschaften sind in Analogie zur Quadrain-Reihe **K-Q-K** von uns die bisher nicht bekannten symmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-K** aus Krokonsäure **Kr(OH)₂** und 2-N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)** in Ausbeuten zwischen 20% und 70% dargestellt worden (Schema 92, Tabelle 25) [170].



Schema 92

Tabelle 25 Symmetrische 1,3-Croconine vom Typ **K-Kr-K**

	NR₂	Ausbeute [%]	DSC [°C] Zers.
K¹-Kr-K¹	Me ₂ N	50 - 55	318
K²-Kr-K²	Morph	60 - 65	304
K³-Kr-K³	Pyrr	55 - 60	300
K⁴-Kr-K⁴	Pip	60 - 70	257
K⁵-Kr-K⁵	Ph ₂ N	20 - 25	stark verrauscht

Wir erhielten die neuen Thien-5-yl-substituierten 1,3-Croconine **K-Kr-K** nach bekannten Syntheseprozeduren (siehe II A 3.3.4) vorzugsweise in Lösungsmittelgemischen, wie zum Beispiel in einem Gemisch aus 1-Butanol / Benzol oder 1-Butanol / Toluol in der Siedehitze (vergleiche auch [120]). Aufgrund der hohen Nucleophilie der 2-N,N-Dialkylamino-thiophene **K-H (20)** ist die Farbstoffbildung bereits nach Reaktionszeiten zwischen 0,5 und 1,5 Stunden abgeschlossen. Zu Beginn der Reaktion erfolgt bei noch niedrigen Reaktionstemperaturen kurzzeitig eine tiefe rot bis rot-violette Färbung der Reaktionslösung, die alsbald jedoch wieder verschwindet und in eine braune Farbe unter Ausscheidung des jeweiligen Farbstoffs übergeht. Offensichtlich läuft die Synthese über Zwischenverbindung ab, die aber unter diesen Reaktionsbedingungen nicht fassbare waren (siehe dazu weiter unter II B 3.4.2).

Anders als bei den analogen 1,3-Quadrairen des Typs **K-Q-K**, **L-Q-L** und **M-Q-M** erfolgt bei der Verwendung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen, 2-Amino-thiazolen und 2-Amino-selenazolen mit raumfüllenden Phenylresten in der jeweiligen 4-Position (**K⁶-H** bis

K⁹-H (20e bis 20h) **L**¹-H bis **L**⁶-H (19a bis 19f) und **M**¹-H bis **M**⁶-H (21a bis 21g)) mit Krokonsäure **Kr(OH)**₂ keine Bildung entsprechender Farbstoffe.

Sterische Einflüsse der exocyclischen Carbonyle am Cyclopenten-Ring im Zusammenhang mit voluminösen Resten an den jeweiligen Heterocyclen dürften die Ursache dafür sein.

Heterocyclen der Thiazol- und Selenazol-Reihe, die in der jeweiligen 4-Positione unsubstituiert sind, lieferten ebenfalls keine isolierbaren Farbstoffe, obwohl sich diese kurzzeitig am Anfang der Reaktion bildeten. Ringöffnungs-Reaktionen am Heterocyclus, wie bei den analogen 1,3-Quadrainen beobachtet (vergleiche II B 3.3.2), sollten auch dafür verantwortlich sein.

In Analogie zur Reaktion von Quadratsäure **Q(OH)**₂ mit N,N-disubstituierten Imidazolen **N-H**, die in der N-Position phenyl-substituiert sind, erfolgt mit Krokonsäure **Kr(OH)**₂ ebenfalls keine Bildung entsprechender 1,3-Croconine des Typs **N-Kr-N**. Offenbar verhindert der N-Phenyl-Substituent aus sterischen Gründen hier vermutlich die Farbstoffbildung.

Diese Vermutung wird durch die Befunde von **T. Moschny** untermauert, der in einem anderen Zusammenhang die sterische Hinderungen als ungewöhnliche Absorptions-Effekte bei entsprechenden Monomethinen beschrieb [14].

Die neuen symmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-K** fallen in der Regel bereits während der Reaktion aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit aus der Reaktionsmischung aus. Nach dem Abtrennen der Farbstoffe und dem Waschen mit einem schwächer polaren Lösungsmittel, wie zum Beispiel mit Diethylether, erhält man sie in ausreichender Reinheit.

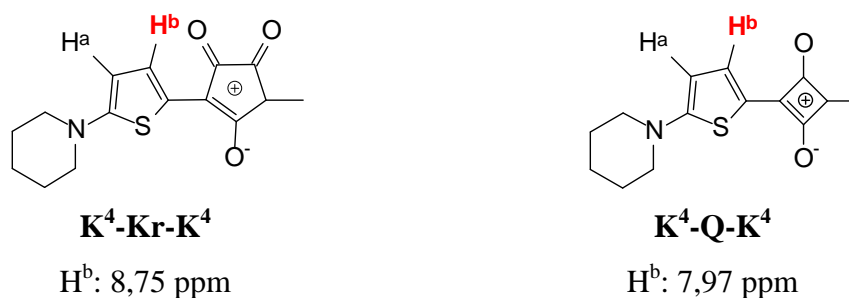
Ihre Struktur wurde durch IR und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie durch die Elementaranalyse gesichert (Daten unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Die 1,3-Croconine des Typs **K-Kr-K** sind tiefarabige, mikrokristalline, bis etwa 250°C thermisch stabile Verbindungen, die in organischen Lösungsmitteln schwer und in Wasser unlöslich sind.

Im IR-Spektrum der neuen Farbstoffe fanden sich neben den Banden zwischen 2800 cm⁻¹ und 3000 cm⁻¹, die den heterocyclischen Resten zuzuordnen sind, auch charakteristische Schwingungsbanden im Bereich zwischen 1666 cm⁻¹ und 1528 cm⁻¹. Dabei werden den niedrigeren Wellenzahlen, ähnlich wie bei den 1,3-Quadrainen, eine Olat-Schwingungsbande (vergleiche II B 3.3.2) zugeordnet. Zwei Banden geringerer Intensität aber bei höheren Wellenzahlen werden von den am zentralen Fünfring verbleibenden Carbonylen erzeugt (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil; vergleiche II B 3.4.2., Tabelle 30).

In ihrem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die 1,3-Croconine **K-Kr-K** mit N,N-disubstituierten 2-Aminothien-5-yl-Resten aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit oft nur sehr schwache Signale. Die Aufnahme von $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren war nicht möglich.

Neben den Signalen zwischen 1,5 und 3,5 ppm, den die Protonen der N,N-Dialkylamino-Gruppen zuzuordnen sind, erhält man charakteristische Signale im Aromatenbereich zwischen 6,55 ppm und 8,8 ppm, die von den Thiophenprotonen **H^a** und **H^b** hervorgerufen werden (Schema 93 und unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).



Schema 93

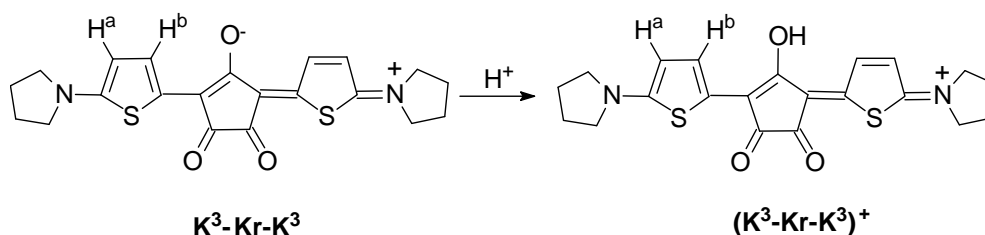
Besonders auffallend ist aber die starke Tieffeldverschiebung der Protonen **H^b** des jeweiligen Thienyl-Rests, der unmittelbar an den zentralen Cyclopentenolat-Ring angrenzt. So liefert dieses Thiophenproton im 1,3-Croconin **K⁴-Kr-K⁴** ein Dublett bei 8,75 ppm, das im Vergleich zum entsprechenden 1,3-Quadrain **K⁴-Q-K⁴**, bei 7,97 ppm, noch stärker tieffeldverschoben ist. Dieser Effekt zeigt, dass die neuen 1,3-Croconine **K-Kr-K** ähnlich ihren analogen 1,3-Quadrainen **K-Q-K** stark dipolare Farbstoffe sind, wobei die Stärke des 1,3-Croconin-Akzeptors gegenüber dem 1,3-Quadrain-Akzeptor offenbar aufgrund der am zentralen Cyclopentenring zusätzlich in 4- und 5-Position vorhandenen Carbonyle weiter gesteigert ist.

Die neuen symmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-K** wurden auch in Trifluoressigsäure (TFA) NMR-spektroskopisch vermessen. Im Gegensatz zu Chloroform oder DMSO lösen sich die Farbstoffe in Trifluoressigsäure problemlos auf. Sie sind aber darin nicht sehr langzeitstabil, so dass die Messungen zügig ausgeführt werden mußten. Man erhält unter diesen Bedingungen Signale, die jeweils nach tiefem Feld verschoben sind (Tabelle 26). Besonders stark erfolgt die Verschiebung der Thiophen-Protonen **H^a** und **H^b**. Sie beträgt zum Beispiel bei dem Farbstoff **K³-Kr-K³** (Schema 94) gegenüber einer in CDCl_3 vermessen Probe 0,6 ppm für das Proton **H^b** und sogar 0,8 ppm für das **H^a** Proton.

Tabelle 26 Vergleich der chemischen Verschiebung der Protonen des Thien-5-yl-Rests im Farbstoff **K³-Kr-K³** in unterschiedlichen Lösungsmitteln (CDCl₃ / TFA)

Thiophen-Proton	δ [ppm] CDCl ₃	δ [ppm] TFA	$\Delta\delta$ [ppm]
H ^a	6,23	7,03	0,8
H ^b	7,98	8,58	0,6

Diese Änderung der chemischen Verschiebung ist ein Hinweis auf eine Protonierung der Farbstoffe in starken Säuren, wobei diese an der C-O⁻ Gruppe erfolgen sollte (Schema 94).



Schema 94

3.4.2. Synthese und Charakterisierung von Krokonsäurederivaten mit heterocyclischen Resten

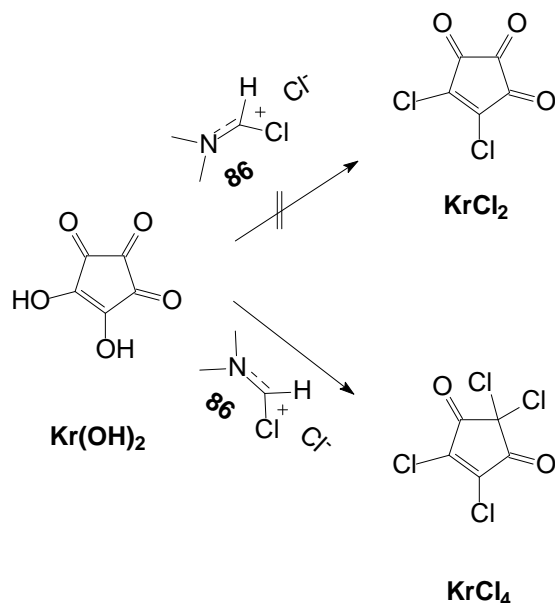
Quadratsäure **Q(OH)₂** reagiert bekanntlich mit Thionylchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der katalytischen Wirkung von DMF zu Quadratsäuredichlorid **QCl₂** (siehe unter II A 3.3.3).

*Das entsprechende Krokonsäuredichlorid **KrCl₂** ist jedoch unter diesen Bedingungen nicht erhältlich.*

Wir versuchten dennoch, analog der Herstellung des entsprechenden Quadratsäuredichlorids **QCl₂**, diese Verbindung aus Krokonsäure **Kr(OH)₂** und Thionylchlorid zu synthetisieren.

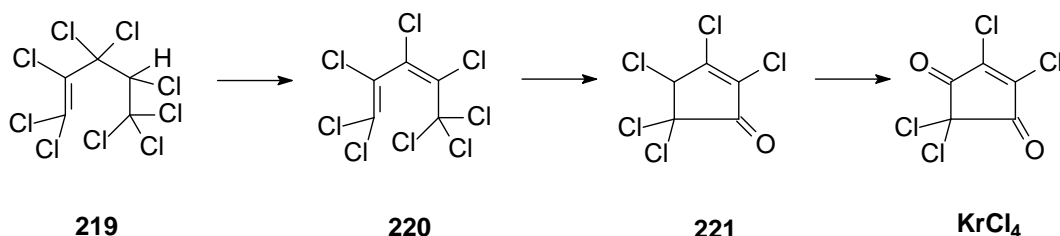
Sowohl nach mehreren Tagen Reaktion stöchiometrischer Mengen Krokonsäure **Kr(OH)₂** mit Thionylchlorid in Methylenchlorid im Beisein weniger Tropfen DMF als Aktivator, als auch ohne Lösungsmittel im Überschuss von Thionylchlorid und mit katalytischen Mengen DMF, blieb der größte Teil der Krokonsäure **Kr(OH)₂** unumgesetzt zurück. Nach wasserfreier, destillativer Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erhielten wir zunächst nur eine beige gefärbte Verbindung in unbedeutender Menge, die sich aber im Vakuum sehr gut sublimieren ließ.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung lieferte zunächst wie erwartet 3 Signale. Die Elementaranalyse bestätigte aber nicht das Vorliegen des gesuchten Krokonsäuredichlorids KrCl_2 . Aufgrund des gegenüber diesem ermittelten wesentlich höheren Chloridgehalts (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil), lag uns vielmehr das 1,2,4,4-Tetrachlor-cyclopenten-3,5-dion KrCl_4 (Krokonsäuretetrachlorid) vor (Schema 95), das bereits von **A. Roedig** et al. beschrieben und auf anderem Wege erhalten worden war [171]. Die von uns ermittelten chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR Spektrum bei 180,2 ppm (C=O); 149,4 ppm (CCl) und 70,8 ppm (CCl₂) stimmen mit den von **V.D. Simonov et al.** ermittelten Daten für diese Verbindungen überein [172].



Schema 95

Die Herstellung von Krokonsäuretetrachlorid KrCl_4 nach **A. Roedig** und **H. Ziegler** erfolgte bislang nach einem aufwendigen Mehrstufenprozess, über die perchlorierten Pentene **219** / **220** und das Pentachlor-cyclopenten-on **221** (Schema 96).

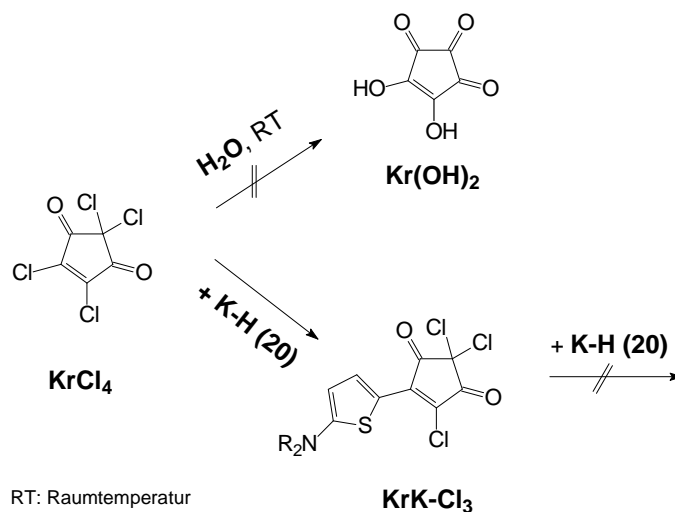


Schema 96

Da Krokonsäure Kr(OH)_2 heute kommerziell in ausreichender Menge verfügbar ist [173], stellt der von uns gefundene neue Syntheseweg eine günstige Alternative zur Herstellung von

1,2,4,4-Tetrachlorcyclopenten-3,5-dion **KrCl₄** nach **A. Roedig et al.** dar. Wir fanden auch, dass die Ausbeute des Krokonsäuretetrachlorids **KrCl₄** signifikant steigerbar ist, wenn man mit stöchiometrischen Mengen des Chlorierungsreagenzes N,N-Dimethyl-formamid-chlorid **86**, hergestellt aus DMF und Thionylchlorid, arbeitet und dieses unter Rühren mit Krokonsäure **Kr(OH)₂** versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung erhält man zunächst ein Öl, das durch Animpfen kristallisiert. Schließlich wird durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Die Ausbeuten betragen nun zwischen 50% und 65%.

Die Tatsache, dass bereits einfache Krokonsäureamide vom Typ **Kr(NR₂)Cl₃** von **L. N. Chernova** und **V.D. Simonov** synthetisiert worden waren [174], nahmen wir zum Anlass, die Reaktion aktivierter heterocyclischer Nucleophile **Z-H** mit 1,2,4,4-Tetrachlorcyclopenten-3,5-dion **KrCl₄** zu untersuchen. Wir fanden dabei, dass 1,2,4,4-Tetrachlorcyclopenten-3,5-dion **KrCl₄** bereits glatt bei Raumtemperatur mit einer Reihe N,N-disubstituierter 2-Amino-thiophene **K-H (20)** in aprotisch, schwach dipolaren Lösungsmitteln, wie in Diethylether oder in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie in Benzol oder Toluol, reagiert (Tabelle 27, Schema 97).



Schema 97

Tabelle 27 1-Thienyl-substituierte 2,4,4-Trichlor-cyclopenten-3,5-dione **KrK-Cl₃**

	NR ₂	Ausbeute[%]	λ _{max} [nm] ^{*)}
KrK¹-Cl₃	Me ₂ N	60 - 65	522
KrK²-Cl₃	Morph	60 - 65	514
KrK³-Cl₃	Pyrr	60 - 65	531
KrK⁴-Cl₃	Pip	40 - 45	530
KrK⁵-Cl₃	Ph ₂ N	45 - 50	541

*) vermessen in Trichlormethan

Die Reaktionslösungen der neuen Verbindungen sind jeweils rot bis rotviolett gefärbt und aus ihnen können nach dem Einengen rotbraune amorphe Verbindungen isoliert werden.

Die von uns so erhaltenen 1-Thienyl-substituierten 2,4,4-Trichlor-cyclopenten-3,5-dione **KrK-Cl₃** sind neu. Sie wurden durch ihre Elementaranalyse sowie durch ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

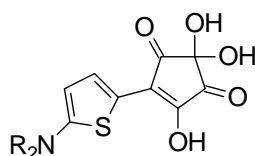
Die Verbindungen sind tief farbig und absorbieren im Bereich zwischen 514 nm und 541 nm. Analog zu den Ergebnissen aus der Literatur zur Reaktionen des 1,2,4,4-Tetrachlorcyclopenten-3,5-dions **KrCl₄** mit aliphatischen Aminen erfolgte auch unter unseren Bedingungen der Austausch von nur einem Halogen.

Obwohl ein Halogenatom im **KrK-Cl₃** in Konjugation zu einer β-Carbonylgruppe steht, ist dieses durch den in das Ringsystem eingetretenen heterocyclischen Rest (starker positiv mesomerer Effekt) kaum mobil.

Bereits bei der Herstellung des 1,2,4,4-Tetrachlorcyclopenten-3,5-dions **KrCl₄** beobachteten wir bei Raumtemperatur eine beachtliche Hydrolysebeständigkeit dieser Verbindung (Schema 97). Das sollte ein Hinweis auf relativ schwache Carbonylaktivitäten der beiden Carbonylgruppen im **KrCl₄** sein. So ist es auch nicht verwunderlich, dass Versuche, ein weiteres Halogenatom auszutauschen, selbst durch überschüssige Anwendung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)** oder durch längeres Erhitzen in einem höher siedenden Lösungsmittel, erfolglos blieben. Auch der Einsatz von Friedel-Crafts-Katalysatoren führte zu keinem anderen Ergebnis.

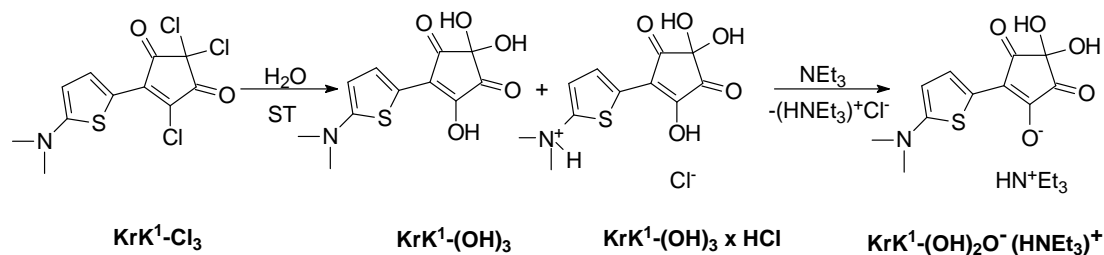
Der Angriff des nucleophilen Wassers an Verbindungen des Typs **KrK-Cl₃** erfolgt dann aber doch unter drastischeren Reaktionsbedingungen durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser. Die Hydrolyse tritt vermutlich an der geminalen Bis-halogenmethylgruppe ein. Die Verseifung geminaler Halogenide am Cyclopenten-Ringsystem ist in [175] beschrieben. Im Verlauf einer vollständigen Hydrolyse entstehen Verbindungen, die als vinyloge Säuren betrachtet werden können und die ähnlich den homologen Semiquadratsäuren **QZ-OH** von uns als Semikrokonsäuren **KrZ-(OH)₃** bezeichnet wurden. Werden nun 1-heteroaryl-substituierte 2,4,4-Trichlor-cyclopenten-3,5-dione, wie das 1-(2-N,N-Dimethylamino-thien-5-yl)-2,4,4-trichlor-cyclopenten-3,5-dion **KrK¹-Cl₃** oder das 1-(2-Pyrrolidino-thien-5-yl)-2,4,4-trichlor-cyclopenten-3,5-dion **KrK³-Cl₃** in Wasser zum Sieden erhitzt, erfolgt innerhalb einiger Stunden Farbveränderung von blauviolett nach orange-rot, und die zunächst in Wasser unlöslichen Verbindungen gewinnen an Löslichkeit. Beispielgebend konnten zwei Verbindungen dieser Klasse isoliert werden (Tabelle 28).

Tabelle 28 1-Thienyl-substituierte 2,4,4-Trihydroxy-cyclopenten-3,5-dione **KrK-(OH)₃**



	NR ₂	Ausbeute [%]
KrK¹-(OH)₃	Me ₂ N	23 – 30
KrK³-(OH)₃	Pyrr	30 – 35

Die Identifizierung der Semikrokonsäuren vom Typ **KrK-(OH)₃** gestaltete sich jedoch schwierig. So war die Elementaranalyse nicht mit der gewohnten Genauigkeit zu erhalten (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Zusätzlich gefundenes Chlorid deutet darauf hin, dass die Verbindungen als Hydrochloride, oder aber auch im Gemisch mit ihren Hydrochloriden vorliegen (Schema 98). Das Vorliegen des Hydrochlorids ist plausibel, da bei der Hydrolyse des entsprechenden Krokonsäuretrichlorids **KrK-Cl₃** Salzsäure freigesetzt wird. Nach der Überführung des schwerlöslichen Hydrochlorids in ein löslicheres Salz, zum Beispiel in das Triethylammoniumsalz **KrK-(OH)₂O⁻ NH₄⁺** mittels Triethylamin oder in das entsprechende Ammoniumsalz **KrK-(OH)₂O⁻ NH₄⁺**, konnten die vorliegenden Verbindungen aus Acetonitril-haltiger Lösung auch massenspektroskopisch vermessen werden. Für **KrK¹-(OH)₃** wird der Molpeak unter Abspaltung eines Mols Wasser bei M/z = 250 erhalten (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

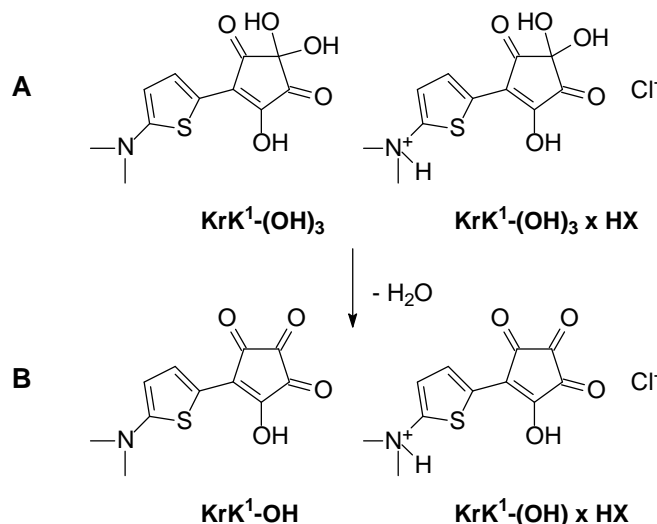


ST: Siedetemperatur

Schema 98

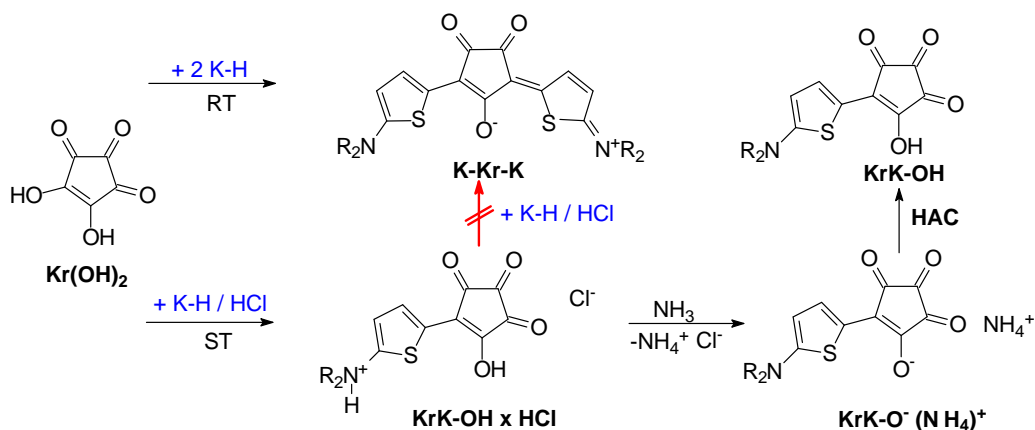
Aufgrund der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in organischen Lösungsmitteln und auch in Wasser war die Aufnahme auswertbarer ¹H-NMR-Spektren nur schwer möglich, ¹³C-NMR-Spektren wurden gar nicht erhalten. Das ¹H-NMR Spektrum von Verbindung **KrK¹-(OH)₃** (siehe unter Allgemeine Tabellen) lieferte die Thienyl-Protonen des hetrocyclischen Rests des Krokonsäurederivats als Dubletts, aber in doppelter Anzahl. Die doppelte Signalzahl bestärkt die Annahme des Vorliegens eines Gemischs aus den Verbindungen **KrK¹-(OH)₃** und **KrK¹-(OH)₃ x HCl**. Bei besonders schwerlöslichen Verbindungen ist auch die Aufnahme von ¹H-NMR Spektren in Trifluoressigsäure möglich

$\text{KrK}^3\text{-(OH)}_3 \times \text{HCl}$ (siehe unter Allgemeine Tabellen). Aus den physikalischen Daten kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob nach der Hydrolyse des Semikrokonsäurederivats vom Typ $\text{KrK}^1\text{-Cl}_3$ die hydratisierte Form $\text{KrK}^1\text{-(OH)}_3$ (**A**), das vicinale Triketon $\text{KrK}^1\text{-OH}$ (**B**) oder die jeweiligen Hydrochloride vorliegen (Schema 99).



Schema 99

Zur Aufklärung des Sachverhalts versuchten wir, die Semikrokonsäure auf anderem Weg zu synthetisieren. Aus Vorversuchen war uns nämlich bekannt, dass N,N-dialkylsubstituierte 2-Amino-thiophene, wie **K-H** (**20**), selbst bei niedrigen Temperaturen (-15°C) mit Krokonsäure Kr(OH)_2 in Alkoholen reagieren und sofort die symmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-K** bilden. Die Semikrokonsäuren vom Typ KrZ-OH lassen sich also auf diesem Weg nicht herstellen.



RT: Raumtemperatur

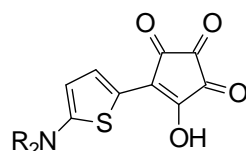
ST: Siedetemperatur

Schema 100

Für uns unerwartet und entgegen den Ergebnissen aus der Reihe entsprechender Semiquadratsäuren **QZ-OH** reagiert Krokonsäure **Kr(OH)₂** im wässrig sauren Milieu mit entsprechend stark nucleophilen Verbindungen, wie eben den N,N-dialkylsubstituierten 2-Amino-thiophenen bei Siedetemperatur innerhalb weniger Stunden miteinander zu tief rot gefärbten Reaktionslösungen (Schema 100).

Nach der Aufarbeitung, Isolation und nach dem Umfällung dieser Verbindungen mittels Säure/Basen-Prozedur (siehe weiter unten) erhielten wir stark färbende rotbraune amorphe Verbindungen vom Typ **KrK-OH** (Tabelle 29).

Tabelle 29 1-Thienyl-substituierte 2-Hydroxy-cyclopenten-3,4,5-trione **KrK-OH**



	NR₂	Ausbeute [%]
KrK¹-OH	Me ₂ N	65 - 70
KrK²-OH	Morph	45 - 50
KrK³-OH	Pyrr	80 - 85
KrK⁴-OH	Pip	60 - 65

Die selektive Reaktion zu Semikrokonsäuren vom Typ **KrK-OH** wird offensichtlich bei sehr reaktionsfähigen Heterocyclen, wie den N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)**, durch Protonierung ihrer Aminofunktion mittels Mineralsäure erreicht, wodurch ein Weiterreagieren der entstandenen Semikrokonsäuren **KrK-OH** zu 1,3-Croconinen **K-Kr-K** unterbunden wird (Schema 100).

Die Identifizierung der Semikrokonsäuren **KrK-OH** bereitete ebenfalls, wie bei den analogen Typen **KrK-(OH)₃**, aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln größere Probleme, so dass die Auswertung von ¹H-NMR-Spektren auch hier nicht möglich und die Charakterisierung durch die Elementaranalysen auch oft fehlerbehaftet war (siehe Allgemeiner Tabellenteil). Die Elementaranalyse der Beispielverbindung der zunächst vermuteten Struktur **KrK¹-OH** lieferte Chlor, so dass hier das entsprechende Hydrochlorid **KrK¹-(OH) x HCl** vorliegen sollte, wobei aber auch Gemische beider Verbindungen möglich sein können. Das Hydrochlorid der Semikrokonsäure **KrK¹-(OH) x HCl** lässt sich mit einem Überschuss wässrigen Ammoniak in das löslichere Ammoniumsalz **KrK¹-(O⁻) (NH₄)⁺** überführen. Auch in diesen Fall war die Elementaranalyse nicht korrekt erhältlich. Insbesondere wich der Kohlenstoffwert stärker ab. Von dem aus der Lösung isolierten Salz

konnte nun aber das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anfertigt werden. Dieses bestätigte schließlich die vermuteten Struktur (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Die Neutralisation des Ammoniumsalzes mit Essigsäure lieferte die freie Semikroconsäure **KrK¹-OH** (Schema 100). Die Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen dieser Verbindung.

Ammoniumsalze bzw. Triethylammoniumsalze sind aufgrund ihrer besseren Löslichkeit für analytische Untersuchungen geeigneter als ihre freien Säuren. So wurden die Salze in situ aus den jeweiligen Semikroconsäuren gebildet und zur massenspektroskopischen Untersuchung verwendet. Bei negativer Ionisierung konnten so die erwarteten Molpeaks der Semikroconsäuren **KrK¹-OH** bis **KrK⁴-OH** erhalten werden (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil).

Vergleicht man die beiden Semikroconsäuren **KrK¹-OH** und **KrK¹-(OH)₃** dünnschichtchromatographisch miteinander, so lassen sich Unterschiede im Laufverhalten, in der Färbung und in der Farbintensität feststellen (Schema 100a).

Offenbar erfolgt bei der Verbindungsklasse **KrK¹-OH** entgegen einfacher vicinaler Triketone, wie beispielsweise dem Keton des Cyclopentans [176], keine spontane Wasseranlagerung zum geminalen Hydrat. Grund dafür sollte die Deaktivierung der mittelständigen Carbonylgruppe durch die donator-starken heterocyclischen Reste am Cyclopenten-Ring unserer Verbindungen sein. Die hydratisierte Form **KrK¹-(OH)₃** zeigt erwartungsgemäß auch eine nicht so tiefe Färbung: Die fehlende Carbonylgruppe schwächt offenbar den für die Farbe mit verantwortlichen Akzeptorteil des Chromophors.



Schema 100a

Erste Versuche zeigten, dass die Semikroconsäuren vom Typ **KrZ-OH** wichtige Synthone für die Herstellung von unsymmetrischen 1,3-Croconinen **Z-Kr-Z'** sind. So konnten aus den Thienyl-substituierten Semikroconsäuren **KrK-OH** mit Nucleophilen, wie mit den N,N-disubstituierten 3-Aminophenolen **A³-H** und **A⁴-H** in protisch polaren Lösungsmitteln, wie in 1-Butanol, unsymmetrische 1,3-Croconine **K-Kr-A** erhalten werden.

Auch die Semikroconsäure vom Typ **KrK¹-(OH)₃** liefert mit Nucleophilen, wie beispielsweise mit dem 8-Hydroxy-1,1,7,7-tetramethyl-julolidin **B²-H** in protisch polaren

Lösungsmitteln, wie in 1-Butanol, das unsymmetrische 1,3-Croconin **K¹-Kr-B²** (siehe weiter unter II B 3.4.3).

Der Vergleich der isolierten Farbstoffe mit dem aus der Reaktion durch nucleophilen Austausch erhaltenen unsymmetrischen 1,3-Croconin **K¹-Kr-B²** (siehe unter II B 3.4.3) ergab dünnschichtchromatographisch sowie UV/Vis-spektroskopisch Identität. Im Massenspektrum wurde der erwartete Molpeak bei $m/z = 479 [M^+]$ erhalten (siehe unter Allgemeine Tabellen).

Semikrokonsäure-Derivate haben in ihrem IR-Spektrum charakteristische Schwingungsbanden im Bereich zwischen 1750 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} . Diese Banden werden von den exocyclisch angeordneten Carbonylen am jeweiligen Cyclopenten-Ring hervorgerufen. Vergleicht man die charakteristischen Banden der Carbonylschwingungen ausgewählter Krokonsäure-Derivate mit den entsprechender Semiquadratsäuren, fällt auf, dass die Schwingungsfrequenz der Carbonyle entsprechender Semikrokonsäure-Derivate signifikant zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind (Tabelle 30).

Tabelle 30 Vergleich Carbonylschwingungsbanden ausgewählter Semiquadratsäure- und Semikrokonsäurederivate im IR-Spektralbereich

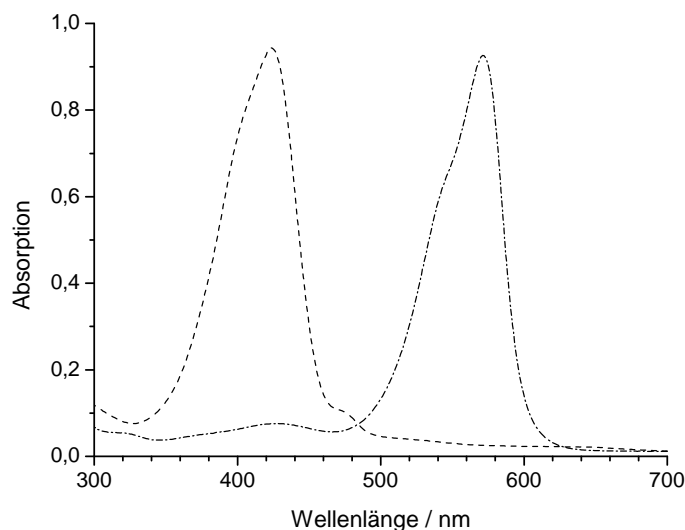
	IR ν [cm^{-1}] in KBr			IR ν [cm^{-1}] in KBr		
QK¹-Cl	1790	1764	1741	KrK¹-Cl₃	1740	1679
QK⁵-Cl	1791	1771	1748	KrK⁵-Cl₃	1749	1697
QK¹-OH	1781		1692	KrK¹-OH	1694	1664 1648

Dieses Phänomen ist bekannt und in der Literatur bereits beschrieben worden [155]. In gespannten Drei-, Vier- und Fünfringen ist die normale sp^3 – Hybridisierung gestört. Für Bindungen innerhalb der Ringe ist der p -Charakter größer als in einem normalen sp^3 Hybrid. Die nach außerhalb des Ringes gerichtete Bindungen haben höhere s -Anteile. Je gespannter nun der Ring ist, desto höher ist der s -Anteil einer exocyclischen Bindung und desto größer ist die Kraftkonstante und die davon abhängige Wellenzahl. So werden beispielsweise für Cyclohexanon, für Cyclopentanon und für Cyclobutanon C=O-Valenzschwingungen bei 1718 cm^{-1} , 1742 cm^{-1} sowie bei 1784 cm^{-1} gefunden [155].

Die neuen Semikrokonsäuren, vor allem vom Typ **KrK-OH** und ihre anionischen Salze, sind besonders farbtensiv und absorbieren im sichtbaren Spektralbereich zwischen 550 nm und 570 nm. Im Vergleich zu entsprechenden Semiquadratsäuren absorbieren die analogen Semikrokonsäuren um etwa 150 nm längerwellig. So hat die Semiquadratsäure **QK¹-OH** ihr Absorptionsmaximum bei 425 nm in Methanol und die entsprechende Verbindung aus der

Semikroconsäure-Reihe **KrK¹-OH** bei 572 nm in Methanol (Schema 101). Die langwellige Verschiebung kann aufgrund des stärkeren Akzeptorteils (3 Carbonyle) im Typ **KrK¹-OH** gegenüber nur 2 Carbonylen im Typ **QK¹-OH** erklärt werden.

Die wässrigen Lösungen der Salze der Semikroconsäuren **KrK-OH** sind magenda-farbig und lassen sich auf Papier- oder Baumwoll-Materialien färberisch aufziehen.

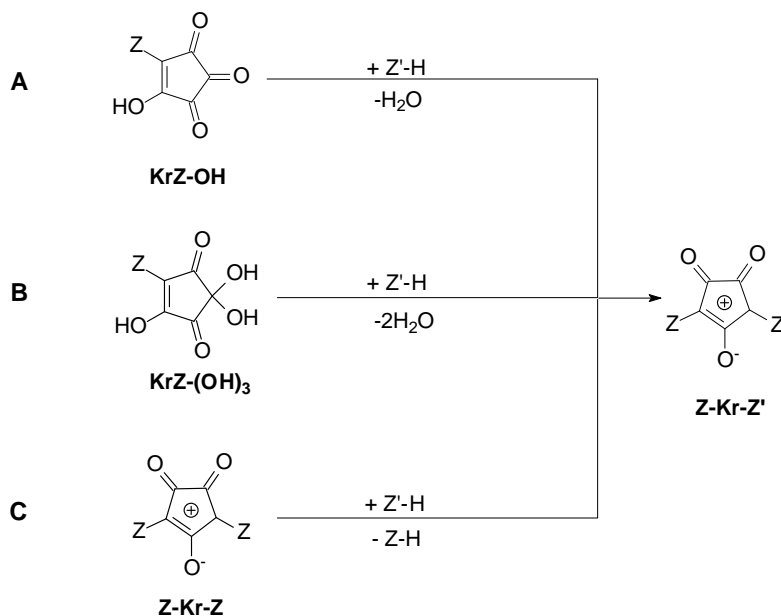


QK¹-OH ----- gegen KrK¹-OH -.-.-.-.- vermessen in MeOH

Schema 101

3.4.3. Synthese und Charakterisierung unsymmetrische 1,3-Croconine

Unsymmetrische 1,3-Croconine **Z-Kr-Z'** waren bislang nur mit aliphatischen Amino-Resten bekannt (siehe II A 3.3.5). Entsprechende Farbstoffe, beispielsweise mit gemischten Amino-thienyl- und Aminophenyl-Resten **K-Kr-A** oder **K-Kr-B**, lassen sich analog zu den 1,3-Quadrainen **K-Q-A**, **K-Q-B** durch Reaktion der entsprechenden Semikroconsäuren **KrZ-OH** oder **KrZ-(OH)₃** mit Nucleophilen (Methoden **A/B**) oder durch nucleophilen Flügelgruppenaustausch symmetrischer 1,3-Croconine nach Methode **C** herstellen (Schema 102). Durch Reaktion 2-N,N-Dialkylamino-thien-5-yl-substituierter Semikroconsäuren **KrK-OH** (Methode **A**) sowie von Semikroconsäuren des Typs **KrK-(OH)₃** (Methode **B**) mit N,N-disubstituierten 3-Aminophenolen **A-H**, insbesondere aber mit den sehr reaktiven 8-Hydroxyjulolidinen **B-H**, erhielten wir in 1-Butanol innerhalb einer Reaktionszeit von 0,5 bis 3 Stunden die unsymmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-A** und **K-Kr-B** in moderaten Ausbeuten (Tabelle 31).



