

**Synthese und Fluoreszenzeigenschaften von
substituierten Imidazo[4,5-c]carbazolen**

Dissertation



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

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl.-Chem. Thomas Lühge
geboren am 15. 01. 1969 in Merseburg

Gutachter:

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1. Herr Prof. Dr. Egon Fanghänel | MLU Halle-Wittenberg |
| 2. Herr Prof. Dr. Horst Hartmann | FH Merseburg |
| 3. Herr Dr. habil. Peter Czerney
Halle (Saale) | Friedrich Schiller Universität Jena |

Halle (Saale), 5. Mai 2000

1.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	4
2.	<u>Synthese und Charakterisierung der Vorprodukte und Fluoreszenzfarbstoffe</u>	7
2.1.	Synthese und chemische Charakterisierung spezifisch substituierter Imidazocarbazole	7
2.1.1.	Syntheseprinzip zur Darstellung von Imidazo[4,5-c]carbazolen	7
2.1.2.	Synthese monofunktionell substituierter Imidazocarbazole	9
2.1.3.	Synthese der bifunktionell substituierten Imidazocarbazole	14-22
2.1.4.	2-Aryl-3-benzyl-1-carbazolyl-imidazocarbazoliumchloride	23-27
2.2.	2-Aryl-1-phenyl-1<i>H</i>-benzimidazole	28-32
2.3.	Hydrophil substituierte Carbazole und deren Folgeprodukte	34
2.3.1.	Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate	33-36
2.3.2.	4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonsäurechloride	37, 38
2.3.3.	4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonamide	39, 40
2.3.4.	8,16-Bis-(4-sulfonatobutyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazin	42
2.3.5.	Substitution von 3-Nitro-tetrahydrocarbazol und 5-Nitro-indol mit Butansulton	44
2.3.6.	Di-kalium-bis-(4-sulfonatobutyl)-phenazine	45, 46
2.3.7.	3-Nitro-9-(2-hydroxyethoxyethyl)-carbazol	47
2.3.8.	8,16-Bis-(2-hydroxyethoxyethyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazine	48a,b
3.	<u>Fluoreszenz- und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der dargestellten Imidazo[4,5-c]carbazole, Carbazole und Phenazine</u>	49
3.1.	Spektrophotometrische Untersuchungen an monofunktionell substituierten Imidazo[4,5-c]carbazolen	49
3.1.1.	2-(4-Nitrophenyl)-1-(9-phenylcarbazolyl)-imidazo[4,5-c]carbazol	5a
3.1.2.	2-(Carboxyphenyl)-1-(9-phenylcarbazolyl)-imidazo[4,5-c]carbazole 5b und 5c	63

3.1.3.	1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(4-N,N-diphenylaminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol 5d	66
3.1.4.	9-Carbazolyl-2-(4-N-methylpyridinium)imidazo[4,5-c]carbazolbenzolsulfonat 5e	68
3.1.5.	1-Carbazolyl-2(4-isothiocyanatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazole 9-11	70
3.1.6.	Thioureidoessigsäureethylester 12	772
3.2.	Spektrophotometrische Untersuchungen der bifunktionell substituierten Imidazo[4,5-c]carbazole	73
3.2.1.	Bifunktionell substituierte Imidazo[4,5-c]carbazole mit Hydroxyfunktion	73
3.2.2.	Kronenether 17	79
3.2.3.	1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(2,4-disulfonatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol (Dinatriumsalz) 22	80
3.2.4.	2-Aryl-1-carbazolyl-imidazocarbazoliumchloride	882
3.2.5.	Zusammenfassung der spektrophotometrischen Eigenschaften der Imidazocarbazole	83
3.3.	Spektrophotometrische Eigenschaften der 2-Aryl-1-phenyl-1 <i>H</i> -benzimidazole	86
3.4.	Spektrophotometrische Eigenschaften der hydrophil substituierten Carbazole und deren Folgeprodukte	88
3.5.	Spektrophotometrische Eigenschaften der hydrophilen Phenazine	90
3.6.	Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen einer fluoreszenzmarkierten Wachs-Öl/Wasser Emulsion	93
4.	<u>Experimenteller Teil</u>	98
4.1.1.	4-N,N-Diphenylaminobenzaldehyd	99
4.1.2.	3-Nitro-9-phenyl-carbazol 3c	100
4.2.	Monofunktionell substituierte 2-Aryl-1-carbazolyl-imidazo[4,5-c]carbazole 5a-e	100

4.2.1.	2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazocarbazol 8	105
4.2.2.	Isothiocyanato-substituierte Imidazocarbazole 9-11	106
4.2.3.	2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazocarbazole 12, 13	107
4.3.	Bifunktionell substituierte Imidazocarbazole 14-22	107
4.4.	3-Benzyl-1-carbazolyl-2-phenyl-imidazocarbazoliumchloride 23-27	114
4.5.	2-Aryl-1-phenyl-1 <i>H</i> -benzimidazole 28-32	117
4.6.	Hydrophil substituierte Carbazole und Phenazine	121
4.6.1.	Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate 33-36	121
4.6.2.	4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonsäurechloride 37, 38	123
4.6.3.	4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonamide 39, 40	125
4.6.4.	8,16-Bis-(4-sulfonatobutyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazin 42a	127
4.6.5.	3-Nitro-9-(2-hydroxyethoxyethyl)carbazol 47	127
4.6.6.	8,16-Bis-(2-hydroxyethoxyethyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazin 48b	128
4.6.7.	Kalium-4-(N-aryl)-butylsulfonate 43, 44	129
4.6.8.	Di-kalium-bis-(4-sulfonatobutyl)-phenazine 45, 46	131
5.	<u>UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen</u>	134
6.	<u>Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturuntersuchung von 31</u>	140
7.	<u>Zusammenfassung</u>	145
8.	<u>Formelübersicht der dargestellten Verbindungen</u>	146
9.	<u>Literatur</u>	148

1. Einleitung und Problemstellung

Die Farbstoffchemie ist ein überzeugendes Beispiel für die positiven Wechselwirkungen zwischen wissenschaftlicher Forschung und industrieller Produktion, die für die Einführung neuer Informationsaufzeichnungs- und Verarbeitungstechnologien eine herausragende Rolle spielen.