Schema 102

Tabelle 31 Unsymmetrische 1,3-Croconine

	Ausbeute [%]	F _p [°C] DSC
K¹-Kr-A⁴	35 - 40 (C)	236
	25 - 30 (B)	246
K²-Kr-A⁴	40 - 45 (C)	252
K³-Kr-A⁴	20 - 25 (C)	231
K¹-Kr-B²	35 - 40 (A)	verrauscht
	40 - 45 (B)	
K⁴-Kr-A⁴	35 - 40 (C)	204
K²-Kr-B²	30 - 35 (C)	verrauscht
K⁴-Kr-B²	30 - 35 (A)	verrauscht

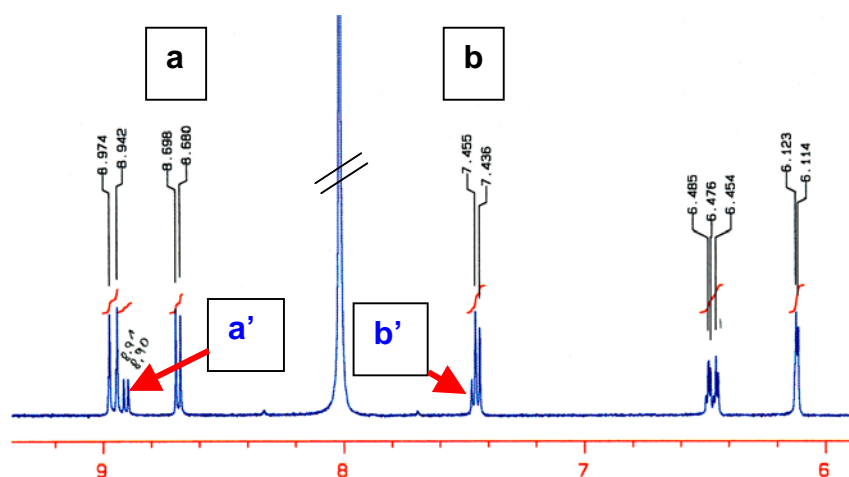
in Klammern Synthesemethode

Für die Herstellung der unsymmetrischen Croconine **K-Kr-A** und **K-Kr-B** war die Schwerlöslichkeit der verwendeten Semikroconsäuren **KrK-(OH)** und **KrK-(OH)₃** in organischen Lösungsmitteln besonderes problematisch. Entsprechende Salze dieser Säuren, wie zum Beispiel ihre Ammonium- **KrK⁴-O⁻ (NH₄⁺)** oder Triethylammoniumsalze **KrK⁴-O⁻ (NH₄⁺)**, sind zwar in 1-Butanol in der Siedehitze leichter löslich, haben aber dagegen nur noch schwache Carbonylaktivitäten. Um die geschwächte Carbonylaktivität der Salze aufheben zu können, muss während der Reaktion portionsweise eine Säure zugesetzt werden. Dazu eigneten sich, insbesondere Eisessig oder Salzsäure.

Die neuen unsymmetrischen 1,3-Croconine fallen vorwiegend bereits während der Reaktion aus der Reaktionsmischung aus. Nach Filtration und Waschen mit Diethylether erhält man diese als amorphe Verbindungen. Schwächer nucleophile Flügelgruppen, wie beispielsweise 3-Hydroxy-N,N-dialkylaminophenyl-Reste in den symmetrischen 1,3-Croconinen des Typs

A-Kr-A, werden durch N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **K-H (20)** glatt ausgetauscht (Methode **C**). Die Reaktionen wurde analog der Methoden **A/B** in protisch polaren Lösungsmitteln, wie in siedendem 1-Butanol durchgeführt.

Nach den Synthesemethoden **A** bis **C** entstanden nun eine Reihe neuer Farbstoffe mit interessanten Eigenschaften. Die nach den Methoden **A** bis **C** erhaltenen unsymmetrischen Farbstoffe fielen dabei aber leider nicht immer in der gewünschten Reinheit an (siehe Elementaranalysenwerte unter Allgemeine Tabellen). So führte bei der Methode **C** weiterer Flügelgruppenaustausch oft zu Gemischen aus den gewünschten unsymmetrischen 1,3-Croconinen **K-Kr-A**, **K-Kr-B** und den entsprechenden symmetrischen 1,3-Croconinen **K-Kr-K** mit 2-N,N-Dialkylamino-thien-5-yl-Resten. NMR-spektroskopische Untersuchungen, so zum Beispiel von **K¹-Kr-A⁴**, betätigten diesen Vorgang (Schema 103).



¹H-NMR-Spektrum von **K¹-Kr-A⁴** in DMF-d₇: Ausschnitt aus dem Aromatenbereich; **a / b**: Doublets der Thienyl-Protonen in **K¹-Kr-A⁴**; **a' / b'**: Doublets der Thienyl-Protonen des symmetr. Farbstoffs **K¹-Kr-K¹**

Schema 103

Andererseits enthielten Farbstoffe, die nach den Methoden **A / B** hergestellt wurden, häufig nicht vollständig umgesetzte Semikroconsäure vom Typ **KrK-OH** oder **KrK-(OH)₃**.

Ausgewählte Vertreter unsymmetrischer 1,3-Croconine wurde NMR-spektroskopisch in Trifluoressigsäure vermessen. Auch hier erfolgt, wie bei den entsprechenden symmetrischen Analoga, offenbar Protonierung der Carbonylgruppe (siehe unter Allgemeine Tabellen).

3.4.4. UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von 1,3-Croconinen

Interessante Eigenschaften sind aus den Elektronenspektren der neuen symmetrischen und unsymmetrischen 1,3-Croconine **Z-Kr-Z** und **Z-Kr-Z'** ableitbar.

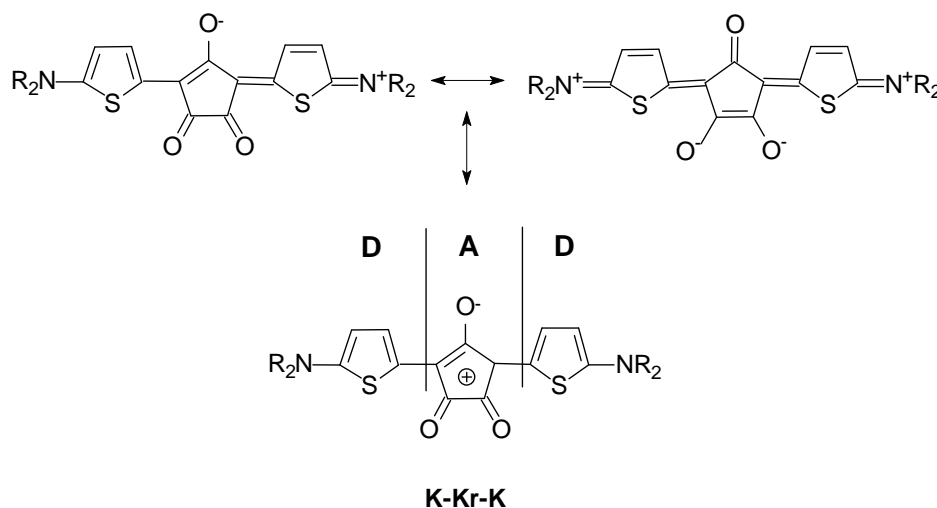
Aufgrund des stark dipolaren Charakters, hervorgerufen durch die Sauerstoffatome am zentralen Cyclopentendion-Ring, absorbieren die neuen symmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-K** in Lösung zwischen 786 nm und 799 nm und die neuen unsymmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-A** zwischen 801 nm und 808 nm (Tabelle 32). Blau markiert wurde der bereits bekannte Farbstoff mit anilinishen Resten zum Vergleich.

Tabelle 32 UV/Vis spektroskopische Eigenschaften ausgewählter 1,3-Croconine

	λ_{\max} [nm]*	log ϵ	HWB [cm ⁻¹]
K¹-Kr-K¹	786	5,42	500
K²-Kr-K²	792	5,36	500
K³-Kr-K³	794	5,41	500
K⁴-Kr-K⁴	799	5,39	550
K¹-Kr-A⁴	801	5,33	670
K²-Kr-A⁴	806	5,36	685
K³-Kr-A⁴	804	5,32	700
K⁴-Kr-A⁴	808	5,27	670
A⁴-Kr-A⁴	824	5,34	770

* in Trichlormethan vermessen

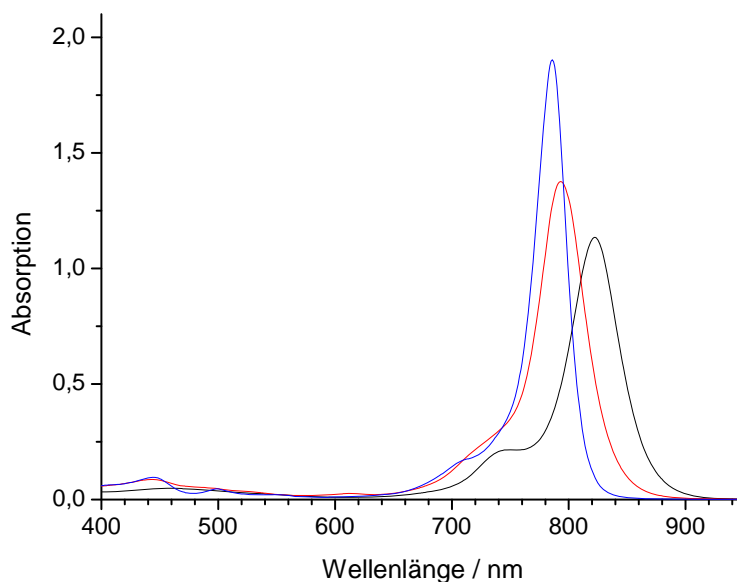
PPP-Rechnungen [170] ergaben, dass die neuen Farbstoffe einen Donator-Akzeptor-Donator-Chromophor haben, der mit methinischen Anteilen überlagert ist, siehe mesomere Strukturen (Schema 104). Die symmetrischen und unsymmetrischen Krokonsäurefarbstoffe werden nun von uns analog zu Farbstoffen aus der 1,3-Quadrain-Reihe als 1,3-Croconine bezeichnet.



Schema 104

Die Absorptionsbanden der neuen symmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-K** sind schmal. So betragen die Halbwertsbreiten (HWB) nur 500 cm⁻¹ im Vergleich zu 770 cm⁻¹ bei dem

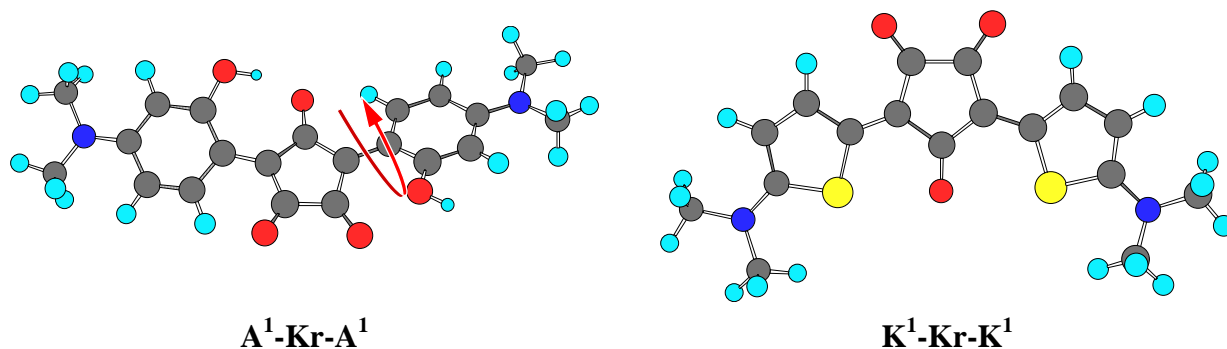
analogen symmetrischen 1,3-Croconin **A⁴-Kr-A⁴** mit N,N-disubstituierten Anilin-Rest (in Tabelle 32 blau gekennzeichnet). Die Halbwertsbreiten (HWB) der Absorptionsbanden von unsymmetrischen 1,3-Croconinen **K-Kr-A** mit gemischt Amino-thienyl und Amino-phenyl-Resten betragen 670 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} und liegen damit zwischen den der entsprechenden symmetrischen Farbstoffe (Schema 105).



blau: **K¹-Kr-K¹**; rot: **K¹-Kr-A⁴**; schwarz: **A⁴-Kr-A⁴**
 qualitativ in Dichlormethan vermessen

Schema 105

Die breiteren Absorptionsbanden der symmetrischen 1,3-Croconine mit carbocyclischen Resten **A-Kr-A** gegenüber ihren heterocyclischen Analoga **K-Kr-K** könnten ein Hinweis auf eine leichte Verdrillung ihrer carbocyclischen Flügelgruppen hin zum zentralen Cyclopentendion-Ring sein, die durch AM1-Kraftfeld-Rechnungen belegt wird (Schema 106).



Schema 106

Die längstwelligsten Absorptionsbanden der symmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-K** sind gegenüber den entsprechenden 1,3-Quadrainen **K-Q-K** um 132 nm bis 136 nm bathochrom verschoben (Tabelle 33).

Tabelle 33 Vergleich der längstwelligsten Absorption von 1,3-Croconinen **Z-Kr-Z** mit entsprechenden 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z**

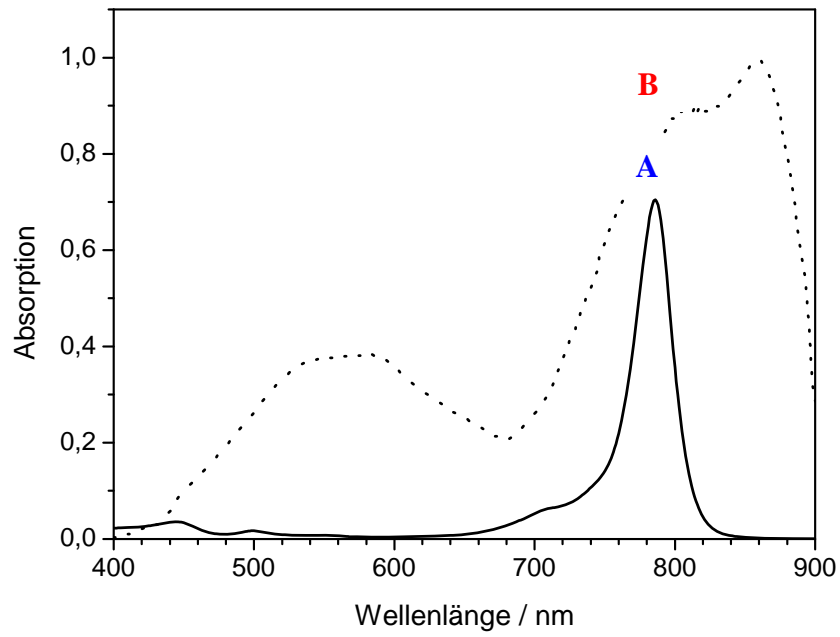
Z	λ_{\max} [nm] *	λ_{\max} [nm] *	$\Delta\lambda_{\max}$ [nm]
	Z-Kr-Z	Z-Q-Z	
K¹	786	654	132
K³	794	662	132
K⁴	799	663	136
A³	816	637	179
A⁴	824	643	181
B²	861	670	191

* in Trichlormethan vermessen

Die stark langwellig verschobenen Absorptionsbanden beim Vergleich bereits bekannter 1,3-Croconine vom Typ **A-Kr-A** und **B-Kr-B** sowie ihrer entsprechenden analogen 1,3-Quadraine **A-Q-A** und **B-Q-B** ist ebenfalls signifikant. So beträgt zum Beispiel die Verschiebung zwischen den 1,3-Bis-(4-N,N-dialkylamino-3-hydroxyphenyl)-substituierten Quadrainen **A-Q-A** und 1,3-Bis-(4-N,N-dialkylamino-3-hydroxyphenyl)-substituierten Croconinen **A-Kr-A** sogar 179 bis 191 nm (Tabelle 33).

Die Differenzen der längstwelligsten Absorptionen $\Delta\lambda$ zwischen den 1,3-Quadrainen **Z-Q-Z** und jeweiligen 1,3-Croconinen **Z-Kr-Z** sind auf die stärkere Akzeptorwirkung des Cyclopenten-dionolat-Rings gegenüber der schwächeren Akzeptorwirkung des Cyclobuten-dionolat-Rings der 1,3-Quadraine zurückzuführen.

Der starke dipolare Charakter der neuen 1,3-Croconine **K-Kr-K** führt außerdem zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden beim Übergang vom Farbstofflösungs- zum Festkörperspektrum. Im Schema 107 sind die Absorptionsspektren des Farbstoffs **K¹-Kr-K¹** in Lösung **A** und das Festkörperspektrum **B** einer Dispersionsschicht (Herstellung siehe Experimenteller Teil) in Polyvinylbutyral aufgetragen.

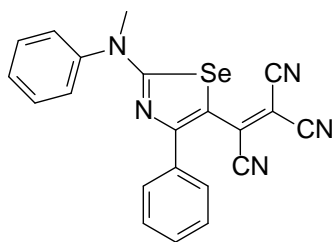


A: K¹-Kr-K¹ qualitativ in Trichlormethan vermessen;
B: K¹-Kr-K¹ in Polyvinylbutyral dispergiert, als Film vermessen

Schema 107

3.5. Tricyanovinyl-substituierte Selenazole - Synthese und Eigenschaften

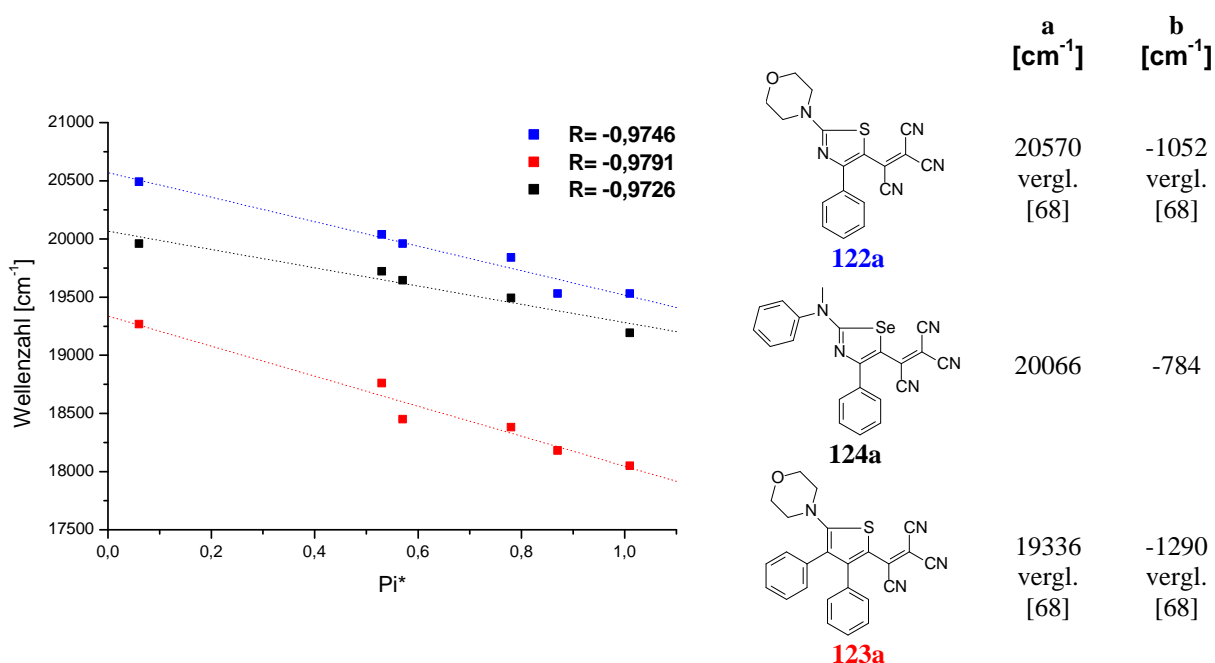
N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21** reagieren analog zu den entsprechenden Thiazolen **19** mit Tetracyanoethen **103** in protisch polaren Lösungsmitteln unter Abspaltung von Blausäure (siehe Schema 36). Beispielhaft erhielten wir aus dem 2-N-Methyl-N-phenyl-amino-4-phenyl-selenazol **21d** und Tetracyanoethen **103** das 2-N-Methyl-N-phenyl-amino-4-phenyl-5-tricyanovinyl-selenazol **124a** in einer Ausbeute von 35% (Schema 108).



124a

Schema 108

Die Struktur wurde durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie sowie durch die Elementaranalyse gesichert (siehe unter Allgemeine Tabellen im Experimentellen Teil). Die Verbindung ist tiefelfarbig orange und zeigt in Lösung, analog zu entsprechenden Verbindungen der Thiazol- und Thiophen-Reihe, positiv solvatochrome Eigenschaften (Schema 109).



Wellenzahl [cm^{-1}] aufgetragen gegen Lösungsmittelparameter π^* [144]; Daten **124a** unter Allgemeine Tabellen

Schema 109

Im Vergleich zu Tricyanovinyl-substituierten 2-Amino-thiophenen **123** und tricyanovinyl-substituierten 2-Amino-thiazolen **122** [68] ist der solvatochrome Effekt des Farbstoffs **124a** und damit auch die Dipolmomentänderung beim Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand allerdings weniger stark ausgeprägt (siehe Anstieg der Geraden in Schema 109).

Aufgrund der starken Dipolmomentänderung sollten Tricyanovinyl-substituierte Selenazole **124**, wie ihre analogen Verbindungen aus der Thiophen- **123** sowie Thiazol-Reihe **122** potentielle Kandidaten für NLO-Materialien sein.

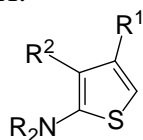
C. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung neuer funktioneller Farbstoffe mit heterocyclischen Resten, ausgehend von 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen und farbstoffbildenden Elektrophilen.

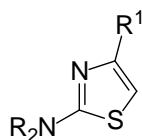
Hierzu wurden N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **K-H (20)**, N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **L-H (19)** und N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **M-H (21)** analog zu ihren iso-pi-elektronischen N,N-disubstituierten Anilinen **A-H (4)**, N,N-disubstituierten Amino-phenolen **A-H (5)** oder entsprechenden alicyclisch überbrückten N,N-Amino-phenolen **B-H** als Edukte **Z-H** zur Herstellung neuer funktioneller Farbstoffe verwendet.

Edukte und Farbstoffe mit carbocyclischen Resten wurden blau gekennzeichnet

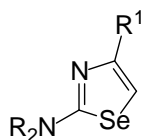
Z-H:



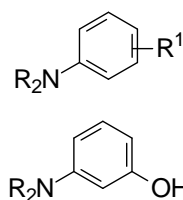
K-H (20)



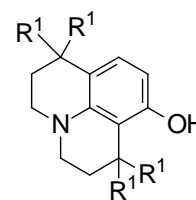
L-H (19)



M-H (21)



A-H (4), (5)



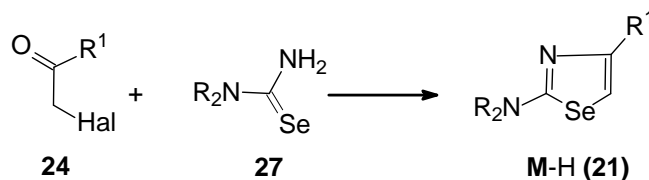
B-H

R^1, R^2 : H, Alkyl, Aryl, subst. Aryl;

1. Da von den genannten Aminoheterocyclen insbesondere die N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **M-H** bisher kaum untersucht worden sind, galt ihnen ein besonderes Interesse.

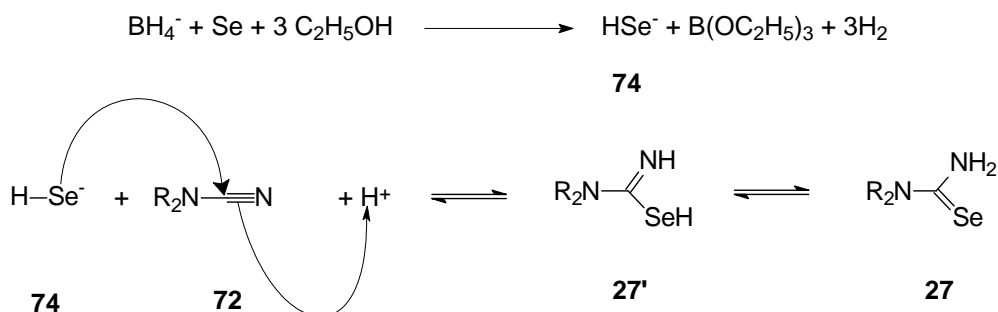
Folgende Arbeiten wurden im einzelnen dazu durchgeführt:

Die Synthese der N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazole **M-H (21)** erfolgte nach **Hantzsch** aus α -Halogencarbonyl-Verbindungen **24** und N,N-Dialkyl-selenoharnstoffen **27**.

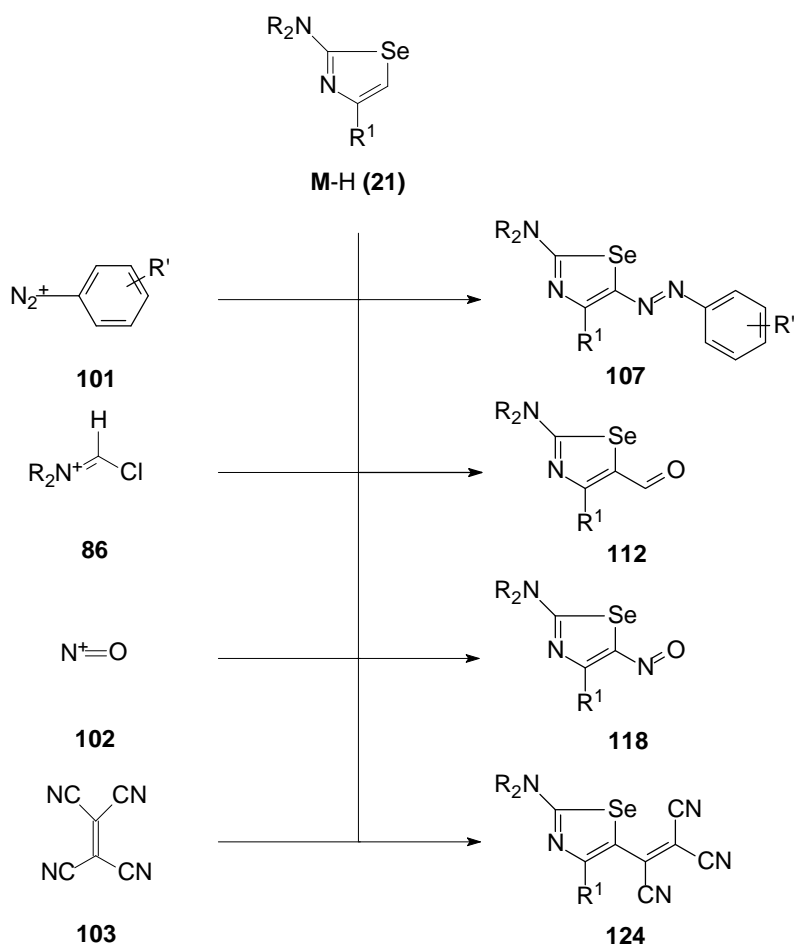


Dazu gelang es uns, die notwendigen N,N-Dialkyl-selenoharnstoffe **27** in Anlehnung an die lange bekannte Darstellungsmethode nach **R. A. Zingaro et al.**, ausgehend von Cyanamiden **72** und Hydroselenid **74**, über Selenwasserstoff auch auf neuem Weg unter Verwendung

weniger giftiger Edukte herzustellen. Die Neuheit besteht nun darin, Hydrogenselenid **74** nicht aus Selenwasserstoff, sondern intermediär aus Selen mittels Natriumborhydrid auf reduktivem Weg zu erzeugen.

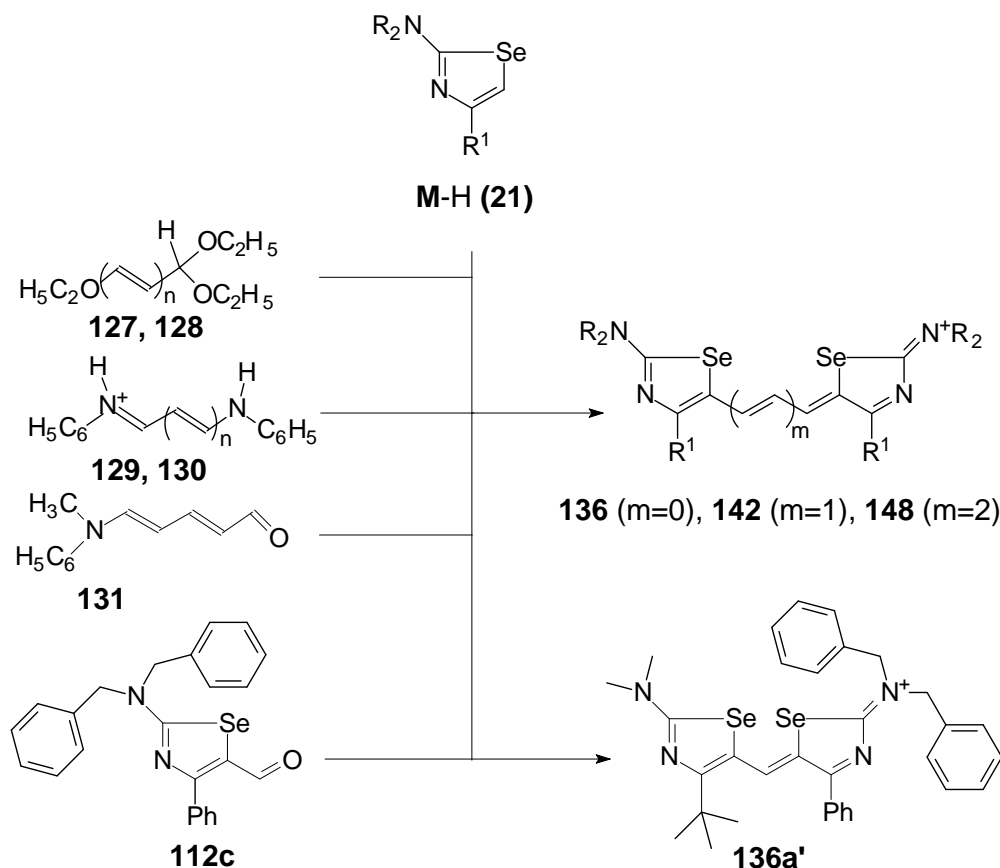


N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole M-H (**21**) wurden mit Diazoniumsalzen **101** zu Azofarbstoffen des Typs **107**, mit N,N-Dimethyl-formamid-chloriden **86** zu entsprechenden Aldehyden **112**, mit dem Nitrosyl-Kation **102** in die Nitroso-Derivate **118** und mit Tetracyanethylen **103** in die entsprechenden Tricyano-ethylene des Typs **124** umgesetzt.



R¹: H, Alkyl, Aryl, substituiert Aryl; R²: 4-NO₂; 2,4-(NO₂)₂

Aus N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazolen M-H (21) wurden mit den methinbildenden Reagenzien 127 (n=0), 128 (n=1), 129 (n=1), 130 (n=2) und 131 die neuen symmetrischen Mon-, Tri- und Pentamethine 136 (m=0), 142 (m=1) und 148 (m=2) sowie beispielhaft aus dem 2-N,N-Dimethylamino-4-tert.-butyl-selenazol 21h und 2-N,N-Dibenzylamino-4-phenyl-5-formyl-selenazol 112c das entsprechende unsymmetrische Monomethin 136a' erhalten.

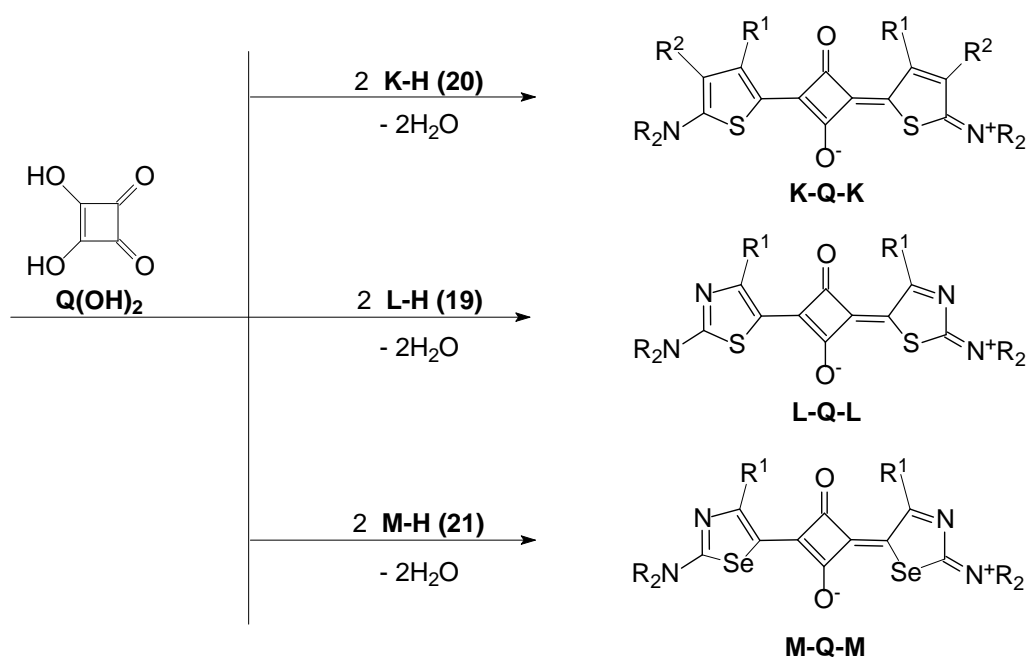


R¹: H, Alkyl, Aryl, substituiert Aryl

2. Weiterhin wurden, da bisher nicht bekannt, die Verwendung der 2-Amino-substituierten Fünfringheterocyclen K-H (20), L-H (19) und M-H (21) zur Herstellung von Quadratsäure- und Krokonsäurefarbstoffen untersucht.

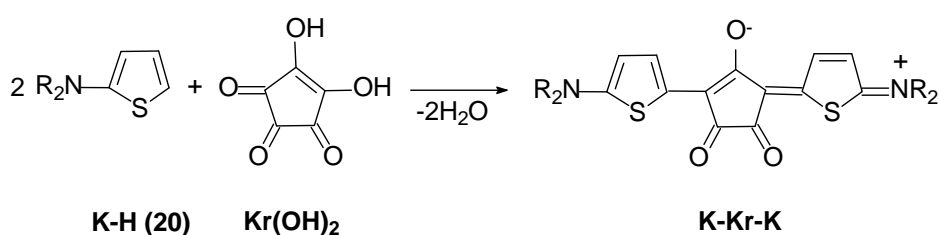
Dabei wurde gefunden:

dass sich K-H (20), L-H (19) und M-H (21) mit Quadratsäure Q(OH)₂ in die symmetrischen 1,3-Quadraine K-Q-K, L-Q-L und M-Q-M umsetzen lassen;

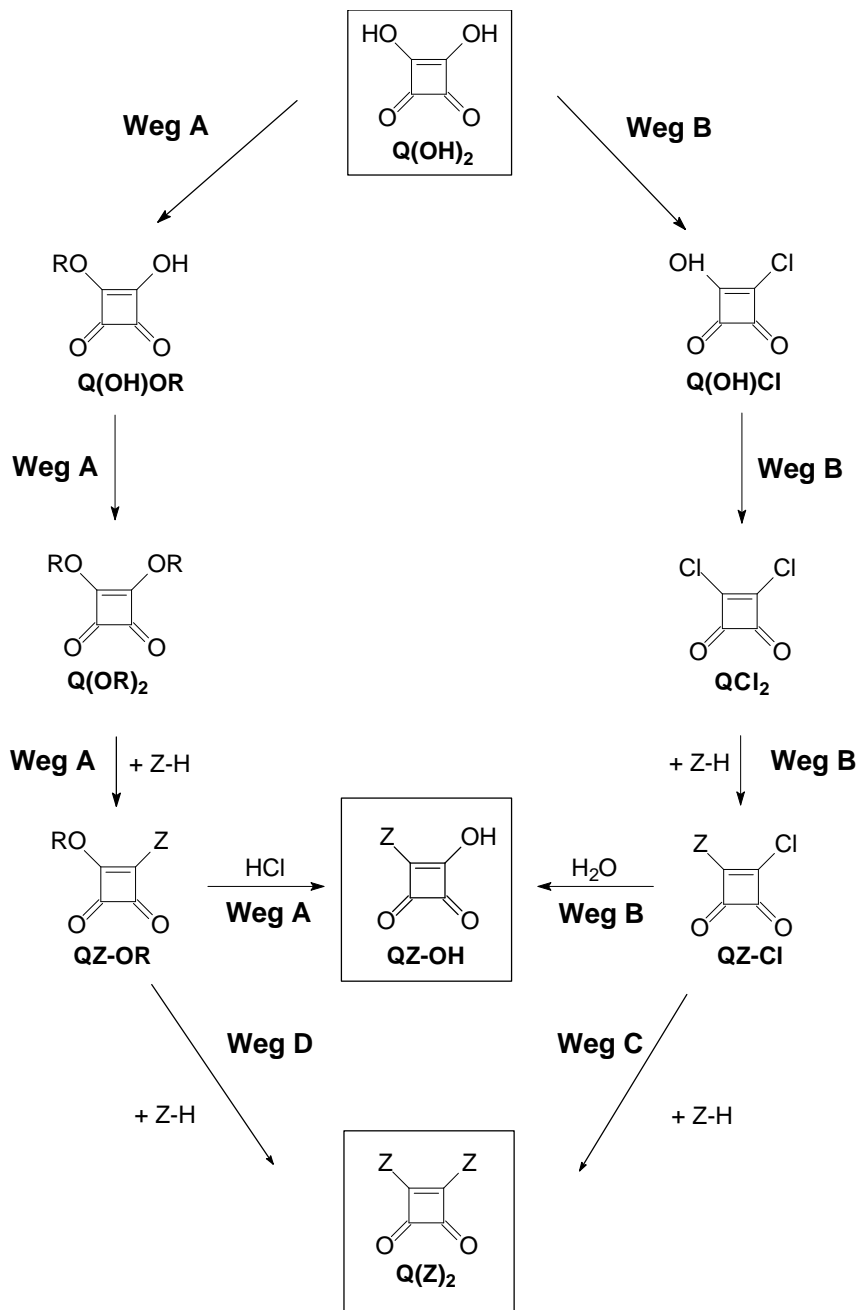


R^1, R^2 : H, Alkyl, Aryl, substituiert Aryl

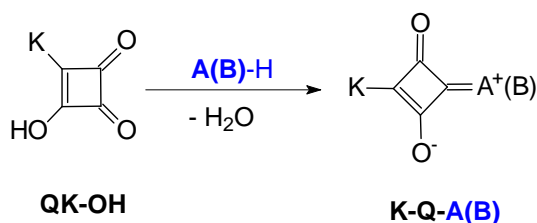
dass N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene **K-H (20)** mit Krokonsäure **Kr(OH)₂** zu den symmetrischen 1,3-Croconinen **K-Kr-K** reagieren;



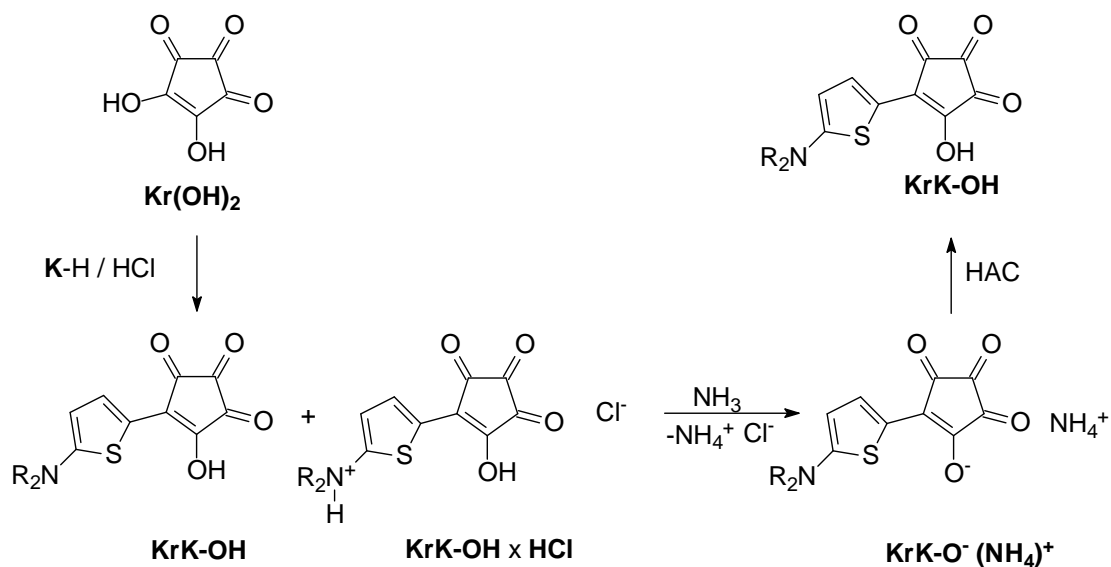
dass die heterocyclischen Edukte **Z-H**, wie 2-Amino-substituierte Thiophene **K-H (20)** und 2-Amino-substituierte Thiazole **L-H (19)** durch Reaktion mit einfachen Quadratsäure-Derivaten, wie **Q(OR)₂** und **QCl₂**, über die Wege **A** und **B** in die Semiquadratsäuren **QZ-OH** mit **K** und **L** für **Z** sowie in die 1,2-Quadratsäurefarbstoffe **Q(Z)₂** mit **K** für **Z** über die Wege **C** und **D** umgesetzt werden können;



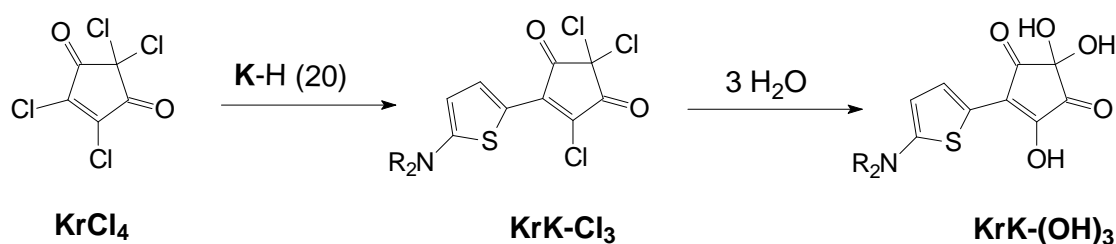
dass aus den Semiquadratsäuren $QK-OH$ mit N,N-disubstituierten Anilinen **A-H** (4), N,N-disubstituierten Amino-phenolen **A-H** (5) sowie den alicyclisch überbrückten N,N-Amino-phenolen **B-H** die unsymmetrischen 1,3-Quadraine $K-Q-A(B)$ erhalten werden können;



dass man aus Krokonsäure $\text{Kr}(\text{OH})_2$ mit N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)** im wässrig-sauren Medium die Semikrokonsäure-Derivate KrK-OH bzw. ihre sauren oder basischen Salze $\text{KrK-OH} \times \text{HCl}$ und $\text{KrK-O}^- (\text{NH}_4)^+$ erhält;



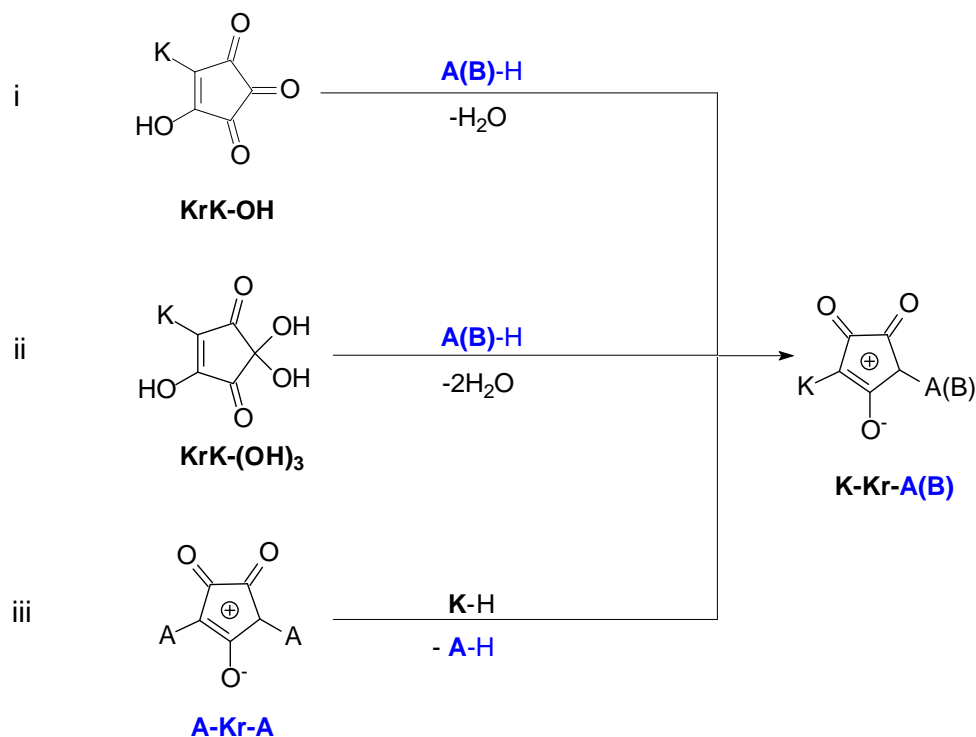
dass ausgehend von Krokonsäuretetrachlorid KrCl_4 und N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)** die Semikrokonsäure-Derivate KrK-Cl_3 entstehen, die schließlich durch Verseifung in die Semikrokonsäuren vom Typ KrK-(OH)_3 überführbar sind;



dass Semikrokonsäuren der Typen KrK-(OH)_3 und KrK-OH mit N,N-disubstituierten Amino-phenolen **A-H (5)** und alicyclisch überbrückten N,N-Amino-phenolen **B-H** über die Wege (i) und (ii) in die unsymmetrischen 1,3-Croconine **K-Kr-A(B)** überführt werden können und

dass sich symmetrischen 1,3-Croconinen **A-Kr-A** durch nucleophilen Austausch entsprechender unsymmetrischer 1,3-Croconine über den Weg (iii) gewinnen lassen.

So konnten 1,3-Croconine mit N,N-disubstituierten Amino-phenyl Resten **A** mit den nucleophileren N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **K-H (20)** in die unsymmetrischen Verbindungen vom Typ **K-Kr-A** überführt werden.



3. Eigenschaften der neuen funktionellen Farbstoffe und ihrer Edukte

Durch die umfangreiche Palette dargestellter Verbindungen konnten die spektroskopischen Eigenschaften dieser untereinander sowie mit bereits bekannten aus der jeweiligen analogen carbocyclischen Reihe verglichen werden.

Die neuen Farbstoffe sind tiefgefärbige, in organischen Lösungsmitteln moderat lösliche Verbindungen, die als potentielle Kandidaten zur Verwendung in modernen Informationsaufzeichnungsmaterialien, insbesondere für die Verwendung in elektrophotographischen Kopierern und Laser-Druckern, in Materialien der nichtlinearen Optik, aber auch als Sensibilisator-Bausteine für digitale Speichermedien, geeignet sind.

Aus dem Syntheseverhalten der heterocyclischen Edukte **Z-H** gegenüber Elektrophilen zeigte sich, dass die Verbindungen **K-H (20)** und **M-H (21)** gegenüber ihren Analoga aus der Anilin- und Phenol-Reihe **A-H (4)**, **(5)** und **B-H** vergleichsweise stärkere nucleophile Eigenschaften haben. Diese Unterschiede findet man auch in den spektroskopischen Eigenschaften wieder.

So absorbieren die neuen Farbstoffe allgemein längerwellig als entsprechende Farbstoffe mit anilinischen Resten.

Einige neue Farbstoffe, wie die Azofarbstoffe **107**, haben in Lösungsmitteln steigender Polarität positiv solvatochrome Eigenschaften.

Unsymmetrische Farbstoffe aus der 1,3-Quadrain-Reihe, wie **K-Q-A**, zeigen gegenüber ihren symmetrischen Analoga je nach Donatorstärke ihrer heterocyclischen und carbocyclischen Reste auch unterschiedliche Abweichungen ihrer längstwelligsten Absorption vom Mittelwert der Absorptionen beider symmetrischer Farbstoffe (**Brooker'sche Deviation**). Dabei zeigte sich auch hier, dass der Grad der Deviation von der Stärke der Unsymmetrie der betrachteten Farbstoffe abhängig ist, so wie es **Brooker** und Mitarbeiter bei Cyaninfarbstoffen in ähnlicher Weise fanden.

D. Experimenteller Teil

Synthese

1. Verwendete Materialien

2-Mercapto-thiophen **55b**, Cyanamide **72**, 4-Nitrophenyldiazoniumtetrafluoroborat **101b** und 1,2-Dihydroxy-cyclopenten-3,4,5-trion **Kr(OH)₂** wurden von der Firma Synthos GmbH Wolfen; 1,2,5-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol (Kryptopyrrol), 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Fischer'sche Base), 3-Fluor-anilin, 3-N,N-Dimethylaminophenol, 3-N,N-Diethylaminophenol, 8-Hydroxyjulolidin, Anisol, Triethylamin, 1,2-Dihydroxy-cyclobuten-3,4-dion **Q(OH)₂** und wasserfreies Kupfer(I)iodid von der Fa. Aldrich sowie Phosphorylchlorid, Thionylchlorid, Natriumborhydrid, Natriumhydrid, N,N-Diphenylamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin und Phloroglucin von der Fa. Merck bezogen. N,N-Dimethylamin erhält man als „Dimcarb“, N,N-Dimethylammonium-N',N'-dimethylcarbam, von der Fa. Thalman-Chemie GmbH. Schwefelwasserstoff ist in Stahlflaschen von Airliquide bezogen worden. Die Lösungsmittel Pyridin, 1-Butanol, Ethanol, Toluol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Methylenchlorid, 1-Hexan, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF), Acetonitril, Methanol, N-Methyl-pyrrolidon (NMP) und Diethylether wurden von der Fa. Roth erhalten. Dimethylpropylenharnstoff wurde von der Fa. Fluka bezogen. Spezielles Kupferpulver für die Ullmann-Reaktion wurde von der Sensient Imaging Technologies GmbH Wolfen erhalten. Für dünn-schichtchromatographische Untersuchungen wurden Dünnschichtplatten mit Kieselgel-Beschichtung (Kieselgel 60) der Fa. Merck benutzt.

2. Verwendete Geräte

Schmelzpunkte wurden mit dem Heiztischmikroskop Boëtius sowie mit dem Differential Scanning Calorimeter (DSC-Mettler-Toledo) bei einer Heizrate von 5°C / min bestimmt. Die IR-Spektren sind mit einem FT-IR Spektrometer FTS-25 (BIO-RAD, Laboratories GmbH Krefeld), die ¹H-NMR-Spektren an einem FT-NMR Spektrometer, 100 MHz (Tesla Enterprise, Brno, Czech.) oder FT-NMR Spektrometer, Varian Gemini 300 MHz (Varian, Zürich), die UV/VIS- und NIR-Spektren mit einem Specord M40 Spektrometer (Carl Zeiss, Jena, Deutschland) sowie mit einem UV/VIS Spektrometer UV-2501 PC (Shimazu, Tokyo) aufgenommen worden. Die Elementaranalysen wurden mit einem LECO CHNS 932 Analyser angefertigt. Massenspektren (MS) sind mit dem Gerät MAT 8200 (Ionisierungsverfahren: FAB) aufgenommen worden. Die Gehaltsbestimmung heterocyclischer Verbindungen erfolgte mit dem Gaschromatograph GC Autosystem XL (Perkin Elmer).

3. Synthesevorschriften

3.1. Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-selenoharnstoffen **27**

(Allgemeine Synthesebeschreibung)

Selenwasserstoffmethode

Herstellung von gasförmigem Selenwasserstoff im Selenwasserstoffgenerator [47]:

Wegen der starken Toxizität von Selenwasserstoff wurden sämtliche Arbeiten in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt.

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr, wird pulverisiertes Aluminium-Selenid vorgelegt. Nun wird Schwefelsäure (7n) tropfenweise so zugegeben, dass ein gleichmäßiger Gasstrom von Selenwasserstoff entsteht. Die Reinheit des generierten Gases ist für die nachfolgende Reaktion ausreichend.

Aluminium-Selenid wird durch thermische Reaktion (Initiierung mittels Permanganat / Glycerin-Zünder) aus äquimolaren Mengen Aluminium-Pulver und elementarem Selen in einem offenen Stahlgefäß hergestellt [48a].

Reaktion von Selenwasserstoff mit N,N-dialkyl-substituierten Cyanamiden **72** [7]:

In einem 250 ml Sulfierkolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler, Rührer und Thermometer, werden N,N-dialkyl-substituiertes Cyanamid **72** (0,35 mol), Ethanol (50 ml) und konzentrierter Ammoniak (50 ml) vorgelegt. Anschließend wird ein kontinuierlicher Strom Selenwasserstoff aus dem Selenwasserstoffgenerator unter ständigem Rühren innerhalb von 6 Stunden bei einer Temperatur von 60°C in die Reaktionsmischung eingeleitet. Während der Reaktion verfärbt sich diese von farblos nach stark braun.

Das Ende der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch ermittelt (Kieselgel 60; Laufmittelgemisch aus 1-Butanol (60 Vol.-Teile), Ethanol (10 Vol.-Teile), Wasser (5 Vol.-Teile) und Eisessig (20 Vol.-Teile)). Nach dem Filtrieren des noch heißen Reaktionsgemischs und Stehen über Nacht kristallisiert in den meisten Fällen das rohe Reaktionsprodukt direkt aus der Reaktionsmischung aus. Im anderen Fall wird diese im Vakuum auf etwa das Halbe des ursprünglichen Volumens eingeeengt, anschließend mit so viel Wasser oder einer Wasser / Methanol Mischung versetzt, bis die Verbindung auskristallisiert.

Daten zu den N,N-disubstituierten 2-Amino-selenoharnstoffen **27** siehe Tabelle 4 und hier unter Allgemeine Tabellen.

Selenwasserstofffreie Durchführung [135]

Methode A

Zuerst wird in einem 500 ml Rundkolben eine Hydrogenselenid-Lösung bereitet, indem Natriumborhydrid (8,1g, 0,214 mol, Tabletten vorher zerkleinern) portionsweise innerhalb von einer Stunde unter Einleitung eines schwachen Stickstoffstroms und unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Suspension von Selenpulver (15,8 g, 0,2 rel. Atommassen) in wasserfreiem Ethanol (200 ml) dosiert wird. Gelegentlich wird mittels äußerer Wasserkühlung gekühlt. Die Reaktionsmischung färbt sich zunächst rotbraun. Zum Ende der Zugabe von Natriumborhydrid erfolgt spontan Aufhellung. Es liegt schließlich eine klare, leicht gelb gefärbte Lösung vor. Nun wird zur obigen Lösung nacheinander Pyridin (32,4 ml, 0,4 mol) und das entsprechende Cyanamid **72** (0,1 mol) hinzugegeben und zum Sieden erhitzt. Anschließend wird unter Rühren und ständigem Einleiten von Stickstoff innerhalb von 3 Stunden Salzsäure (100 ml, 2n) zur Reaktionslösung getropft. Die Mischung wird zunehmend trübe. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht unter Stickstoff stehen gelassen. Danach wird die Mischung unter Rühren in destilliertes Wasser (500 ml) gegeben. Die organische Phase wird mit Chloroform (300 ml) extrahiert. Nach der Trennung und Trocknung der organischen Phase über Calciumchlorid wird schließlich das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer schonend entfernt. Die dabei erhaltenen halbkristallinen Feststoffe werden anschließend aus Toluol (100 ml) unter Stickstoff umkristallisiert.

Bei schwerlöslichen Selenoharnstoffen **27** wird zur siedenden Suspension so viel Methanol zugesetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten kristallisieren die reinen Verbindungen. Diese werden abfiltriert und in einem Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

Methode B

Zunächst wird die Hydrogenselenid-Lösung, wie unter Methode A beschrieben, bereitet, in einer Portion das entsprechende Cyanamid **72** (0,1 mol) hinzugefügt und unter Rühren zum Sieden erhitzt.

Alternativ zur Methode A wird anschließend unter weiterem Rühren und ständigem Einleiten von Stickstoff die Lösung von Pyridinhydrochlorid (46,2 g, 0,4 mol) oder des Hydrohalogenids einer anderen tertiären Aminbase (0,4 mol) in Wasser (100 ml) innerhalb von 3 Stunden zur Reaktionsmischung getropft. Die Mischung wird zunehmend trübe. Zur Vervollständigung der Reaktion wird unter Stickstoff über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgt dann wie unter Methode A beschrieben.

3.2. Herstellung von N,N-disubstituierten 2-Amino-thioharnstoffen **25**

Reaktion mit Schwefelwasserstoff [46a]:

Wegen der starken Toxizität von Schwefelwasserstoff wurden sämtliche Arbeiten in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt.

In einem 250 ml Sulfierkolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler, Rührer und Thermometer wird das entsprechende N,N-dialkyl-substituierte Cyanamid **72** (0,35 mol) in einem Gemisch aus trockenem Pyridin (50 ml, über festes KOH destilliert) und trockenem Triethylamin (5 ml, über festes KOH destilliert) vorgelegt. Anschließend wird ein kontinuierlicher Strom Schwefelwasserstoff aus einer Gasflasche unter ständigem Rühren bei einer Temperatur zwischen 60°C und 90°C in die Reaktionsmischung eingeleitet. Während der 6- bis 8-stündigen Reaktion verfärbt sich diese von farblos nach braun. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (wichtig für die Ermittlung der notwendigen Reaktionstemperatur bzw. für das Signalisieren des Reaktionsendes). Nach dem Filtrieren des noch heißen Reaktionsgemischs und dem Stehen über Nacht kristallisiert das rohe Reaktionsprodukt meist direkt aus der Reaktionsmischung aus. Anderenfalls wird diese im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und anschließend mit Wasser oder einer Mischung aus Wasser und Methanol versetzt, bis die Verbindung kristallisiert. Gegebenenfalls ist auch das Animpfen geeignet. Daten N,N-disubstituierter 2-Amino-thioharnstoffe **25** siehe unter [49].

3.3. Synthese von N,N-disubstituierten 2-Amino-Fünfringheterocyclen (allgemeine Synthesevorschriften)

3.3.1. N,N-disubstituierte 2-Amino-4-phenyl-thiazole **19** und N,N-disubstituierte 2-Amino-4-phenyl-selenazole **21**

Eine Mischung von Phenacylbromid (10,0 g, 0,05 mol) und des entsprechenden N,N-disubstituierten Selenoharnstoffs **27** (0,05 mol) oder des N,N-disubstituierten Thioharnstoffs **25** (0,05 mol) in Ethanol (100 ml) wird 40 min am Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von Triethylamin (7 ml) wird die Reaktionsmischung anschließend weitere 10 min zum Sieden erhitzt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Dabei auskristallisierende N,N-disubstituierte 2-Amino-4-phenyl-thiazole **19** oder N,N-disubstituierte 2-Amino-4-phenyl-selenazole **21** werden durch Filtration gewonnen. Diese werden anschließend durch Umkristallisation aus zum Beispiel Ethanol oder Ethanol / Wasser Gemischen gereinigt.

Anderenfalls wird die Reaktionsmischung in Wasser (500 ml) gegossen und das dabei ausfallende Öl 2 mal mit Diethylether (100 ml) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und nach dem Abziehen des Lösungsmittels in einem Rotationsverdampfer im Vakuum weiter feindestilliert. Daten zu den Verbindungen siehe in den Tabellen 1 und 3 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

3.3.2. N,N-disubstituierte 2-Amino-4-tert.-butyl-thiazole **19** und N,N-disubstituierte 2-Amino-4-tert.-butyl-selenazole **21**

In Analogie zur voranstehenden Synthese werden 1-Bromo-3,3-dimethyl-2-butanon (9,0 g, 0,05 mol) und der entsprechende N,N-disubstituierte Selenoharnstoff **27** (0,05 mol) oder der N,N-disubstituierte Thioharnstoff **25** (0,05 mol) in Ethanol (100 ml) 40 min am Rückfluss erhitzt. Die Fortsetzung der Reaktion erfolgt wie unter 3.3.1. beschrieben. Daten zu den Verbindungen siehe in den Tabellen 1 und 3 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

3.3.3. N,N-disubstituierte 2-Amino-4-methyl-thiazole **19** und N,N-disubstituierte 2-Amino-4-methyl-selenazole **21**

In Analogie zur voranstehenden Synthese werden 1-Chloro-2-propanon (4,6 g, 0,05 mol) und der jeweilige N,N-disubstituierte Selenoharnstoff **27** (0,05 mol) oder der N,N-disubstituierte Thioharnstoff **25** (0,05 mol) in Ethanol (100 ml) 40 min am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird weiter, wie vorher beschrieben, behandelt. Daten zu den Verbindungen siehe in den Tabellen 1 und 3 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

3.3.4. N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole **19**, N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole **21**

In Analogie zur voranstehenden Synthese werden Bromoacetaldehyd-diethylacetal (9,8 g, 0,05 mol) und der jeweilige N,N-disubstituierte Selenoharnstoff **27** (0,05 mol) oder der N,N-disubstituierte Thioharnstoff **25** (0,05 mol) in Ethanol (100 ml) 40 min am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird weiter, wie vorher beschrieben, behandelt. Daten siehe in den Tabellen 1 und 3 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

3.3.5. N,N-dialkyl-substituierte 2-Amino-thiophene **20a – 20d** (allgemeine Synthesevorschrift) [127, 128]

In einem 250 ml Dreihalskolben, mit Magnetrührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wird 2-Mercaptothiophen (34,9 g, 0,3 mol) in trockenem Toluol (75 ml) vorgelegt und bei Raumtemperatur 10 Minuten unter Rühren mit Stickstoff gespült. Danach wird die Reaktionsmischung allmählich unter Rühren zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wird die Lösung des entsprechenden cyclischen Alkylamins (0,3 mol) in Toluol (25 ml) zur heißen Reaktionsmischung zutropft. Die Reaktionsmischung färbt sich von gelb über orange nach stark braun. Während des Zutropfens des cyclischen Alkylamins fällt anfänglich ein Niederschlag aus der Reaktionsmischung aus, der sich aber bald wieder auflöst. Der sich während der Reaktion bildende Schwefelwasserstoff wird mittels des Stickstoffstroms aus der Reaktionsmischung ausgetragen und durch Einleiten in eine ca. 5%ige Kaliumpermanganatlösung entsorgt. Der Reaktionsverlauf wird

gaschromatographisch verfolgt. Dazu wird mit einem Tropfer eine Probe entnommen und diese nach Verdünnen im Verhältnis 1:5 mit Acetonitril in einem Gaschromatographen vermessen. Spätestens nach 3 Stunden wird jedoch die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im schwachen Vakuum abdestilliert. Noch am gleichen Tag wird der zurückbleibenden Sumpf im Hochvakuum destilliert. Zur Entfernung von restlichem 2-Mercaptothiophen wird das jeweilige Destillat in Diethylether (100 ml) gelöst und die Lösung mit einer 5%igen Natronlauge (10 ml) in einem Scheidetrichter 3 Minuten extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Diethylethers in einem Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl erneut im Hochvakuum destilliert:

2-Morpholino-thiophen 20b C ₈ H ₁₁ NOS (169.24)	Ausbeute: 29 g (57%)	K _{p1} = 89 – 90°C	Gehalt (GC): 99%
2-Pyrrolidino-thiophen 20c C ₈ H ₁₁ NS (153.24)	Ausbeute: 23 g (50%)	K _{p1} = 94 – 96°C	Gehalt (GC): 99%
2-Piperidino-thiophen 20d C ₉ H ₁₃ NS (167.27)	Ausbeute: 27 g (54%)	K _{p4} = 98 – 99°C	Gehalt (GC): 99%

2-N,N-Dimethylamino-thiophen **20a** [165]

In einem 250 ml Dreihalskolben, mit Magnetrührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wird 2-Mercaptothiophen (34,9 g, 0,3 mol) in trockenem Benzol (75 ml) vorgelegt und bei Raumtemperatur 10 Minuten unter Rühren mit Stickstoff gespült. Danach wird die Reaktionsmischung allmählich unter Rühren zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wird die Lösung von „Dimcarb“ (40 g, 0,3 mol) in trockenem Benzol (25 ml) zur heißen Reaktionsmischung getropft. Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt. Dazu wird mit einem Tropfer eine Probe entnommen und diese nach Verdünnen mit Toluol im Vol.-Verhältnis 1:5 vermessen. Spätestens nach 3 Stunden wird aber die Reaktion abgebrochen. Nach Abdestillieren des Benzols unter Normaldruck erfolgt noch am selben Tag die Destillation des Sumpfes im schwachen Vakuum mit einer Membranpumpe. Zur Entfernung von restlichem 2-Mercaptothiophen wird wie oben verfahren. Das dabei erhaltene Öl wird anschließend erneut im Vakuum destilliert:

C ₆ H ₉ NS (127.20)	Ausbeute: 13,2 g (35%)	K _{p33} = 92°C– 93°C	Gehalt (GC): 99%
---	------------------------	-------------------------------	------------------

3.3.6 2-N,N-Diphenylamino-thiophen **20i**

3.3.6.1. 2-Iod-thiophen **55e** [165]

Zu einer Mischung aus Thiophen (1 l, Überschuss) und Iod (761 g, 3 mol) wird unter Rühren Salpetersäure (200 ml, 40%ig) bei Raumtemperatur getropft. Nach Anspringen der Reaktion wird unter äußerer Eiskühlung weitere Salpetersäure (900 ml, 40%ig) innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Nach Entfernung der Eiskühlung wird die Mischung noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 30°C gerührt. Anschließend wird die organische Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt, mit Natronlauge (800 ml, 10%ig) versetzt und danach in einer Wasserdampfdestillationsapparatur mit Wasserdampf destilliert. Das dabei erhaltene gelbe Öl wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum destilliert. Überschüssiges Thiophen destilliert im Vorlauf ab.

C ₄ H ₃ IS (210.03)	Ausbeute: 150 g (24%)	K _{p4} = 35°C-38°C	Gehalt (GC): 97%
---	-----------------------	-----------------------------	------------------

3.3.6.2. Ullmann-Reaktion

Methode A (in Anlehnung an [48b])

In einem 500 ml Sulfierkolben mit Thermometer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Rührwerk werden 2-Iod-thiophen **55e** (10,5 g, 0,05 mol), Kaliumcarbonat, wasserfrei (6,9 g, 0,05 mol), N,N-Diphenylamin (33,8 g, 0,2 mol) und Kupferpulver (10 g) in N-Methyl-pyrrolidon (200 ml) suspendiert und unter Rühren und Einleitung eines leichten Stickstoffstroms 10 Stunden bei 190°C erhitzt. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Mischung eine stark braune Farbe an. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom Ungelösten abfiltriert und anschließend im Vakuum destilliert. Als Vorlauf destilliert N-Methyl-pyrrolidon. Danach werden folgende weitere Fraktionen erhalten.

1. Fraktion:	Kp ₄ =110°C – 142°C	Diphenylamin, nicht umgesetzt
2. Fraktion:	Kp ₄ =183°C – 185°C	Zielprodukt (hellgelbes Öl, wird im Kühlschranks fest)
Sumpf:		größere Menge Verharzungsprodukte
C ₁₆ H ₁₃ NS (251.35)	Ausbeute (2. Fraktion): 0,5 g (4%)	Schmelzpunkt: 78°C – 83°C (83°C [27a]) Gehalt (GC): 95%

Methode B (in Anlehnung an [78])

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (11 g, 0,275 mol, 60%ig in Mineralöl) in wasserfreiem Dimethylpropylenharnstoff (50 ml) wird bei Raumtemperatur portionsweise N,N-Diphenylamin (47 g 0,275 Mol) unter Rühren und Inertgas-Eintrag über einen Zeitraum von 1 Stunde zugefügt. Die erhaltene gelb-braune Mischung wird weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird frisch hergestelltes wasserfreies Kupfer(I)diodid (52 g, 0,275 mol) in mehreren Portionen zugesetzt und bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis eine dunkel-grüne Lösung vorliegt. Diese Lösung wird anschließend 1 Stunde bei einer Temperatur von 80°C unter Rühren erhitzt. Danach wird die Lösung von 2-Iod-thiophen (86,5 g, 0,412 mol) in wasserfreiem Dimethylpropylenharnstoff (100 ml) innerhalb von 2 Stunden unter Rühren in die heiße Reaktionsmischung getropft. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Der Reaktionsumsatz von N,N-Diphenylamin ist nicht vollständig. Nach einer Reaktionszeit von 40 Stunden wird spätestens aber abgebrochen und aufgearbeitet, indem die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung in Ethylacetat (1 l) gegossen wird. Anschließend wird von anorganischen Verbindungen abfiltriert und das Filtrat in einem Becherglas mit konzentriertem Ammoniak (1 l) unter Rühren versetzt. Nach 30-minütigem Rühren und dem Überführen der Mischung in einen Scheidetrichter werden die Phasen getrennt. Die organische wird danach so lange mit 10%iger Ammoniaklösung geschüttelt (2 bis 4 mal), bis diese nicht mehr blau gefärbt vorliegt. Anschließend wird die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Das so erhaltene Öl enthält neben dem Zielprodukt hauptsächlich nicht umgesetztes N,N-Diphenylamin. Durch Vakuumdestillation, wie unter Methode A beschrieben, lässt sich das Zielprodukt gewinnen.

Ausbeute: 3,2 g (4,6%) Schmelzpunkt: 75°C – 80° (83°C [27a]) Gehalt (GC): 94%

Zu den Daten der N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophene **20a** – **20d** und **20i** siehe auch Tabelle 2.

3.3.7. N,N-cycloalkyl-substituierte 2-Amino-3,4-diaryl-thiophene **20e** – **20h** (allgemeine Synthesevorschrift)

3.3.7.1 N,N-cycloalkyl-substituierte Phenyl-thioacetamide **91** (in Anlehnung an [58], [165])

In einem 6l Sulfierkolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Trockenrohr und Rückflußkühler, werden Acetophenon (1200 g, 10 mol), Schwefel (640 g) und das entsprechende cyclische Alkylamin (20 mol) vorgelegt und unter Rühren 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine dunkelbraune Mischung. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird unter Rühren Methanol (2500 ml) innerhalb von 0,5 Stunden zugesetzt und anschließend durch äußere Kochsalz / Eis-Mischung auf 0°C abgekühlt. Dabei kristallisiert meist das Rohprodukt sofort aus. Der Kristallbrei wird noch 0,5 Stunden zur Vervollständigung der Kristallisation gerührt. Im anderen Fall wird der kalten Mischung eine Probe (ca. 5 g) entnommen, diese mit der gleichen Menge Wasser und 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und auf einem Uhrglas verrieben, bis Kristallisation einsetzt. Der Kristallbrei wird nun zur Reaktionsmischung zugesetzt, wobei dann meist spontan Kristallisation des gesamten Ansatzes einsetzt. Anschließend wird, wie oben bereits beschrieben, 0,5 Stunden nachgerührt. Das Kristallisat wird auf einer Nutsche abgesaugt und das isolierte Rohprodukt bei Raumtemperatur auf Filterpapier getrocknet. Das so erhaltene Produkt genügt den Anforderungen für die Herstellung von N,N-dialkyl-substituierten 2-Amino-thiophenen (siehe hier unter 3.3.7.2). Für höhere Ansprüche ist eine Umkristallisation aus siedendem Methanol möglich.

Beispielhaft: Piperidino-phenyl-thioacetamid **91a**

C₁₃H₁₇NS (219,34)

Ausbeute: 760 g (34,7%)

Schmelzpunkt: 77°C-80°C (73°C-74°C [165])

3.3.7.2 N,N-cycloalkyl-substituierte 2-Amino-3,4-diaryl-thiophene **20e** – **20h** (in Anlehnung an [127], [128])

In einem 6l Sulfierkolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Trockenrohr und Rückflußkühler, werden das entsprechende Phenyl-thioacetamid **91** (1 mol) und das jeweilige Phenacylbromid (1 mol) in wasserfreiem Methylenechlorid (3 l) unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst und 20 Stunden bei dieser Temperatur zur Reaktion gebracht. Es entsteht dabei eine dunkelbraune Lösung, aus der zum Teil Feststoff auskristallisiert. Ohne diesen Feststoff abzutrennen, werden zu dieser Mischung unter Rühren nacheinander Methanol (2 l) und Triethylamin (0,2 l) innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Die Mischung wird danach kurzzeitig zum Sieden erhitzt und weitere 0,5 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert meist das Rohprodukt aus der Reaktionsmischung aus. Im anderen Fall wird eine Probe auf einem Uhrglas verrieben, um Kristalle zu erzeugen, die dann der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Sollte trotzdem keine Kristallisation erfolgen, kann die Reaktionsmischung auf die Hälfte eingeeengt und anschließend nach Abkühlung auf Raumtemperatur oder durch Stehen in einer Kühlbox erneut durch Animpfen zur Kristallisation gebracht werden. Das isolierte Rohprodukt wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit kaltem Methanol (0,5 l) auf dieser gewaschen und auf einem Filterpapier bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Verbesserung der Reinheit kann anschließend aus einem Lösungsmittelgemisch, wie aus Ethanol / Aceton im Vol.-Verhältnis 1:1 in der Siedehitze umkristallisiert werden. Zu den Daten der Verbindungen siehe Tabelle 2 und hier unter Allgemeine Tabellen.

3.3.8. N,N-disubstituierte 2-Amino-5-formyl-selenazole **112** (allgemeine Synthesevorschrift in Anlehnung an [65])

Zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung des entsprechenden N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazols **21** (0,01 mol) in Dimethylformamid (15 ml) wird unter Rühren Phosphorylchlorid (1 ml) derart zugetropft, dass die Temperatur nicht über 5°C ansteigt (äußere Eiskühlung). Nach 30 Minuten wird die Kühlung entfernt und der Reaktionsansatz weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Dazu werden 2 Tropfen der Reaktionslösung entnommen, mit Wasser (1 ml) verdünnt, mit 5%iger Natronlauge neutralisiert und mit Diethylether (1 ml) in einem Analysenglas gut durchgeschüttelt. Von der Etherphase wird nun eine Probe auf eine Dünnschichtplatte (Kieselgel 60) aufgetragen. Laufmittelgemisch: Toluol (10 Vol.-Teile), Methanol (1 Vol.-Teil) und Cyclohexan (1 Vol.-Teil). Ist das jeweilige 2-Amino-selenazols **21** wegreakiert, wird aufgearbeitet. Dazu wird der Reaktionsansatz unter Rühren auf Eiswasser (100 ml) gegossen. Dabei fällt bereits das Produkt aus. Nach weiterem 0,5-stündigen Rühren wird durch Zutropfen einer 5%igen Natronlauge neutralisiert. Anschließend wird das Rohprodukt abfiltriert und bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Reinigung wird aus Methanol oder Ethanol in der Siedehitze umkristallisiert. Sollte dabei die Verbindung nicht auskristallisieren, werden einige Tropfen Wasser zur erneut erwärmten Lösung hinzugegeben, bis eine bleibende Trübung entsteht. Nach dem Abkühlen kristallisieren die reinen Produkte. Diese werden abgetrennt und bei 40°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Charakteristische Daten siehe Tabelle 5 und hier unter Allgemeine Tabellen.

3.3.9. N,N-disubstituierte 2-Amino-5-nitroso-selenazole **118** (allgemeine Synthesevorschrift, in Anlehnung an [67])

In mit HCl-Gas gesättigtem 1-Propanol (30 ml) wird das entsprechende N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazol **21** (0,01 mol) unter Rühren bei 0°C suspendiert. Nun wird eine ebenfalls auf 0°C abgekühlte Lösung aus iso-Amylnitrit (1,3 g, 0,011 mol) in mit HCl-Gas gesättigtem 1-Propanol (20 ml) unter Rühren so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Während des Zutropfens erfolgt ein Farbumschlag von farblos nach tief gelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wird bei Raumtemperatur 2 Stunden weiter gerührt. Das Ende der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch ermittelt (Kieselgel 60; Laufmittelgemisch: Toluol (10 Vol.-Teile), Methanol (1 Vol.-Teil) und Cyclohexan (1 Vol.-Teil)). Die erhaltenen Hydrochloride werden abgetrennt und anschließend bei Raumtemperatur 24 Stunden auf einem Filterpapier getrocknet.

Freie Base

Das Hydrochlorid des jeweiligen 2-Amino-5-nitroso-selenazols (1 g) wird unter Stickstoffeintrag in eine Mischung aus einer 10%ig wäßrigen Sodalösung (40 ml) und Chloroform (30 ml) suspendiert. Es wird nun so lange gerührt, bis sich der Feststoff völlig gelöst hat. Dabei nimmt die organische Phase zunehmend eine gelbbraune Farbe an. Die Phasen werden in einem Scheidetrichter getrennt. Die organische wird über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel anschließend völlig in einem Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur entfernt. Zur weiteren Reinigung wird schließlich aus einem Toluol / Cyclohexan-Gemisch (1:1 Volumenteile) unter Stickstoff in der Siedehitze umkristallisiert. Dabei ist zügig zu verfahren, um Zersetzung zu vermeiden. Charakteristische Daten siehe Tabelle 6 und hier unter Allgemeine Tabellen.

3.4. Herstellung der carbocyclisch- / heterocyclisch-substituierten Azofarbstoffe **104** bis **107** (allgemeine Synthesevorschriften in Anlehnung an [140b])

Methode A:

2-Amino-thiazole **19** oder 2-Amino-selenazole **21** (0,02 mol) werden in Eisessig (20 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 4-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat **101b** (4,97 g, 0,021 mol) in einem Gemisch aus Wasser (5 ml) und Eisessig (5 ml) tropfenweise unter Rühren innerhalb von 10 Minuten versetzt. Dabei fallen die Azofarbstoffe **105** und **107** aus der Reaktionslösung aus. Nach 60-minütigem Nachrühren wird abgesaugt, anschließend zunächst mit Wasser und später mit Methanol gewaschen. Der Farbstoff wird bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Reinigung des Rohfarbstoffs erfolgt durch Umkristallisation aus 1-Butanol oder aus einem 1-Butanol / DMF – Gemisch in der Siedehitze. Charakteristische Daten siehe Tabelle 8 und 9 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

Methode B:

2-Amino-thiazole **19** oder 2-Amino-selenazole **21** (0,02 mol) werden in DMSO (15 ml) gelöst und danach bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise innerhalb von 10 Minuten mit einer Lösung von 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat **101c** (5,92 g, 0,021 mol) in DMSO (15 ml) versetzt. Die Lösung färbt sich dabei stark rot bis rotviolett. Die Azofarbstoffe **105** und **107** fallen meist bereits während der Reaktion aus der Reaktionslösung aus. In diesem Fall wird zur Vervollständigung der Reaktion 60 Minuten nachgerührt. Danach wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Schließlich wird der Farbstoff bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Im Falle des Vorliegens leichter löslicher Produkte wird die Reaktionslösung unter Rühren tropfenweise bei Raumtemperatur mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. Dabei fällt das entsprechende Farbstoffrohprodukt aus. Es wird, wie beschrieben, aufgearbeitet. Charakteristische Daten siehe Tabelle 8 und 9 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

Methode C (Eintopfvariante)

2,4-Dinitroanilin (4,39 g, 0,024 mol) wird in einem Gemisch aus Eisessig (40 ml) und konz. Salzsäure (10 ml) in der Siedehitze gelöst. Unter langsamen Abkühlen auf 0°C und schnellem Rühren erhält man eine feinteilige Suspension. Diese Suspension wird nun unter Lichtausschluss mit einer Lösung aus Natriumnitrit (1,86 g, 0,027 mol) in Wasser (20 ml) tropfenweise so versetzt, dass die Temperatur nicht über 5°C ansteigt und sich keine nitrosen Gase bilden. Im Verlaufe der Diazotierung erhält man eine klare Lösung I. Diese wird nun tropfenweise zu einer Lösung II aus dem entsprechenden 2-Amino-thiazol **19** (0,02 mol), 2-Amino-thiophen **20** (0,02 mol) 2-Amino-selenazol **21** (0,02 mol) oder N,N-Dialkylanilin **4** (0,02 mol) in DMSO (15 ml) unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten so hinzugefügt, dass die Reaktionstemperatur nicht über 10°C ansteigt. Die Azofarbstoffe **104** bis **107** bilden sich meist spontan. Die Aufarbeitung erfolgt, wie bereits unter den Methoden A und B beschrieben.

3.4.1. Herstellung von 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat **101c** [140b]

2,4-Dinitroanilin (4,39 g, 0,024 mol) wird in einem Gemisch aus Eisessig (40 ml) und konz. Salzsäure (10 ml) in der Siedehitze gelöst. Unter langsamem Abkühlen auf 0°C und schnellem Rühren wird eine feinteilige Suspension erhalten.

Diese Suspension wird nun unter Lichtausschluss mit einer Lösung aus Natriumnitrit (1,86g, 0,027 mol) in Wasser (20 ml) tropfenweise so versetzt, dass die Temperatur nicht über 5°C ansteigt und sich keine nitrosen Gase bilden. Im Verlaufe der Diazotierung wird eine klare Lösung erhalten. Diese wird anschließend unter Rühren tropfenweise mit kalter Tetrafluorborsäure (10 ml) versetzt. Dabei fällt das Diazoniumsalz aus der Reaktionsmischung aus. Nach 30-minütigem Nachrühren wird abgesaugt und das Produkt bei Raumtemperatur auf einem Filterpapier bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat **101c** ist rein genug, so dass es sofort für Kupplungsreaktionen verwendet werden kann.

$C_6H_3BF_4N_4O_4$ (281.92) Ausbeute: 4,8 g (70,9%)

3.5. Herstellung von Methinen mit heterocyclischen Flügelgruppen (allgemeine Synthesevorschriften in Anlehnung an [9], [66], [70])

Charakteristische Daten zu den Methinen siehe Tabelle 10a und 10b sowie hier unter Allgemeine Tabellen. Sämtliche Reaktionen im Abschnitt 3.5. wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt.

3.5.1. Herstellung von 2-Amino-5-selenazolyl-substituierten Monomethinen **136**

Die Mischung aus einem N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazol **21** (0,01 mol), Triethylorthoformiat (1 ml) und Magnesiumperchlorat (2,2 g, 0,01 mol) in Essigsäureanhydrid (50 ml) wird 5 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung tief blau-violett. Nach dem Abkühlen und dem Versetzen mit Diethylether fällt der Rohfarbstoff aus der Reaktionsmischung aus. Dieser wird isoliert und anschließend aus Chloroform umkristallisiert oder aus einem Chloroform / Diethylether-Gemisch umgefällt.

3.5.2. Herstellung von 2-Amino-5-thiazolyl-substituierten Monomethinen **134**

Die Mischung aus einem N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazol **20** (0,01 mol), Triethylorthoformiat (1 ml) und Magnesiumperchlorat (2,2 g, 0,01 mol) in Essigsäureanhydrid (50 ml) wird 5 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C unter Rühren und Stickstoffeintrag erhitzt. Auch hier färbt sich die Reaktionsmischung tief blau-violett. Nach dem Abkühlen und dem Versetzen mit Diethylether kristallisiert der Rohfarbstoff. Das Reaktionsprodukt wird isoliert, bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert oder aus einem Chloroform / Diethylether-Gemisch umgefällt.