Farbstoffe haben sich von ihrer klassischen Rolle als Färbemittel zu einem Instrument der Hochtechnologie entwickelt. Für den Einsatz von Farbstoffen in verschiedensten Bereichen wie z.B. optischen Filtersystemen, Druckfarben oder bei der optischen Datenspeicherung ist das Absorptionsverhalten der Substanzen entscheidend. Zunehmend werden aber auch Farbstoffe eingesetzt, die Licht nicht nur absorbieren, sondern ebenso über verschiedene Lumineszenzprozesse emittieren können. Dadurch konnten z.B. neue Lasertechnologien (Farbstofflaser) entwickelt werden¹. In Abbildung 1 sind die verschiedenen Arten der Lumineszenzvorgänge in ihrem Zusammenhang dargestellt².

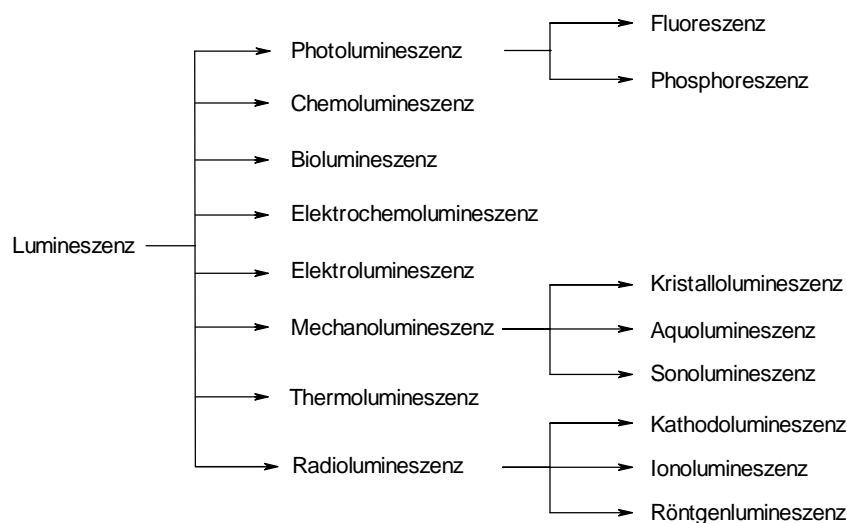


Abb. 1 Lumineszenzvorgänge

Auf dem Gebiet der chemischen Analytik findet, neben anderen Lumineszenzvorgängen wie z.B. Chemolumineszenz, insbesondere die Fluoreszenz Anwendung. Durch die Ausnutzung von Fluoreszenzprozessen sind quantitative Untersuchungen bis in den pg-Bereich möglich³.

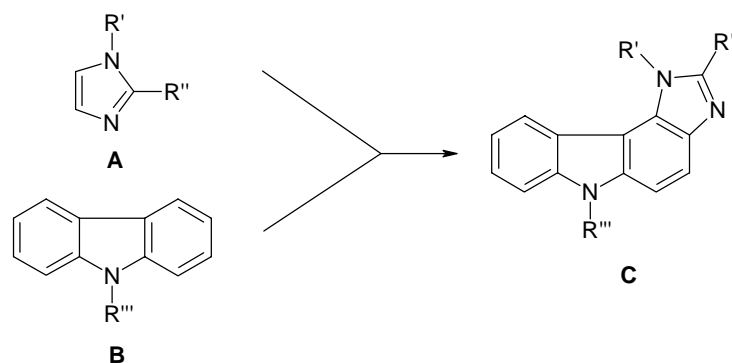
Die Fortschritte bei der Entwicklung geeigneter Fluoreszenzfarbstoffe und entsprechender Meßmethoden führten auch in der medizinischen in-vitro Diagnostik zur Etablierung neuer Analysetechnologien. Bis 1985 dominierten dort radioaktive Immunoassays. Doch deren reglementierter Einsatz, die problematische Entsorgung und nicht zuletzt die kurze Haltbarkeit von radioaktiven Isotopen [$t_{1/2} (^{125}\text{I}) = 60\text{d}$] hatten seitdem einen drastischen Anstieg des Anteils von nichtradioaktiven Immunoassays zur Folge. Inzwischen ist der Marktanteil der beiden Prinzipien ausgeglichen und die Tendenz geht in Richtung einer weiteren Ausbreitung nichtradioaktiver Methoden. Dies ist hauptsächlich auf den problemlosen Umgang (ohne Schutzmaßnahmen vor radioaktiver Strahlung, relativ einfache Entsorgung etc.), die höheren Empfindlichkeiten und den Einsatz neuer Lichtmeßverfahren zurückzuführen⁴.

Neben speziellen anorganischen Komplexsalzen werden in der Fluoreszenzanalytik als Marker hauptsächlich organische Verbindungen eingesetzt. Sie müssen hinsichtlich ihrer Substitution das allgemeine Strukturschema:

Signalgebende Einheit → Spacer → Ankergruppe

erfüllen, wobei die Fluoreszenz von der signalgebenden Einheit ausgeht. Die Spacergruppe gewährleistet eine räumliche Trennung vom Substrat (im allgemeinen Antikörper), und über die Ankergruppe wird der Marker an das Substrat gebunden.

Imidazocarbazole stellen eine Klasse effizienter Fluoreszenzfarbstoffe dar. Sie können als eine intramolekulare Verknüpfung eines Imidazolgerüsts **A** mit einem Carbazol **B** zu unterschiedlich substituierbaren Imidazo[4,5-c]carbazolen **C** angesehen werden (siehe Schema 1 und ⁵).



Schema 1

Frühere Arbeiten haben eindrucksvoll die Variabilität der Substituierbarkeit dieser Verbindungsklasse aufgezeigt. Durch unterschiedliche Reste, vor allem im Imidazolgerüst, wird ein starker Einfluß auf das Fluoreszenzverhalten der Imidazo[4,5-c]carbazole ausgeübt⁵.