3.5.3. Herstellung von 2-Amino-5-selenazolyl-substituierten Trimethinen **142**

Die Mischung aus einem N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazol **21** (0,01 mol), Malondialdehyddianil Hydrochlorid (1,37 g, 0,0053 mol) und Magnesiumperchlorat (2,2 g, 0,01 mol) in Essigsäureanhydrid (50 ml) wird 5 Minuten bei 100 °C unter Rühren und unter Stickstoffeintrag erhitzt. Die Reaktionsmischung nimmt eine tief blaue Farbe an. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von Diethylether kristallisiert Rohfarbstoff aus. Dieser wird abgetrennt und anschließend bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Zur Reinigung wird aus Chloroform umkristallisiert oder aus einem Chloroform / Diethylether umgefällt.

3.5.4. Herstellung von 2-Amino-5-thiazolyl-substituierten Trimethinen **140**

Die Mischung aus einem N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazol **19** (0,01 mol), 3-Ethoxyacroleine-diethylacetal (1 ml) und Magnesiumperchlorat (2,2 g, 0,01 mol) in Essigsäureanhydrid (50 ml) wird 5 Minuten bei 100 °C unter Rühren und Stickstoffeintrag erhitzt. Die Reaktionsmischung färbt sich tief blau. Die Aufarbeitung ist die gleiche, wie unter 3.5.3. beschrieben.

3.5.5. Herstellung von 2-Amino-5-selenazolyl-substituierten Pentamethinen **148**

Die Mischung aus einem N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazol **21** (0,01 mol), Glutacondialdehyddianil Hydrochlorid (1.5 g 0,0053 mol) und Magnesiumperchlorat (2,2 g, 0,01 mol) in Essigsäureanhydrid (50 ml) wird 5 Minuten bei 100 °C unter Rühren und Stickstoffeintrag erhitzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung tief blau-grün bis braun-grün. Nach dem Abkühlen und dem Hinzufügen von Diethylether zur Reaktionsmischung kristallisiert der Rohfarbstoff aus. Dieser wird abgetrennt und bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Chloroform oder durch Umfällung aus Chloroform / Diethylether.

3.5.6. Herstellung von 2-Amino-5-thiazolyl-substituierten Pentamethinen **146**

Die Herstellung erfolgt nach der gleichen Syntheseprozedur, wie unter 3.5.5. beschrieben. An Stelle des jeweiligen N,N-disubstituierten 2-Amino-selenazols **21** wird jedoch die äquimolare Menge eines N,N-disubstituierten 2-Amino-thiazols **19** verwendet.

3.5.7. Herstellung der Trimethine **140**, **141** und **142** aus den entsprechenden Pentamethinen durch Methinkettenspaltung

Die Mischung eines 2-Amino-5-selenazolyl-substituierten Pentamethins **148** (0,004 mol) und eines 2-Amino-selenazols **21** (0,01 mol) in Essigsäureanhydrid (10 ml) wird 20 Minuten bei 100°C unter Rühren und Stickstoffeintrag erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60; Laufmittelgemisch: Isopropanol (1 Vol.-Teil), Dichlormethan (16 Vol.-Teile) und 1-Hexan (3 Vol.-Teile)) oder durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Nach dem Abkühlen und dem Zufügen von Diethylether zur Reaktionsmischung kristallisiert der Rohfarbstoff aus. Dieser wird isoliert, bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert oder aus Chloroform / Diethylether umgefällt.

So wurde das Trimethin **142h** aus dem Pentamethin **148f** und dem 2-Amino-selenazol **21e** erhalten. Der Schmelzpunkt und das Chromatogramm stimmen mit einer auf dem Weg 3.5.3. hergestellten Probe überein.

Ausbeute: 0,29 g (10%)

Schmelzpunkt: 292°C-295°C (vergleiche dazu **142h** aus Tabelle 10a)

Analog wurden 2-Amino-5-thiazolyl-substituierte Trimethine **140** aus ihren 2-Amino-5-thiazolyl-substituierten Pentamethinen **146** mit 2-Amino-thiazolen **19** sowie 2-Amino-5-thienyl-substituierte Trimethine **141** [70a] aus ihren 2-Amino-5-thienyl-substituierten Pentamethinen **147** [70a] mit 2-Amino-thiophenen **20** zur Reaktion gebracht, wobei jedoch die Entstehung der jeweiligen Trimethine nur dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60; Laufmittelgemisch: Isopropanol (1 Vol.-Teil), Dichlormethan (16 Vol.-Teile) und 1-Hexan (3 Vol.-Teile)) oder UV/Vis-spektroskopisch verfolgt wurde.

3.5.8. Herstellung des unsymmetrischen Monomethins **136'a**

Die Mischung aus 2-N,N-Dimethylamino-4-tert.-butyl-selenazol **21h** (0,23 g, 0,001 mol), 2-N,N-Dibenzylamino-4-phenyl-5-formyl-selenazol **112c** (0,43 g, 0,001 mol) und Magnesiumperchlorat (0,22 g, 0,001 mol) in Essigsäureanhydrid (5 ml) wird 20 min bei 100 °C unter Rühren und Stickstoffeintrag erhitzt. Die Reaktionsmischung färbt sich tief blau-violett. Nach dem Abkühlen und Animpfen der Reaktionsmischung kristallisiert der Rohfarbstoff über Nacht aus. Dieser wird abgetrennt, mit Diethylether (10 ml) gewaschen und schließlich bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Chloroform oder durch Umfällung aus Chloroform / Ether erfolgen. Daten siehe hier unter Allgemeine Tabellen.

$C_{33}H_{35}ClN_4O_4Se_2$ (745,05) Ausbeute: 0,23 g (30,8%) Schmelzpunkt: 201°C – 203°C

3.5.9. 2-N-Methyl-N-phenylamino-5-tricyanovinyl-selenazol **124a** (in Anlehnung an [68])

Nacheinander werden 2-N-Methyl-N-phenylamino-selenazol **21d** (0,313 g, 0,001 mol) und Tetracyanoethen **103** (0,128 g, 0,001 mol) in Trichlormethan (25 ml) gelöst und 12 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Der Reaktionslösung werden anfangs einige Tropfen N,N-Dimethylformamid zugesetzt. Mit zunehmender Reaktionszeit entsteht eine tieffarbige rot-orange Reaktionslösung. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Dazu werden der Reaktionslösung 2 Tropfen entnommen und zusammen mit dem Ausgangsprodukt **21d** auf eine Dünnschichtplatte (Kieselgel 60) aufgetragen. Laufmittelgemisch: Toluol (10 Vol.-Teile), Methanol (1 Vol.-Teil) und Cyclohexan (1 Vol.-Teil). Liegt der Farbstoff maximiert vor, wird aufgearbeitet. Dazu wird zunächst eine Klärfiltration durchgeführt und anschließend das Lösungsmittel bis zur Trockene in einem Rotationsverdampfer eingengt. Zur Entfernung von nicht umgesetzten Ausgangsprodukten wird zweimal mit kaltem Cyclohexan (je 25 ml) gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend ohne weitere Trocknung in der Siedehitze aus 1-Heptan (40 ml) in mehreren Portionen umkristallisiert. Nach dem Abtrennen der reinen Verbindung und dem Trocknen bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank werden schwarz-grüne Kristalle erhalten. Charakteristische Daten siehe hier unter Allgemeine Tabellen.

$C_{21}H_{13}N_5Se$ (414,33) Ausbeute: 0,14 g (34%) Schmelzpunkt: 248°C – 252°C

3.6. Herstellung symmetrischer 1,3-Quadraine **Z-Q-Z** (allgemeine Synthesevorschriften in Anlehnung an [82], [83])

Methode A

Eine nucleophile Verbindung **Z-H** (0,002 mol), wie zum Beispiel ein N,N-disubstituiertes 2-Amino-thiazol **19**, ein N,N-disubstituiertes 2-Amino-thiophen **20**, oder ein N,N-disubstituiertes 2-Amino-selenazol **21**, wird gemeinsam mit 1,2-Dihydroxy-cyclobuten-3,4-dion **Q(OH)₂** (0,114 g, 0,001 mol) in einem Lösungsmittelgemisch aus 1-Butanol (25 ml) und Toluol (25 ml) unter Rühren und Stickstoffeintrag 0,5 bis 2,5 Stunden am Rückfluss oder erforderlichenfalls bei Verwendung weniger reaktiver Nucleophile auch am Wasserabscheider erhitzt. Während der Reaktion erfolgt Farbveränderung von farblos nach blau bis blaugrün, mit zunehmender Farbvertiefung. Farbstoffe, die bereits während der Reaktion auskristallisieren, werden nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abfiltriert und anschließend so lange mit Diethylether gewaschen, bis

die Waschlösung farblos abläuft. Anschließend wird in einem Vakuumtrockenschrank bei einer Temperatur von 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Löslichere Farbstoffe kristallisieren erst während des Erkaltes aus der Mischung aus. Diese werden nach dem Filtrieren weiter, wie bereits beschrieben, behandelt. Wenn erforderlich, lassen sich die Farbstoffe aus chlorierten Kohlenwasserstoffen umkristallisieren bzw. aus Chloroform / Diethylether umfällen.

Methode B

Eine Lösung 1 wird bereit, indem 1,2-Dihydroxy-cyclobuten-3,4-dion **Q(OH)₂** (0,114 g, 0,001 mol) in 1-Butanol (20 ml) zunächst suspendiert und dann unter Rühren und Stickstoffeintrag bei einer Temperatur von 80°C so lange erhitzt wird, bis diese keine ungelöste Partikel mehr enthält.

Weiterhin wird eine Lösung 2 aus der nucleophilen Verbindung **Z-H** (Typ siehe Methode A) in Toluol (20 ml) unter Rühren und Stickstoffeintrag bereit. Nun wird diese innerhalb einer Minute zur heißen Lösung 1 unter Rühren gegeben. Es erfolgt oft spontan Farbvertiefung nach blau bis blaugrün. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel 60 oder auch UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Als Laufmittel eignen sich für die Dünnschichtchromatographie insbesondere Gemische aus 1-Butanol, Ethanol, Wasser und Eisessig. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn die gebildete Farbstoffmenge maximal ist. Danach wird die stark farbige Reaktionslösung bis auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Nach einer Klärfiltration wird unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt und mit so viel Diethylether verdünnt, bis der Rohfarbstoff auskristallisiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt, wie unter Methode A beschrieben. Die Reinheit der Farbstoffe kann mittels präparativer Säulenchromatographie weiter gesteigert werden. Als Säulenmaterial wird dabei Kieselgel 60 (0,040 mm bis 0,063 mm) verwendet. Als Eluent kann das zur Dünnschichtchromatographie beschriebene Lösungsmittelgemisch benutzt werden.

Charakteristische Daten zu den 1,3-Quadrainen siehe Tabellen 13 bis 15 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

3.6.1. Herstellung von 1,3-Bis-(2-morpholino-4-heptoxy-thiazol-5-yl)-cyclobuten-dylium-2,4-diolat **L¹⁵-Q-L¹⁵**

2-Morpholino-thiazolidon-(4) **L¹⁶-H** [9] (5,58 g, 0,03 mol) wird in 1-Heptanol (100 ml) vorgelegt und unter Rühren und Stickstoffeintrag auf eine Temperatur von 105°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird die Lösung von Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** [85b] (6,79 g, 0,03 mol) in 1-Heptanol (5 ml) in einer Portion zur Reaktionsmischung zugesetzt. Die Temperatur wird anschließend auf 150°C erhöht und so lange unter Rühren und Stickstoffeintrag erhitzt, bis die Zielverbindung dünnschichtchromatographisch in maximaler Konzentration vorliegt. Danach wird unter Stickstoff abgekühlt und vom nicht umgesetzten 2-Morpholino-thiazolidon-(4) abfiltriert. Das dabei erhaltene Filtrat wird gleichmäßig auf eine präparative Säule (Höhe: 500 mm, Durchmesser 40 mm; Kieselgel 60 (0,04 bis 0,063 mm) aufgetragen. Sobald die Lösung in das Kieselgel-Bett eingedrungen ist, wird mit einem Laufmittelgemisch aus 100 Vol.-Teilen Toluol, 10 Vol.-Teilen Methanol und 10 Vol.-Teilen Cyclohexan eluiert. Die dabei erhaltene blau-violette Fraktion wird abgetrennt. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittelgemischs in einem Rotationsverdampfer bleibt ein tieffarbiger blau-violetter Farbstoff zurück. Weitere charakteristische Daten siehe Tabelle 14 und hier unter Allgemeine Tabellen.

C₃₂H₄₆N₄O₆S₂ (646,86) Ausbeute: 0,2 g (1,0%) Schmelzpunkt: 242°C Zers. (DSC) MS.: m/z = 646,9 [M⁺]

3.7. Semiquadratsäure-Derivate

Charakteristische Daten zu den Semiquadratsäure-Derivaten siehe Tabellen 12a und 12b sowie hier unter Allgemeine Tabellen. Die Synthesevorschriften zur Herstellung der Semiquadratsäurederivate **QZ-OR** und **QZ-OH** sind insbesondere angelehnt an [82], während die der Semiquadratsäurechloride **QK-Cl** und **QL-Cl** aus [102a] abgeleitet worden sind. Die Herstellung der Semiquadratsäurechloride **QC-Cl** erfolgte nach [102b].

3.7.1. 1-Hydroxy-2-(4-N,N-dimethylamino-2-fluorophenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QA²-OH**

Die Reaktionsmutterlauge eines Ansatzes aus 3-Fluor-N,N-dimethylanilin **A²-H** (375,8 g, 2,7 mol) und Quadratsäure **Q(OH)₂** (153,9 g, 1,35 mol) zur Herstellung des symmetrischen 1,3-Quadrains **A²-Q-A²** wird nach der Isolation des schwerlöslichen Farbstoffs schonend in einem Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel (Toluol / 1-Butanol-Gemisch) befreit. Zurück bleibt eine braune ölige Flüssigkeit (1,5 l). Diese wird nun in einer 2l Vakuum-Kurzwegdestillations-Apparatur schonend destilliert. Als erste Fraktion wird nicht umgesetztes 3-Fluoro-N,N-dimethylanilin bei einer Temperatur von 95-99°C und bei einem Druck von 15 Torr erhalten.

Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** destilliert als zweite Fraktion bei einem Druck <3 Torr und einer Temperatur von 158-160°C. Um diesen möglichst vollständig zu entfernen, wird die Destillation erst nach 12 Stunden abgebrochen, wobei in dieser Zeit die Temperatur des Sumpfes stetig von 180°C auf 220°C angehoben wird. Der Sumpf wird unter Vakuum abgekühlt und anschließend mit Eisessig (250 ml), Wasser (250 ml) und konz. Salzsäure (10 ml) versetzt. Nun wird unter Rühren der anfangs zähe braun-schwarze Brei zum gelinden Sieden erhitzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird die Hydrolyse abgebrochen. Es liegt dann eine braune Lösung vor. Anschließend wird heiß filtriert. Nach dem Erkalten des Filtrats auf Raumtemperatur kristallisiert ein beige-braun farbiges Produkt aus. Das Rohprodukt wird abgesaugt und 3 mal mit Ether (je 50 ml) gewaschen.

C₁₂H₁₀FNO₃ (235,22) Ausbeute (roh): 11g Schmelzpunkt: 260°C Zers. (DSC)

3.7.2. 1-Butoxy-2-[1,3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidenmethyl]-cyclobuten-3,4-dion **QD¹-OBut**

1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Fischer'sche-Base) **18** (25,9 g, 0,15 mol) wird gemeinsam mit Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** [85b] (33,9 g, 0,15 mol) in Eisessig (200 ml) 1 Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich zunächst rot, später braun. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (Kieselgel 60, Merck, Laufmittel: Chloroform / iso-Propanol 1:1 Vol.-Teile). Nach Stehen über Nacht wird der gebildete Kristallbrei abfiltriert.

Das Rohprodukt wird anschließend 3 mal mit Ether (je 100 ml) gewaschen und danach bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

C₂₀H₂₃NO₃ (325,41) Ausbeute (roh): 40 g (82%) Schmelzpunkt: 125°C (DSC)

Zur Reinigung wird eine Probe des Rohprodukts (0,5 g) in Eisessig (5 ml) in der Siedehitze gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Animpfen kristallisiert der Farbstoff. Dieser wird filtriert, einmal mit kaltem Ether (10 ml) gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 0,1 g (20 %, bezogen auf das Rohprodukt) Schmelzpunkt: 126°C (DSC)

3.7.3. 1-Hydroxy-2-[1,3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidenmethyl]-cyclobuten-3,4-dion **QD¹-OH**

1-Butoxy-2-[1,3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidenmethyl]-cyclobuten-3,4-dion **QD¹-OBut** (5 g, 0,0154 mol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Eisessig (50 ml), Wasser (50 ml) und 2n HCl (4 ml) zwei Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Danach wird heiß eine Klärfiltration durchgeführt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das dabei auskristallisierte Produkt wird am nächsten Tag auf einer Nutsche abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser, danach 3 mal mit Ether (je 25ml) gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet.

$C_{16}H_{15}NO_3$ (269,30) Ausbeute (roh): 1 g (24 %) Schmelzpunkt: 207°C Zers. (DSC)

3.7.4. 1-Butoxy-2-[1,2,5-trimethyl-pyrrol-3-yl]-cyclobuten-3,4-dion **QF-OBut**

1,2,5-Trimethyl-pyrrol **F-H** (16,4 g, 0,15 mol) wird mit Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** [85b] (33,9 g, 0,15 mol) in Eisessig (200 ml) 1 Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Zunächst färbt sich die Lösung rot, später braun. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Bedingungen siehe oben). Nach Stehen über Nacht wird der gebildete Kristallbrei abgesaugt. Das Rohprodukt wird 3 mal mit Ether (je 100 ml) gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

$C_{15}H_{19}NO_3$ (261,32) Ausbeute (roh): 8 g (20,4 %) Schmelzpunkt: 134°C (DSC)

Zur Reinigung wird eine Probe Rohprodukt (0,2 g) in Eisessig (5 ml) in der Siedehitze unter Rühren gelöst und tropfenweise mit Wasser (4 ml) versetzt, bis eine leichte Trübung einsetzt. Es wird erneut zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt. Diese wird abgesaugt, dreimal mit Wasser (je 20 ml) gewaschen und schließlich 12 Stunden in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: 0,07 g (35 % bezogen auf eingesetztes Rohprodukt) Schmelzpunkt: 134°C (DSC)

3.7.5. 1-Hydroxy-2-[1,2,5-trimethyl-pyrrol-3-yl]-cyclobuten-3,4-dion **QF-OH**

1-Butoxy-2-[1,2,5-trimethyl-pyrrol-3-yl]-cyclobuten-3,4-dion **QF-OBut** (8 g, 0,031 mol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Eisessig (50 ml), Wasser (50 ml) und 2n HCl (4 ml) zwei Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Danach wird heiß eine Klärfiltration durchgeführt und die Reaktionsmischung anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das dabei kristallisierte Rohprodukt wird am nächsten Tag abfiltriert, mit kaltem Wasser, danach 3 mal mit Ether (je 25 ml) gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet.

$C_{11}H_{11}NO_3$ (205,21) Ausbeute (roh): 2,9 g (46 %) Schmelzpunkt: 243°C (Zers. (DSC)

3.7.6. 1-Butoxy-2-[2,4-dimethyl-3-ethyl-pyrrol-5-yl]-cyclobuten-3,4-dion **QE-OBut**

2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol **E-H** (2,5 g, 0,02 mol) wird gemeinsam mit Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** [85b] (4,5 g, 0,02 mol) in Eisessig (50 ml) 1 Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Zunächst färbt sich die Lösung rot, später braun.

Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60, Laufmittel: Chloroform / iso-Propanol 1:1 Vol.-Teile). Nach Stehen über Nacht wird der Kristallbrei abfiltriert.

Das Rohprodukt wird 3 mal mit Ether (je 100 ml) gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

$C_{16}H_{21}NO_3$ (275,35) Ausbeute (roh): 2,3 g (42 %) Schmelzpunkt: 159°C (DSC)

3.7.7. 1-Hydroxy-2-[2,4-dimethyl-3-ethyl-pyrrol-5-yl]-cyclobuten-3,4-dion **QE-OH**

1-Butoxy-2-[2,4-dimethyl-3-ethyl-pyrrol-5-yl]-cyclobuten-3,4-dion **QE-OBu** (2 g, 0,0073 mol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Eisessig (50 ml), Wasser (50 ml) und 2n HCl (4 ml) zwei Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Danach wird heiß eine Klärfiltration durchgeführt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das dabei kristallisierte Rohprodukt wird abfiltriert, zunächst mit wenig kaltem Wasser, danach 3 mal mit Ether (je 25 ml) gewaschen und im Vakuumrockenschrank bei 70°C getrocknet.

$C_{12}H_{13}NO_3$ (219,24) Ausbeute (roh): 1,2 g (75%) Schmelzpunkt: 265 °C Zers. (DSC)

3.7.8. 1-Chlor-2-(4-methoxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC¹-Cl**

Quadratsäuredichlorid **QC₂** [95] (10 g, 0,066 mol), Anisol (7,13 g, 0,066 mol) und trockenes Methylenchlorid (200 ml) werden unter Rühren vorgelegt. Danach wird bei Raumtemperatur portionsweise wasserfreies Aluminiumchlorid (4,4 g, 0,033 mol) innerhalb von 1 Minute hinzugegeben. Die Reaktionsmischung nimmt eine rote Farbe an. Anschließend wird unter Rühren 6 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktionsinhalt in Wasser (500 ml) überführt. Die Phasen werden getrennt. Die organische wird mit Wasser (250 ml) neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Calciumchlorid und dem Abdestillieren des Lösungsmittels in einem Rotationsverdampfer wird das Zielprodukt als braune amorphe Masse erhalten. Diese wird schließlich bei 35°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$C_{11}H_7ClO_3$ (222,63) Ausbeute (roh): 9 g (61%) Schmelzpunkt: 119°C (DSC)

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in heißem Benzol gelöst und nach Klärfiltration tropfenweise mit Cyclohexan versetzt. Beim Erkalten kristallisiert die Verbindung. Diese wird auf einer Nutsche abfiltriert und bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 4,5 g (50%, bezogen auf eingesetztes Rohprodukt) Schmelzpunkt: 120°C (DSC)

3.7.9. 1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC¹-OH**

1-Chlor-2-(4-methoxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC¹-Cl** (8,9 g, 0,04 mol) wird unter Rühren portionsweise in Wasser (100 ml) eingetragen und in der Siedehitze hydrolysiert. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird der erste Wasserauszug abgebrochen und heiß vom Ungelösten durch Filtration abgetrennt. Nach dem Erkalten des Filtrats auf Raumtemperatur kristallisiert über Nacht ein hellgelbes Produkt.

Dieses wird abgetrennt und bei 80°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die aus dem ersten Wasserauszug nach dem Abtrennen des Zielprodukts erhaltene Mutterlauge wird für einen zweiten Extraktionsgang erneut verwendet. Dazu wird das Ungelöste und die Mutterlauge des ersten Wasserauszugs in das Reaktionsgefäß zurückgeführt und weiter, wie bereits beschrieben, verfahren.

$C_{11}H_8O_4$ (204,18) Ausbeute (roh, 1. Wasserauszug): 1,8 g (22%) Ausbeute (roh, 2. Wasserauszug): 2,6 g (32%)

Schmelzpunkt: (roh, 1. Wasserauszug): 227°C Zers. (DSC)

Schmelzpunkt: (roh, 2. Wasserauszug): 232°C Zers. (DSC)

Schmelzpunkt [98a] 221-23°C

3.7.10. 1-Chlor-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC²-Cl**

Die Herstellung erfolgt wie unter 3.7.8 beschrieben, mit dem Unterschied, dass der 10 fache Überschuss an Aluminiumchlorid (44 g, 0,33 mol) verwendet wird (vergleiche [102]).

$C_{10}H_5ClO_3$ (208,60) Ausbeute: 6,7 g (54%) Schmelzpunkt: 208°C (DSC)

3.7.11. 1-Hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC²-OH**

a) aus 1-Chlor-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC²-Cl**

1-Chlor-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC²-Cl** (8,3 g, 0,04 mol) wird unter Rühren portionsweise in Wasser (100 ml) eingetragen und in der Siedehitze hydrolysiert. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird heiß vom Ungelösten durch Filtration abgetrennt. Nach dem Erkalten des Filtrats auf Raumtemperatur kristallisiert über Nacht ein hellgelbes Produkt. Es wird auf einer Nutsche abgetrennt und bei 80°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$C_{10}H_6O_4$ (190,16) Ausbeute: 1,9 g (25%) Schmelzpunkt: 273°C Zers. (DSC)

b) aus 1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC¹-OH**

Eine Mischung aus 1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-cyclobuten-3,4-dion **QC¹-OH** (2 g, 0,00979 mol), Eisessig (5 ml) und 35%ige Bromwasserstoffsäure (5 ml) wird 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren der heißen Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei kristallisiert das Produkt. Es wird abgesaugt und in einem Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

$C_{10}H_6O_4$ (190,16) Ausbeute: 0,5 g (27%) Schmelzpunkt: 273°C Zers. (DSC)

3.7.12. 1-Butoxy-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-OBut**

2-N,N-Dimethylaminothiophen **20a** (19 g, 0,15 mol) wird gemeinsam mit Quadratsäuredibutylester **Q(OBut)₂** [85b] (33,9 g, 0,15 mol) in Eisessig (200 ml) 15 Minuten unter Rühren schonend zum Sieden erhitzt. Zunächst färbt sich die Lösung rot, später grünstichig-braun. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60, Laufmittel: Chloroform / iso-Propanol 1:1 Vol.-Teile). Die Reaktionsmischung wird über

Nacht bei einer Temperatur von -10°C im Kühlschrank stehen gelassen. Danach wird angeimpft und der entstehende Kristallbrei auf einer Nutsche abgesaugt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend 3 mal mit Diethylether (je 100 ml) gewaschen und bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (279,36) Ausbeute (roh): 13 g (31%) Schmelzpunkt: 120°C (DSC)

3.7.13. 1-Ethoxy-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-OEt**

2-N,N-Dimethylaminothiophen **20a** (19 g, 0,15 mol) wird gemeinsam mit Quadratsäurediethylester **Q(OEt)₂** [85b] (25,5 g, 0,15 mol) in Eisessig (200 ml) 15 Minuten unter Rühren schonend zum Sieden erhitzt. Zunächst färbt sich die Lösung rot, später grünlichig-braun. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60, Laufmittel: Chloroform / iso-Propanol 1:1 Vol.-Teile). Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei einer Temperatur von -10°C im Kühlschrank stehen gelassen. Danach wird angeimpft und der entstehende Kristallbrei auf einer Nutsche abgesaugt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend 3 mal mit Diethylether (je 100 ml) gewaschen und bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (251,31) Ausbeute (roh): 13 g (35%) Schmelzpunkt: 167°C (DSC)

3.7.14. 1-Chlor-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-Cl**

Unter Feuchteausschluss wird Quadratsäuredichlorid **QCl₂** [95] (2 g, 0,0135 mol) in über Natrium getrocknetem Benzol (100 ml) unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wird eine 2. Lösung von 2-N,N-Dimethylaminothiophen **20a** (1,7 g, 0,0135 mol) in über Natrium getrocknetem Benzol (50 ml) innerhalb von 20 Minuten unter Rühren zugetropft. Danach wird 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Stehen über Nacht kristallisiert die Verbindung. Diese wird auf einer Nutsche scharf abgesaugt, 3 mal mit trockenem Cyclohexan (je 30 ml) gewaschen und danach in einer Trockenpistole unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Rohprodukt kann erforderlichenfalls aus trockenem Cyclohexan umkristallisiert werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}_2\text{S}$ (241,70) Ausbeute: 2,3 g (70%) Schmelzpunkt: 198°C Zers. (DSC)

3.7.15. 1-Pyrrolidino-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-NPyr** (vergl. [82])

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird 1-Chlor-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-Cl** (0,24 g, 0,001 mol) in trockenem Tetrahydrofuran (10 ml) unter Rühren gelöst. Danach wird zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung wird die Lösung von trockenem Pyrrolidin (0,14 g, 0,002 mol) in trockenem Tetrahydrofuran (5 ml) innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Bereits während des Zutropfens fällt Feststoff aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch 30 Minuten weiter gerührt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Stehen über Nacht wird auf einer Nutsche abgesaugt und danach 3 mal mit Diethylether (je 25 ml) gewaschen. Die Verbindung wird schließlich bei 70°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. 0,26 g Rohprodukt werden erhalten. Anschließend erfolgt die Umkristallisation aus Methanol (80 ml).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (276,36) Ausbeute: 0,12 g (43%) Schmelzpunkt: 247°C (DSC)

3.7.16. 1-Hydroxy-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-OH**

1-Butoxy-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-OBut** (7,5 g, 0,0268 mol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Eisessig (75 ml), Wasser (75 ml) und 2n HCl (6 ml) zwei Stunden unter Rühren zum gelinden Sieden erhitzt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt kristallisiert dabei als rotbraune bis braun-violette Masse aus. Am nächsten Tag wird abgesaugt, zunächst mit wenig kaltem Wasser und danach 3 mal mit Diethylether (je 25 ml) gewaschen. Die Verbindung wird schließlich bei 70°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$C_{10}H_9NO_3S$ (223,25) Ausbeute (roh): 3,3 g (55%) Schmelzpunkt: 243°C Zers. (DSC)

3.7.17. 1-Chlor-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-Cl**

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit werden Quadratsäuredichlorid **QCl₂** [95] (0,9 g, 0,006 mol) und 2-N,N-Diphenylamino-thiophen **20i** (1,26 g, 0,005 mol) 6 Stunden in über Natrium getrocknetem Benzol (50 ml) unter Rühren zu Sieden erhitzt. Nachdem 2-N,N-Diphenylamino-thiophen dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist, wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei kristallisiert die Verbindung. Es wird anschließend auf einer Nutsche abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

$C_{20}H_{12}ClNO_2S$ (365,84) Ausbeute: 0,64 g (35%) Schmelzpunkt: 190°C (DSC)

3.7.18. 1-Ethoxy-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-OEt**

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird 1-Chlor-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-Cl** (0,365 g, 0,001 mol) in wasserfreiem Ethanol (10 ml) 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Stehen über Nacht kristallisiert das Rohprodukt. Dieses wird abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet. Zur Erzielung einer höheren Reinheit kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden.

$C_{22}H_{17}NO_3S$ (375,45) Ausbeute: 0,18 g (48%) Schmelzpunkt: 154°C (DSC)

3.7.19. 1-Hydroxy-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-OH**

a) aus 1-Ethoxy-2-[(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-OEt**

1-Ethoxy-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-OEt** (0,375 g, 0,001 mol) wird in einem Gemisch aus Ethanol (10 ml) und konzentrierter Salzsäure (5 ml) 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung und Stehen über Nacht kristallisiert das Rohprodukt. Es wird auf einer Nutsche abgesaugt und anschließend 3 mal mit Diethylether (jeweils 10 ml) auf dieser gewaschen. Das Rohprodukt wird anschließend 5 Stunden bei 80°C getrocknet.

$C_{20}H_{13}NO_3S$ (347,40) Ausbeute: 0,13 g (37 %) Schmelzpunkt: 235 °C Zers. (DSC)

b) aus 1-Chlor-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-Cl**

1-Chlor-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-Cl** (0.365 g, 0.001 mol) wird in einem Gemisch aus Eisessig (15 ml) und konzentrierter Salzsäure (5 ml) 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Mischung wird anschließend im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert die Verbindung. Sie wird auf einer Nutsche abgesaugt und anschließend bei 80°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$C_{20}H_{13}NO_3S$ (347,40) Ausbeute: 0,104 g (30%) Schmelzpunkt: 235 °C Zers. (DSC)

3.7.20. 1-Chlor-2-(2-N,N-dimethylamino-4-phenyl-thiazol-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QL¹-Cl**

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird Quadratsäuredichlorid **QCl₂** [95] (0.75 g, 0.005 mol) und 2-N,N-Dimethylamino-4-phenyl-thiazol **19a** (1 g, 0.005 mol) 1 Stunden in über Natrium getrocknetem Benzol (50 ml) unter Rühren erhitzt. Anschließend wird heiß eine Klärfiltration durchgeführt. Danach wird das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer vollständig entfernt und die zurückbleibende schmierige Masse wird aus einem Gemisch aus trockenem 1-Heptan (100 ml) und trockenem Benzol (40 ml) umkristallisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Stehen über Nacht kristallisiert die Verbindung. Diese wird anschließend auf einer Nutsche abgesaugt und in einer Trockenpistole bei 60°C getrocknet.

$C_{15}H_{11}ClN_2O_2S$ (318,79) Ausbeute: 0,9 g (56%) Schmelzpunkt: 205°C Zer. (DSC)

3.7.21. 1-Hydroxy-2-(2-N,N-dimethylamino-4-phenyl-thiazol-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QL¹-OH**

1-Chlor-2-(2-N,N-dimethylamino-4-phenyl-thiazol-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QL¹-Cl** (0.319 g, 0.001 mol) wird in einem Gemisch aus Eisessig (25 ml) und Wasser (20 ml) 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert die Verbindung. Sie wird auf einer Nutsche abgesaugt und anschließend bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Rohausbeute 0,2 g. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch aus Eisessig (25 ml) und Wasser (25 ml) umkristallisiert.

$C_{15}H_{12}N_2O_3S$ (300,34) Ausbeute: 0,104 g (35%) Schmelzpunkt: 284 °C Zers. (DSC)

3.8. Unsymmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z'** (allgemeine Synthesevorschriften in Anlehnung an [98a], [91])

Methode A (Daten siehe Tabelle 17 und hier unter Allgemeine Tabellen):

Die entsprechende Semiquadratsäure **QZ-OH** (0,001 mol) und die jeweilige aromatische oder heteroaromatische Verbindung **Z'-H** (0,001 mol) werden unter Rühren gemeinsam in einem Lösungsmittelgemisch aus 1-Butanol (25 ml) und Toluol (25 ml) 0,5 bis 2 Stunden am Rückfluß unter Einleitung eines schwachen Stickstoffstroms erhitzt. Bereits kurze Zeit nach dem Siedebeginn verändert sich die Farbe der Reaktionsmischung je nach Typ der verwendeten Komponenten **Z'-H** nach rotviolett, blau oder blau-grün. Mit zunehmender Reaktionszeit erfolgt weitere starke Farbvertiefung. Die Farbstoffe kristallisieren häufig bereits während der Reaktion, spätestens aber nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur aus der Reaktionsmischung aus. Das Farbstoffrohprodukt wird durch Filtration abgetrennt und 2 bis 3 mal mit Diethylether (je 25 ml) gewaschen. Anschließend wird der Farbstoff bei 60 bis 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Methode B (Daten siehe Tabelle 17 und hier unter Allgemeine Tabellen):

Die entsprechende Semiquadratsäure **QZ-OH** (0,001 mol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus 1-Butanol (25 ml) und Toluol (20 ml) unter Rühren bei etwa 80°C so lange erhitzt, bis eine klare Lösung vorliegt. Sollte die verwendete Semiquadratsäure in diesem Medium jedoch schwer löslich sein, so kann auch zur Fortführung der Reaktion in Dispersion gearbeitet werden. Unter Rühren und ständigem Einleiten eines schwachen Stickstoffstroms wird nun eine Lösung des entsprechenden Aromaten oder Heteroaromaten **Z'-H** (0,001 mol) in Toluol (10 ml) in 2 bis 3 Portionen oder auch tropfenweise zur heißen Reaktionsmischung zugesetzt. Anschließend wird weiter 0,5 bis 1 Stunden unter Rühren und Stickstoffeinleitung zum Sieden erhitzt. In den meisten Fällen setzt sofort nach dem Dosieren der jeweiligen heteroaromatischen Verbindung intensive Blau-Violett-, Blau- bis Blau-Grünfärbung der Reaktionslösung ein. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn von einer entnommenen Probe UV/Vis-spektroskopisch keine weitere Farbstoffbildung mehr zu erkennen ist. Nachdem die Reaktionsmischung unter weiterer Einleitung von Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird im Falle der sofortigen Kristallisation des Farbstoffs dieser durch Filtration abgetrennt und 2 bis 3 mal mit Diethylether (je 25 ml) gewaschen. Im anderen Falle wird zunächst eine Klärfiltration durchgeführt und die Reaktionslösung anschließend in einem Rotationsverdampfer schonend auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und danach so lange tropfenweise mit Diethylether versetzt, bis der Farbstoff beginnt auszukristallisieren. Dabei läßt sich die Farbstofflösung durch Animpfen bzw. Reiben mit dem Glasstab und oder durch Kühlung zur Kristallisation bringen. Die Umkristallisation löslicherer Farbstoffe kann aus Acetonitril oder auch aus Chloroform in der Siedehitze erfolgen.

Methode C (Daten siehe Tabelle 17 und hier unter Allgemeine Tabellen):

Die zu verwendende aromatische oder heteroaromatische Verbindung **Z'-H** (0,001 mol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus 1-Butanol (10 ml) und Toluol (20 ml) vorgelegt und unter Rühren und Einleiten eines geringen Stickstoffstroms auf Siedetemperatur erhitzt. Nun wird die Lösung der jeweiligen Semiquadratsäure **QZ-OH** (0,001 mol) in 1-Butanol (20 ml) unter weiterem Rühren und weiterer Einleitung eines schwachen Stickstoffstroms in kleineren Portionen oder auch tropfenweise zur heißen Reaktionsmischung zugesetzt. Das Lösen der entsprechenden Semiquadratsäure erfolgt vorher separat bei einer Temperatur von 80°C. Im Falle unlöslicher Semiquadratsäuren können diese als Suspension in den genannten Lösungsmitteln portionsweise zur siedenden Reaktionsmischung und über die gesamte Reaktionszeit verteilt, zugeben werden. Insgesamt wird unter Rühren und permanenter Stickstoffeinleitung 0,5 bis 2,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nachdem von einer entnommenen Probe UV/Vis-spektroskopisch keine weitere Farbstoffbildung mehr zu erkennen ist, wird die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionsmischung wird unter weiterer Einleitung von Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie bereits unter Methode B beschrieben.

3.8.1. Nucleophiler Austausch (allgemeine Synthesevorschrift in Anlehnung an [87], Daten siehe Tabelle 17)

Das jeweilige symmetrische 1,3-Quadrain **Z-Q-Z** (0,001 mol) wird in 1-Butanol (60 ml) unter Rühren suspendiert und mit einer Lösung eines reaktiven Nucleophils **Z'-H** (0,001 mol) in 1-Butanol (60 ml) in einer Portion versetzt. Anschließend wird zum gelinden Sieden erhitzt. Während der Reaktion tritt kurzzeitig eine klare, wenig farbintensive Lösung auf, die dann aber sofort wieder eine violette bis tief blaue Farbe annimmt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60; 1-Butanol, Ethanol, Wasser und Eisessig (60 / 10 / 20 / 5 Vol.-Teile) verfolgt. Sie wird abgebrochen, wenn im Dünnschichtchromatogramm kein symmetrischer Farbstoff **Z-Q-Z** mehr nachweisbar ist. Die unsymmetrischen Farbstoffe kristallisieren meist

während der Reaktion aus der Reaktionsmischung aus. Diese werden durch Filtration abgetrennt und 3 mal mit Diethylether (je 15 ml) auf der Nutsche gewaschen. Leichter lösliche Verbindungen werden durch Einengen der Reaktionsmischung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und Verdünnen mit Diethylether (10 ml bis 50 ml) gewonnen. Es wird weiter verfahren, wie bereits beschrieben.

3.8.2. Reaktion von 1:1 molaren Gemischen aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen **Z-H** und **Z'-H** mit Quadratsäure **Q(OH)₂** zur Ermittlung ihrer nucleophilen Potenz gegenüber Quadratsäure (allgemeine Synthesevorschrift)

Quadratsäure **Q(OH)₂** (0,114 g, 0,001 mol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus 1-Butanol (15 ml) und Toluol (10 ml) vorgelegt und bei einer Temperatur von 80°C unter Rühren und schwacher Stickstoffeinleitung zur Lösung gebracht. Nachdem eine klare farblose Lösung vorliegt, wird in einer Portion das Gemisch einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung **Z-H** (0,001 mol) und einer weiteren aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung **Z'-H** (0,001 mol) in Toluol (5 ml) unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionslösung nimmt je nach Reaktivität der Reaktionspartner zur Quadratsäure **Q(OH)₂** mehr oder weniger rasch eine intensive Farbe an, die mit fortschreitender Reaktionszeit eine weitere Farbvertiefung erfährt.

Von dieser Reaktionslösung werden nun nach 1, 2, 5, 10, 30 Minuten und schließlich nach 1 Stunde jeweils Proben (0,2 ml) mit einer Messpipette entnommen. Diese Proben werden im Anschluss dünnschichtchromatographisch sowie UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Dazu wird die entnommene Probe ohne weitere Verdünnung auf eine vorbereitete Dünnschichtplatte, Kieselgel 60 aufgetragen und mit einem Lösungsmittelgemisch aus 10 Vol.-Teilen Toluol, 1 Vol.-Teil Methanol und 1 Vol.-Teil Cyclohexan) eluiert.

Die Ermittlung der Konzentration der Farbstoffe im Farbstoffgemisch zur jeweiligen Probenentnahmezeit erfolgte visuell durch Schätzung auf dünnschichtchromatographischem Weg. Eine quantitative Gehaltsbestimmung der Komponenten des Farbstoffgemischs im UV/Vis Spektralbereich war aufgrund der zum Teil starken Überlappung der einzelnen Farbstoffbanden ebenfalls nicht möglich. Zur Ermittlung der nucleophilen Potenz der heteroaromatischen Verbindungen gegenüber Quadratsäure war jedoch ausreichend, welcher Farbstoff als erster einen deutlichen Spot auf der DC Platte liefert (siehe auch hier unter Punkt 6).

3.9. Synthese von 1,2-Quadratsäurefarbstoffen **Q(Z)₂** (in Anlehnung an [102a])

Daten siehe Tabelle 18 und hier unter Allgemeine Tabellen:

3.9.1 Herstellung von 1,2-Bis-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **Q(K¹)₂**

Zu einer Lösung von 1-Chloro-2-(2-N,N-dimethylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK¹-Cl** (0,604 g, 0,0025 mol) in Chlorbenzol (100 ml) wird eine 2. Lösung von 2-N,N-Dimethylamino-thiophen **20a** (0,636 g, 0,005 mol) in Chlorbenzol (50 ml) tropfenweise unter Stickstoffeintrag innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Anschließend erhitzt man unter Rühren 7 Stunden zum Sieden. Während dieser Zeit färbt sich die Reaktionslösung stark rot-orange. Es wird heiß klärfiltriert. Nach dem Abkühlung unter Stickstoff auf Raumtemperatur kristallisiert der Farbstoff. Dieser wird abgesaugt, 3 mal mit Diethylether (je 20 ml) gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet. Man kristallisiert aus heißem Chloroform um.

C₁₆H₁₆N₂O₂S₂ (332,45) Ausbeute: 0,2 g (24%) Schmelzpunkt: 244°C Zers. (DSC)

3.9.2 Herstellung von 1,2-Bis-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **Q(K⁵)₂**

Zu einer Lösung von 1-Chloro-2-(2-N,N-diphenylamino-thien-5-yl)-cyclobuten-3,4-dion **QK⁵-Cl** (0,092 g, 0,00025 mol) in Chlorbenzol (10 ml) wird eine weitere Lösung aus 2-N,N-Diphenylamino-thiophen **20i** (0,126g, 0,0005 mol) in Chlorbenzol (5 ml) tropfenweise unter Stickstoffeintrag innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Anschließend erhitzt man unter Rühren 7 Stunden zum Sieden. Während dieser Zeit färbt sich die Reaktionslösung stark rot-orange. Es wird heiß klärfiltriert. Nach dem Abkühlung unter Stickstoff auf Raumtemperatur kristallisiert der Farbstoff. Dieser wird abgesaugt und 3 mal mit Diethylether (je 20 ml) gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet. Man kristallisiert aus heißem Chloroform um.

C₃₆H₂₄N₂O₂S₂ (580,74) Ausbeute: 0,061 g (42%) Schmelzpunkt: 247°C (DSC)

3.10. Herstellung einer Farbstoffdispersion [48c]

Der zu untersuchende Farbstoff (0,6 g) wird in eine Lösung aus Polyvinylbutyral (0,6 g) und Tetrahydrofuran (25 ml) eingetragen und in einer Kugelmühle mit Stahlkugeln bei 1000 bis 3000 U/min 1 bis 4 Stunden verrieben. Die erhaltene Dispersion wird anschließend mit weiterem Tetrahydrofuran verdünnt, so dass nach dem Auftragen dieser Farbstoffdispersion auf eine Metall- oder auf eine Polyethylenterephthalat Unterlage eine etwa 1 bis 2 µm dicke Schicht entsteht. Diese wird danach 8 bis 12 Stunden in einem Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Die so hergestellte Schicht kann für analytische Untersuchungen, wie beispielsweise für die Aufnahme von Spektren im UV/Vis Spektralbereich, aber auch für anwendungstechnische Tests verwendet werden.

3.11. Semikrokonsäuren und 1,3-Croconine

3.11.1. Herstellung symmetrischer 1,3-Croconine **K-Kr-K** (allgemeine Synthesevorschrift in Anlehnung an [120])

In einem 1,5l Sulfierkolben wird eine Lösung **1** bereitet, indem Krokonsäure **Kr(OH)₂** (5,68 g, 0,04 mol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (400 ml) und 1-Butanol (400 ml) unter Einleitung von Stickstoff bei einer Temperatur von 70°C unter Rühren gelöst wird. In einem 500 ml Kolben wird parallel dazu eine Lösung **2** aus einem N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophen **K-H (20)** (0,08 mol) unter Rühren und Stickstoffeintrag bei Raumtemperatur hergestellt. Nun wird die Lösung **2** innerhalb von 15 Minuten zur Lösung **1** zugetropft. Anschließend wird die resultierende Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine schwarz-braune Farbe an. Innerhalb von 1 Stunde wird Lösungsmittelgemisch (400 ml) abdestilliert. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60, Trichlormethan / Methanol 10:1 Vol.-Teile). Liegt der Farbstoff in maximaler Konzentration vor, wird abgebrochen und die Reaktionsmischung unter Rühren und weiterer Stickstoffeinleitung auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei kristallisiert der Rohfarbstoff aus. Dieser wird auf einer Nutsche abgesaugt und anschließend 3 mal mit Diethylether (je 150 ml) gewaschen. Zur Verbesserung der Reinheit können pigmentartige Farbstoffe, wie **K¹-Kr-K¹**, mit Methanol gewaschen und

löslichere, wie der Farbstoff **K⁴-Kr-K⁴**, aus Chloroform umkristallisiert werden. Daten siehe Tabelle 25 und hier unter Allgemeine Tabellen.

3.11.2. Herstellung von 1,2,4,4-Tetrachlor-cyclopenten-3,5-dion **KrCl₄**

Zu Dimethylformamid (160 ml) wird unter Feuchtigkeitsausschluss tropfenweise innerhalb von 30 Minuten Thionylchlorid (95,2 g, 0,8 mol) so hinzugegeben, dass die Temperatur 30°C nicht übersteigt (äußere Eis-Wasserkühlung erforderlich). Nach 30-minütigem Nachrühren wird fein gepulverte Krokonsäure **Kr(OH)₂** (28,4g, 0,2 mol) innerhalb von 30 Minuten unter Rühren so zugesetzt, dass die Temperatur zwischen 30°C und 40°C beträgt. Die Farbe der Reaktionsmischung verändert sich von hellgelb nach gelb-orange. Man lässt zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Am anderen Tag wird der Reaktionsinhalt unter Rühren in Eis-Wasser (1 l) gegossen. Die entstandene trübe Mischung wird 3 x mit Diethylether (je 150 ml) im Scheidetrichter kräftig extrahiert. Anschließend werden die vereinigten Etherextrakte über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wird ein gelbes Öl erhalten, das durch Animpfen oder Reiben mit dem Glasstab kristallisiert. Das beige bis hellgelb gefärbte halbkristalline Produkt wird anschließend zur Reinigung im Vakuum sublimiert. Daten zur Verbindung siehe hier unter Allgemeine Tabellen.

C₅Cl₄O₂ (233,87) Ausbeute (roh): 30 g (64%)

Reinigung durch Sublimation

Das Rohprodukt (2,1 g) wird in einer Sublimationsapparatur bei einem Druck von 0,5 - 1 Torr und einer Badtemperatur von 60 - 80°C 1 Stunde behandelt.

Ausbeute: 1,8 g (86% bezogen auf Rohprodukt) Schmelzpunkt: 63-66°C, Schmelzpunkt [171]: 64,5-65°C
Reinheit (HPLC): 99%

3.11.3. Herstellung thienyl-substituierter Semikrokonsäure-trichloride **KrK-Cl₃** (allgemeine Synthesevorschrift in Anlehnung an [174])

1,2,4,4-Tetrachlor-cyclopenten-3,5-dion **KrCl₄** (0,4677 g, 0,002 mol) wird in absolutem Toluol (20 ml) oder in absolutem Diethylether (20 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Unter Rühren gibt man nun ebenfalls bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten tropfenweise eine Lösung aus der entsprechenden nucleophilen Verbindung **Z-H** (0,002 mol) in absolutem Toluol (25 ml) oder entsprechend in absolutem Diethylether (25 ml) zu. Es erfolgt sofort Rotfärbung der Reaktionslösung mit zunehmender Farbvertiefung. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn dünnschichtchromatographisch kein 1,2,4,4-Tetrachlor-cyclopenten-3,5-dion **KrCl₄** mehr nachweisbar ist (Kieselgel 60, Laufmittelgemisch: Toluol / Methanol / Cyclohexan 10:1:1,5 Vol.-Teile). Nach 12-stündigem Rühren und einer 36-stündigen Standzeit bei Raumtemperatur liegt dann eine rot-violette, klare Lösung vor. Die Verbindungen kristallisieren nach weiterem Stehen im Tiefkühlschrank bei -20°C und oder durch Animpfen aus. Löslichere Farbstoffe werden isoliert, indem die Reaktionslösung schonend in einem Rotationsverdampfer zur Hälfte oder zur Trockene einengt wird. Um Reste von nicht reagiertem 1,2,4,4-Tetrachlor-cyclopenten-3,5-dion **KrCl₄** zu entfernen, wird der Farbstoff mit kaltem Diethylether,

Cyclohexan oder mit Gemischen davon gewaschen. Anschließend wird die Verbindung 8 Stunden bei einer Temperatur von 80°C in einem Valuumtrockenschrank getrocknet. Wenn erforderlich, ist eine Umkristallisation aus siedenden Kohlenwasserstoffen, wie aus Cyclohexan, möglich. Daten zu den Verbindungen siehe in der Tabelle 27 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

3.11.4. Hydrolyse der Semikrokonsäure-trichloride **KrK-Cl₃**

Das entsprechende Semikrokonsäure-trichlorid **KrK-Cl₃** (0,003 mol) wird in DMSO (5 ml) als Lösevermittler vorgelöst. Anschließend wird mit Acetonitril (100 ml) versetzt und unter Rühren und Einleitung von Stickstoff 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Danach wird heiß eine Klärfiltration durchgeführt. Zum Filtrat wird anschließend in einer Portion destilliertes Wasser (40 ml) hinzugegeben. Danach wird erneut unter Rühren und Stickstoffeintrag 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von rot-violett nach orange-rot. Der Fortgang der Hydrolyse wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Ist kein Semikrokonsäure-trichlorid **KrK-Cl₃** mehr nachweisbar, wird unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird niedrigsiedendes Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer vollständig abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt wird mit Methanol (30 ml) versetzt und anschließend auf einer Nutsche abfiltriert. Der so gewonnene Feststoff wird 3 mal mit Diäthylether (je 10 ml) gewaschen. Schließlich wird die Verbindung 8 Stunden in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Daten zu den Verbindungen siehe Tabelle 28 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

3.11.5. Herstellung der Semikrokonsäuren **KrK-OH** aus Krokonsäure **Kr(OH)₂** und N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophenen **20**

Daten zu den Verbindungen siehe Tabelle 29 sowie hier unter Allgemeine Tabellen

Krokonsäure **Kr(OH)₂** (4,26 g, 0,03 mol) wird in destilliertem Wasser (30 ml) bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Danach wird die hellgelbe Lösung tropfenweise mit einer Lösung des entsprechenden N,N-disubstituierten 2-Amino-thiophens **20** (0,03 mol) in mit Wasser verdünnter Salzsäure (15 ml, 1:1 (Vol.-Teile) unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich zunächst rot-violett und wenig später erfolgt ein Farbumschlag nach rot-braun. Die Reaktionsmischung wird weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Zielprodukt aus der Reaktionsmischung aus. Dieses wird durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und anschließend 8 Stunden bei 80°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Zur Extraktion leicht löslicher Verunreinigungen wird das Rohprodukt 2 mal mit Chloroform (je 70 ml) in der Siedehitze behandelt. Man filtriert den Farbstoff und trocknet erneut 8 Stunden bei 80°C in einem Vakuumtrockenschrank. Die Qualität der so erhaltenen Semikrokonsäure **KrK-OH** ist meist für weitere Reaktionen ausreichend.

Zur Verbesserung der Reinheit der Semikrokonsäuren **KrK-OH**, zum Beispiel für analytische Zwecke, können diese über ihre Salze gereinigt werden.

Hydrochlorid **KrK-OH x HCl**

Das jeweilige Rohprodukt **KrK-OH** (0,22 g) wird in 1n Salzsäure (15 ml) in der Siedehitze unter Rühren gelöst. Nach 15 Minuten führt man heiß eine Klärfiltration durch. Eine geringe Menge eines verharzten Produktes bleibt

auf dem Filter zurück. Nach Stehen über Nacht in einer Kühlbox (6°C) kristallisiert das Hydrochlorid aus der Lösung aus. Dieses wird durch Filtration isoliert und 8 Stunden bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ammoniumsalz $\text{KrK-O}^- \text{NH}_4^+$

Zur Herstellung der Ammoniumsalze $\text{KrK-O}^- \text{NH}_4^+$ wird die entsprechende Semikrokonsäure KrK-OH oder ihr Hydrochlorid $\text{KrK-OH} \cdot \text{HCl}$ (0,001 mol) in konz. Ammoniak (5 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Die Mischung wird 10 Minuten gerührt und anschließend klärfiltriert. Danach lässt man den überschüssigen Ammoniak auf einem Uhrglas bei Raumtemperatur verdampfen. Das jeweilige Ammoniumsalz wird nach 8-stündigem Trocknen in einem Vakuumtrockenschrank bei 60°C als hygroskopische, halbkristalline Masse erhalten.

Freie Semikrokonsäure KrK-OH

Die Herstellung der freien Semikrokonsäuren KrK-OH erfolgt aus den jeweiligen Ammoniumsalzen $\text{KrK-O}^- \text{NH}_4^+$ (0,001 mol) durch 5-minütiges Verreiben mit Eisessig (5 ml) auf einem Uhrglas bei Raumtemperatur. Das so erhaltene Produkt wird anschließend zur Entfernung des Ammoniumacetats in 5 ml 1-Butanol bei Siedehitze behandelt, über eine Nutsche abgesaugt und 8 Stunden bei 60°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

3.11.6. Herstellung von unsymmetrischen 1,3-Croconinen Z-Kr-Z' (allgemeine Synthesevorschriften)

Daten zu den Verbindungen siehe Tabelle 31 sowie hier unter Allgemeine Tabellen.

Methode A

Eine Semikrokonsäure vom Typ KrK-OH (0,001 mol) wird zunächst in DMSO (2 ml) bei 50 - 60°C gelöst. Anschließend wird mit 1-Butanol (10 ml) oder 1-Heptanol (10 ml) verdünnt. Unter weiterem Rühren erfolgt die Zugabe einer Lösung des betreffenden Nucleophils Z-H (0,001 mol) in 1-Butanol (5 ml) oder 1-Heptanol (5 ml) in einer Portion. Nun wird unter ständigem Rühren zum gelinden Sieden erhitzt. Während der Reaktion erfolgt eine Farbveränderung von rot-violett nach braun bis grün-braun. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60; Laufmittelgemische aus 1-Butanol, Ethanol, Eisessig, Wasser, wie beispielsweise in den Volumenteilen 60 / 35 / 5 / 10). Die Reaktion ist dann beendet, wenn in einer Probe keine Semikrokonsäure mehr nachweisbar ist. Schwerer lösliche Farbstoffe kristallisieren meist bereits während der Reaktion aus der Reaktionsmischung aus. Diese werden nach dem Erkalten der Reaktionslösung durch Filtration isoliert. Die Rohprodukte werden 3 mal mit Diethylether (je 5 ml) gewaschen. Leichter lösliche Farbstoffe werden durch Einengen der Reaktionsmischung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und Verdünnen mit Diethylether (10 ml) gewonnen. Nach dem Abtrennen der Farbstoffe werden diese ebenfalls 3 mal mit Diethylether (je 5 ml) auf der Nutsche gewaschen. Abschließend trocknet man die Verbindungen in einem Vakuumtrockenschrank 8 Stunden bei 80°C.

Methode B

Ansatz, Durchführung und Aufarbeitung erfolgen wie unter Methode A beschrieben, nur dass statt der Semikrokonsäuren des Typs KrK-OH die Semikrokonsäuren KrK-(OH)_3 verwendet werden. Diese

Semikroonsäuren sind vor allem in höher siedenden Alkoholen schwer löslich, so dass sie darin suspendiert oder in DMSO in der Wärme vorgelöst werden müssen.

Methode C (nucleophiler Austausch, vergleiche [87], [110])

Das jeweilige symmetrische 1,3-Croconin **Z-Kr-Z** (0,001 mol) wird in 1-Butanol (60 ml) oder 1-Heptanol (60ml) oder in Gemischen hiervon unter Rühren suspendiert und mit einer Lösung eines reaktiven Nucleophils **Z'-H** (0,001 mol) in 1-Butanol (60 ml) oder 1-Heptanol (60ml) in einer Portion versetzt. Anschließend wird zum gelinden Sieden erhitzt. Während der Reaktion tritt kurzzeitig eine klare, hellbraune, wenig farbintensive Lösung auf, die dann aber sofort wieder eine tief braune bis grün-braune Farbe annimmt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60; 1-Butanol, Ethanol, Wasser und Eisessig (60 / 10 / 20 / 5 Vol.-Teile) verfolgt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn im Dünnschichtchromatogramm kein symmetrischer Farbstoff **Z-Kr-Z** mehr nachweisbar ist. Schwerer lösliche Farbstoffe kristallisieren meist bereits während der Reaktion aus der Reaktionsmischung aus. Diese werden durch Filtration abgetrennt und 3 mal mit Diethylether (je 15 ml) auf der Nutsche gewaschen. Leichter lösliche Verbindungen werden durch Einengen der Reaktionsmischung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und Verdünnen mit Diethylether (15 ml) gewonnen. Auch hier wäscht man die Farbstoffe nach dem Abtrennen 3 mal mit Diethylether (je 15 ml). Die Farbstoffe werden 8 Stunden in einem Vakuumtrockenschrank zunächst bei Raumtemperatur und danach bei 80°C getrocknet.

4. Bestimmung solvatochromer Effekte im UV/Vis-Spektralbereich

Sämtliche Lösungsmittel zur Bestimmung solvatochromer Effekte wurden in der Qualität analysenrein verwendet. Die zu untersuchenden Farbstoffe wurden in Konzentrationen zwischen 10^{-5} und 10^{-6} M gelöst, um eine optische Dichte von etwa 1 einzustellen. Die Messungen erfolgten anschließend in Küvetten der Schichtstärke 0,5 - 1 cm bei einer Temperatur von 25°C. Die jeweils längstwelligen Absorptionen in [cm^{-1}], der in verschiedenen Lösungsmitteln vermessenen Farbstoffe, wurden anschließend gegen den Lösungsmittelparameter π^* [144] aufgetragen und der erhaltene Plot der Regressionsanalyse mittels eines entsprechenden Computer-Programms, wie zum Beispiel ORIGIN 6.0, unterworfen. Daten zur Solvatochromie der Azofarbstoffe **104** bis **107** und des Tricyanethylens **124a** siehe hier unter Allgemeine Tabellen.

5. Kraftfeldrechnungen

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Kraftfeldrechnungen zur Ermittlung der Molekülgeometrie erfolgten mittels des Computerprogramms Chem 3D Pro (Chem Office), (Version 5.0) im AM1 Formalismus.

6. Mathematischer Lösungsansatz zur Ermittlung der Reaktivitätsreihe von Aromaten / Heteroaromaten

Die Aromaten / Heteroaromaten **Z** reagieren mit den Aromaten / Heteroaromaten **Z'** im 1:1 molaren Gemisch unter jeweils gleichen Reaktionsbedingungen mit Quadratsäure **Q(OH)₂**.

A: Z-Q-Z

B: Z'-Q-Z'

C: Z-Q-Z'

Es werden die Produkte **A, B, C** jeweils im Gemisch unterschiedlicher Zusammensetzung gebildet, wobei für das Aufstellen der Matrix nur bedeutsam ist, welche Stoffe **A** und **B** zuerst auf der Dünnschichtplatte* einen Spot bilden. **Gesucht ist die Reaktivitätsreihe der Aromaten / Heteroaromaten gegenüber Quadratsäure Q(OH)₂.**

Definitionen:

$$\underline{X} = (X_{ij}) \begin{array}{c|ccccc} & \mathbf{Z} & \mathbf{Z} & \mathbf{Z} & \dots & \mathbf{Z} \\ & i=1 & i=2 & i=3 & & i=n \\ \mathbf{Z}' & X_{11} & X_{21} & X_{31} & \dots & X_{n1} \\ j=1 & \mathbf{Z}' & X_{12} & X_{22} & X_{32} & \dots & X_{n2} \\ j=2 & \mathbf{Z}' & X_{13} & X_{23} & X_{33} & \dots & X_{n3} \\ j=3 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \mathbf{Z}' & X_{1n} & X_{2n} & X_{3n} & \dots & X_{nm} \\ j=m \end{array}$$

Ordnung n für n untersuchte Stoffe

i = Spalte **j** = Zeile

X_{ij} = Reaktivität der Aromaten / Heteroaromaten **Z(i)** und **Z'(j)**

- für **i > j** Wenn Aromat/Heteroaromat **Z'** reaktiver als Aromat/Heteroaromat **Z** gegenüber **Q(OH)₂** ist, Verbindung **B** gibt gegenüber **A** zuerst einen Spot, dann gilt: **X_{ij} = 1**
 Wenn Aromat/Heteroaromat **Z'** und Aromat/Heteroaromati **Z** gleich reaktiv gegenüber **Q(OH)₂** sind, Verbindungen **A** und **B** bilden gleichzeitig einen Spot, dann gilt: **X_{ij} = 0**
 Wenn Aromat/Heteroaromat **Z'** weniger reaktiv als Aromat/Heteroaromat **Z** gegenüber **Q(OH)₂** ist, Verbindung **A** gibt gegenüber **B** zuerst einen Spot dann gilt : **X_{ij} = -1**

für **i = j** **X_{ij} = 0** (Diagonale)

- für **i < j** Wenn Aromat/Heteroaromat **Z'** reaktiver als Aromat/Heteroaromat **Z** gegenüber **Q(OH)₂** ist, Verbindung **B** gibt gegenüber **A** zuerst einen Spot dann gilt: **X_{ij} = 1**
 Wenn Aromat/Heteroaromat **Z'** und Aromat/Heteroaromat **Z** gleich reaktiv gegenüber **Q(OH)₂** sind, Verbindungen **A** und **B** bilden gleichzeitig einen Spot, dann gilt: **X_{ij} = 0**
 Wenn Aromat/Heteroaromat **Z'** weniger reaktiv als Aromat/Heteroaromat **Z** gegenüber **Q(OH)₂** ist, Verbindung **A** gibt gegenüber **B** zuerst einen Spot dann gilt : **X_{ij} = -1**

daraus ergibt sich **X_{ij} = - X_{ij}^T** (transponierte Matrix)

zeilen- oder spaltenweises Summieren ergibt die Reaktivitätsreihe:

1) für zeilenweises Summieren ist:

$$X_i = \sum_{j=1}^n X_{ij}$$

2) Sortieren der **X_i** ≡ Reaktivitätsreihe (Ergebnisse siehe Tabelle 24)

* Kieselgel 60; Laufmittelgemisch: 1- Butanol / Ethanol / Eisessig / Wasser 60:10:20:5 (Vol.-Teile)

Allgemeine Tabellen

Elementaranalysen

N,N-disubstituierte 2-Amino-thiazole (fehlende Codierungen – bekannte Verbindungen)

	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
19b	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ S (232,35)	ber.	67,20	6,94	12,06	13,80
		gef.	67,20	7,49	11,97	13,81
19g	C ₁₃ H ₁₃ BrN ₂ OS (325,23)	ber.	48,01	4,03	8,61	9,86
		gef.	47,51	4,00	8,35	9,84
19h	C ₁₃ H ₁₃ BrN ₂ S (309,28)	ber.	50,49	4,24	9,06	10,37
		gef.	50,84	4,06	8,78	10,38
19j	C ₂₃ H ₁₉ BrN ₂ S (435,39)	ber.	63,45	4,40	6,43	7,36
		gef.	63,53	4,30	6,18	7,48
19k	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ S (212,36)	ber.	62,22	9,49	13,19	15,10
		gef.	62,56	9,52	13,17	14,99
19l	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ S (336,50)	ber.	74,96	7,19	8,32	9,53
		gef.	75,62	7,55	8,19	9,47
19m	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ OS (226,34)	ber.	58,37	8,02	12,38	14,17
		gef.	58,10	7,51	12,32	14,29
19n	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ S (210,34)	ber.	62,81	8,63	13,32	15,24
		gef.	62,17	8,99	12,99	15,10
19o	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S (224,37)	ber.	64,24	8,98	12,49	14,29
		gef.	64,35	9,39	12,58	14,20
19r	C ₈ H ₁₂ N ₂ S (184,25)	ber.	52,10	6,51	15,19	17,37
		gef.	52,40	6,44	15,21	17,51
19s	C ₈ H ₁₂ N ₂ S (168,26)	ber.	57,11	7,19	16,65	19,06
		gef.	57,42	7,14	16,52	18,94
19u	C ₇ H ₁₀ N ₂ S (154,24)	ber.	54,51	6,53	18,16	20,79
		gef.	54,56	6,33	18,14	20,33

N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene

	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
20f	C ₂₁ H ₂₁ NS (319,46)	ber.	78,95	6,63	4,38	10,04
		gef.	78,55	7,01	4,02	9,89
20g	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (366,44)	ber.	65,56	4,95	7,64	8,75
		gef.	64,63	4,88	7,67	8,34
20h	C ₂₁ H ₂₁ NO ₂ S (351,47)	ber.	71,77	6,02	3,99	9,12
		gef.	71,40	5,93	4,00	9,13

N,N-disubstituierte 2-Amino-selenazole

	Summenformel Molmasse		C	H	N
21a	$C_{11}H_{12}N_2Se$	ber.	52,60	4,82	11,15
	(251,19)	gef.	52,80	4,71	10,82
21b	$C_{13}H_{16}N_2Se$	ber.	55,92	5,78	10,03
	(279,25)	gef.	55,99	5,63	10,11
21c	$C_{23}H_{20}N_2Se$	ber.	68,48	5,00	6,94
	(403,39)	gef.	68,53	5,05	6,73
21d	$C_{16}H_{14}N_2Se$	ber.	61,35	4,50	8,94
	(313,27)	gef.	61,28	4,43	8,93
21e	$C_{13}H_{14}N_2OSe$	ber.	53,25	4,81	9,55
	(293,23)	gef.	53,25	4,77	9,28
21f	$C_{13}H_{14}N_2Se$	ber.	56,32	5,09	10,10
	(277,23)	gef.	56,65	5,19	9,82
21g	$C_{14}H_{16}N_2Se$	ber.	57,73	5,54	9,62
	(291,26)	gef.	58,15	5,30	9,69
21h	$C_9H_{16}N_2Se$	ber.	46,76	6,98	12,12
	(231,20)	gef.	47,29	6,76	11,83
21i	$C_{11}H_{20}N_2Se$	ber.	50,96	7,78	10,81
	(259,26)	gef.	51,11	7,45	10,57
21j	$C_{21}H_{24}N_2Se$	ber.	65,79	6,31	7,31
	(383,40)	gef.	65,65	6,02	7,04
21k	$C_{14}H_{18}N_2Se$	ber.	57,34	6,19	9,55
	(293,27)	gef.	57,39	6,24	9,73
21l	$C_{11}H_{18}N_2OSe$	ber.	48,35	6,64	10,25
	(273,24)	gef.	48,38	6,58	10,50
21m	$C_{11}H_{18}N_2Se$	ber.	51,36	7,05	10,89
	(257,24)	gef.	51,38	7,21	10,78
21n	$C_{12}H_{20}N_2Se$	ber.	53,13	7,43	10,33
	(271,27)	gef.	53,16	7,40	10,79
21o	$C_6H_{10}N_2Se$	ber.	38,11	5,33	14,81
	(189,12)	gef.	38,12	5,28	14,42
21p	$C_8H_{14}N_2Se$	ber.	44,24	6,50	12,90
	(217,18)	gef.	44,74	6,77	12,75
21q	$C_{18}H_{18}N_2Se$	ber.	63,34	5,32	8,21
	(341,32)	gef.	63,55	5,27	8,71
21r	$C_8H_{12}N_2OSe$	ber.	41,57	5,23	12,12
	(231,16)	gef.	41,53	5,24	11,72
21s	$C_8H_{12}N_2Se$	ber.	44,66	5,62	13,02
	(215,16)	gef.	44,99	5,61	12,77
21t	$C_9H_{14}N_2Se$	ber.	47,17	6,16	12,22
	(229,19)	gef.	46,97	5,94	11,85
21u	$C_{11}H_{12}N_2Se$	ber.	52,60	4,82	11,15
	(251,19)	gef.	52,43	4,82	11,11
21v	$C_7H_{10}N_2Se$	ber.	41,80	5,01	13,93
	(201,13)	gef.	41,51	5,12	13,73

N,N-disubstituierte Selenoharnstoffe

	Summenformel		C	H	N
	Molmasse				
27a	C ₃ H ₈ N ₂ Se	ber.	23,85	5,34	18,54
	(151,07)	gef.	23,86	5,16	18,17
27b	C ₅ H ₁₂ N ₂ Se	ber.	33,53	6,75	15,64
	(179,13)	gef.	33,76	6,66	15,28
27c	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ Se	ber.	59,41	5,32	9,24
	(303,27)	gef.	59,38	5,34	8,81
27d	C ₅ H ₁₀ N ₂ OSe	ber.	31,10	5,22	14,51
	(193,11)	gef.	31,07	5,28	14,25
27e	C ₅ H ₁₀ N ₂ Se	ber.	33,91	5,69	15,82
	(177,10)	gef.	33,88	5,62	15,42
27f	C ₆ H ₁₂ N ₂ Se	ber.	37,70	6,33	14,66
	(191,14)	gef.	38,04	6,38	14,36

Azofarbstoffe

	Summenformel		C	H	N	S
	Molmasse					
104a	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂	ber.	62,21	5,22	20,73	-
	(270,29)	gef.	61,96	5,35	20,56	-
104b	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₄	ber.	53,33	4,16	22,21	-
	(315,29)	gef.	52,25	4,60	21,97	-
104c	C ₂₀ H ₂₇ N ₅ O ₂	ber.	65,02	7,37	18,96	-
	(369,47)	gef.	64,89	7,38	19,10	-
104d	C ₂₀ H ₂₆ N ₆ O ₄	ber.	57,96	6,32	20,28	-
	(414,47)	gef.	57,30	6,67	19,88	-
105a	C ₁₃ H ₁₃ N ₅ O ₃ S	ber.	48,89	4,10	21,93	10,04
	(319,35)	gef.	48,74	4,23	21,47	9,93
105b	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₃ S	ber.	57,71	4,33	17,71	8,11
	(395,44)	gef.	58,06	4,62	17,61	8,01
105c	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ O ₅ S	ber.	51,81	3,66	19,08	7,28
	(440,44)	gef.	51,93	3,80	18,96	7,33
106a	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	ber.	52,82	4,43	17,60	10,07
	(318,36)	gef.	52,42	4,59	16,86	10,60
106b	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₅ S	ber.	46,28	3,61	19,27	8,83
	(363,36)	gef.	46,18	3,81	18,57	n.b.
106c	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	ber.	66,37	4,71	11,91	6,81
	(470,56)	gef.	65,74	4,81	11,73	6,76
106d	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₅ S	ber.	60,57	4,11	13,58	6,22
	(515,55)	gef.	60,89	4,46	12,96	7,14
107a	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₂ Se	ber.	51,11	3,78	17,50	-
	(400,30)	gef.	51,15	3,87	17,43	-
107b	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ O ₂ Se ₂	ber.	53,28	4,47	16,35	-
	(428,36)	gef.	53,54	4,50	16,15	-
107c	C ₂₉ H ₂₃ N ₅ O ₂ Se	ber.	63,04	4,20	12,68	-
	(552,50)	gef.	62,66	4,40	12,02	-
107d	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₂ Se	ber.	53,53	4,02	16,43	-
	(426,34)	gef.	53,51	4,10	16,14	-

n.b.: nicht bestimmt

Fortsetzung

	Summenformel Molmasse		C	H	N
107e	C ₂₀ H ₁₉ N ₅ O ₂ Se	ber.	54,55	4,35	15,90
	(440,37)	gef.	54,30	4,58	15,88
107f	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₃ Se	ber.	51,59	3,87	15,83
	(442,34)	gef.	51,44	4,38	15,81
107g	C ₁₇ H ₁₄ N ₆ O ₄ Se	ber.	45,85	3,17	18,87
	(445,30)	gef.	45,72	3,71	18,70
107h	C ₁₉ H ₁₈ N ₆ O ₄ Se	ber.	48,21	3,83	17,75
	(473,36)	gef.	47,81	4,35	17,52
107i	C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O ₄ Se	ber.	58,30	3,71	14,07
	(597,50)	gef.	58,16	4,47	13,85
107j	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ O ₄ Se	ber.	48,42	3,42	17,83
	(485,37)	gef.	48,41	3,55	17,84
107k	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O ₄ Se	ber.	49,49	3,74	17,31
	485,37)	gef.	49,05	3,75	16,45
107l	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ O ₅ Se	ber.	46,83	3,31	17,24
	(487,34)	gef.	46,96	3,99	17,19

N,N-disubstituierte 2-Amino-5-formyl-selenazole

	Summenformel Molmasse		C	H	N
112a	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OSe	ber.	51,62	4,33	10,03
	(279,20)	gef.	51,42	4,96	10,04
112b	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OSe	ber.	54,73	5,25	9,12
	(307,26)	gef.	54,50	5,56	9,06
112c	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ OSe	ber.	66,82	4,67	6,49
	(431,40)	gef.	66,56	5,36	6,46
112d	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ Se	ber.	52,35	4,39	8,72
	(321,24)	gef.	52,02	4,91	8,62
112e	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OSe	ber.	55,09	4,62	9,18
	(305,24)	gef.	55,03	5,39	9,13
112f	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ OSe	ber.	56,43	5,05	8,77
	(319,27)	gef.	56,40	5,69	8,73

N,N-disubstituierte 2-Amino-5-nitroso-selenazole

	Summenformel Molmasse		C	H	N
118a	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ OSe	ber.	63,89	4,43	9,72
	(432,39)	gef.	64,86	4,52	9,80
118b	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ OSe	ber.	50,99	4,28	13,72
	(306,23)	gef.	50,71	4,30	13,38
118c	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ OSe	ber.	52,51	4,72	13,12
	(320,26)	gef.	52,52	5,07	13,12

2-N-Methyl-N-phenyl-amino-4-phenyl-5-tricyanovinyl-selenazol

	Summenformel		C	H	N
	Molmasse				
124a	C ₂₁ H ₁₃ N ₅ Se	ber.	60,88	3,16	16,90
	(414,33)	gef.	60,45	3,44	16,22

Methine

	Summenformel		C	H	N	S
	Molmasse					
134a	C ₂₇ H ₂₇ CIN ₄ O ₆ Se ₂	ber.	53,77	4,51	9,29	10,63
	(603,1)	gef.	53,17	5,28	8,52	10,02
136a	C ₂₃ H ₂₃ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	45,04	3,75	9,14	-
	(612,8)	gef.	44,91	3,72	9,31	-
136a'	C ₃₃ H ₃₅ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	53,20	4,74	7,52	-
	(745,05)	gef.	52,86	4,69	7,45	-
136b	C ₂₇ H ₂₇ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	48,73	4,06	8,42	-
	(664,9)	gef.	48,52	4,11	8,66	-
136c	C ₂₉ H ₃₁ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	50,22	4,47	8,08	-
	(693,0)	gef.	49,65	4,88	8,13	-
136d	C ₂₇ H ₂₇ CIN ₄ O ₆ Se ₂	ber.	46,49	3,87	8,04	-
	(696,9)	gef.	46,13	3,87	7,77	-
140a	C ₂₉ H ₂₉ CIN ₄ O ₆ Se ₂	ber.	55,36	4,65	8,91	10,19
	(629,25)	gef.	54,44	5,16	8,83	9,71
140b	C ₂₁ H ₃₃ CIN ₄ O ₄ S ₂	ber.	49,94	6,59	11,09	12,70
	(505,11)	gef.	49,99	6,28	10,71	12,87
140c	C ₂₇ H ₄₁ CIN ₄ O ₄ S ₂	ber.	55,41	7,06	9,57	10,96
	(585,2)	gef.	55,35	6,71	9,28	11,08
142a	C ₂₅ H ₂₅ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	47,00	3,94	8,77	-
	(638,9)	gef.	46,59	4,03	8,49	-
142b	C ₂₁ H ₃₃ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	42,08	5,51	9,35	-
	(598,9)	gef.	42,18	5,25	9,40	-
142c	C ₂₉ H ₃₃ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	50,12	4,79	8,06	-
	(695,0)	gef.	49,70	4,84	7,84	-
142d	C ₂₉ H ₂₉ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	50,41	4,23	8,11	-
	(691,0)	gef.	50,23	4,25	7,88	-
142e	C ₃₁ H ₃₃ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	51,79	4,63	7,79	-
	(719,0)	gef.	51,81	4,62	7,78	-
142f	C ₃₅ H ₂₉ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	55,10	3,83	7,34	-
	(763,0)	gef.	55,38	3,96	7,04	-
142g	C ₄₉ H ₄₁ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	62,39	4,38	5,94	-
	(943,3)	gef.	61,90	4,39	5,73	-
142h	C ₂₉ H ₂₉ CIN ₄ O ₆ Se ₂	ber.	48,18	4,04	7,75	-
	(723,0)	gef.	48,44	4,07	7,54	-
142i	C ₂₅ H ₃₇ CIN ₄ O ₆ Se ₂	ber.	43,97	5,46	8,20	-
	(682,97)	gef.	43,44	5,47	8,05	-
146a	C ₂₃ H ₃₅ CIN ₄ O ₄ S ₂	ber.	52,01	6,64	10,55	12,07
	(531,1)	gef.	52,25	6,29	10,25	12,34
146b	C ₂₇ H ₄₃ CIN ₄ O ₄ S ₂	ber.	55,22	7,38	9,54	10,92
	(587,3)	gef.	55,01	6,97	9,17	10,95
146c	C ₂₉ H ₄₃ CIN ₄ O ₄ S ₂	ber.	56,98	7,09	9,17	10,49
	(611,3)	gef.	57,03	7,28	8,95	10,22
148a	C ₂₇ H ₂₇ CIN ₄ O ₄ Se ₂	ber.	48,77	4,09	8,43	-
	(665,0)	gef.	48,64	4,20	8,20	-

Fortsetzung

Code	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
148b	C ₂₃ H ₃₅ ClN ₄ O ₄ Se ₂ (625,0)	ber.	44,21	5,65	8,97	-
		gef.	44,10	5,65	8,87	-
148c	C ₂₇ H ₄₃ ClN ₄ O ₄ Se ₂ (681,0)	ber.	47,62	6,36	8,23	-
		gef.	47,54	6,49	8,04	-
148d	C ₂₇ H ₃₉ ClN ₄ O ₄ Se ₂ (677,0)	ber.	47,90	5,81	8,28	-
		gef.	47,88	5,86	7,52	-
148e	C ₂₉ H ₄₃ ClN ₄ O ₄ Se ₂ (705,07)	ber.	49,40	6,15	7,95	-
		gef.	49,21	6,25	7,59	-
148f	C ₃₁ H ₃₁ ClN ₄ O ₆ Se ₂ (749,9)	ber.	49,71	4,17	7,48	-
		gef.	48,66	4,12	7,45	-
148g	C ₂₇ H ₃₉ ClN ₄ O ₄ Se ₂ (709,0)	ber.	45,74	5,54	7,90	-
		gef.	45,69	5,51	7,93	-
148h	C ₅₁ H ₄₃ ClN ₄ O ₆ Se ₂ (969,3)	ber.	63,20	4,47	5,78	-
		gef.	63,30	4,53	5,78	-