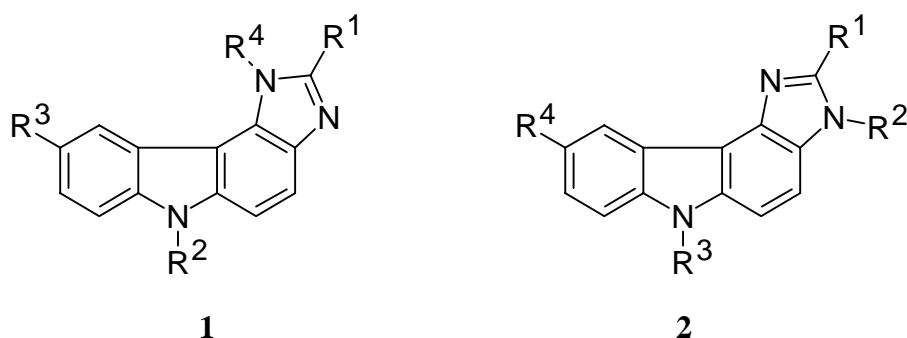
Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Synthese neuer Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Imidazocarbazole, und zwar mit den strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften, die einen Einsatz als Fluoreszenzmarker ermöglichen. Um die Anforderungen der neuen Sensortechnologien, wie z.B. optimale Fluoreszenzeigenschaften (Lage der Emissionsmaxima, Quantenausbeute der Fluoreszenz), sowie ausreichende Löslichkeit zu erfüllen, sind Struktur-Eigenschaftsuntersuchungen und die fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung der dargestellten Substanzen notwendig, was Aufgabe dieser Arbeit ist.

2. Synthese und Charakterisierung der Vorprodukte und Fluoreszenzfarbstoffe

2.1. Synthese und chemische Charakterisierung spezifisch substituierter Imidazocarbazole

2.1.1. Syntheseprinzip zur Darstellung von Imidazo[4,5-c]carbazolen

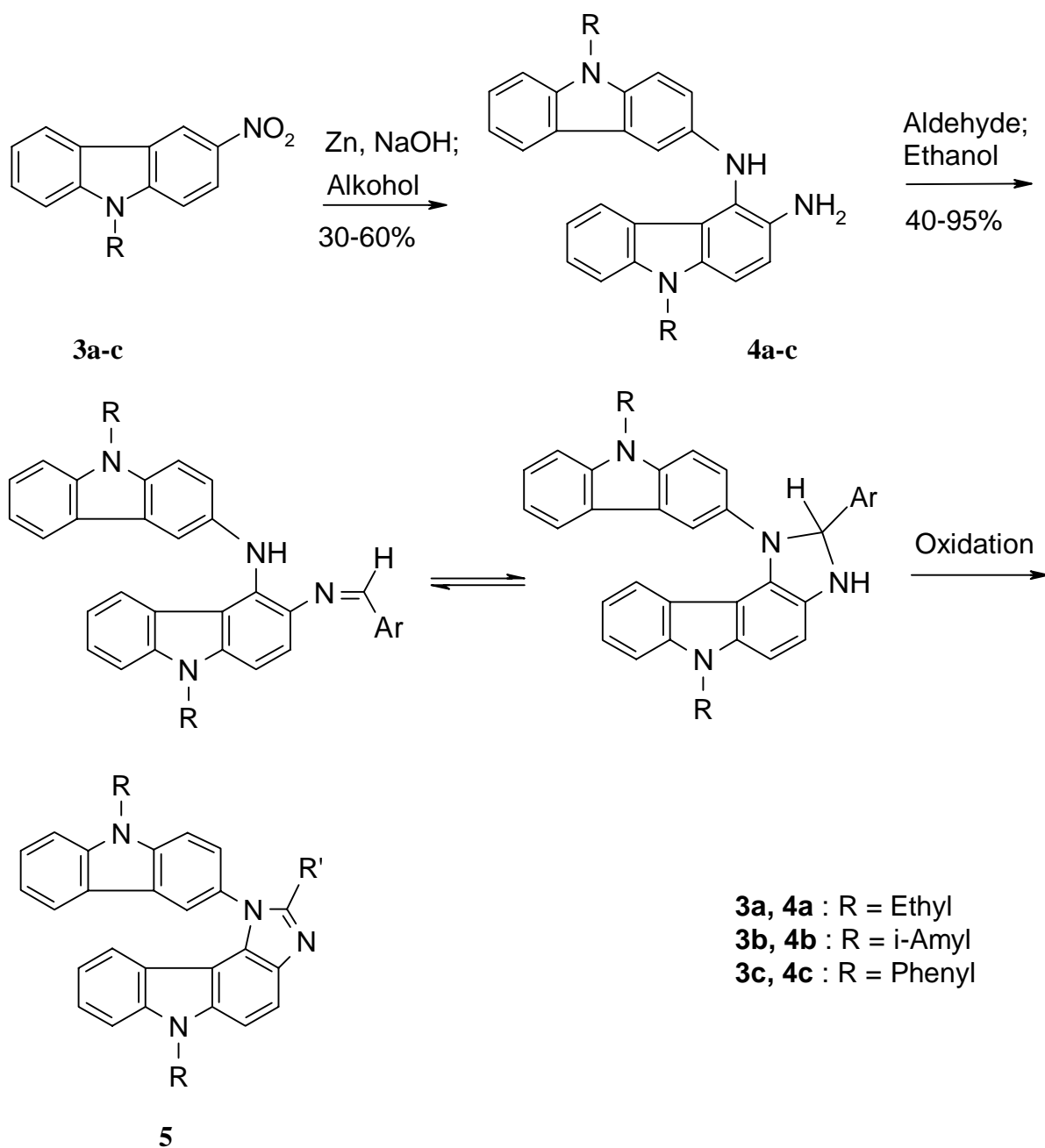
Heterocyclische Strukturen, die sowohl ein Carbazolyl- als auch ein Imidazolylsegment aufweisen, sind seit einigen Jahren in der Literatur bekannt^{6,7,8}. Bei den dort beschriebenen Vertretern handelt es sich um 1*H*- und 3*H*-Imidazo[4,5-c]carbazole (**1** und **2**), die aus den entsprechenden 3,4-Diaminocarbazolen durch Ringschluß erhalten wurden (siehe Schema 2).



Schema 2

Fanghänel und Chtcheglov⁵ beobachteten die Bildung neuer 3,4-Diaminocarbazole durch eine bis dahin unbekannte basische Semidinumlagerung. Dabei wurde von den 3-Nitro-9-alkyl- bzw. -9-phenyl-carbazolen **3a-c** ausgegangen, die durch Alkylierung bzw. Arylierung von Carbazol und anschließende Nitrierung erhalten wurden. Die Semidinumlagerung wird durch Umsetzung der Nitroverbindungen mit Zink im Basischen initiiert. Unter diesen reduktiven Bedingungen wurden, neben Aminen und Azoverbindungen, die 3-Amino-4-(carbazolyl-3'-ylamino)-carbazole **4a-c** (Semidine) isoliert. Durch weitere Umsetzung der erhaltenen Semidine mit unterschiedlich substituierten Aldehyden, Carbonsäuren oder Triphosgen wurde ein breites Spektrum an neuen Imi-

dazo[4,5-c]carbazolen **5** zugänglich. Dabei handelt es sich um alkyl-, aryl- und hetarylsubstituierte Vertreter. Für die Verwendung von Aldehyden wurde der Reaktionsablauf in Schema 3 formuliert.



Schema 3

Optimale Ergebnisse zur Synthese arylsubstituierter Imidazocarbazole werden beim Einsatz der entsprechenden Aldehyde erhalten. Die Kondensation der Semidine **4a-c** zu den Produkten **5** läuft in zwei Reaktionsschritten ab. Zuerst werden durch Kondensation der Carbonylgruppe des Aldehyds mit der NH₂-Gruppe des Semidins Schiffsche Basen

gebildet, die jedoch nicht isoliert werden. Im zweiten Reaktionsschritt wird Luft eingeleitet und, wahrscheinlich nach cyclisierender Amination, die Oxidation zu den gewünschten Produkten **5** ausgelöst⁵.

Auf Grund der stark unterschiedlichen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Vertreter lassen sich Imidazocarbazole für eine jeweilige Anwendung maßschneidern. Bei einem gegebenen Semidin bestimmt der eingesetzte Aldehyd die Charakteristika des erwarteten Imidazocarbazols. Durch die Wahl eines geeigneten Aldehyds lassen sich chemische Eigenschaften wie die Reaktivität im Hinblick auf nachfolgende Umsetzungen (z.B. Anknüpfung an ein biologisches Substrat) und Löslichkeit, aber ebenso die UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften und in gewissen Grenzen auch die Fluoreszenzeigenschaften gezielt einstellen.

2.1.2. Synthese monofunktionell substituierter Imidazocarbazole

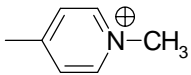
Die Imidazo[4,5-c]carbazole besitzen die notwendigen strukturellen Voraussetzungen für den Einsatz als Fluoreszenzmarker. Mit dem carbazolsubstituierten Imidazocarbazol ist ein effektiv fluoreszierender Molekülteil gegeben. Das in 2-arylsubstituierten Imidazocarbazolen enthaltene Phenylsegment stellt außerdem eine gute Spacergruppe dar.

Um eine feste Bindung mit einem biologischen Substrat herzustellen, ist weiterhin die Einführung von Ankergruppen notwendig. In der in-vitro Diagnostik werden dazu z.B. Amino-, Isothiocyanato- sowie Sulfochloridgruppen, aber auch Carboxy- und Phthalimidesterfunktionen verwendet⁴. Diese sind in der Lage, mit biologischen Substraten feste chemische Bindungen einzugehen. So können z.B. Antikörper dauerhaft stabil markiert werden. Diese markierten Antikörper binden sich mit einer hohen Selektivität an die zu bestimmenden Präparate (z.B. Viren, Bakterien, Zellorganellen) und liefern ein konzentrationsabhängiges Signal. Dabei ist eine feste Bindung des Markers und ein möglichst großer Abstand zum Substrat unabdingbar.

Imidazocarbazole, die auf die genannte Weise modifiziert werden, könnten aber auch für weitere Anwendungen interessant sein. Als Reaktivfarbstoffe könnten sie an jedes geeignete Polymergerüst gebunden und so z.B. bei der Entwicklung von neuen Informationsaufzeichnungstechnologien eingesetzt werden. Die Fluoreszenzmikroskopie stellt eine weitere potentielle Anwendung dar. Die dort bisher eingesetzten Farbstoffe bleichen nach relativ kurzer Beobachtungszeit aus und weisen zum Teil eine geringe Quantenausbeute der Fluoreszenz auf.

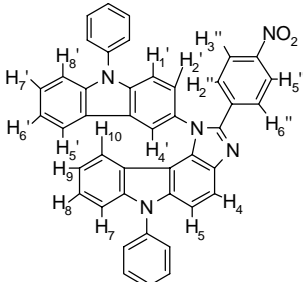
Durch die in Schema 3 dargestellte Cyclisierung unter oxidativen Bedingungen wurden direkt die Verbindungen **5a-e** erhalten. Imidazocarbazole, für deren Synthese Folgereaktionen notwendig sind, werden daran anschließend beschrieben.

Tab. 1 Struktur und Ausbeute der Produkte **5a-e**

Produkt	Struktur		Ausbeute [%]
	R	R'	
5a	Phenyl	4-Nitrophenyl	68
5b	<i>i</i> -Amyl	4-Carboxyphenyl	72
5c	<i>i</i> -Amyl	2-Carboxyphenyl	83
5d	Ethyl	4-(N,N-Diphenyl-amino)-phenyl	45
5e	<i>i</i> -Amyl		60

Imidazocarbazol **5a** stellt die Ausgangsverbindung für weiter unten beschriebene Imidazocarbazole dar. Die Struktur der Verbindung **5a** wurde mittels IR-, sowie ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektroskopie, aber auch mit ¹H-¹H-COSY- und NOESY-Experimenten untersucht. Durch NOESY-Experimente können intramolekulare Protonenwechselwirkungen über den Raum nachgewiesen werden. Dabei beträgt die Entfernung, innerhalb derer Wechselwirkungen gut nachweisbar sind, ca. 3 Å⁹. Die Ergebnisse der ¹H-¹H-COSY- und NOESY-Experimente sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tab. 2 Ergebnisse der ^1H - ^1H -COSY- und NOESY-Experimente an **5a**