Symmetrische 1,3-Quadraine

Z-Q-Z	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
K¹-Q-K¹	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂ (332,45)	ber.	57,81	4,85	8,43	19,29
		gef.	57,79	4,84	8,33	19,24
K³-Q-K³	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (384,53)	ber.	62,47	5,24	7,29	16,68
		gef.	62,53	5,26	7,14	16,29
K⁴-Q-K⁴	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂ (412,58)	ber.	64,05	5,86	6,79	15,54
		gef.	64,20	5,90	6,62	15,22
K⁶-Q-K⁶	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O ₄ S ₂ (720,92)	ber.	73,31	5,03	3,89	8,90
		gef.	73,01	5,29	3,89	8,69
K⁷-Q-K⁷	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ O ₆ S ₂ (780,97)	ber.	70,75	5,16	3,59	8,21
		gef.	70,42	5,16	3,54	8,12
K⁸-Q-K⁸	C ₄₄ H ₃₄ N ₄ O ₈ S ₂ (810,91)	ber.	65,17	4,23	6,91	7,91
		gef.	65,05	4,30	6,84	7,83
K⁹-Q-K⁹	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ O ₂ S ₂ (716,97)	ber.	77,06	5,62	3,91	8,95
		gef.	76,80	5,61	3,82	8,92
L¹-Q-L¹	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ S ₂ (486,62)	ber.	64,18	4,56	11,51	13,18
		gef.	n.b.	n.b.	11,20	12,97
L²-Q-L²	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₂ S ₂ (542,73)	ber.	66,39	5,57	10,32	11,82
		gef.	n.b.	n.b.	9,99	11,32
L³-Q-L³	C ₅₀ H ₃₈ N ₄ O ₂ S ₂ (791,02)	ber.	75,92	4,84	7,08	8,11
		gef.	n.b.	n.b.	7,00	8,11
L⁴-Q-L⁴	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ S ₂ (570,70)	ber.	63,14	4,59	9,82	11,24
		gef.	n.b.	n.b.	9,77	11,05
L⁵-Q-L⁵	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ S ₂ (538,70)	ber.	66,89	4,86	10,40	11,91
		gef.	n.b.	n.b.	10,14	12,22
L⁶-Q-L⁶	C ₃₂ H ₃₀ N ₄ O ₂ S ₂ (566,75)	ber.	67,82	5,34	9,89	11,32
		gef.	n.b.	n.b.	9,59	11,22
L⁷-Q-L⁷	C ₂₆ H ₃₈ N ₄ O ₂ S ₂ (502,75)	ber.	62,12	7,62	11,14	12,76
		gef.	n.b.	n.b.	10,99	12,77
L⁸-Q-L⁸	C ₄₆ H ₄₆ N ₄ O ₂ S ₂ (751,04)	ber.	73,57	6,17	7,46	8,54
		gef.	n.b.	n.b.	7,73	8,59
L⁹-Q-L⁹	C ₂₆ H ₃₄ N ₄ O ₄ S ₂ (530,72)	ber.	58,84	6,46	10,56	12,08
		gef.	n.b.	n.b.	10,19	11,63
L¹⁰-Q-L¹⁰	C ₂₆ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₂ (498,72)	ber.	62,62	6,87	11,23	12,86
		gef.	n.b.	n.b.	10,93	12,76
L¹¹-Q-L¹¹	C ₂₈ H ₃₈ N ₄ O ₂ S ₂ (526,77)	ber.	63,84	7,27	10,64	12,17
		gef.	n.b.	n.b.	10,41	11,84

n.b.: nicht bestimmt

Fortsetzung

Z-Q-Z'	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
L ¹² -Q-L ¹²	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ S ₂ (418,59)	ber.	57,39	6,26	13,38	15,32
		gef.	n.b.	n.b.	13,13	15,40
L ¹³ -Q-L ¹³	C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₂ (666,87)	ber.	72,04	5,14	8,40	9,62
		gef.	n.b.	n.b.	8,54	9,60
L ¹⁴ -Q-L ¹⁴	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ S ₂ (446,55)	ber.	53,80	4,97	12,55	14,36
		gef.	n.b.	n.b.	12,55	14,54
L ¹⁵ -Q-L ¹⁵	C ₃₂ H ₄₆ N ₄ O ₆ S ₂ (646,86)	ber.	59,42	7,17	8,66	9,91
		gef.	59,55	7,32	8,35	n.b.
M ¹ -Q-M ¹	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Se ₂ (580,42)	ber.	53,80	3,82	9,65	-
		gef.	53,54	3,94	9,50	-
M ² -Q-M ²	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₂ Se ₂ (636,52)	ber.	56,61	4,75	8,80	-
		gef.	56,81	4,98	8,74	-
M ³ -Q-M ³	C ₅₀ H ₃₈ N ₄ O ₂ Se ₂ (884,81)	ber.	67,87	4,33	6,33	-
		gef.	67,54	4,51	6,43	-
M ⁴ -Q-M ⁴	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ Se ₂ (664,49)	ber.	54,23	3,94	8,43	-
		gef.	54,39	4,11	8,34	-
M ⁵ -Q-M ⁵	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₂ Se ₂ (632,49)	ber.	56,97	4,14	8,86	-
		gef.	56,76	4,30	8,77	-
M ⁶ -Q-M ⁶	C ₃₂ H ₃₀ N ₄ O ₂ Se ₂ (660,55)	ber.	58,19	4,58	8,48	-
		gef.	58,58	4,78	8,36	-
M ⁷ -Q-M ⁷	C ₂₆ H ₃₈ N ₄ O ₂ Se ₂ (596,54)	ber.	52,35	6,42	9,39	-
		gef.	51,99	6,72	9,30	-
M ⁸ -Q-M ⁸	C ₄₆ H ₄₆ N ₄ O ₂ Se ₂ (844,83)	ber.	65,40	5,49	6,63	-
		gef.	65,54	5,54	6,52	-
M ⁹ -Q-M ⁹	C ₂₆ H ₃₄ N ₄ O ₄ Se ₂ (624,51)	ber.	50,01	5,49	8,97	-
		gef.	50,48	5,51	8,70	-
M ¹⁰ -Q-M ¹⁰	C ₂₆ H ₃₄ N ₄ O ₂ Se ₂ (592,51)	ber.	52,71	5,78	9,46	-
		gef.	52,82	5,73	9,94	-
M ¹¹ -Q-M ¹¹	C ₂₈ H ₃₈ N ₄ O ₂ Se ₂ (620,56)	ber.	54,19	6,17	9,03	-
		gef.	54,38	6,16	8,89	-
M ¹² -Q-M ¹²	C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₂ Se ₂ (760,67)	ber.	63,16	4,51	7,37	-
		gef.	63,31	4,60	7,36	-
M ¹³ -Q-M ¹³	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ Se ₂ (540,35)	ber.	44,46	4,10	10,37	-
		gef.	44,51	4,05	10,33	-

n.b.: nicht bestimmt

unsymmetrische 1,3-Quadraine

Z-Q-Z'	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
K ¹ -Q-A ²	C ₁₈ H ₁₇ FN ₂ O ₂ S (344,41)	ber.	62,77	4,98	8,13	9,31
		gef.	62,66	5,16	8,19	9,41
K ¹ -Q-A ³	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (342,42)	ber.	63,14	5,30	8,18	9,36
		gef.	62,65	5,54	8,07	9,51
K ¹ -Q-A ⁴	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃ S (370,48)	ber.	64,84	5,99	7,56	8,66
		gef.	65,08	6,09	7,59	9,09
K ¹ -Q-B ¹	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₃ S (394,50)	ber.	66,98	5,62	7,10	8,13
		gef.	67,23	5,89	7,03	8,55
K ¹ -Q-B ²	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₃ S (450,61)	ber.	69,30	6,71	6,22	7,12
		gef.	68,49	6,72	5,93	7,06
K ¹ -Q-C ¹	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ S (313,38)	ber.	65,16	4,82	4,47	10,23
		gef.	64,87	5,17	4,46	9,97
K ¹ -Q-C ³	C ₁₆ H ₁₃ NO ₅ S (331,35)	ber.	58,00	3,95	4,23	9,68
		gef.	57,94	3,80	4,31	9,90
K ¹ -Q-D ¹	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ S (378,50)	ber.	69,81	5,86	7,40	8,47
		gef.	68,01	6,04	7,17	8,18

Fortsetzung

Z-Q-Z'	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
K¹-Q-E	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (328,44)	ber.	65,83	6,14	8,53	9,76
		gef.	65,74	6,13	8,56	9,81
K¹-Q-F	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (314,41)	ber.	64,94	5,77	8,91	10,20
		gef.	64,40	6,22	8,62	10,21
K¹-Q-L¹	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₂ S ₂ (409,54)	ber.	61,59	4,68	10,26	15,66
		gef.	61,67	4,57	10,24	15,86
K¹-Q-K⁵	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (456,59)	ber.	68,40	4,42	6,14	14,05
		gef.	68,09	4,38	6,28	14,07
K¹-Q-K⁹	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₂ S ₂ (524,71)	ber.	70,96	5,38	5,34	12,22
		gef.	71,17	5,85	5,39	12,10
K³-Q-A²	C ₂₀ H ₁₉ FN ₂ O ₂ S (370,45)	ber.	64,85	5,17	7,56	8,66
		gef.	64,58	5,38	7,47	8,79
K³-Q-C¹	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃ S (339,42)	ber.	67,24	5,05	4,13	9,45
		gef.	67,34	5,45	4,19	9,33
K⁴-Q-A²	C ₂₁ H ₂₁ FN ₂ O ₂ S (384,48)	ber.	65,60	5,51	7,29	8,34
		gef.	66,01	5,77	7,18	8,40
K⁴-Q-D¹	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₂ S (418,56)	ber.	71,74	6,26	6,69	7,66
		gef.	71,58	6,35	6,70	7,65
K⁹-Q-C²	C ₃₁ H ₂₅ NO ₃ S (491,61)	ber.	75,74	5,13	2,85	6,52
		gef.	75,95	5,26	2,90	6,41
L¹-Q-D¹	C ₂₇ H ₂₅ N ₃ O ₂ S (455,58)	ber.	71,18	5,53	9,22	7,04
		gef.	71,22	6,14	9,08	6,69
L¹²-Q-D¹	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₂ S (421,57)	ber.	68,38	6,46	9,97	7,61
		gef.	68,30	6,79	9,63	7,30
L¹³-Q-D¹	C ₃₄ H ₃₁ N ₃ O ₂ S (545,71)	ber.	74,83	5,73	7,70	5,88
		gef.	74,45	5,92	7,63	5,69
M²-Q-D¹	C ₂₉ H ₂₉ N ₃ O ₂ Se (530,53)	ber.	65,66	5,51	7,92	-
		gef.	64,92	6,12	7,90	-

Semiquadratsäure-Derivate

Q Z-Z'	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
Q K¹-Cl	C ₁₀ H ₈ ClNO ₂ S (241,70)	ber.	49,69	3,34	5,80	13,27
		gef.	49,48	3,56	5,80	13,06
Q K¹-OBut	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S (279,36)	ber.	60,19	6,13	5,01	11,48
		gef.	60,10	6,24	5,21	11,01
Q K¹-OEt	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ S (251,31)	ber.	57,35	5,21	5,57	12,76
		gef.	57,72	5,31	5,44	12,77
Q K¹-OH	C ₁₀ H ₉ NO ₃ S (223,25)	ber.	53,80	4,06	6,27	14,36
		gef.	54,27	4,47	6,26	14,31
Q K¹-NPyrr	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (276,36)	ber.	60,85	5,84	10,14	11,60
		gef.	62,07	5,90	9,84	11,48
Q K⁵-Cl	C ₂₀ H ₁₂ ClNO ₂ S (365,84)	ber.	65,66	3,31	3,83	8,77
		gef.	65,39	3,37	3,93	8,55
Q K⁵-OEt	C ₂₂ H ₁₇ NO ₃ S (375,45)	ber.	70,38	4,56	3,73	8,54
		gef.	69,99	4,56	3,77	8,32
Q K⁵-OH	C ₂₀ H ₁₃ NO ₃ S (347,40)	ber.	69,15	3,77	4,03	9,23
		gef.	68,70	3,81	4,07	9,42
Q L¹-Cl	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ S (318,79)	ber.	56,52	3,48	8,79	10,06
		gef.	56,94	3,81	8,81	10,39

Fortsetzung

Q Z-Z'	Summenformel Molmasse		C	H	N	Cl
Q L¹-OH	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃ S (300,34)	ber.	59,99	4,03	9,33	10,68
		gef.	59,08	4,30	9,25	10,60
Q A²-OH	C ₁₂ H ₁₀ FNO ₃ (235,22)	ber.	61,28	4,29	5,95	-
		gef.	60,59	4,26	5,72	-
Q C¹-Cl	C ₁₁ H ₇ ClO ₃ (222,63)	ber.	59,35	3,17	-	15,92
		gef.	59,63	3,26	-	15,67
Q C¹-OH	C ₁₁ H ₈ O ₄ (204,18)	ber.	64,71	3,95	-	-
		gef.	64,22	3,95	-	-
Q C²-Cl	C ₁₀ H ₅ ClO ₃ (208,60)	ber.	57,58	2,42	-	17,00
		gef.	56,75	2,55	-	16,38
Q C²-OH	C ₁₀ H ₆ O ₄ (190,16)	ber.	63,16	3,18	-	-
		gef.	62,86	3,31	-	-
Q D¹-OBut	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃ (325,41)	ber.	73,82	7,12	4,30	-
		gef.	74,13	7,19	4,29	-
Q D¹-OH	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃ (269,30)	ber.	71,36	5,61	5,20	-
		gef.	71,42	5,63	5,21	-
Q E-OBut	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃ (275,35)	ber.	69,79	7,69	5,09	-
		gef.	69,81	7,67	5,08	-
Q E-OH	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ (219,24)	ber.	65,74	5,98	6,39	-
		gef.	65,70	5,99	6,39	-
Q F-OBut	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ (261,32)	ber.	68,94	7,33	5,36	-
		gef.	69,04	7,40	5,91	-
Q F-OH	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃ (205,21)	ber.	64,38	5,40	6,83	-
		gef.	64,62	5,39	6,86	-

1,2-Quadratsäurefarbstoffe

Q(Z)₂	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
Q(K¹)₂	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂ (332,45)	ber.	57,81	4,85	8,43	19,29
		gef.	57,72	4,85	8,58	18,63
Q(K⁵)₂	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂ (580,74)	ber.	74,46	4,17	4,82	11,04
		gef.	73,55	4,13	5,09	10,89

Symmetrische 1,3-Croconine

Z-Kr-Z	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
K¹-Kr-K¹	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃ S ₂ (360,46)	ber.	56,65	4,47	7,77	17,79
		gef.	56,85	4,59	7,87	17,85
K²-Kr-K²	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₅ S ₂ (444,54)	ber.	56,74	4,53	6,30	14,43
		gef.	56,52	4,51	6,03	14,15
K³-Kr-K³	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₃ S ₂ (412,54)	ber.	61,14	4,89	6,79	15,55
		gef.	60,91	4,93	6,52	15,17
K⁴-Kr-K⁴	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₃ S ₂ (440,59)	ber.	62,70	5,49	6,36	14,56
		gef.	62,81	5,53	6,16	14,42
K⁵-Kr-K⁵	C ₃₇ H ₂₄ N ₂ O ₃ S ₂ (608,75)	ber.	73,00	3,97	4,60	10,54
		gef.	71,95	3,94	4,53	10,35
B²-Kr-B²	C ₃₇ H ₄₄ N ₂ O ₅ (596,77)	ber.	74,47	7,43	4,69	-
		gef.	74,23	7,41	4,49	-

Unsymmetrische 1,3-Croconine

Z-Kr-Z'	Summenformel Molmasse		C	H	N	S
K ¹ -Kr-A ⁴	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₄ S (398,49)	ber.	63,30	5,56	7,03	8,05
		gef.	61,38	5,46	6,67	8,21
K ² -Kr-A ⁴	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₅ S (440,52)	ber.	62,71	5,49	6,36	7,28
		gef.	62,59	5,49	6,15	7,33
K ³ -Kr-A ⁴	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₄ S (424,52)	ber.	65,07	5,70	6,60	7,55
		gef.	64,02	5,77	6,41	7,50
K ¹ -Kr-B ²	C ₂₇ H ₃₀ N ₂ O ₄ S (478,62)	ber.	67,76	6,32	5,85	6,70
		gef.	66,63	6,31	5,75	6,03
K ² -Kr-B ²	C ₂₉ H ₃₂ N ₂ O ₅ S (520,65)	ber.	66,90	6,20	5,38	6,16
		gef.	65,12	6,23	4,99	6,23
K ⁴ -Kr-B ²	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ O ₄ S (518,68)	ber.	69,47	6,61	5,40	6,18
		gef.	69,03	6,51	5,55	6,03

Semiokrokonsäure-Derivate

KrZ-Z'	Summenformel Molmasse		C	H	N	S	Cl
KrK ¹ -Cl ₃	C ₁₁ H ₈ NO ₂ Cl ₃ S (324,62)	ber.	40,70	2,48	4,31	9,88	32,76
		gef.	40,71	2,93	4,17	9,93	32,86
KrK ² -Cl ₃	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ Cl ₃ S (366,65)	ber.	42,59	2,75	3,82	8,75	29,01
		gef.	42,52	3,19	3,56	8,79	28,16
KrK ³ -Cl ₃	C ₁₃ H ₁₀ NO ₂ Cl ₃ S (350,65)	ber.	44,53	2,87	3,99	9,14	30,33
		gef.	44,34	3,27	3,89	9,18	30,15
KrK ⁴ -Cl ₃	C ₁₄ H ₁₂ NO ₂ Cl ₃ S (364,68)	ber.	46,11	3,32	3,84	8,79	29,16
		gef.	45,64	3,55	3,95	8,77	29,24
KrK ⁵ -Cl ₃	C ₂₁ H ₁₂ NO ₂ Cl ₃ S (448,76)	ber.	56,21	2,70	3,12	7,15	23,70
		gef.	56,41	2,68	3,18	7,26	22,37
KrCl ₄	C ₅ O ₂ Cl ₄ (233,87)	ber.	25,68	-	-	-	60,64
		gef.	25,65	-	-	-	61,23
KrK ¹ -(OH) ₃ x HCl	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₅ S (305,74)	ber.	46,25	3,51	4,90	11,23	11,71
		gef.	47,32	3,46	4,59	11,90	11,77
KrK ³ -(OH) ₃ x HCl	C ₁₃ H ₁₄ ClNO ₅ S (331,78)	ber.	47,06	4,25	4,22	9,67	10,69
		gef.	50,23	3,41	4,50	11,62	n.b.
KrK ¹ -OH x HCl	C ₁₁ H ₁₀ ClNO ₄ S (287,73)	ber.	45,92	3,50	4,87	11,14	12,32
		gef.	45,96	3,88	5,11	11,33	n.b.
KrK ¹ -OH	C ₁₁ H ₉ NO ₄ S (251,26)	ber.	52,58	3,61	5,57	12,76	-
		gef.	51,89	4,09	5,88	12,63	-
KrK ¹ -(O ⁻)(NH ₄ ⁺)	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (268,30)	ber.	49,24	4,51	10,44	11,95	-
		gef.	42,41	4,55	10,95	9,95	-
KrK ² -OH x HCl	C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₅ S (329,76)	ber.	47,35	3,67	4,25	9,72	10,75
		gef.	46,97	4,01	4,35	10,76	n.b.
KrK ³ -OH x HCl	C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₄ S (313,76)	ber.	49,77	3,85	4,46	10,22	11,30
		gef.	49,50	3,90	4,47	9,95	n.b.
KrK ⁴ -OH x HCl	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₄ S (327,79)	ber.	51,30	4,30	4,27	9,78	10,82
		gef.	53,23	4,35	4,67	10,64	n.b.

n.b. nicht bestimmt

IR-, MS-, UV/Vis- und NMR-Spektroskopie

2-N,N-Dialkylamino-thiazole

	IR $\nu_{C=N}$ [cm^{-1}] (KBr)	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm], CDCl_3
19a	1564*	3,09 (s, 6H, NCH_3); 6,65 (s, 1H, CH_{Het}); 7,19 - 7,82 (m, 5H, CH_{Ph})
19b	1548*	1,12-1,25 (t, 6H, CH_3); 3,43-3,54 (q, 4H, NCH_2); 6,62 (s, 1H, CH_{Het}); 7,20-7,83 (m, 5H)
19c	1547	4,71 (s, 4H, NCH_2); 6,65 (s, 1H, CH_{Het}); 7,29-8,00 (m, 15H, CH_{Ph})
19d	1539	3,52 (m, 4H, NCH_2); 3,84 (m, 4H, OCH_2); 6,78 (s, 1H, CH_{Het}); 7,32-8,81 (m, 5H, CH_{Ph})
19e	n.b.	2,19 (m, 4H, CH_2); 3,95 (m, 4H, NCH_2); 6,58 (s, 1H, CH_{Het}); 7,34 - 8,02 (m, 5H, CH_{Ph})
19f	n.b.	1,67 (m, 6H, CH_2); 3,52 (m, 4H, NCH_2); 6,70 (s, 1H, CH_{Het}); 7,22-7,97 (m, 5H, CH_{Ph})
19g	n.b.	3,48-3,51(m, 4H, NCH_2); 3,78-3,82 (m, 4H, OCH_2); 6,76 (s, 1H, CH_{Het}); 7,44-7,69 (m, 4H, CH_{Ph})
19h	n.b.	2,02 (m, 4H, CH_2); 3,49 (m, 4H, NCH_2); 6,64 (s, 1H, CH_{Het}); 7,39-7,67 (m, 4H, CH_{Ph})
19i	n.b.	1,67 (m, 6H, CH_2); 3,50 (m, 4H, NCH_2); 6,71 (s, 1H, CH_{Het}); 7,39 - 7,76 (m, 4H, CH_{Ph})
19j	n.b.	4,69 (s, 4H, NCH_2); 6,70 (s, 1H, CH_{Het}); 7,29-7,79 (m, 14H, CH_{Ph})
19k	n.b.	1,23 (s, 9H, CH_3); 1,14-1,21 (t, 6H, NCH_3); 3,37-3,47 (q, 4H, NCH_2); 5,97 (s, 1H, CH_{Het})
19l	n.b.	1,26 (s, 9H, CH_3); 4,58 (s, 4H, NCH_2); 6,01 (s, 1H, CH_{Het}); 7,26 (m, 10H, CH_{Ph})
19m	n.b.	1,24 (s, 9H, CH_3); 3,39-3,43 (m, 4H, CH_2); 3,76-3,84 (m, 4H, NCH_2); 6,14 (s, 1H, CH_{Het})
19n	n.b.	1,25 (s, 9H, CH_3); 1,94 - 2,00 (m, 4H, CH_2); 3,38 - 3,52 (m, 4H, NCH_2); 6,00 (s, 1H, CH_{Het})
19o	1534	1,23 (s, 9H, CH_3); 1,60 (m, 6H, CH_2); 3,37 - 3,39 (m, 4H, NCH_2); 6,06 (s, 1H, CH_{Het})
19p	1545	1,15-1,21 (t, 6H, CH_3); 2,20 (s, 3H, CH_3); 3,42-3,47 (q, 4H, NCH_2); 5,96 (s, 1H, CH_{Het})
19q	n.b.	2,24 (s, 3H, CH_3); 4,59 (s, 4H, NCH_2); 6,02 (s, 1H, CH_{Het}); 7,19-7,30 (m, 10H, CH_{Ph})
19r	1524	2,23 (s, 3H, CH_3); 3,39-3,42 (m, 4H, NCH_2); 3,76-3,79 (m, 4H, OCH_2); 6,13 (s, 1H, CH_{Het})
19s	n.b.	1,96-2,01(m, 4H, CH_2); 2,23 (s, 3H, CH_3); 3,39-3,43 (m, 4H, NCH_2); 5,97 (s, 1H, CH_{Het})
19t	1521	1,61-1,67 (m, 6H, CH_2); 2,21 (s, 3H, CH_3); 3,40 (m, 4H, NCH_2); 6,04 (s, 1H, CH_{Het})
19u	1543	1,54-1,62 (m, 4H, CH_2); 3,36-3,42 (m, 4H, NCH_2); 6,48 (d, 1H, CH_{Het}); 7,14 (d, 1H, CH_{Ph})
19v	n.b.	1,96-2,05 (m, 6H, CH_2); 3,42-3,46 (m, 4H, NCH_2); 6,41 (d, 1H, CH_{Het}); 7,16 (d, 1H, CH_{Ph})

*als Film auf KBr präpariert

n.b. nicht bestimmt

N,N-disubstituierte 2-Amino-thiophene

	Fp [°C] (Boëtius)	¹ H-NMR, δ-Werte [ppm], DMSO-d ₆
20f	158 - 161	1,51-1,53 (breit, CH ₂); 2,82 (m, 4H, NCH ₂); 6,79 (s, 1H, CH _{Het}); 7,07-7,26 (m, 10H, CH _{Ph}) CDCl₃
20g	123 - 127	2,77 (m, 4H, NCH ₂); 3,54 (m, 4H, OCH ₂); 7,19 (m, 2H, CH _{Ph}); 7,28 (d, 2H, CH _{Ph}); 7,31 (m, 3H, CH _{Ph}); 7,39 (s, 1H, CH _{Het}); 8,07 (d, 2H, CH _{Ph})
20h	187 - 190	2,74 (m, 4H, NCH ₂); 3,52 (m, 4H, OCH ₂); 3,69 (s, 3H, OCH ₃); 6,76 (d, 2H, CH _{Ph}); 6,94 (d, 2H, CH _{Ph}); 7,03 (s, 1H, CH _{Het}); 7,16 – 7,31 (m, 5H, CH _{Ph})

2-N,N-Dialkylamino-selenazole

	IR ν _{C=N} [cm ⁻¹] (KBr)	¹ H-NMR, δ-Werte [ppm], CDCl ₃
21a	1567*	3,09 (s, 6H, NCH ₃); 7,61 (s, 1H, CH _{Het}); 7,26 - 7,88 (m, 5H, CH _{Ph}) DMSO-d₆
21b	1551*	1,21 (t, 6H, CH ₃); 3,47 (q, 4H, NCH ₂); 7,26-7,87 (m, 5H); 7,55 (s, 1H, CH _{Het}) DMSO-d₆
21c	1548	4,75 (s, 4H, NCH ₂); 7,28-7,87 (m, 15H, CH _{Ph}); 7,63 (s, 1H, CH _{Het}) DMSO-d₆
21d	1529	3,55 (s, 3H, NCH ₃); 7,61 (s, 1H, CH _{Het}); 7,28 - 7,89 (m, 10H, CH _{Ph}) DMSO-d₆
21e	1539	3,43-3,47 (m, 4H, NCH ₂); 3,71 - 3,74 (m, 4H, OCH ₂); 7,74 (s, 1H, CH _{Het}); 7,27 - 7,88 (m, 5H, CH _{Ph}) DMSO-d₆
21f	1559	1,98 - 2,02 (m, 4H, CH ₂); 3,39 - 3,44 (m, 4H, NCH ₂); 7,56 (s, 1H, CH _{Het}); 7,26 - 7,88 (m, 5H, CH _{Ph}) DMSO-d₆
21g	1545	1,62 (m, 6H, CH ₂); 3,47 (m, 4H, NCH ₂); 7,65 (s, 1H, CH _{Het}); 7,26 - 7,86 (m, 5H, CH _{Ph}) DMSO-d₆
21h	1561*	1,30 (s, 9H, CH ₃); 3,08 (s, 6H, NCH ₃); 6,61 (s, 1H, CH _{Het})
21i	1548*	1,22 (t, 6H, CH ₃); 1,25 (s, 9H, CH ₃); 3,42 (q, 4H, NCH ₂); 6,51 (s, 1H, CH _{Het})
21j	1540*	1,30 (s, 9H, CH ₃); 4,61 (s, 4H, NCH ₂); 6,60 (s, 1H, CH _{Het}); 7,29-7,32 (m, 10H, CH _{Ph})
21k	1530*	1,27 (s, 9H, CH ₃); 3,50 (s, 3H, NCH ₃); 6,51 (s, 1H, CH _{Het}), 7,18-7,43 (m, 5H, CH _{Ph})
21l	1537*	1,23 (s, 9H, CH ₃); 3,39-3,43 (m, 4H, CH ₂); 3,76-3,79 (m, 4H, NCH ₂); 6,67 (s, 1H, CH _{Het})
21m	1555*	1,29 (s, 9H, CH ₃); 1,99 - 2,04 (m, 4H, CH ₂); 3,41 - 3,46 (m, 4H, NCH ₂); 6,55 (s, 1H, CH _{Het})
21n	1538	1,27 (s, 9H, CH ₃); 1,65 - 1,69 (m, 6H, CH ₂); 3,41 - 3,44 (m, 4H, NCH ₂); 6,62 (s, 1H, CH _{Het})
21o	1562	2,23 (s, 3H, CH ₃); 3,07 (s, 6H, NCH ₃); 6,53 (s, 1H, CH _{Het})
21p	1546*	1,23 (t, 6H, CH ₃); 2,21 (s, 3H, CH ₃); 3,45 (q, 4H, NCH ₂); 6,49 (s, 1H, CH _{Het})
21q	1532	2,26 (s, 3H, CH ₃); 4,62 (s, 4H, NCH ₂); 6,57 (s, 1H, CH _{Het}); 7,24-7,35 (m, 10H, CH _{Ph})
21r	1533	2,21 (s, 3H, CH ₃); 3,39-3,42 (m, 4H, NCH ₂); 3,75-3,78 (m, 4H, OCH ₂); 6,63 (s, 1H, CH _{Het})

*als Film auf KBr präpariert

Fortsetzung

	IR: $\nu_{\text{C=N}}$ [cm^{-1}] (KBr)	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm], CDCl_3
21s	1551	2,02 (m, 4H, CH_2); 2,24 (s, 3H, CH_3); 3,43 (m, 4H, NCH_2); 6,49 (s, 1H, CH_{Het})
21t	1534*	1,65 (m, 6H, CH_2); 2,21 (s, 3H, CH_3); 3,41 (m, 4H, NCH_2); 6,55 (s, 1H, CH_{Het})
21u	1523	2,23 (s, 3H, CH_3); 3,49 (s, 3H, NCH_3); 6,46 (s, 1H, CH_{Het}); 7,22-7,38 (m, 5H, CH_{Ar})
21v	1545	2,02 (m, 4H, CH_2); 3,42 (m, 4H, NCH_2); 6,94 (d, 1H, CH_{Het}); 7,17 (d, 1H, CH_{Het})

*als Film auf KBr präpariert

N,N-disubstituierte Selenoharnstoffe

	IR, ν [cm^{-1}] (KBr)	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm] / $^{13}\text{C-NMR}$, δ -Werte [ppm]
27a	3361, 3261, 3154, 1615, 1551, 1350	3,16 (m, 6H, NCH_3); 7,57 (s, 2H, NH_2) DMSO-d_6 / 177,9 (C=Se) CDCl_3
27b	3337, 3279, 3175, 1625, 1531, 1357	1,08 (t, 6H, CH_3); 3,60 (breit, 4H, NCH_2); 7,54 (s, 2H, NH_2) DMSO-d_6 / 177,1 (C=Se) CDCl_3
27c	3422, 3255, 3153, 1616, 1504, 1353	7,26-7,39 (m, 14H, NCH_2 , CH_{Ar}); 8,04 (s, 2H, NH_2) DMSO-d_6 / 181,6 (C=Se) CDCl_3
27d	3402, 3313, 3211, 1627, 1521, 1344	3,56 (m, 4H, NCH_2); 3,79 (breit, 4H, OCH_2); 7,90 (s, 2H, NH_2) DMSO-d_6 / 178,2 (C=Se) DMSO-d_6
27e	3289, 3258, 3136, 1619, 1523, 1355	1,83 (m, 2H, CH_2); 2,12 (m, 2H, CH_2); 3,33 (t, 2H, NCH_2); 3,90 (t, 2H, NCH_2); 5,95 (s, 2H, NH_2) DMSO-d_6 / 173,7 (C=Se) CDCl_3
27f	3302, 3267, 3157, 1621, 1521, 1369, 1626	1,68 (s, 6H, CH_2); 3,82 (breit, 4H, NCH_2); 6,13 (s, 2H, NH_2) DMSO-d_6 / 177,8 (C=Se) CDCl_3

Azofarbstoffe

	UV/Vis: λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) *	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm], CDCl_3
104a	482 (3,74)	3,12 (s, 6H, NCH_3); 6,73 (d, 2H, CH); 7,90 (m, 4H, CH); 8,31 (d, 2H, CH)
104b	527 (4,43)	3,15 (s, 6H, NCH_3); 6,73 (d, 2H, CH); 7,88 (m, 3H, CH); 8,40 (d, 1H, CH); 8,66 (s, 1H, CH)
104c	555 (4,48)	1,13 – 1,21 (m, 12H, CH_3); 3,45 (m, 4H, NCH_2); 3,59 (m, 4H, NCH_2); 5,90 (s, 1H, CH); 6,32 (d, 1H, CH); 7,69 (d, 2H, CH); 7,81 (d, 1H, CH); 8,28 (d, 2H, CH) DMSO-d_6
104d	603 (4,65)	1,07 – 1,25 (m, 12H, CH_3); 3,49 (m, 4H, NCH_2); 3,68 (m, 4H, NCH_2); 5,78 (s, 1H, CH); 6,43 (d, 1H, CH); 7,63 (d, 1H, CH); 7,73 (d, 1H, CH); 8,37 (dd, 1H, CH); 8,69 (d, 1H, CH) DMSO-d_6
105a	473 (n.b.)	3,72 (m, 4H, NCH_2); 3,83 (m, 4H, OCH_2); 7,80 (d, 2H, CH); 8,11 (s, 1H, CH); 8,27 (d, 2H, CH)
105b	515 (n.b.)	3,81 (m, 4H, NCH_2); 3,84 (m, 4H, OCH_2); 7,84 (m, 3H, CH); 8,27 (m, 4H, CH)
105c	550 (4,55)	3,86 (m, 8H, CH_2); 7,51 (m, 3H, CH); 7,82 (d, 1H, CH); 8,25 (d, 2H, CH); 8,36 (d, 1H, CH); 8,58 (d, 1H, CH)

n.b.; nicht bestimmt

* in Dichlormethan vermessen

Fortsetzung

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] (log ϵ) *	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm], CDCl_3
106a	536 (4,63)	3,43 (m, 4H, NCH_2); 3,84 (m, 4H, OCH_2); 6,37 (d, 1H, CH); 7,65 (d, 1H, CH); 7,74 (d, 2H, CH); 8,25 (d, 2H, CH)
106b	581 (4,90)	3,84 (m, 4H, NCH_2); 4,00 (m, 4H, OCH_2); 7,77 (d, 1H, CH); 7,84 (d, 1H, CH); 8,42 (d, 1H, CH); 8,44 (d, 1H, CH); 8,78 (dd, 1H, CH)
106c	545 (4,56)	3,11 (m, 4H, NCH_2); 3,66 (m, 4H, OCH_2); 7,14 - 7,24 (m, 10H, CH); 7,64 (d, 2H, CH); 8,18 (d, 2H, CH);
106d	605 (4,54)	3,27 (m, 4H, NCH_2); 3,66 (m, 4H, OCH_2); 7,13 (m, 4H, CH); 7,26 (m, 9H, CH); 7,58 (d, 1H, CH); 8,20 (d, 1H, CH); 8,55 (d, 1H, CH); 8,55 (s, 1H, CH)
107a	527 (4,56)	3,36 (s, 6H, NCH_3); 7,48 - 7,50 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,74 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,27 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,29 - 8,33 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$)
107b	534 (4,59)	1,38 (t, 6H, CH_3); 3,70 (breit, 4H, NCH_2); 7,48 - 7,50 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,73 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,26 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,30 - 8,33 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$)
107c	525 (4,56)	4,61 (broad, 2H, NCH_2); 5,15 (breit, 2H, NCH_2); 7,3 - 7,43 (m, 10H $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$); 7,49 - 7,54 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,77 (d; 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,27 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,32 - 8,35 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$)
107d	532 (4,58)	2,15 (m, 4H, CH_2); 3,51 (m, 2H, NCH_2); 3,95 (m, 2H, NCH_2); 7,47 - 7,49 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,73 (d, 2H; $^3\text{J}(\text{H,H})=9,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,26 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,28 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$)
107e	534 (4,58)	1,78 (m, 6H, CH_2); 3,79 (m, 4H); 7,73 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, CH, NCH_2); 7,47- 7,49 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,26 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,28 - 8,32 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$)
107f	523 (4,55)	3,86 - 3,87 (m, 8H, $\text{NCH}_2 / \text{OCH}_2$); 7,48 - 7,50 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,76 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,28 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{NO}_2\text{-Phenyl}}$); 8,26 - 8,29 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$)
107g	563 (4,61)	3,29 (breit, 3H, NCH_3); 3,54 (breit, 3H, NCH_3); 7,50 - 7,52 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,84 (dd, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9,6\text{Hz}$, $^5\text{J}(\text{H,H})=0,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{(\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$); 8,29 - 8,32 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 8,33 (dd, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$; $^4\text{J}(\text{H,H})=2,7\text{Hz}$, $\text{CH}_{(\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$); 8,59 (dd, 1H, $^4\text{J}(\text{H,H})=2,7\text{Hz}$, $^5\text{J}=0,3\text{Hz}$, $\text{CH}_{(\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$)
107h	569 (4,64)	1,32 (t, 6H, CH_3); 3,64 (q, 2H, NCH_2); 3,97 (q, 2H, NCH_2); 7,54 - 7,62 (m, 3H $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,84 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $\text{CH}_{(\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$); 8,27 - 8,31 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 8,41 (dd, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $^4\text{J}(\text{H,H})=2,4\text{Hz}$, $(\text{CH}_{\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$); 8,74 (d, 1H, $^4\text{J}(\text{H,H})=2,4\text{Hz}$, $\text{CH}_{(\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$) DMSO-d_6
107i	562 (4,62)	4,86 (breit, 2H, NCH_2); 5,24 (breit, 2H, NCH_2); 7,35 - 7,42 (m, 10H, $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$); 7,56 - 7,59 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$); 7,86 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $\text{CH}_{(\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$); 8,29 - 8,32 (m, 2H, Phenyl); 8,44 (dd, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=9\text{Hz}$, $^4\text{J}(\text{H,H})=2,4\text{Hz}$, $(\text{CH}_{\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$); 8,76 (d, 1H, $^4\text{J}(\text{H,H})=2,4\text{Hz}$, $(\text{CH}_{\text{NO}_2)_2\text{Phenyl}}$) DMSO-d_6

* in Dichlormethan vermessen

Fortsetzung

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] (log ϵ) *	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], CDCl ₃
107j	568 (4,65)	2,07 - 2,10 (m, 4H, CH ₂); 3,59 (breit, 2H, NCH ₂); 3,95 (breit, 2H, NCH ₂); 7,55 - 7,61 (m, 3H, CH _{Phenyl}); 7,84 (d, 1H, ³ J(H,H)=9,3Hz, CH _{(NO₂)₂Phenyl}); 8,28 - 8,30 (m, 2H, CH _{Phenyl}); 8,41 (dd, 1H, ³ J(H,H)=9,2Hz, ⁴ J(H,H)=2,7Hz, CH _{(NO₂)₂Phenyl}); 8,73 (d, 1H, ⁴ J(H,H)=2,7Hz, CH _{(NO₂)₂Phenyl}) DMSO-d₆
107k	572 (4,63)	1,80 (breit, 6H, CH ₂); 3,57 (breit, 2H, NCH ₂); 4,15 (breit, 2H, NCH ₂); 7,47 - 7,54 (m, 3H, CH _{Phenyl}); 7,83 (d, 1H, ³ J(H,H)=9,3Hz, CH _{(NO₂)₂Phenyl}); 8,28 - 8,34 (m, 2H, CH _{Phenyl}); 8,32 (dd, 1H, ³ J(H,H)=9,1Hz, ⁴ J(H,H)=2,4Hz, CH _{(NO₂)₂Phenyl}); 8,58 (d, 1H, ⁴ J(H,H)=2,4Hz, CH _{(NO₂)₂Phenyl})
107l	562 (4,60)	3,70 (breit, 2H, NCH ₂); 3,79 (m, 4H, OCH ₂); 4,16 (breit, 2H, NCH ₂); 7,52 - 7,61 (m, 3H, CH _{Phenyl}); 7,85 (d, 1H, ³ J(H,H)=9,3Hz, 8,29 - 8,32 (m, 2H, CH _{Phenyl}); 8,43 (dd, 1H, ³ J(H,H)=9Hz, ⁴ J(H,H)=2,7Hz, (CH _{(NO₂)₂Phenyl}); 8,75 (d, 1H, ⁴ J(H,H)=2,4Hz, CH _{(NO₂)₂Phenyl}) DMSOd₆

N,N-disubstituted 2-Amino-5-formyl-selenazole

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] (log ϵ) *	IR: $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] (Diamant ATR)	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], CDCl ₃
112a	358 (4,23)	1616	3,24 (s, 6H, CH ₃); 7,43 - 7,71 (m, 5H, CH _{Ph}); 9,61 (s, 1H, CHO)
112b	363 (4,25)	1617	1,32 (t, 6H, CH ₃); 3,59 (m, 4H, NCH ₂); 7,44 - 7,71 (m, 5H, CH _{Ph}); 9,62 (s, 1H, CHO)
112c	360 (4,26)	1618	4,76 (breit, 4H, NCH ₂); 7,21 - 7,75 (m, 15H, CH _{Ph})
112d	358 (4,21)	1635	3,67 (m, 4H, NCH ₂); 3,83 (m, 4H, OCH ₃); 7,44 - 7,69 (m, 5H, CH _{Ph}); 9,66 (s, 1H, CHO)
112e	360 (3,26)	1613	2,11 (m, 4H, CH ₂); 3,58 (breit, 4H, NCH ₂); 7,43 - 7,00 (m, 5H, CH _{Ph}); 9,59 (s, 1H, CHO)
112f	364 (4,25)	1622	1,72 (m, 6H, CH ₂); 3,64 (m, 4H, NCH ₂); 7,26 - 7,69 (m, 5H, CH _{Ph}); 9,64 (s, 1H, CHO)

N,N-disubstituted 2-Amino-5-nitroso-selenazole

	Fp [°C] Boëtius	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], CDCl ₃
118a	110 - 112	4,54 (s, 2H, NCH ₂); 5,20 (s, 2H, NCH ₂); 7,22 - 8,65 (m, 15H, CH _{Ph})
118b	89 - 91	2,12 - 2,21 (m, 4H, CH ₂); 3,47 (m, 2H, NCH ₂); 4,04 (m, 2H, NCH ₂); 7,43 - 8,58 (m, 5H, CH _{Ph})
118c	91 - 96	1,78 (m, 6H, CH ₂); 3,49 (m, 2H, NCH ₂); 4,22 (m, 2H, NCH ₂); 7,46 - 8,57 (m, 5H, CH _{Ph})

2-N-Methyl-N-phenyl-amino-4-phenyl-5-tricyanovinyl-selenazol

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] (log ϵ) *	Fp [°C] Boëtius	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], CDCl ₃
124a	515 (4,47)	248 - 252	3,71 (s, 3H, CH ₃); 7,41 - 7,60 (m, 10H, CH _{Ph})