	
^1H - ^1H -COSY	$\text{H}_3'', \text{H}_5'' \Leftrightarrow \text{H}_2'', \text{H}_6''$; $\text{H}_4 \Leftrightarrow \text{H}_5$; $\text{H}_7 \Leftrightarrow \text{H}_8$; $\text{H}_8 \Leftrightarrow \text{H}_9$; $\text{H}_9 \Leftrightarrow \text{H}_{10}$
NOESY	$\text{H}_4' \Leftrightarrow \text{H}_5', \text{H}_{10}$; $\text{H}_3'', \text{H}_5'' \Leftrightarrow \text{H}_2'', \text{H}_6''$; $\text{H}_5' \Leftrightarrow \text{H}_4', \text{H}_6'$; $\text{H}_4 \Leftrightarrow \text{H}_5$; $\text{H}_7 \Leftrightarrow \text{H}_8$; $\text{H}_8 \Leftrightarrow \text{H}_9$; $\text{H}_9 \Leftrightarrow \text{H}_{10}$

Die Zuordnung der Signale orientierte sich an Chtcheglov⁵. Eine NOE-Kopplung zwischen H_2'' bzw. H_6'' und H_2' konnte nicht beobachtet werden. Dies deutet daraufhin, daß der Abstand der Protonen größer ist als 3 Å. Das könnte durch eine Konformation des Moleküls erklärt werden, bei der Carbazolyl- und die Nitrophenylgruppe stark gegeneinander verdrillt sind. Das wird durch semiempirische quantenmechanische Berechnungen unterstützt. Werden Moleküle analog zu einem nicht substituierten Phenylimidazocarbazol (A in Abbildung 2) und zu **5a** (B in Abbildung 2) mit dem Programm PM3 berechnet, so erhält man die in Abbildung 2 dargestellten Ergebnisse. Sowohl der Carbazolylrest, als auch der Phenylrest sind aus sterischen Gründen aus der Ebene des Imidazocarbazols herausgedreht. Der Torsionswinkel um die entsprechende C-C bzw. C-N-Bindung beträgt 45,2°. Die berechnete Geometrie ist sinnvoll, da der Abstand der Protonen der Phenylreste und der Protonen der Carbazolylreste größer als 3 Å ist. In NOESY-Spektren werden im allgemeinen nur Wechselwirkungen, die über eine kleinere Distanz gerichtet sind, beobachtet⁹. Demzufolge sind für die genannten Protonen keine Signale im NOESY-Spektrum zu erwarten, was den Ergebnissen der NOESY-Experimente von **5a** entspricht.

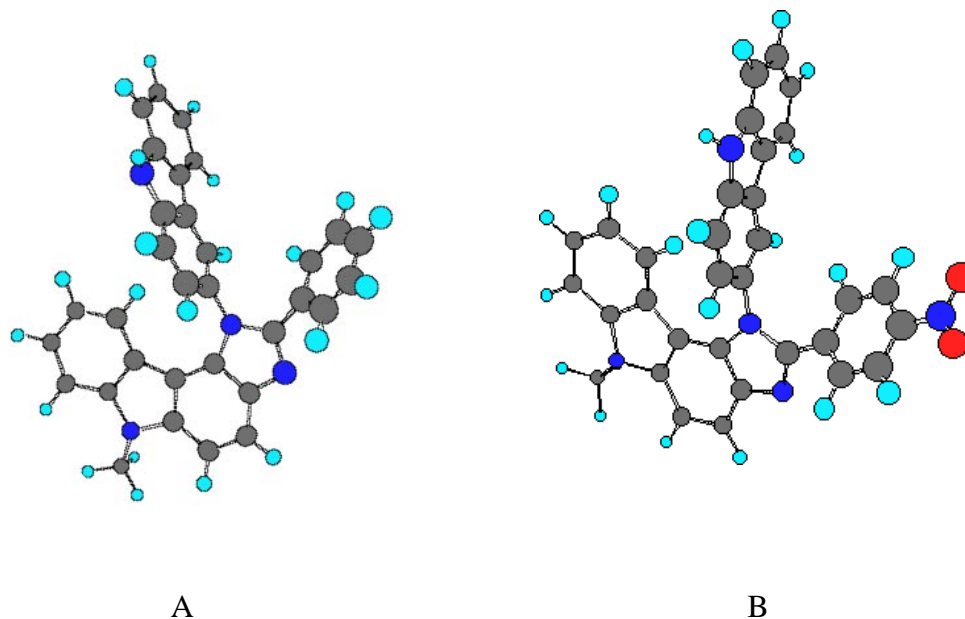
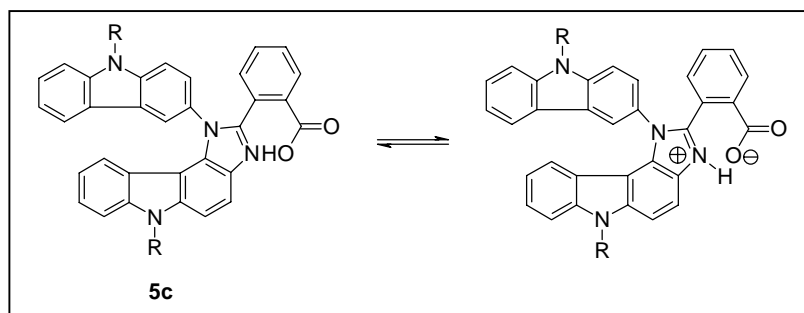


Abb. 2 Quantenchemisch berechnete Imidazocarbazolstrukturen

Die starke Verdrillung des Carbazolylrestes um die C-N-Bindung tritt unabhängig vom Substitutionsmuster des Arylrestes in 2-Stellung des Imidazolteils auf und sollte einen großen Einfluß auf das UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopische Verhalten dieser Verbindungsklasse haben. Es folgt daraus z.B., daß die π -Systeme von Carbazolyl- und Imidazocarbazolteil elektronisch entkoppelt sind und somit weitgehend unabhängig voneinander Licht absorbieren und emittieren können.

Eine der genannten typischen Ankergruppen stellt die Carboxygruppe dar. Carboxy-substituierte Vertreter können z.B. durch Veresterung mit Hydroxyfunktionen, Umesterung bzw. die Bildung von Salzen mit Aminogruppen an biologische oder synthetische Makromoleküle gebunden werden. Aus sterischen Gründen ist dafür die in 4-Stellung substituierte Verbindung **5b** besser geeignet, als die in 2-Stellung substituierte Verbindung **5c**. Das Produkt **5c** könnte in der Lage sein, bevorzugt den Imidazolrest zu protonieren (siehe Schema 4).



Schema 4

Die sehr starke Verbreiterung der OH-Bande im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5c** bei 10,95 ppm spricht für eine Wechselwirkung des Protons mit dem Imidazolstickstoff. Dies sollte zu ähnlichen Auswirkungen auf die UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften führen, wie sie bei 2-Hydroxyphenyl-imidazocarbazolen beobachtet wurden, in denen trotz verringerter Acidität der phenolischen OH-Gruppe im Vergleich zur Carboxygruppe eine starke Wechselwirkung spektroskopisch nachgewiesen wurde⁵. Die Ausbildung eines Sechsrings begünstigt dabei die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke.

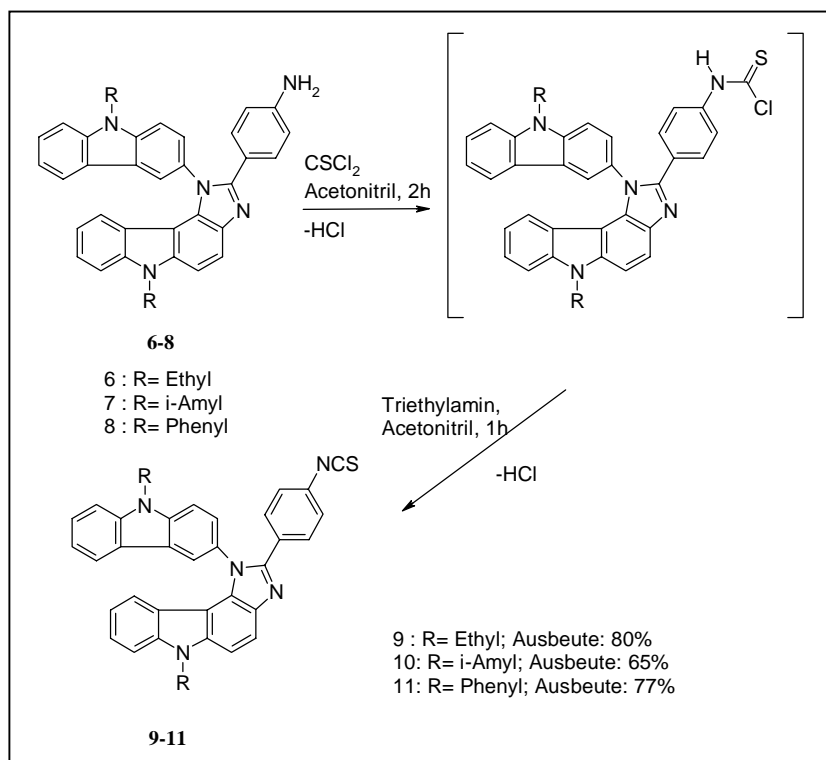
Mit dem N-Methylpyridiniumrest (**5e**) wurde ein Substituent eingeführt, der einen sehr starken Elektronenzug auf den Imidazolteil ausübt und somit großen Einfluß auf die UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften haben sollte. Zur Struktur-sicherung wurden bei **5e**, neben den üblichen Methoden, ein $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ - und ein $^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$ -Experiment durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3 Ergebnisse der $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ - und $^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$ -Experimente an **5e**

$^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$	$\text{H}_3'', \text{H}_5'' \Leftrightarrow \text{H}_2'', \text{H}_6''; \text{H}_7 \Leftrightarrow \text{H}_8; \text{H}_8 \Leftrightarrow \text{H}_9; \text{H}_9 \Leftrightarrow \text{H}_{10}; \text{N-CH}_2 \Leftrightarrow \text{N-CH}_2\text{-CH}_2; \text{N-CH}_2\text{-CH}_2 \Leftrightarrow \text{CH}; \text{CH} \Leftrightarrow \text{CH}_3$	
$^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$	$\text{H}_3'' \text{H}_5'' \Leftrightarrow \text{Q, M}; \text{H}_{10} \Leftrightarrow \text{E}; \text{H}_4' \Leftrightarrow \text{E}'; \text{H}_9 \Leftrightarrow \text{F}; \text{H}_2'', \text{H}_6'' \Leftrightarrow \text{P, N}; \text{H} (\text{N}^+\text{-CH}_3) \Leftrightarrow \text{C} (\text{N}^+\text{-CH}_3); \text{H} (\text{N-CH}_2) \Leftrightarrow \text{C} (\text{N-CH}_2); \text{H} (\text{CH}_2) \Leftrightarrow \text{C} (\text{CH}_2); \text{H} (\text{CH}) \Leftrightarrow \text{C} (\text{CH}); \text{H} (\text{CH}_3) \Leftrightarrow \text{C} (\text{CH}_3)$	

Die von Chtcheglov⁵ beschriebenen 2-Anilino-imidazocarbazole **6** und **7**, sowie der phenylsubstituierte Vertreter **8**, weisen schon alle notwendigen strukturellen Merkmale von Fluoreszenzmarkern auf (vgl. Schema 5). **8** wurde analog zu **6** und **7** durch Reduktion von **5a** mit Zink/HCl erhalten. Die Aminogruppen von **6-8** können mit sauren Gruppen und Carbonylgruppen in biologischen Makromolekülen reagieren. Sie lassen sich aber auch in Isothiocyanatgruppen überführen, welche ebenfalls Ankergruppen darstellen. Diese Isothiocyanate können z.B. mit Aminogruppen zu Thioharnstoffen reagieren. Zur Überführung von Aminen in Senföle stehen mehrere Verfahren zur Auswahl. Hodgkins und Reeves modifizierten die Kaluza-Synthese (Synthese aliphatischer Senföle) für aromatische Amine. Dabei wird aus dem Amin zuerst ein Dithiocarbamat gebildet, das in einem zweiten Schritt fragmentiert, wobei neben dem entsprechenden Alkohol und Kohlenoxidsulfid, das Senföl erhalten wird¹⁰. Des Weiteren wurde von der Umsetzung von aromatischen Chlorverbindungen mit Kalium- bzw. Silberthiocyanat zu Senfölen berichtet¹¹.