* in Dichlormethan vermessen

Methine

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] (log ϵ) *	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], DMSO-d ₆
134a	586 (4,95)	3,83 (m, 12H, CH ₂); 3,90 - 4,20 (m, 4H, CH ₂); 7,58 - 7,60 (m, 6H, CH); 7,82 - 7,85 (m, 4H, CH); 8,19 (s, 1H, CH)
136a	584 (4,95)	3,42 (s, 6H, CH ₃); 3,53 (s, 6H, CH ₃); 7,56 (m, 6H, CH); 7,78 (m 4H, CH); 8,26 (s, 1H, CH)
136a'	578 (4,98)	1,34 (9H, CH ₃); 3,38 (s, 3H, NCH ₃); 3,54 (s, 3H, NCH ₃); 7,26 - 7,41 (m, 10H, CH); 7,62 - 7,76 (m, 5H, CH); 8,56 (s, 1H, CH)
136b	588 (4,94)	2,12 (m, 8H, CH ₂); 3,67 (t, 4H, NCH ₂); 3,95 (t, 4H, NCH ₂); 7,57 (m, 6H, CH); 7,78 (m, 4H, CH); 8,27 (s, 1H, CH)
136c	596 (4,95)	1,74 (m, 12H, CH ₂); 3,71 (m, 4H, NCH ₂); 4,12 (m, 4H, NCH ₂); 7,55 (m, 6H, CH); 7,77 (m, 4H, CH); 8,28 (s, 1H, CH)
136d	595 (4,97)	3,84 (m, 12H, CH ₂); 4,11 (m, 4H, CH ₂); 7,57 (d, 6H, CH); 7,79 (d, 4H, CH); 8,34 (s, 1H, CH)
140a	680 (5,23)	3,81 (m, 8H, CH ₂); 3,87 (m, 8H, CH ₂); 6,58 (t, 1H, CH); 7,56 (t, 4H, CH); 7,62 (t, 2H, CH); 7,75 (d, 4H, CH); 8,23 (d, 2H, CH);
140b	653 (5,31)	1,52 (s, 18H, CH ₃); 3,46 (s, 12H, NCH ₃); 6,28 (t, 1H, CH); 7,95 (d, 2H, CH) CDCl ₃
140c	665 (5,33)	1,51 (s, 18H, CH ₃); 1,79 (m, 12H, CH ₂); 3,87 (m, 8H, NCH ₂); 6,22 (t, 1H, CH); 7,94 (d, 2H, CH) CDCl ₃
141a	728 (5,25) [70a]	[70a]
142a	677 (5,26)	3,41 (m, 12H, NCH ₃); 6,59 (t, 1H, ³ J(H,H) _{BA} =11,7Hz, ³ J(H,H) _{BC} =12,6Hz, CH); 7,554 - 7,72 (m, 10H, Ar); 8,08 (d, 2H, ³ J(H,H) _{AB/BC} =12,3 Hz, CH)
142b	685 (5,10)	1,49 (s, 18H, CH ₃); 3,35 (s, breit, 12H, NCH ₃); 5,96 (t, ³ J(H,H)=12,0Hz, ³ J(H,H)=12,0Hz, 1H, CH); 8,58 (d, ³ J(H,H)=12,0Hz, 2H)
142c	684 (5,29)	1,33 (s, 12H, CH ₃); 3,65 (m, 4H, NCH ₂); 3,92 (m, 4H, NCH ₂); 6,55 (t, 1H, ³ J(H,H) _{BA} =11,7Hz, ³ J(H,H) _{BC} =12,6Hz, CH); 7,52 - 7,73 (m, 10H, Ar); 8,10 (d, 2H, ³ J(H,H) _{AB/BC} =12Hz, CH)
142d	680 (5,27)	2,09 (m, 8H, CH ₂); 3,59 (m, 4H, NCH ₂); 3,89 (m 4H, NCH ₂); 6,62 (t, 1H, CH); 7,57 - 7,69 (m, 10H, Ar); 8,05 (d, 2H, CH)
142e	688 (5,27)	1,73 (m, 12H, CH ₂); 3,86 (m, 8H, NCH ₂); 6,47 (t, 1H, ³ J(H,H) _{BA} =12Hz, ³ J(H,H) _{BC} =12Hz, CH); 7,52 - 7,72 (m, 10H, CH); 8,09 (d, 2H, ³ J(H,H) _{AB/BC} =12Hz, CH)
142f	695 (5,09)	3,76 (s, 6H, NCH ₃); 6,63 (t, 1H, ³ J(H,H) _{AB} =12Hz, ³ J(H,H) _{BC} =15Hz, CH); 7,56 - 7,75 (m, 20H, CH); 8,09 (d, 2H, ³ J(H,H) _{AB/BC} =12Hz, CH)
142g	690 (5,31)	4,89 (s, 4H, NCH ₂); 5,23 (s, 4H, NCH ₂); 6,67 (t, 1H, ³ J(H,H) _{BA} =12,3Hz, ³ J(H,H) _{BC} =12,6Hz, CH); 7,37 - 7,75 (m, 30H, Ar); 8,15 (d, 2H, ³ J(H,H) _{AB/BC} =12Hz, CH)
142h	686 (5,26)	3,82 (16H, NCH ₂ , OCH ₂); 6,61 (t, 1H, ³ J(H,H) _{BA} =12Hz, ³ J(H,H) _{BC} =12Hz, CH); 7,54 - 7,73 (m, 10H, CH); 8,14 (d, 2H, ³ J(H,H) _{AB/BC} =12,3Hz, CH)
142i	673 (5,28)	3,79 (m, 16H, OCH ₂ /NCH ₂); 5,97 (t, 1H, CH); 8,66 (d, 2H, CH)

* vermessen in Dichlormethan; A/B/C Codierung: siehe Schema 72

Fortsetzung

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] (log ϵ) *	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], DMSO-d ₆
146a	753 (5,39)	1,48 (s, 18H, CH ₃); 3,42 (s, 12H, NCH ₃); 6,51 (t, 2H, CH); 7,53 (t, 1H, CH); 7,90 (d, 2H, CH)
146b	761 (5,42)	1,35 (t, 12H, CH ₃); 1,48 (s, 18H, CH ₃); 3,72 (q, 8H, NCH ₂); 6,47 (t, 2H, CH); 7,57 (t, 1H, CH); 7,93 (d, 2H, CH)
146c	765 (5,37)	1,47 (s, 18H, CH ₃); 1,78 (m, 12H, CH ₂); 3,81 (m, 8H, NCH ₂); 6,48 (t, 2H, CH); 7,50 (t, 1H, CH); 7,89 (d, 2H, CH)
147a	840 (5,15) [70a]	[70a]
148a	780 (5,38)	3,46 (s, 12H, NCH ₃); 6,58 (t, 2H, CH); 7,42 - 7,77 (m, 13H, CH) Nitromethan-d₃
148b	759 (5,41)	1,49 (s, 18H, CH ₃); 3,41 (s, 12H, NCH ₃); 6,40 (t, 2H, CH); 7,44 (t, 1H, CH); 7,93 (d, 2H, CH) CDCl₃
148c	766 (5,42)	1,37 (t, 12H, CH ₃); 1,49 (s, 18H, CH ₃); 3,73 (m, 8H, NCH ₂); 6,41 (t, 2H, CH); 7,44 (t, 1H, CH); 7,94 (d, 2H, CH) CDCl₃
148d	764 (5,38)	1,49 (s, 18H, CH ₃); 3,74 (m, 8H, NCH ₂); 6,40 (t, 2H, CH); 7,42 (t, 1H, CH); 7,91 (d, 2H, CH)
148e	771 (5,39)	1,47 (s, 18H, CH ₃); 3,78 (m, 8H, NCH ₂); 6,38 (t, 2H, CH); 7,42 (t, 1H, CH); 7,92 (d, 2H, CH) CDCl₃
148f	787 (5,36)	3,82 - 3,85 (m, 16H, NCH ₂ /OCH ₂); 6,77 (t, 2H, CH); 7,55 - 7,71 (m, 13H, CH) CD₂Cl₂
148g	766 (5,39)	1,47 (s, 18H, CH ₃); 3,86 (m, 16H, NCH ₂ /OCH ₂); 6,55 (t, 2H, CH); 7,44 (t, 1H, CH); 7,95 (d, 2H, CH)
148h	795 (5,39)	4,69 - 5,00 (m, 8H, NCH ₂); 6,74 (dd, 2H, CH); 7,67 - 7,70 (m, 33H, Ph / CH) CD₂Cl₂

* vermessen in Dichlormethan

Semiquadratsäuren und Derivate

	UV/Vis: λ_{\max} [nm]	IR: V _{C=O} [cm ⁻¹] Methode	DSC [°C]	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], DMSO-d ₆
QK ¹ -CI	437 ^a	1790, 1764, 1741 KBr ; 1786, 1761, 1739 Nujol ; 1792, 1769, 1748 CHCl₃	199 Zers.	3,22 (s, 6H, NCH ₃), 6,56 (d, 1H, CH), 7,94 (d, 1H, CH)
QK ¹ -OBut	434 ^b	1777, 1716 KBr	121	0,92 (t, 3H, CH ₃), 1,41 (m, 2H, CH ₂), 1,77 (m, 2H, CH ₂), 3,08 (s, 6H, NCH ₃), 4,75 (t, 2H, OCH ₂), 6,28 (d, 1H, CH), 7,58 (d, 1H, CH) 0,98 (t, 3H, CH ₃), 1,51 (m, 2H, CH ₂), 1,85 (m, 2H, CH ₂), 3,15 (s, 6H, NCH ₃), 4,83 (t, 2H, OCH ₂), 6,23 (d, 1H, CH), 7,65 (d, 1H, CH) Aceton-d₆

^a) in Acetonitril vermessen

^b) in Methanol vermessen

Fortsetzung

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] *	IR: $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] Methode	DSC [°C]	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], DMSO-d ₆
QK¹-OEt	433	1778, 1715 KBr	166	1,44 (t, 3H, CH ₃), 3,10 (s, 6H, NCH ₃), 4,80 (q, 2H, OCH ₂), 6,29 (d, 1H, CH), 7,61 (d, 1H, CH)
QK¹-NPyrr	444	1769, 1695 KBr ; 1767, 1695 Nujol	247	1,92 (m, 4H, CH ₂), 3,04 (s, NCH ₃), 3,88 (m, 4H, NCH ₂), 6,13 (d, 1H, CH), 7,72 (d, 1H, CH) 2,03 (m, 4H, CH ₂); 3,04 (s, 6H, NCH ₃); 3,97 (m 4H, NCH ₂); 5,92 (d, 1H, CH); 7,84 (d, 1H, CH) CDCl₃
QK¹-OH	425	1781, 1692 KBr ; 1776, 1681 Diamant-ATR	250 Zers.	3,05 (s, 6H, NCH ₃), 6,19 (d, 1H, CH), 7,53 (d, 1H, CH)
QK⁵-Cl	444 ^{a)}	1791, 1771, 1748 KBr	190	6,51 (d, ³ J(H,H)=4,80 Hz, 1H, CH), 7,39 - 7,54 (m, 10H, CH); 7,96 (d, ³ J(H,H)=4,80 Hz, 1H, CH) Acetonitril-d₃
QK⁵-OEt	438	1780, 1728 KBr ; 1780, 1732 CH₂Cl₂	154	1,49 (t, 3H, CH ₃), 4,85 (q, 2H, CH ₂), 6,51 (d, ³ J(H,H)=4,34 Hz, 2H, CH), 7,19 - 7,38 (m, 10H, CH), 8,13 (d, ³ J(H,H)=4,33 Hz, 2H, CH) CDCl₃
QK⁵-OH	420	1785, 1696 KBr	235 Zers.	6,58 (d, ³ J(H,H)=4,4 Hz, 1 H, CH), 7,12 - 7,37 (m, 10H, CH); 7,38 (d, ³ J(H,H)=4,0 Hz, 1 H, CH)
QL¹-Cl	424 ^{a)}	1782, 1761, 1745 KBr ; 1782, 1760, 1731 Nujol	181	3,29 (s, 6H, NCH ₃), 7,53-7,60 (m, 5H, CH) Aceton-d₆
QL¹-OH	396 ^{a)}	1766, 1715 KBr	285 Zers.	3,17 (s, 6H, NCH ₃), 7,33-7,55 (m, 5H, CH)
QA²-OH	374	1754, 1708 Diamant ATR	260 Zers.	2,99 (s, 6H, NCH ₃); 6,55 (dd, 1H, CH); 6,62 (dd, 1H, CH); 7,95 (dd, 1H, CH); ~7,4 (breit, OH)
QC¹-Cl	333 ^{a)}	1807, 1784, 1763 KBr	119 / 245 Zers.	3,92 (s, 3H, OCH ₃); 7,18 (d, 2H, CH); 8,22 (d, 2H, CH) Acetonitril-d₃
QC¹-OH	333	1789, 1719 KBr	232 Zers.	3,82 (s, 3H, OCH ₃); 7,09 (d, 2h, CH); 7,95 (d, 2H, CH) [99]
Q-C²Cl	333 ^{a)}	1788, 1764, 1750 KBr	208	6,86 (d, 2H, CH); 7,85 (d, 2H, CH); 11,15 (s, 1H, OH)
QC²-OH	335	1792, 1713 KBr	278 Zers.	6,90 (d, 2H, CH); 7,87 (d, 2H, CH), 10,23 (breit, 2H, OH)
QD¹-OBut	422; 424 ^{b)}	1773, 1712 KBr	126	0,99 (t, 3H, CH ₃); 1,52 (m, 2H, CH ₂); 1,61 (s, 6H, CH ₃); 1,87 (m, 2H, CH ₂); 3,44 (s, 3H, NCH ₃); 4,85 (t, 2H, OCH ₂); 5,40 (s, 1H, CH); 7,07-7,38 (m, 4H, CH) Aceton-d₆
QD¹-OH	422	1777, 1709 KBr	207 Zers.	1,56 (s, 6H, CH ₃); 3,34 (s, 3H, NCH ₃); 5,45 (s, 1H, CH); 6,98-7,39 (m, 4H, CH)
QE-OBut	383; 381 ^{b)}	1788, 1712 KBr	159 / 272 Zers.	0,92 (t, 3H, CH ₃); 0,97 (t, 3H, CH ₃); 1,42 (m, 2H, CH ₂); 1,79 (m, 2H, CH ₂); 2,23 (s, 3H, CH ₃); 2,28 (s, 3H, CH ₃); 2,33 (q, 2H, CH ₂); 4,78 (t, 2H, OCH ₂); 10,72 (s, 1H, NH)

* in Methanol vermessen

^{a)} in Acetonitril vermessen^{b)} in Trichlormethan vermessen

Fortsetzung

	UV/Vis: λ_{\max} [nm] *	IR: $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] Methode	DSC [°C]	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], DMSO-d ₆
QE-OH	378	1790, 1682 KBr	265 Zers.	0,98 (t, 3H, CH ₃); 2,22 (s, 3H, CH ₃); 2,33 (s, 3H, CH ₃); 2,34 (q, 2H, CH ₂); 10,55 (s, 1H, NH)
QF-OBu	348	1777, 1718 KBr ; 1780, 1718 KBr	134	0,98 (t, 3H, CH ₃); 1,51 (m, 2H, CH ₂); 1,86 (m, 2H, CH ₂); 2,14 (d, 3H, CH ₃); 2,65 (s, 3H, CH ₃); 3,49 (s, 3H, NCH ₃); 4,85 (t, 2H, OCH ₂); 6,32 (d, 1H, CH) Aceton-d₆
QF-OH	347	1788, 1704 (1695) KBr	237 Zers.	2,17 (d, 3H, CH ₃); 2,61 (s, 3H, CH ₃); 3,41 (s, 3H, NCH ₃); 6,31 (d, 1H, CH)

* in Methanol vermessen

Krokonsäurederivate

	MS: FAB m/z [M ⁺] (Polarität)	UV/Vis ** λ_{\max} [nm]	IR: $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] Methode	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm]
KrK ¹ -Cl ₃	324 (positiv)	522	1740, 1679 KBr-Film	3,25 (s, 3H, NCH ₃); 3,26 (s, 3H, NCH ₃); 6,27 (d, 1H, CH _{th}); 8,51 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
KrK ² -Cl ₃	n.b.	514	1740, 1674 Diamant ATR	3,62 (m, 4H, NCH ₂); 3,79 (m, 4H, OCH ₂); 6,82 (d, 1H, CH _{th}); 8,46 (d, 1H, CH _{th}) DMSO-d₆
KrK ³ -Cl ₃	n.b.	531	1732, 1665 Diamant ATR	2,18 (m, 4H, CH ₂); 3,54 (m, 4H, NCH ₂); 6,21 (d, 1H, CH _{th}); 8,51 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
KrK ⁴ -Cl ₃	n.b.	530	1739, 1674 Diamant ATR	1,78 (m, 6H, CH ₂); 3,54 (m, 4H, NCH ₂); 6,36 (d, 1H, CH _{th}); 8,49 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
KrK ⁵ -Cl ₃	449 (positiv)	541	1749, 1697 KBr	6,55 (d, 1H, CH _{th}); 7,32 – 7,47 (m, 10H, CH _{ph}); 8,46 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
KrK ¹ -(OH) ₃ x HCl	250 (negativ) ACN/ NEt ₃ *	n.b.	1718, 1708, 1667 KBr ; 1719, 1707, 1676, 1665 Nujol	3,66+3,70 (s, 6H, NCH ₃); 7,83+7,80 (d, 1H, CH _{th}); 8,33 (breit, ~1H, NHCl); 8,55+8,92 (d, 1H, CH _{th}) DMSO-d₆ Gemisch aus freier Säure und salzsaurem Salz in unbekannter Zusammensetzung
KrK ³ -(OH) ₃ x HCl	n.b.	n.b.	1707, 1664 KBr ; 1708, 1664 Diamant ATR	2,33 (m, 4H, CH ₂); 4,03 (m, 2H, NCH ₂); 4,21 (m, 2H, NCH ₂); 7,48 (d, 1H, CH _{th}); 8,62 (d, 1H, CH _{th}) Trifluoressigsäure-d
KrK ¹ -OH x HCl	250 (positiv) 251 (negativ) ACN/ NEt ₃ *	548 MeOH	1694, 1664, 1648 KBr ; 1694, 1669, 1650 Nujol ; 1721, 1693, 1647 Diamant ATR	Nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
KrK ¹ -OH	n.b.	572 MeOH	1706, 1685, 1662 Diamant ATR	Nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
KrK ¹ -(O) ⁻ (NH ₄) ⁺	n.b.	571 MeOH	1681 Diamant ATR	3,09 (s, 6H, NCH ₃); 6,28 (d, 1H, CH _{th}); 7,27 (breit, 4H, NH ₄ ⁺); 8,33 (d, 1H, CH _{th}) DMSO-d₆
KrK ² -OH x HCl	292 (negativ) ACN/ NEt ₃ *	573 Wasser	1655, 1628 Diamant ATR	Nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
KrK ³ -OH x HCl	276 (negativ) ACN/ NEt ₃ *	545	1722, 1668, 1630 Diamant ATR	Nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
KrK ⁴ -OH x HCl	289 (negativ) ACN/ NEt ₃ *	549	1698, 1662, 1629 Diamant ATR	Nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
KrCl ₄	n.b.	n.b.	1787, 1747 KBr	¹³ C-NMR, δ -Werte [ppm], CDCl ₃ 180,2 (C=O); 149,4 (CCl); 70,8 (CCl ₂); vgl. [172]

n.b.: nicht bestimmt; *) Elektrospray (ESI): in Acetonitril / Triethylamin; **) in Trichlormethan vermessen

symmetrische 1,3-Quadraine

Z-Q-Z	IR: $\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}] (KBr)	UV/Vis * λ_{max} [nm]	log ϵ	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm], CDCl_3
K¹-Q-K¹	1605	654	5,46	6,23 (d, 2H, CH_{th}); 7,97 (d, 2H, CH_{th}); 3,22 (s, 12H, NCH_3); 6,55 (d, 2H, CH_{th}), 7,75 (d, 2H, CH_{th}) DMSO-d₆
K³-Q-K³	1607	662	5,54	1,56 (m, 8H, CH_2); 3,21 (m, 8H, NCH_2); 6,23 (d, 2H, CH_{th}); 7,98 (d, 2H, CH_{th})
K⁴-Q-K⁴	1610	663	5,46	1,72 (m, 12H, CH_2); 3,5 (t, 8H, NCH_2); 6,33 (d, 2H, CH_{th}); 7,95 (d, 2H, CH_{th})
K⁶-Q-K⁶	1600	689	5,26	3,12 (m, 8H, NCH_2); 3,60 (m, 8H, OCH_2); 6,8-7,4 (m, 20H, CH_{Ph})
K⁷-Q-K⁷	1624	691	5,26	3,13 (m, 8H, CH_2); 3,60 (m, 8H, CH_2); 3,79 (s, 6H, OCH_3); 6,73 - 7,23 (m, 18H, CH_{Ph})
K⁸-Q-K⁸	1625	708	5,20	3,19 (m, 8H, CH_2); 3,62 (m, 8H, CH); 6,99 - 8,09 (m, 18H, CH_{Ph})
K⁹-Q-K⁹	1621	703	5,28	1,5 (m, 12H, CH_2) ; 3,13 (m, 8H, NCH_2); 6,9-7,4 (m, 20H, CH_{Ph})
L¹-Q-L¹	1620	675	5,16	- nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
L²-Q-L²	1623	681	5,16	1,25 - 1,30 (t, 12H, CH_3); 3,62 - 3,64 (q, 8H NCH_2); 7,23 - 7,79 (m, 10H, CH_{Ph})
L³-Q-L³	1626	687	5,19	4,8 (s, 8H, NCH_2); 7,31 (s, 20H, CH_{Ph}); 7,33 - 7,89 (m, 10H, CH_{Ph})
L⁴-Q-L⁴	1636	678	5,17	- nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
L⁵-Q-L⁵	1618	678	5,18	2,12 (m 8H, CH_2); 3,66 (m, 8H, NCH_2); 7,42 - 7,90 (m, 10H, CH_{Ph})
L⁶-Q-L⁶	1624	685	5,16	1,71 (m, 12H, CH_2); 3,74 (m, 8H, NCH_2); 7,33 - 7,94 (m, 10H, CH_{Ph})
L⁷-Q-L⁷	1608	653	5,46	1,25 - 1,30 (t, 12H, CH_3); 1,54 (s, 18H, CH_3); 3,63 - 3,64 (q, 8H, NCH_2)
L⁸-Q-L⁸	1617	658	5,45	1,57 (s, 18H, CH_3); 4,75 (m, 8H, NCH_2); 7,24 - 7,34 (m, 20H, CH_{Ph})
L⁹-Q-L⁹	1614	650	5,36	1,53 (s, 18H, CH_3); 3,76 (m, 8H, NCH_2); 3,79 (m, 8H, OCH_2)
L¹⁰-Q-L¹⁰	1608	652	5,41	- nicht auswertbar, geringe Löslichkeit
L¹¹-Q-L¹¹	1612	657	5,41	1,53 (s, 18H, CH_3); 1,70 (m, 12H, CH_2); 3,71 (m, 8H, NCH_2)
L¹²-Q-L¹²	1612	628	5,35	1,26 - 1,31 (t, 12H, CH_3); 2,94 (s, 6H, CH_3); 3,62 - 3,68 (q, 8H, NCH_2)
L¹³-Q-L¹³	1618	633	5,40	2,98 (s, 6H, CH_3); 4,75 (m, 8H, NCH_2); 7,23 - 7,32 (m, 20H, CH_{Ph})
L¹⁴-Q-L¹⁴	1621	626	5,34	2,93 (s, 6H, CH_3); 3,72 - 3,75 (m, 8H, NCH_2); 3,80 - 3,83 (m, 8H, OCH_2)
L¹⁵-Q-L¹⁵	1618	609	5,38	0,88 (t, 6H, CH_3); 1,31 (m, 12H, CH_2); 1,48 (m, 4H, CH_2); 1,75 (m, 4H, CH_2); 3,67 (m, 8H, NCH_2); 3,75 (m, 8H, OCH_2 (Morpholin)); 4,42 (t, 4H, OCH_2 (O-Kette))
M¹-Q-M¹	1610	686	5,21	3,32 (s, 12H, NCH_3); 7,45 - 7,48 (m, 6H, CH_{Ph}); 7,78 - 7,82 (m, 4H, CH_{Ph})
M²-Q-M²	1614	694	5,18	1,30 (t, 12H, CH_3); 3,63 (breit, 8H, NCH_2); 7,45 - 7,81 (m, 10H, CH_{Ph})
M³-Q-M³	1616	698	5,21	4,83 (breit, 8H, NCH_2); 7,27 - 7,83 (m, 20H, CH_{Ph}); 7,44 - 7,49 (m, 6H, CH_{Ph}); 7,84 - 7,87 (m, 4H, CH_{Ph})
M⁴-Q-M⁴	1613	691	5,17	3,81 (m, 8H, NCH_2); 3,84 (m, 8H, OCH_2); 7,44 - 7,51 (m 6H, CH_{Ph}); 7,79 - 7,82 (m, 4H, CH_{Ph})
M⁵-Q-M⁵	1610	689	5,16	2,15 (m, 8H, CH_2); 3,48 (s, 4H, NCH_2); 4,00 (s, 4H, NCH_2); 7,45-7,53 (m, 6H, CH_{Ph}); 7,79-7,83 (m, 4H, CH_{Ph})

* in Trichlormethan vermessen

Fortsetzung

Z-Q-Z	IR: $\nu_{\text{C=O}}$ [cm ⁻¹] (KBr)	UV/Vis * λ_{max} [nm]	log ϵ	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm], CDCl ₃
M ⁶ -Q-M ⁶	1615	696	5,18	1,74 (m, 12H, CH ₂); 3,73 (m, 8H, NCH ₂); 7,43 - 7,48 (m, 6H, CH _{Ph}); 7,78 - 7,82 (m, 4H, CH _{Ph})
M ⁷ -Q-M ⁷	1599	665	5,44	1,29 (t, 12H, CH ₃); 1,55 (s, 18H, CH ₃); 3,63 (breit, 8H, NCH ₂)
M ⁸ -Q-M ⁸	1604	669	5,48	1,58 (s, 18H, CH ₃); 4,48 - 4,53 (m, 4H, NCH ₂); 4,97 - 5,03 (m, 4H, NCH ₂); 7,24 - 7,34 (m, 20H, CH _{Ph})
M ⁹ -Q-M ⁹	1601	664	5,43	1,50 (s, 18H, CH ₃); 3,76 (m, 16H, NCH ₂ , OCH ₂)
M ¹⁰ -Q-M ¹⁰	1595	663	5,44	DMSO-d₆ 1,52 (s, 18H, CH ₃); 1,56 (m, 8H, CH ₂); 2,08 (m, 8H, NCH ₂)
M ¹¹ -Q-M ¹¹	1598	669	5,44	1,57 (s, 18H, CH ₃); 1,73 (breit, 12H, CH ₂); 3,71 (breit, 8H, NCH ₂)
M ¹² -Q-M ¹²	1612	642	5,42	3,00 (s, 6H, CH ₃); 4,85 (m, 8H, CH ₂); 7,24 - 7,39 (m, 20H, CH _{Ph})
M ¹³ -Q-M ¹³	1617	636	5,44	2,92 (s, 6H, CH ₃); 3,72 (m, 8H, NCH ₂); 3,81 (m, 8H, OCH ₂)

* in Trichlormethan vermessen

unsymmetrische 1,3-Quadraine

Z-Q-Z'	IR: $\nu_{\text{C=O}}$ [cm ⁻¹] (KBr)	UV/Vis * λ_{max} [nm]	log ϵ	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm]
K ¹ -Q-A ²	1618	622	5,27	3,09 (s, 6H, NCH ₃); 3,34 (s, 6H, NCH ₃); 6,39 (dd, 1H, CH _{Ph}); 6,49 (d, 1H, CH _{th}); 6,51 (dd, 1H, CH _{Ph}); 8,30 (d, 1H, CH _{th}); 8,39 (dd, 1H, CH _{Ph}) CDCl₃
K ¹ -Q-A ³	1624	643	5,45	3,06 (s, 6H, NCH ₃); 3,35 (s, 6H, NCH ₃); 6,09 (d, 1H, CH _{Ph}); 6,44 (dd, 1H, CH _{Ph}); 6,89 (d, 1H, CH _{th}); 7,74 (d, 1H, CH _{Ph}); 7,97 (d, 1H, CH _{th}); 11,79 (s, 1H, OH) DMSO-d₆
K ¹ -Q-A ⁴	1623	648	5,51	1,12 (t, 6H, CH ₃); 3,32 (s, 6H, NCH ₃); 3,42 (q, 4H, NCH ₂); 6,05 (d, 1H, CH _{th}); 6,39 (dd, 1H, CH _{Ph}); 6,84 (d, 1H, CH _{th}); 7,72 (d, 1H, CH _{Ph}); 7,92 (d, 1H, CH _{th}); 11,79 (s, 1H, OH) DMSO-d₆
K ¹ -Q-B ¹	1625	662	5,48	1,86 (m, 4H, CH ₂); 2,55 - 2,63 (m, 4H, CH ₂); 3,28 (s, 6H, NCH ₃); 3,33 (t, 2H, NCH ₂); 3,35 (t, 2H, NCH ₂); 6,69 (d, 1H, CH _{th}); 7,39 (s, 1H, CH _{Ph}); 7,84 (d, 1H, CH _{th}); 12,08 (s, 1H, OH) DMSO-d₆
K ¹ -Q-B ²	1617	663	5,50	1,28 (s, 6H, CH ₃); 1,46 (s, 6H, CH ₃); 3,20 (s, 6H, NCH ₃); 3,3 (m, 2H, NCH ₂); 3,40 (m, 2H, NCH ₂); 6,23 (d, 1H, CH _{th}); 7,90 (d, 1H, CH _{th}); 7,96 (s, 1H, CH _{Ph}); 12,22 (breit, 1H, OH) CDCl₃
K ¹ -Q-C ¹	1620	564	5,14	3,38 (s, 6H, NCH ₃); 3,87 (s, 3H, OCH ₃); 6,59 (d, 1H, CH _{th}); 6,96 (d, 2H, CH _{Ph}); 8,25 (d, 2H, CH _{Ph}); 8,35 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
K ¹ -Q-C ³	1632	609	**	3,41 (s, 6H, NCH ₃); 5,73 (s, 2H, CH _{Ph}); 7,10 (d, 1H, CH _{th}); 8,02 (d, 1H, CH _{th}); 10,19 (s, 1H, OH); 11,50 (s, 2H, OH) DMSO-d₆
K ¹ -Q-D ¹	1605	645	5,48	1,75 (s, 6H, CCH ₃); 3,19 (s, 6H, NCH ₃); 3,59 (s, 3H, NCH ₃); 5,91 (s, 1H, CH _{methin}); 6,23 (d, 1H, CH _{th}); 6,99 - 7,36 (m, 4H, CH _{benzo}); 7,98 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
K ¹ -Q-E	1621	612	5,45	1,02 (t, 3H, CH ₃); 2,31 (s, 3H, CH ₃); 2,37 (q, 2H, CH ₂); 6,64 (d, 1H, CH _{th}); 7,89 (d, 1H, CH _{th}); 10,96 (s, 1H, NH) DMSO-d₆
K ¹ -Q-F	1608	587	5,22	2,21 (d, 3H, CH ₃); 2,89 (s, 3H, CH ₃); 3,26 (s, 6H, NCH ₃); 3,43 (s, 3H, NCH ₃); 6,36 (d, 1H, CH _{th}); 6,75 (d, 1H, CH _{pvtrol}); 8,14 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃

*) in Trichlormethan vermessen; **) aufgrund geringer Löslichkeit nicht bestimmbar

Fortsetzung

Z-Q-Z'	IR: $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] (KBr)	UV/Vis * λ_{max} [nm]	log ϵ	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm]
K ¹ -Q-K ⁵	1613	670	5,27	3,27 (s, 6H, NCH ₃); 6,36 (d, 1 CH _{th}); 6,53 (d, 1 CH _{th}); 7,22 - 7,34 (m, 10 CH _{Ph}); 7,83 (d, 1 CH _{th}); 8,00 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
K ¹ -Q-L ¹	1614	655	5,12	3,19 (s, 6H, NCH ₃); 3,35 (s, 6H, NCH ₃); 6,98 (d, 1H, CH _{th}); 7,35 - 7,65 (m, 5H, CH _{Ph}); 7,97 (d, 1H, CH _{th}) DMSO-d₆
K ³ -Q-A ²	1618	621	5,26	2,11 (m, 4H, CH ₂); 3,03 (s, 6H, NCH ₃); 3,77 (m, 4H, NCH ₂); 6,53 (dd, 1H, CH _{Ph}); 6,62 (dd, 1H, CH _{Ph}); 6,96 (d, 1H, CH _{th}); 8,09 (d, 1H, CH _{th}); 8,11 (dd, 1H, CH _{Ph}) DMSO-d₆
K ⁴ -Q-A ²	1618	625	5,25	1,69 (m, 6H, CH ₂); 3,02 (s, 6H, NCH ₃); 3,77 (m, 4H, NCH ₂); 6,51 (dd, 1H, CH _{Ph}); 6,60 (dd, 1H, CH _{Ph}); 7,18 (d, 1H, CH _{th}); 8,08 - 8,13 (m, 1H, CH _{Ph}); 8,11 (d, 1H, CH _{th}) DMSO-d₆
K ³ -Q-C ¹	1619	563	5,13	2,18 (m, 4H, CH ₂); 3,64 (m, 4H, NCH ₂); 3,86 (s, 3H, OCH ₃); 6,52 (d, 1H, CH _{th}); 6,95 (d, 1H, CH _{Ph}); 8,20 (d, 1H, CH _{Ph}); 8,28 (d, 1H, CH _{th}) CDCl₃
K ⁴ -Q-D ¹	1606	649	5,40	1,75 (s, 6H, CCH ₃); 1,77 (m, 6H, CH ₂); 3,58 (m, 4H, NCH ₂); 3,69 (s, 3H, NCH ₃); 5,95 (s, 1H, CH); 6,57 (d, 1H, CH _{th}); 7,21 - 7,49 (m, 4H, CH _{benzo}); 7,91 (d, 1H, CH _{th}) Aceton-d₆
K ⁹ -Q-C ²	1615	590	5,09	1,59 (m, 6H, CH ₂); 3,49 (m, 4H, NCH ₂); 6,79 (d, 2H, CH _{Ph}); 7,04 - 7,28 (m, 10H, CH _{Ph}); 7,79 (d, 2H, CH _{Ph}); 10,09 (s, 1H, OH) DMSO-d₆
L ¹ -Q-D ¹	1612	644	5,19	1,77 (s, 6H, CCH ₃); 3,29 (s, 6H, NCH ₃); 3,66 (s, 3H, NCH ₃); 6,02 (s, 1H, CH _{Methin}); 7,09 - 7,27 (m, 2H, CH _{benzo}); 7,34 - 7,46 (m, 5H, CH _{Ph}); 7,76 - 7,79 (m, 2H, CH _{benzo}) CDCl₃
L ¹² -Q-D ¹	1609	629	5,37	1,29 (t, 6H, CH ₃); 1,77 (s, 6H, CCH ₃); 2,87 (s, 3H, CH ₃); 3,67 (q, 4H, NCH ₂); 3,79 (s, 3H, NCH ₃); 6,08 (s, 1H, CH _{Methin}); 7,30 - 7,55 (m, 4H, CH _{Benzo}) Aceton-d₆
L ¹³ -Q-D ¹	1611	629	5,31	1,76 (s, 6H, CCH ₃); 2,99 (s, 3H, CH ₃); 3,68 (s, 3H, NCH ₃); 4,74 (s, 4H, NCH ₂); 6,04 (s, 1H, CH _{Methin}); 7,09 - 7,40 (m, 14H, CH _{Ph} + CH _{benzo}) CDCl₃
M ² -Q-D ¹	1610	657	5,22	1,34 (t, 6H, CH ₃); 1,76 (s, 6H, CCH ₃); 3,63 (s, 3H, NCH ₃); 3,63 - 3,67 (m, 4H, NCH ₂); 5,97 (s, 1H, CH _{Methin}); 7,06 - 7,24 (m, 2H, CH _{benzo}); 7,33 - 7,46 (m, 5H, CH _{Ph}); 7,78 - 7,81 (m, 2H, CH _{benzo}) CDCl₃

*) in Trichlormethan vermessen;

symmetrische 1,3-Croconine

Z-Kr-Z	IR: $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹] (KBr)	UV/Vis * λ_{max} [nm]	log ϵ	¹ H-NMR, δ -Werte [ppm]
K ¹ -Kr-K ¹	1662 1635 1586	786 786 **	5,42	3,57 (m, 12H, NCH ₃); 7,14 (breit, 2H, CH _{th}); 8,63 (breit, 2H, CH _{th}) Trifluoressigsäure-d
K ² -Kr-K ²	1665 1641 1598	793 792 **	5,36	3,59 (m, NCH ₂); 3,67 (m, OCH ₃); 6,9 (d, CH _{th}); 8,44 (breit, CH _{th}) wenig löslich - sehr schwache Signale DMSO-d₆
K ³ -Kr-K ³	1652 1636 1579	793 794 **	5,41	2,24 (m, 8H, CH ₂); 3,88 (m, 8H, NCH ₂); 7,03 (breit, 2H, CH _{th}); 8,58 (breit, 2H, CH _{th}) Trifluoressigsäure-d
K ⁴ -Kr-K ⁴	1662 1638 1588	798 799 **	5,39	1,75 (m, 12H, CH ₂); 3,79 (m, 8H, NCH ₂); 6,55 (d, 2H, CH _{th}); 8,75 (d, 2H, CH _{th}) CDCl₃

*) in Dichlormethan, **) in Trichlormethan vermessen

Fortsetzung

Z-Kr-Z	IR: $\nu_{C=O}$ [cm^{-1}] (ATR)	UV/Vis * λ_{max} [nm]	log ϵ	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm]
K⁵-Kr-K⁵	1661 1584 1555	849	5,29	6,69 (d, 2H, CH _{th}); 7,29 – 7,46 (m, 20H, CH _{Ph}); 8,69 (breit, 2H, CH _{th}) CDCl₃
B²-Kr-B²	1666 1597 1528	861	5,25	1,22 (s, 12H, CH ₃); 1,37 (s, 12H, CH ₃); 1,73 (m, 8H, CH ₂); 3,45 (m, 4H, NCH ₂); 3,56 (m, 4H, NCH ₂); 8,75 (s, 2H, CH _{Ph}); 14,51 (breit, 2H, OH) DMSO-d₆

*) in Trichlormethan vermessen

unsymmetrische 1,3-Croconine

Z-Q-Z'	IR: $\nu_{C=O}$ [cm^{-1}] (KBr) / MS	UV/Vis * λ_{max} [nm]	log ϵ	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm]
K¹-Kr-A⁴	1659 1616 /-	800,5	5,33	1,23 (t, 6H, CH ₃); 3,49 - 3,54 (m, 4H, NCH ₂); 3,67 (s, 6H, NCH ₃); 6,12 (d, 1H, CH _{Ph}); 6,47 (dd, 1H, CH _{Ph}); 7,45 (d, 1H, CH _{th}); 8,69 (d, 1H, CH _{th}); 8,96 (d, 1H, CH _{Ph}) DMF-d₇
K²-Kr-A⁴	1664 1656 1619 /-	806,0	5,36	1,23 (t, 6H, CH ₃); 3,54 (m, 4H, NCH ₂); 3,97 (m, 4H, NCH ₂); 4,05 (m, 4H, OCH ₃); 6,14 (d, 1H, CH _{Ph}); 6,49 (dd, 1H, CH _{Ph}); 7,45 (d, 1H, CH _{th}); ~8,8 (breit, CH _{th}); 8,97 (d, 1H, CH _{Ph}) DMF-d₇
K³-Kr-A⁴	1654 1615 /-	804,0	5,32	1,26 (t, 6H, CH ₃); 2,17 (m, 4H, CH ₂); 3,47 (m, 4H, NCH ₂); 3,67 (m, 4H, NCH ₂); 6,17 (d, 1H, CH _{Ph}); 6,38 (dd, 1H, CH _{Ph}); 6,45 (d, 1H, CH _{th}); 8,70 (d, 1H, CH _{th}); 9,02 (d, 1H, CH _{Ph}) CDCl₃
K⁴-Kr-A⁴	1675 1616 /-	807,5	5,27	1,14 (t, 6H, CH ₃); 3,44 (q, 4H, NCH ₂); 3,95 (m, 4H, NCH ₂); 6,04 (d, 1H, CH _{Ph}); 6,40 (dd, 1H, CH _{Ph}); 7,54 (d, 1H, CH _{th}); 8,63 (d, 1H, CH _{th}); 8,77 (d, 1H, CH _{Ph}) DMSO-d₆ 1,21 (t, 6H, CH ₃); 1,89 - 2,07 (m, 6H, CH ₂); 3,62 - 3,73 (m, 4H, NCH ₂); 4,08 - 4,21 (m, 4H, NCH ₂); 7,14 (dd, 1H, CH _{Ph}); 7,29 (d, 1H, CH _{Ph}); 7,65 + 7,67 (d+d, 1H, CH _{th}); 8,14+8,31 (d+d, 1H, CH _{th}); 8,4 (breit, 1H, OH /NH); 8,79+8,92 (d+d, 1H, CH _{th}) Trifluoressigsäure-d
K¹-Kr-B²	1666 1649 1596 ATR/ m/z = 479 [M ⁺]	815	5,26	1,27 (s, 6H, CH ₃); 1,45 (s, 6H, CH ₃); 1,73 - 1,77 (m, 4H, CH ₂); 3,30 - 3,98 (breit, NCH ₂ / NCH ₃); 7,24 (1H, CH _{th}); 8,65 (d, 1H, CH _{th}); 8,98 (s, 1H, CH _{Ph}) DMF-d₇ 1,34 (s, 6H, CH ₃); 1,52 (s, 6H, CH ₃); 2,01 - 2,15 (breit, 4H, CH ₂); 3,58 - 3,79 (breit, 10H, NCH ₃ / NCH ₂); 7,59 (d, 1H, CH _{th}); 7,84 (s, 1H, CH _{Ph}); 8,74 (1H, CH _{th}) Trifluoressigsäure-d
K²-Kr-B²	1666 1612 /-	811,5	5,22	1,28 (s, 6H, CH ₃); 1,46 (s, 6H, CH ₃); 1,78 (m, 4H, CH ₂); 3,48 (m, 2H, NCH ₂); 3,58 (m, 2H, NCH ₂); 3,86 – 3,93 (m, 8H, NCH ₂ / OCH ₂); 7,14 (d, 1H, CH _{th}); 8,67 (d, 1H, CH _{th}); 9,00 (s, 1H, CH _{Ph}) DMF-d₇ 1,33 (s, 6H, CH ₃); 1,51 (s, 6H, CH ₃); 2,07 (m, 4H, CH ₂); 3,57 (m, 4H, NCH ₂); 4,29 (m, 4H, NCH ₂); 4,63 (m, 4H, OCH ₃); 1,63 (1H, CH _{th}); 7,83 (s, 1H, CH _{Ph}); 8,84 (1H, CH _{th}) Trifluoressigsäure-d
K⁴-Kr-B²	1666 1641 1604 ATR / -		5,29	1,34 (s, 6H, CH ₃); 1,52 (s, 6H, CH ₃); 1,89 - 2,50 (m, 10H, CH ₂); 3,58 (m, 4H, NCH ₂); 4,15 (m, 4H, NCH ₂); 7,67 (d, 1H, CH _{th}); 7,83 (s, 1H, CH _{Ph}); 8,78 (breit, 1H, CH _{th}) Trifluoressigsäure-d