Durch Umsetzung mit Thiophosgen in Acetonitril und anschließende Dehydrochlorierung der intermediär gebildeten Carbamidsäurechloride mit Triethylamin werden die Isothiocyanate **9-11** erhalten (siehe Schema 5, vgl.¹²).



Schema 5

Der oben beschriebene Reaktionsweg hat folgende Vorteile. Die Synthese läuft ohne die Isolierung eines Zwischenproduktes ab, es kann bei Raumtemperatur bzw. unter Eiskühlung gearbeitet werden und es ist keine Phasentransferkatalyse notwendig (vgl.¹¹).

Die Löslichkeit in ausgewählten Lösungsmitteln wie DMSO, Methanol und Wasser ist ein wichtiges Kriterium für Fluoreszenzmarker. Die Reaktion mit dem quantitativ zu bestimmenden biologischen Substrat ist in organischen Lösungsmitteln wie Methanol oder DMSO möglich. Die chemische Spurenanalytik, speziell die in-vitro-Diagnostik findet dagegen hauptsächlich im wässrigen Milieu statt. Die Verbindungen **9-11** sind in Lösungsmitteln verschiedener Polarität und Acidität in unterschiedlichem Maße löslich. Die Löslichkeit sinkt beim Übergang vom Toluol über Cyclohexan zu n-Hexan. Durch die leichte Protonierbarkeit am Imidazolstickstoff sind die Verbindungen aber auch in Essigsäure sehr gut löslich. Der *i*-amyl-substituierte Vertreter **10** wurde auf Grund der potentiell besseren Löslichkeit im Vergleich zum Ethyl-Vertreter dargestellt. In wässrigen Systemen kann jedoch nur durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methanol eine ausreichende Löslichkeit erreicht werden.

Um die optischen Eigenschaften der Imidazocarbazole zu optimieren, wurde das phenylsubstituierte Imidazocarbazol **11** dargestellt. Auf Grund sterischer Hinderung sollten die Phenylgruppen im Vergleich zu den Alkylgruppen zur Versteifung des Moleküls beitragen und somit die Quantenausbeute der Fluoreszenz erhöhen.

Neben den spezifischen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Absorptionen (siehe Experimenteller Teil) stellt die IR-Absorption im Bereich von 2000-2200cm⁻¹ (Fermiresonanz¹³) ein wichtiges Kriterium der Charakterisierung von Isothiocyanaten dar (vgl. Abbildung 3).

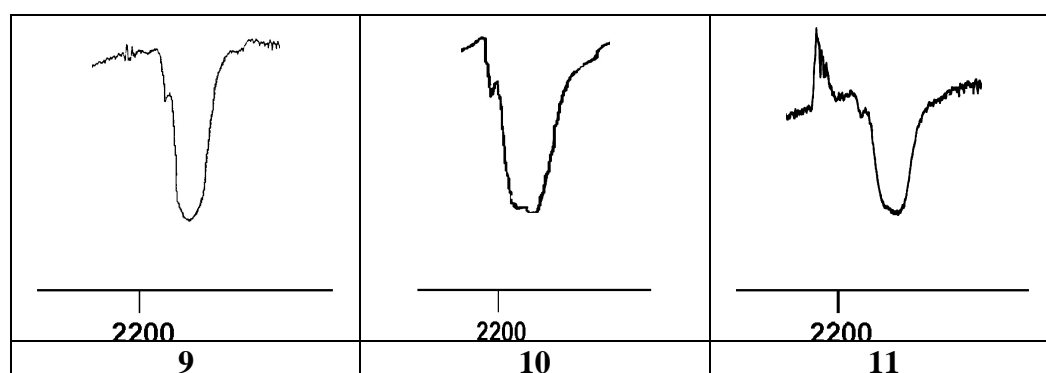


Abb. 3 typische IR-Banden von Isothiocyanatgruppen im Bereich von 2200 cm⁻¹

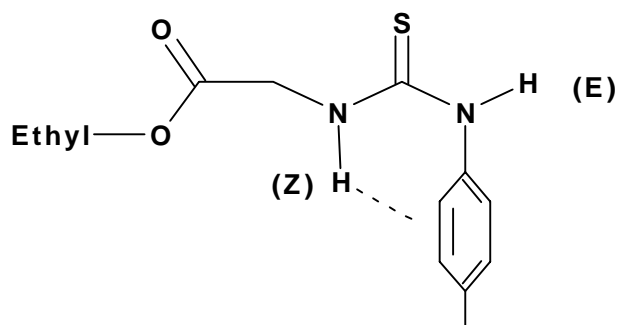


Abb. 4 Konformation von Thioureidoessigsäureethylester **12**

Die Ausbildung dieser Konformation ist für die potentielle Anwendung der genannten Verbindungen von Vorteil. Die räumliche Trennung von Substrat und Marker gewährleistet eine stabile konzentrationsabhängige Fluoreszenz nach erfolgter Anknüpfung.

Die Isothiocyanate sind weniger empfindlich gegenüber Hydrolyse als z.B. Isocyanate, so daß die Darstellung und Verwendung der Senföle prinzipiell auch in Wasser möglich ist¹². In Methanol wird jedoch die rasche Bildung des Carbamidsäuremethylesters **13** beobachtet (siehe Schema 6). Zur Klärung der Struktur des gebildeten Produkts **13** wurde eine Umsetzung in siedendem Methanol durchgeführt. Ähnliche N-Phenylthiocarbamate sind unter Basenkatalyse zugänglich¹⁶.

2-Phenyl-imidazocarbazol **5d** trägt das Strukturelement der Diphenylaminogruppe, die an ein ausgedehntes π -System gekoppelt ist (siehe Tabelle 1). Der zur Darstellung notwendige 4-N,N-Diphenylaminobenzaldehyd wurde durch Umsetzung von Triphenylamin mit dem Groß-Rieche-Reagenz (TiCl_4 , Dichlormethyl-methylether) erhalten¹⁷. Dieses Verfahren hat gegenüber der Synthese nach Vilsmeier den Vorteil einer höheren Ausbeute. Substanzen wie **5d**, die Triphenylaminstrukturen enthalten, wurden in der Literatur für den Einsatz in elektrophotografischen Materialien als Lochleiter vorgeschlagen. Es fanden in letzter Zeit vor allem oligomere Triphenylamine, aber auch Carbazolderivate großes Interesse^{18,19}.