*) in Trichlormethan vermessen

1,2-Quadratsäurefarbstoffe

	IR: $\nu_{\text{C=O}}$ [cm^{-1}] (KBr)	UV/Vis *		DSC	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [ppm], CDCl_3
		λ_{max} [nm]	log ϵ		
$\text{Q}(\text{K}^1)_2$	1745 1712	523	4,74	243 Zers.	3,14 (s, 12H, NCH_3); 6,35 (s, 1H, CH_{th}); 7,96 (s, 1H, CH_{th})
$\text{Q}(\text{K}^5)_2$	1754	542	4,49	247	6,51 (d, 2H, CH_{th}), 7,18 - 7,35 (m, 20 CH_{ph}), 8,00 (d, 2H, CH_{th})

*) in Trichlormethan vermessen

Bekannte symmetrische 1,3-Quadraine **Z-Q-Z** mit Aminophenyl-(**A**, **B**), Methoxyphenyl- (**C**), Pyrrolyl- (**E**, **F**) und Indolinyll-(**D**) Resten

Z-Q-Z	UV/Vis *	
	λ_{max} [nm]	log ϵ
A¹-Q-A¹	627	5,49
A²-Q-A²	630	5,09
A³-Q-A³	637	5,52
A⁴-Q-A⁴	643	5,55
B¹-Q-B¹	668	5,54
B²-Q-B²	670	5,56
C¹-Q-C¹	540	5,15
C³-Q-C³	571	5,21
D¹-Q-D¹	634	5,47
E -Q- E	565	5,34
F -Q- F	528	5,00

Bekannte symmetrische 1,3-Croconine **Z-Kr-Z** mit Aminophenyl-(**A**) Resten

Z-Kr-Z	UV/Vis *	
	λ_{max} [nm]	log ϵ
A³-Q-A³	816	5,32
A⁴-Kr-A⁴	824 823 **	5,36

*) in Trichlormethan, **) in Dichlormethan vermessen

Lösungsmittelabhängigkeit der längstwelligten Absorption in nm / cm⁻¹ der Azofarbstoffe **104**, **105**, **106**, **107** und des Tricyanethylens **124a**

π^* [144] [nm] [kcm ⁻¹]	CH -0,02	Tetra 0,06	Dioxan 0,52	Toluol 0,53	EtOH 0,57	ACN 0,78	MC 0,78	DMF 0,87	DMSO 1,01	a [kcm ⁻¹]	b [kcm ⁻¹]	R
104a	446 22,421	454 22,026	464 21,551	464 21,551	477 20,964	478 20,920	482 20,746	492 20,325	500 20,000	22,580	-2,43	-0,9725
104b	486 20,576	497 20,120	507 19,723	520 19,230	516 19,379	520 19,230	527 18,975	530 18,867	537 18,621	20,520	-1,91	-0,9772
104c	552 18,115	529 18,903	536 18,656	536 18,656	545 18,348	520 19,230	555 18,018	560 17,857	567 17,636	19,282	-1,55	-0,9715
104d	570 17,543	582 17,182	582 17,182	586 17,064	593 16,863	594 16,835	603 16,583	601 16,638	605 16,528	17,527	-1,02	-0,9560
105a	452 22,123	458 21,834	467 21,413	468 21,367	463 21,598	472 21,186	473 21,141	484 20,661	489 20,449	22,246	-1,61	-0,9566
105b	495 20,202	501 19,960	505 19,801	507 19,723	508 19,685	512 19,531	515 19,417	522 19,157	526 19,011	20,285	-1,16	-0,9716
105c	526 19,011	533 18,761	538 18,587	539 18,552	541 18,484	546 18,315	550 18,181	554 18,050	558 18,939	19,062	-1,09	-0,9856
106a	501 19,960	508 19,685	525 19,047	520 19,230	534 18,726	542 18,450	536 18,656	555 18,018	567 17,636	20,152	-2,29	-0,9623
106b	540 18,518	550 18,181	564 17,730	563 17,761	585 17,094	589 16,977	581 17,211	604 16,556	611 16,366	18,649	-2,18	-0,9529
106c	509 19,646	518 19,305	528 18,939	526 19,011	535 18,691	548 18,248	545 18,348	558 17,921	568 17,605	19,817	-2,03	-0,9677
106d	554 18,050	565 17,699	579 17,271	574 17,421	590 16,949	607 16,474	603 16,583	616 16,233	624 16,025	18,199	-2,12	-0,9677
107a	503 19,880	510 19,607	516 19,379	519 19,267	519 19,267	523 19,120	527 18,975	534 18,726	538 18,587	19,940	-1,27	-0,9834
107b	510 19,607	518 19,305	519 19,267	522 19,157	525 19,047	527 18,975	534 18,726	534 18,726	540 18,518	19,645	-1,05	-0,9667
107c	510 19,607	517 19,342	519 19,267	522 19,157	524 19,083	527 18,975	532 18,796	537 18,621	541 18,484	19,677	-1,10	-0,9677
107d	510 19,607	519 19,267	521 19,193	524 19,083	528 18,939	531 18,832	534 18,726	537 18,621	543 18,416	19,626	-1,14	-0,9806
107e	509 19,646	515 19,417	515 19,417	516 19,379	519 19,267	519 19,267	525 19,047	528 18,939	533 18,761	19,711	-0,81	-0,9806
107f	505 19,801	508 19,685	514 19,455	515 19,417	518 19,305	521 19,193	523 19,120	532 18,796	537 18,621	19,944	-1,17	-0,9552
107g	534 18,726	542 18,450	547 18,281	550 18,181	556 17,985	556 17,985	563 17,761	562 17,793	537 18,621	18,790	-1,26	-0,9643
107h	540 18,518	547 18,281	548 18,248	554 18,050	560 17,857	560 17,857	569 17,574	565 17,699	574 17,421	18,572	-1,08	-0,9568
107i	540 18,518	547 18,281	548 18,248	554 18,050	560 17,857	560 17,857	569 17,574	570 17,543	574 17,421	18,579	-1,12	-0,9702
107j	544 18,382	551 18,148	553 19,120	556 17,985	562 17,793	565 17,699	572 17,482	571 17,513	576 17,361	18,439	-1,05	-0,9601
107k	538 18,587	547 18,281	546 18,315	548 18,248	558 17,921	551 18,148	562 17,793	556 17,985	563 17,761	18,557	-0,76	-0,8787
107l	538 18,587	542 18,450	547 18,281	549 18,214	554 19,083	556 17,985	562 17,793	565 17,699	570 17,543	18,690	-1,07	-0,9672
124a	*	501 19,960	n.b.	507 19,723	509 19,646	513 19,493	515 19,417	519 19,667	521 19,193	20,066	-0,78	-0,9726

*) Löslichkeit nicht ausreichend; n.b.: nicht bestimmt blau: Daten in [k cm⁻¹]; schwarz: Daten in [nm]

E. Literaturverzeichnis

- [1] W.-D. Rudolf: *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Verlag Georg Thime, Stuttgart, New York, **1994**, E6a, 186
- [2] J. Liebscher: *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Verlag Georg Thime, Stuttgart, New York, **1994**, E8b, 1
- [3] a) E. Bulka, in A.R. Katritzky (Editor): *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, **1963** 2, 343; b) E. Bulka: *Heterocyclic Selenium Compounds*, in D.L. Klayman, W.H.H. Gunther (Eds.) *Organic Selenium Compounds, Their Chemistry and Biology*; Wiley Interscience, New York, **1973**
- [4] T. Moschny, H. Hartmann: *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1981
- [5] M. Roth, P. Dubs, E. Götschi, A. Eschenmoser: *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 710
- [6] A. Corsaro, G. Perrini, M.G. Teste, U. Chiacchio: *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1992**, 71, 197
- [7] a) R.A. Zingaro, F.C. Bennett Jr., G.W. Hammar: *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 292; b) F.S. Guziec jr.: *Seleno- and Tellurocarbonyl Compounds*, in S. Patai (Ed.): *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*: 2, 215
- [8] E. Bulka, K.-D. Ahlers, H. Ewert, W. Haase, P. Meier, W. Pilz: *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1910
- [9] R. Flaig: *Dissertation*, Uni Halle, **1996**
- [10] a) H. Hartmann: *DE 2023654*, *CAN* **1971**, 75, 35994 ; b) H. Hartmann: *Z. Chem.* **1971**, 11, 381; c) H. Hartmann: *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Verlag Georg Thime, Stuttgart, New York, **1993**, E8a, 10; d) J. Hocker, F. Jonas: *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Verlag Georg Thime, Stuttgart, New York, **1983**, E4, 683
- [11] K. Hirai, T. Ishiba: *Chem. Pharm. Bull.* **1972**, 20, 304
- [12] a) K. Hirai und T. Ishiba: *Heterocycles* **1978**, 9, 1223; b) K. Hirai und T. Ishiba: *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1987**, 26, 3017; c) H. Hartmann: *Z. Chem.* **1971**, 11, 421
- [13] H. Hartmann, W. Weber: *DD 253818*, *CAN* **1988**, 109, 170414
- [14] T. Moschny: *Dissertation*, Uni Halle, **1997**
- [15] L. Arapides: *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 249, 7
- [16] J. Teller, S. Dähne: *J. prakt. Chem.* **1990**, 352, 453
- [17] Y. Zhou, H. Hartmann: *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1996**, 118, 293
- [18] a) J. Liebscher, H. Hartmann: **1974**, *DD 112760*; b) J. Liebscher, H. Hartmann: *Z. Chem.* 14, **1974**, 470
- [19] a) J. Liebscher, H. Hartmann: *DD 121520*, *CAN* **1977**, 87, 23293; b) J. Liebscher, H. Hartmann: *Z. Chem.* **1976**, 16, 18
- [20] G. Seybold: *DE 3227329*; *CAN* **1984**, 100, 122768
- [21] S. Rajappa, M.D. Nair, B.G. Advani, R. Sreenivasan, J.A. Desai: *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1979**, 1762
- [22] a) J. Liebscher, E. Mitzner: *Z. Chem.* **1983**, 23, 19; b) A. Knoll, J. Liebscher: *J. prakt. Chem.* **1985**, 327, 463; c) A. Noack, H. Hartmann: *Tetrahedron*, **2002**, 58, 2137; d) A. Noack, A. Schröder, H. Hartmann: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(16), 3008; e) A. Noack, A. Schröder, H. Hartmann: *Dyes and Pigm.* **2003**, 57(2), 131; f) K. Eckert, A. Schröder, H. Hartmann: *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1327; g) H. Hartmann, K. Eckert, A. Schröder: *Angew. Chem.* **2000**, 112(3), 567
- [23] W. Kantlehner, M. Haubner, M. Vettel: *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 403
- [24] Y. Zhou, A. Linden, H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta*, **2000**, 83, 1576

- [25] a) E.J. Smutny: *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 208; b) S. Rajappa, B.G. Advani: *Indian J. Chem.* **1971**, *9*, 759; c) S. Rajappa, B.G. Advani: *Indian J. Chem.* **1974**, *12*, 1; d) S. Rajappa, B.G. Advani, R. Sreenivasan: *Indian J. Chem.* **1994**, *12*, 4; e) S. Rajappa, R. Sreenivasan: *Indian J. Chem.* **1978**, *16B*, 752
- [26] J. Liebscher, B. Abegaz, A. Areda: *J. prakt. Chem.* **1983**, 325, 168
- [27] a) H. Hartmann, P. Gerstner, D. Rohde: *Org. Letters*, **2001**, *3*, 1673; b) C. Heyde, I. Zug, H. Hartmann: *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3273; c) H. Hartmann, C. Heyde, I. Zug: *Synthesis*, **2000**, *6*, 805
- [28] a) I. Zug, H. Hartmann: *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 420; b) I. Zug, H. Hartmann: *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 439
- [29] H. Fiesselmann, P. Schipprak: *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 835
- [30] S. Hauptmann; E.-M. Werner: *J. prakt. Chem.* **1972**, *314*, 499
- [31] O. Stadler: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 1490, 2316
- [32] W. Steinkopf: *Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *403*, 17
- [33] A. Friedmann, J. Metzger: *C.R. Acad. Sci., Ser. C.* **1969**, *269(17)*, 1000
- [34] S. Scheithauer, H. Hartmann: *Z. Chem.* **1968**, *8*, 181
- [35] a) K. Gewalt: *J. prakt. Chem.* **1984**, *326*, 917; b) K. Gewalt: *DD 220960*, *CAN 1985*, *103*, 195990
- [36] Z. N. Nazarova, V. S. Pustarov: *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1969**, *4*, 586
- [37] a) D. Prim, G. Kirsch, J.-F. Nicoud: *Synlett*, **1998**, *4*, 383; b) D. Prim, G. Kisch: *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6511; c) D. Keil: *interne Mitteilung*, **2008**, *FEW Chemicals GmbH, ChemiePark Bitterfeld Wolfen, Areal A, Technikumstraße 1, 06766 Wolfen*
- [38] F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz: *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2810
- [39] C. Dell' Erba, M. Novi, G. Guanti, D. Spinelli: *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 327
- [40] CD-Römpp, Version 1.0, Chemie Lexikon, J. Falbe, M. Regitz, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1995**
- [41] E. Ueta, H. Nakano, Y. Shiota: *Chem. Lett.* **1994**, 2397
- [42] a) J.F. Hartwig: *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217; b) S.L. Buchwald: *J. Am. Soc.* **1996**, *118*, 7215; c) M.C. Harris, S.L. Buchwald: *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (17), 5327
- [43] M. Watanabe, T. Yamamoto, M. Nishiyama: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 133
- [44] a) M. Halik, H. Hartmann, G. Schmidt, P. Gerstner: *WO 2004058740*, *CAN 2004*, *141*, 132409; b) P. Gerstner, H. Hartmann: *Synthesis* **2002**, 2487; c) A. Tabet, A. Schröder, H. Hartmann, D. Rohde, L. Dunsch: *Org. Lett.* **2003** (5), 1817
- [45] H. Passing: *J. prakt. Chem.* **1939**, *153*, 1
- [46] a) O. Wallach: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 1872; b) *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Autoren-Kollektiv, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, 499
- [47] F. Feher: Selenwasserstoff, in G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*; Bd. 1, 412; Ferdinand Enke, Stuttgart, **1975**
- [48] a) D. Keil: *Betriebsinterne Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Aluminiumselenid*, Sensient Imaging Technologies GmbH, ChemiePark Bitterfeld Wolfen, Areal A, Sensient Straße 3, 06766 Wolfen; b) T. Seele: *Betriebsinterne Arbeitsvorschrift für die Ullmann Reaktion*, dto.; c) R. Ackermann: *Betriebsinterne Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer Dispersion für elektrophotographische Testzwecke*, dto.
- [49] H. Hartmann, I. Reuther: *J. prakt. Chem.* **1973**, *315*, 144
- [50] a) I. B. Douglass: *J. Amer. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 741; b) M.O. Lozinskii, P.S. Pel'kis: *Usp. Khim.* **1968**, *37*, 840; *Engl. Transl.* **1968**, *37*, 363; *CAN 1968*, *69*, 43533

- [51] H. Rheinboldt: *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Verlag Georg Thime, Stuttgart **1955**, 9, 937
- [52] E. Bulka, K.-D. Ahlers, E. Tuček: *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1459
- [53] Y. Zhou, H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta*, **2000**, 83, 539
- [54] Z. Arnhold: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1961**, 26, 3051
- [55] H. Hartmann, A. Hunze, A. Kanitz, W. Rogler, D. Rohde: *DE 10105916*
- [56] J. Liebscher, A. Rolfs: *Organic Syntheses* **1996**, 74, 257
- [57] R. Gompper und J. Schelble: *Synthesis* **1981**, 647
- [58] a) C. Willgerod: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 534; b) K. Kindler: *J. Liebigs Ann. Chem.* **1923**, 431, 187
- [59] A. Kanitz, H. Hartmann: *Privatmitteilung*
- [60] a) O. Zeika, H. Hartmann: *Synthesis*, **2004**, 3, 377; b) W. Rogler, A. Kanitz, H. Hartmann, J. Schumann,: WO 0153286, *CAN* **2001**, 135, 137394
- [61] H. Gold: *Angew. Chem.* **1960**, 72, 956
- [62] W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H.-J. Bräuner, M. Hauber: *Chemiker Zeitung* **1989**, 113, 257
- [63] a) H. Hartmann, S. Scheithauer, V. Schönjahn: *DD 77263*, *CAN* **1971**, 75, 130764; b) I. Zug, H. Hartmann: *Z. Naturforsch.* **2004**, B 59(4) 439; c) F.A. Mikhailenko und L.I. Shevchuk: *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1974**, 10, 1325
- [64] a) G. Seybold, H. Eilingsfeld, G. Hansen: *DE 2738885*, *CAN* **1979**, 91, 6397; b) H. Eilingsfeld, G. Hansen, G. Seybold, G. Zeidler: *DE 2735751*, *CAN* **1979**, 90, 205769; b) W. Breitschaft, U. Mayer, G. Seybold: *DE 3618265*, *CAN* **1988**, 108, 152142; c) V. Bach, K.H. Etbach, S. Gruettner, H. Reichelt, R. Sens, G. Lamm: *EP 0441208*, *CAN* **1991**, 115, 282254 ; d) B. Albert, P. Neumann, G. Hansen, K.D. Schomann: *DE 3428458*, *CAN* **1986**, 105, 33064
- [65] *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Autoren-Kollektiv, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, **2004**, S.383
- [66] H. Hartmann, S. Scheithauer: *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 827
- [67] A. Kanitz, H. Hartmann, Ch. Fricke: *EP 0941990*, *CAN* **1999**, 131, 215686
- [68] K. Eckert, C. Mokry, A. Schröder, H. Hartmann: *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1999**, 152, 99
- [69] H. Zollinger: *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, 3. Rev. ed., **2003**, 105
- [70] a) H. Hartmann: *J. Prakt. Chem.* **1967**, 36[2], 50; b) H. Hartmann: *DD 53830*, **1966**; *CAN* **1967**, 67, 33841
- [71] A. Kanitz: *Dissertation*, Uni Halle, **1994**
- [72] a) A. Noack, A. Schröder, H. Hartmann, D. Rohde, L. Dunsch: *Org. Letters* **2003**, 5 (14), 2393; b) A. Noack, A. Schröder, H. Hartmann: *Dyes and Pigm.* **2003**, 57, 131
- [73] A. Noack, H. Hartmann: *Chem. Lett.* **2002**, 644
- [74] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe: *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2082
- [75] I.-Y. Wu, J.T. Lin, Y.-T. Tao, E. Balasubramaniam, Y.Z. Su, C.-W. Ko: *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2626
- [76] I.-Y. Wu, J.T. Lin, Y.-T. Tao, E. Balasubramaniam: *Adv. Mater.* **2000**, 12, 668
- [77] A. Tabet, H. Hartmann: *Synthesis* **2005**, 610
- [78] P.V. Bedworth, Y. Cai, A. Jen, S.R. Marder: *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2242
- [79] R. West, J. Niu: in J. Zabicky (Editor) *The Chemistry of the Carbonyl Group* **1970**, 2, 214
- [80] G. Seits, P. Imming: *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1227
- [81] A. Treibs, K. Jacob: *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 153
- [82] A. Treibs, K. Jacob, R. Tribollet: *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 741, 101

- [83] a) W. Ziegenbein, H.E. Sprenger: *Angew. Chem.* **1966**, 78, 937; b) H.E. Sprenger, W. Ziegenbein: *Angew. Chem.* **1967**, 79, 581
- [84] a) D. Keil: *unveröffentlichte Arbeitsergebnisse*, Sensient Imaging Technologies GmbH, ChemiePark Bitterfeld Wolfen, Areal A, Sensient Straße 3, 06766 Wolfen; b) M. Tanaka, M. Yasumoto, I. Shibuya, Y. Kawabata, T. Nakamura, H. Tachibana, E. Manda, T. Sekiguchi: *Nippon Kagaku Kaishi* **1989**, 1937, *CAN* **1990**, 112, 200588
- [85] a) K.-Y. Law, F.C.- Bailey, L.J. Bluett: *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1607; b) K.-Y. Law, F.C. Bailey: *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 2267
- [86] S. Cohen, S.G. Cohen: *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1533
- [87] a) A. Treibs, K. Jacob: *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 712, 123; b) K. Jacob: *Dissertation*, Uni München, **1967**
- [88] K.-Y. Law, S. Kaplan, R.K. Cradall: *Dyes and Pigm.* **1988**, 9, 187
- [89] a) K.-Y. Law: *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449; b) K.-Y. Law, *J. Imaging. Sci. Technol.* **1992**, 36, 567
- [90] a) C.T. Chen, S.R. Marder, L.T. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 259; b) C.T. Chen, S.R. Marder, L.T. Cheng: *J. Amer. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3117; c) C.W. Dirk, W.C. Herndon, F.Cervantes-Lee, H. Selnau, S.Martinez, P. Kalamegham, A. Tan, G. Campos, M. Velez, J. Zyss, I. Ledoux, L. T. Cheng, *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2214
- [91] E. Terpetschnig, J. R. Lakowicz: *Dyes and Pigm.* **1993**, 21, 227
- [92] E. Terpetschnig, H. Szmecinski, J. R. Lakowicz, *Analyt. Chim. Acta* **1993**, 282, 633
- [93] S-H. Kim, S.-K. Han, J.-H. Kim, M.-B. Lee, K.-N. Koh, S.-W. Kang: *Dyes and Pigm.* **2000**, 44, 55
- [94] A.H. Schmidt, W. Ried: *Synthesis* **1978**, 869
- [95] a) A.H. Schmidt W. Ried: *Synthesis*, **1978**, 1, 20; b) R.C. De Selms, C.J. Fox, R.C. Riordan: *Tetrahedron Lett.* **1970**, 10, 781; c) E.W. Neuse, B.R. Green: *J.Org. Chem.* **1974**, 39, 1585; d) H. Pütter: *Dissertation*, Uni Würzburg, **1972**
- [96] A. Schmidt, G. Schmitt, H. Dietrich: *Synthesis* **1990**, 579
- [97] A. Schmidt, H. Maibaum: *Synthesis* **1986**, 134
- [98] a) K.-Y. Law, F.C. Bailey: *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3278; b) K.-Y. Law, F.C. Bailey: *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 494; c) D.G. Farnum, J.R. Johnson, R.E. Hess, T.B. Marshall und B. Webster: *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5191; d) D. Belluš: *J. Amer. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8026; e) H. Staudinger, S. Bereza: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 533
- [99] a) D. Belluš, H. Fischer, H. Greuter, P. Martin: *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1785; b) J. W. Scheeren, R.J.F.M. Staps, R.J.F. Nivard: *Rec. Trav. Chim.* **1973**, 92, 11; c) J.W. Scheeren, W. Stevens: *Rec. Trav. Chim.* **1969**, 88, 897
- [100] J. Xie, A. B. Comeau, Ch. T. Seto: *Org. Letters* **2004**, 6, 83
- [101] a) H.E. Sprenger, W. Ziegenbein: *Angew. Chem.* **1968**, 80, 541; b) G. Maahs, P. Hegenberg: *Angew. Chem.* **1966**, 78, 927
- [102] a) W. Ried, H. Medem: *Synthesis*, **1974**, 670; b) P.M. Kazmaier, R.A. Burt, G. Baranyi: *US 4624904*, *CAN* **1987**, 106, 205165
- [103] G. A. Rillaers, H. Depoorter: *DE 1930224*, *CAN*, **1970**, 72, 122944
- [104] A. Treibs, K. Jacob: *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 201
- [105] K. Kazuharu, O. Yoshihiro, T. Yoshio: *JP 59-014150*, *CAN* **1985**, 102, 15216y
- [106] a) Kellog Reid, E., Ma. Sheau-Hwa: *WO 9301941*, *CAN* **1993**, 119, 282335n; b) Toru Harada, Kanagawa: *US 5312722*, **1994**
- [107] S. Yasui, M. Matsuoka, T. Kitao: *Dyes and Pigm.* **1988**, 10, 13
- [108] J. Griffiths: *The Functional Dyes- Definition, Design and Development*, *11. Internationales Farbensymposium*, Montreux, Schweiz, **23.-26.09.1999**
- [109] G. Seitz, J. Auch, W. Klein: *Chemiker-Zeitung*, **1987**, 111, 343

- [110] G. Seitz, W. Klein: *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1972**, 305, 683
- [111] a) L. Gmelin: *Ann. Phys. Chem.* **1825**, 4, 31; b) H. Bauer, *Naturwissenschaften* **1978**, 65, 487
- [112] F. Wöhler: *Ann. Phys. Chem.* **1828**, 12, 253
- [113] B. Homolka: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 54, 1393
- [114] R. Kuhn, G. Quadbeck, E. Röhm: *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 565, 1
- [115] a) K. Yamada, Y. Hirata: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1958**, 31(5), 550
- [116] P. Möckel, G. Stärk: *Z. Chem.* **1967**, 7, 62
- [117] P.W. Preisler, L. Berger: *J. Amer. Chem. Soc.* **1942**, 64, 67
- [118] C. Qinglin, L. Jiangqiong, P. Xiaojun: *Huaxue Shijie* **1999**, 139; *CAN* **1999**, 131, 102036
- [119] R. Malachowski, S. Prebendowski: *Chem. Ber.* **1938**, 71, 2241
- [120] S. N. Corns: *Dissertation*, University of Leeds, **1990**
- [121] D. Keil, H. Hartmann: *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 979
- [122] G. Marchesini; *Gazz. Chim. Ital.* **1893**, 23, 437
- [123] S. Scheithauer, H. Hartmann; *DD 63374*, *CAN* **1969**, 70, 77979
- [124] E. Ochiai, Y. Kashida; *J. Pharm. Soc. Japan* **1942**, 62, 97
- [125] J. Metzger, B. Koether: *Ann. Univ. Saraviensis*, Uni Saar, **1952**, 1, 23, 151; *CAN* **1953**, 47, 10524g-i, 10525a-b
- [126] F. Nagasawa; *J. Pharm. Soc. Japan* **1940**, 60, 219
- [127] H. Hartmann, R. Mayer: *Z. Chem.* **1966**, 6, 28
- [128] S. Scheithauer, H. Hartmann, R. Mayer: *Z. Chem.* **1981**, 8, 181
- [129] M. Watanabe, T. Yamamoto, M. Nishiyama: *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **2000**, 133
- [130] a) K.-T. Wong, T.H. Hung, S.C. Kao, C.H. Chou, Y.O. Su: *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **2001**, 1628; b) R. Kisselev, M. Thelakkat: *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **2002**, 1530
- [131] H. Hartmann, D. Keil: *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1999**, 152, 169
- [132] E. Bulka, K.D. Ahlers: *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1367
- [133] T. Yamabe, A. Nagasawa, H. Kitano, K. Fuku: *Kogyo Kagaku Zasshi* **1963**, 66(6), 821; *CAN* **1964**, 60, 8032^e
- [134] a) A. Kanitz: *interne Mitteilung*; b) J. Schumann, *Dissertation, Uni Freiberg*, **2001**
- [135] D.L. Klaymen und T.S. Griffin: *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, 95, 197
- [136] a) L.L. Lai und D.H. Reid: *Synthesis* **1993**, 870; b) D. Keil, H. Hartmann: *Synthesis* **2004**, 1, 15
- [137] *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Autoren-Kollektiv, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, 163
- [138] H. Münstroph: *Dissertation*, Uni Leipzig, **1984**
- [139] R. Radeglia, H. Hartmann, S. Scheithauer: *Z. Naturforschung* **1969**, 24/3, 286
- [140] a) D. Keil, H. Hartmann, I. Zug, A. Schroeder: *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 169
b) R. Pütter, Aromatische Diazoniumsalze, in E. Müller (Ed.), *Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1965**, X/1, 1
- [141] a) J. Griffiths: *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London, **1976**; b) J. Fabian, H. Hartmann: *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1980**
- [142] Ch. Reichardt: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. rev. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1990**
- [143] M. Klessinger, J. Michl: *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1995**
- [144] a) M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. J. Taft: *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2877; b) M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, R.W. Taft: *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6027

- [145] D. Keil, R. Flaig, A. Schroeder, H. Hartmann: *Dyes and Pigm.* **2001**, 50, 67
- [146] N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer: *Polymethine Dyes, Structure and Properties*, Sofia **1991**, 48 (St. Kliment Ohridski University Press 125, Trakia Blvd., 1113 Sofia)
- [147] H. Zollinger: *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, 3. rev. ed., **2003**, 105
- [148] a) S. Dähne, J. Ranft: *Z. phys. Chem.* **1963**, 224, 65; b) G. Scheibe, W. Seifert, H. Wengenmayr, C. Jutz: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **1963**, 67, 560; c) R. Radeaglia, E. Gey, K.-D. Nolte, S. Dähne: *J. prakt. Chem.* **1970**, 312, 877; d) E. Kleinpeter, R. Borsdorf, G. Bach, J. von Grossmann: *J. prakt. Chem.* **1973**, 315, 587
- [149] H. Schmidt, R. Wizinger: *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 623, 204
- [150] A. Kanitz, H. Hartmann: *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 2363
- [151] a) D. Keil, H. Hartmann, T. Moschny: *Dyes and Pigm.* **1991**, 17, 19; b) D. Keil, H. Hartmann: *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 979; c) D. Keil, H. Hartmann: *Dyes and Pigm.* **2000**, 44, 149; d) D. Keil, H. Hartmann: *Dyes and Pigm.* **2001**, 49, 161
- [152] M. Seekamp: *Dissertation*, FU Berlin, **1969**
- [153] P. Pfeiffer, E. Haack: *Liebigs Ann. Chem. Chem.* **1928**, 460, 156
- [154] *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Autoren-Kollektiv, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, 160
- [155] R. Borsdorf, M. Scholz: *Spektroskopische Methoden (IR, UV/Vis) in der organischen Chemie*, Bd. 21 aus der Reihe wiss. Taschenbücher, Akademie-Verlag Berlin, **1989**
- [156] *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Autoren-Kollektiv, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, 456
- [157] H. Hartmann, R. Radeaglia: *J. prakt. Chem.* **1975**, 317, 657
- [158] *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Autoren-Kollektiv, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, 393
- [159] W. Ried, A.H. Schmidt, W. Kuhn: *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2622
- [160] A.T. Blomquist, E.A. La Lancette: *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1387
- [161] J.C. Hinshaw: *Chem. Commun.* **1971**, 585, 630
- [162] A. Schmidt: *Synthesis* **1980**, 961, 980
- [163] R.W. Bigelow und H.-J. Freund: *Chem. Physics* **1986**, 107, 159
- [164] H. Falk, O. Hofer und A. Leodolter: *Mh. Chem.* **1975**, 106, 983
- [165] T. Moschny: *Diplomarbeit*, TH Merseburg, **1992**
- [166] K.-Y. Law: *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5184
- [167] L.C.S. Brooker, G.H. Keyes, R.H. Sprague, R.H. van Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F.L. White, H.H.J. Cressman und S.G. Dent: *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5332
- [168] a) W. Gahn: *Tetrahedron* **1976**, 32, 1931; b) A.Y. Il'chenko: *Ukr. Khim. Zh.* **1976**, 42, 162
- [169] H. Mayr, A.R. Ofial: *Nachrichten aus der Chemie* **2008**, 56 (9), 871; www.gdch.de
- [170] D. Keil, H. Hartmann, Ch. Reichardt: *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 935
- [171] a) A. Roedig, H. Ziegler: *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1800; b) A. Roedig, G. Märkl: *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 636, 1
- [172] V.D. Simonov, L.N. Chernova, S.G. Akhmerova, Ya.B. Yasman: *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16(11), 2313
- [173] *Produkt ST 630*: Synthon GmbH, 06766 Wolfen, ChemiePark Bitterfeld Wolfen, Areal A, Werkstattstraße 188
- [174] L. N. Chernova, V.D. Simonov: *J. Org. Chem. USSR* **1980**, 1404 (translated from: *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16 (8), 1653)
- [175] A. Roedig, L. Hörnig: *Chem. Ber.* **1955**, 88, 2003, 2010
- [176] P. Schang: *Dissertation*, Bad Homburg, **1981**

Erklärung zu Abkürzungen

Folgende Abkürzungen wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet:

Allgemeine Abkürzungen

RT Raumtemperatur

ST Siedetemperatur

Für organische Reste

Ph Phenyl

Th Thienyl

Bz Benzyl

Het Heterocyclus / heterocyclisch

Me Methyl

Et Ethyl

^tBut tert.-Butyl

4-Br-Ph 4-Brom-phenyl

4-MeO-Ph 4-Methoxy-phenyl

4-NO₂-Ph 4-Nitro-phenyl

Me₂N N,N-Dimethylamino

Me(Ph)N N-Methyl-N-Phenylamino

Morph Morpholino

Pyrr Pyrrolidino

Pip Piperidino

Für Lösungsmittel

DMF Dimethylformamid

NMP N-Methyl-pyrrolidon

DMSO Dimethylsulfoxid

TFA Trifluoressigsäure

Publikations- und Patentliste

Publikationen:

- D. Keil, H. Hartmann, T. Moschny: *Dyes and Pigments*: **1991**, 17, 19-27
- D. Keil, H. Hartmann, Ch. Reichardt: *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 935-939
- D. Keil, H. Hartmann: *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 979-984
- H. Hartmann, D. Keil: *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1999**, 152, 169-184
- D. Keil, H. Hartmann, I. Zug, A. Schroeder: *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 169-174
- D. Keil, H. Hartmann: *Dyes and Pigments*, **2000**, 44, 149-153
- D. Keil, R. Flaig, A. Schroeder, H. Hartmann: *Dyes and Pigments*, **2001**, 50, 67-76
- D. Keil, H. Hartmann: *Dyes and Pigments* **2001**, 49, 161-179
- D. Keil, H. Hartmann: *Synthesis* **2004**, 1, 15-16
- D. Keil: Festschrift 1 Jahr Syntec GmbH, **1993**
- D. Keil: Festschrift 5 Jahre Syntec GmbH, **1997**

Patente:

- H. Hartmann, D. Keil, T. Moschny : DD 294962 (angemeldet: 05.06.1990)
- H. Hartmann, D. Keil, T. Moschny: DD 294961 (angemeldet: 05.06.1990)
- D. Keil, H. Hartmann, Roland Ackermann: DE 4122563 (angemeldet: 08.07.1991)
- H. Hartmann, T. Moschny, D. Keil: DE-OS 4215826 (angemeldet: 09.05.1992)

Vortrag (Co-Autor):

- H. Hartmann, T. Moschny, D. Keil: 11. Internationales Farbensymposium, Montreux, 23.-26.09.1991

Poster:

- D. Keil, R. Ackermann, H. Hartmann, T. Moschny: 12. Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie, Aachen, 20.-22.11.1991
- D. Keil, H. Hartmann: 16th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS), Merseburg, 10.-15.07.1994
- D. Keil, T. Moschny, H. Hartmann: 12th International Colour Symposium, Bad Homburg v.d.H., 18.-22.09.1994
- R. Ackermann, D. Keil, H. Hartmann: The Second International Conference on Imaging Science and Hardcopy, Guilin, China, 1995

Lebenslauf

Name, Vorname: Keil, Dietmar

Wohnort: Krondorfer Straße 78
06766 Wolfen

Telefon: (03494) 26668

Geburtsdatum: 10.02.1954

Geburtsort: Pirna

Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

Schulausbildung: 1960 bis 1964 Polytechnische Oberschule in Pirna; von 1964 bis 1968 Polytechnische Oberschule in Wolfen; von 1968 bis 1972 Erweiterte Oberschule in Wolfen; **Abschluss: Abitur**

Berufsausbildung: 1972 bis 1976 Chemiestudium an der KMU Leipzig; **Abschluss: Diplom**

Beruflicher Werdegang: Vom 01.09.1976 bis 31.10.1977 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Unternehmen Filmfabrik Wolfen AG, 06766 Wolfen, in den Abteilungen Vorlaufforschung und Nichthalogensilber

Vom 01.11.1977 bis 13.05.1979 Grundwehrdienst in der NVA

Vom 14.05.1979 bis 31.03.1991 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Unternehmen Filmfabrik Wolfen AG, 06766 Wolfen, Abteilung Nichthalogensilber; ab 01.10.1982 Laborleiter

Vom 01.04.1991 bis 31.03.1992 Themenverantwortlicher und Laborleiter in der Hauptabteilung Forschung und Entwicklung im Unternehmen Filmfabrik Wolfen AG, 06766 Wolfen

Vom 01.04.1992 bis 31.12.2001 Themenverantwortlicher und Laborleiter im Unternehmen Syntec Gesellschaft für Chemie und Technologie der Informationsaufzeichnung mbH, 06766 Wolfen

**weiter beruflicher
Wertegang**

Vom **01.01.2002** bis **30.04.2006**
Projektleiter F/E und Laborleiter im
Unternehmen Sensient Imaging
Technologies GmbH, 06766 Wolfen

Seit **01.05.2006** Mitarbeiter OFS im
Unternehmen FEW Chemicals GmbH, 06766
Wolfen

**Besondere Kenntnisse und
Fähigkeiten:**

Erfahrungen in organischer Synthese-
chemie (Labor- und Kleintechnischer
Maßstab) sowie in der Analytik
(Charakterisierung, Auswertung
spektroskopischer Untersuchungen, wie
zur NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie

Erfahrungen in der Leitung eines
chemischen Labors (unterstellte
Mitarbeiter), Erfahrungen in der
Leitung von Projekten (unterstellte
Mitarbeiter)

Erfahrungen im Umgang mit dem PC: Word
(Schreibprogramm), Powerpoint (Präsen-
tationsprogramm), Chem-Win, Chem-Office
(Chemieprogramme), Excel
(Tabellenkalkulation), Corel Draw,
Photo-Paint (Graphik-Programme), Origin
(Programm zur Visualisierung
mathematischer Funktionen),
Netzwerkgrundlagen, Basiswissen beim
Umgang mit Lotus Notes und Tobit (E-Mail
und Verwaltungsprogramme)

Kenntnisse in englischer Sprache

Wolfen, den 19.12.2008

Ganz besonders bedanke Ich mich bei Herrn Professor Horst Hartmann für die Überlassung des interessanten Themas, für die zahlreichen Anregungen und kritischen Hinweise bei der Anfertigung der Arbeit.

Für die stets gute Zusammenarbeit und Unterstützung danke ich Herrn Professor Gunter Israel.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Andreas M. Richter, Firma *Syntec* Gesellschaft für Chemie und Technologie der Informationsaufzeichnung mbH sowie Herrn Dr. Heinz Mustroph, *FEW* Chemicals GmbH für die thematische Einordnung der Arbeit in die jeweilige betriebliche F/E Tätigkeit.

Ich danke Herrn Dr. Jürgen Mistol, Frau Angela Schlafke (beide *FEW* Chemicals GmbH), Herrn Frank Ewers und Frau Claudia Müller (beide *Sensient* Imaging Technologies GmbH) für die Anfertigung von Spektren zur Charakterisierung meiner Verbindungen sowie für die Diskussion der Ergebnisse.

Außerdem danke ich meinen Laborantinnen Frau Renate Velfe, Frau Hannelore Meier und Frau Kerstin Schütte für die Unterstützung bei meiner präparativen Tätigkeit.

Besonderer Dank gilt meiner Frau, meinen Kindern und meinen Eltern für die moralische Unterstützung während der gesamten Promotionsphase.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt sowie alle verwendeten Quellen zitiert habe.

Wolfen, im Dezember 2008