Zur ersten Abschätzung der Eignung zur Anwendung in der Elektrophotografie wurden cyclovoltammetrisch die Redox Eigenschaften von Verbindung **5d** bestimmt. Die

Halbstufenpotentiale des Produktes **5d** liegen im gleichen Bereich wie sie für Verbindungen gemessen wurden, die in der Elektrophotografie eingesetzt werden²⁰. Das Cyclovoltammogramm von **5d** (LM: Methylenchlorid) ist in Abbildung 3 dargestellt.

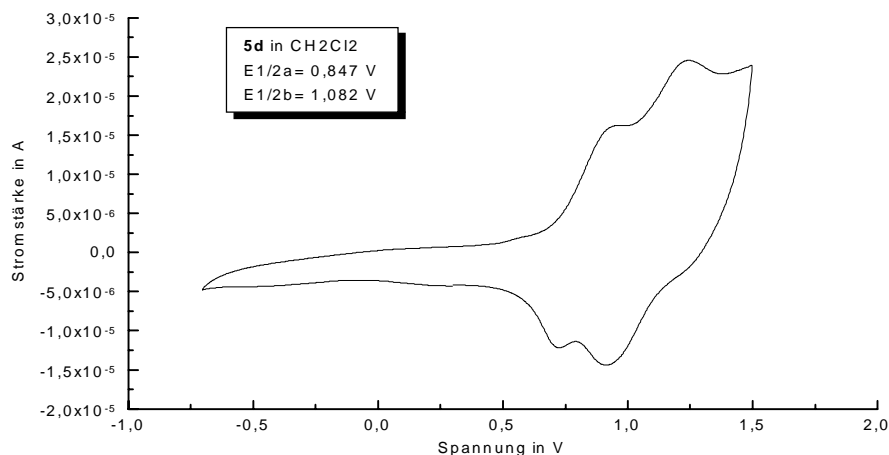


Abb. 5 Cyclovoltammogramm von **5d**

Die Messung wurde mit Ferrocen standardisiert. Es werden zwei Oxidations- und zwei Reduktionsschritte beobachtet. Es wird davon ausgegangen, daß eine Redoxreaktion im Triphenylamingerüst und die zweite im Imidazocarbazolsegment stattfindet. Die Potentialdifferenzen sind in beiden Fällen größer als 200 mV. Die Redoxvorgänge verlaufen somit quasireversibel.

2.1.3. Synthese der bifunktionell substituierten Imidazocarbazole 14-22

Durch den Einsatz geeigneter Benzaldehyde gelang die Darstellung der bifunktionellen Imidazocarbazole **14-22** (siehe Tabelle 5). Die Synthesen waren auf die Möglichkeit ausgerichtet, durch intramolekulare H-Brückenbindung die Emissionseigenschaften der Verbindungen zu modifizieren^{5,21,22,23,24}, die Stärke der H-Brückenbindungen durch elektronische Substituenteneffekte zu verändern, die Löslichkeit der Chromophore in unterschiedlichen Medien zu gewährleisten und durch Kronenether/Metallionen-Wechselwirkungen die optischen Eigenschaften der Markerstrukturen zu modifizieren.

Zur weiteren Untersuchung der spektrophotometrischen Auswirkungen einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung auf die Eigenschaften der Imidazocarbazole sind die Produkte **14**, **16**, **18**, **20** und **21** geeignet. Dabei hat die Ausbildung einer intramolekularen H-Brücke entscheidenden Einfluß auf die räumliche Struktur und die chemischen Eigenschaften (Protonentransfer, Keto-Enol-Tautomerie) dieser Verbindungen.

Tab. 5 Struktur der Produkte **14-22**

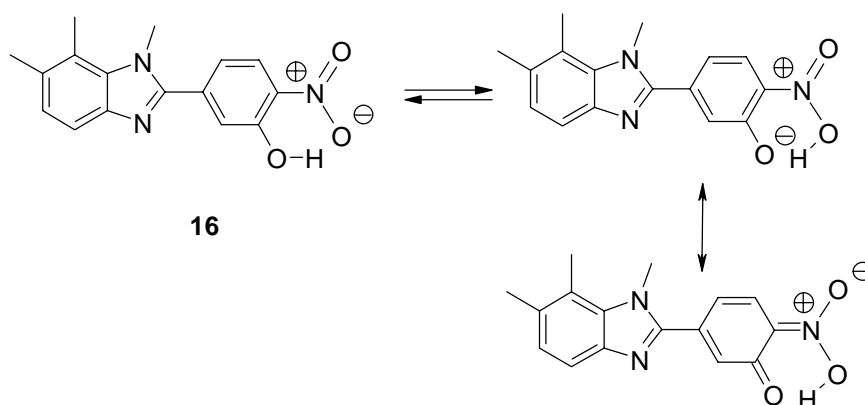
Substanz	R	R'	R''	R'''
14	H	OH	Ethyl	NCS
15	H	O-Tryl	Ethyl	NO ₂
16	NO ₂	H	Ethyl	OH
17	(OC ₂ H ₄) ₄ O	H	<i>i</i> -Amyl	=R
18	H	OH	<i>i</i> -Amyl	Cl
19	NO ₂	H	<i>i</i> -Amyl	OCH ₃
20	OH	H	<i>i</i> -Amyl	NO ₂
21	H	NO ₂	Ethyl	OH
22	SO ₃ Na	SO ₃ Na	Ethyl	H

Zur Darstellung von **14** mußte die beschriebene Umwandlung der Aminofunktion in die Isothiocyanatgruppe modifiziert werden. Die Hydroxygruppe würde unter den genannten Bedingungen ebenfalls mit Thiophosgen reagieren und zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Um das zu vermeiden, wurde die Ausgangsverbindung⁵ in das schwerlösliche Hydrochlorid überführt und anschließend wie beschrieben mit Thiophosgen behandelt. Im Vergleich zu den anderen Isothiocyanaten liegt die Ausbeute relativ niedrig. Daher wurde versucht, die Hydroxyfunktion zu blockieren und erst nach der Reaktion wieder in Freiheit zu setzen. Als Reagenz zur reversiblen Blockierung von OH-Gruppen wird häufig Tritylchlorid verwendet. Da das Amin selbst mit Tritylchlorid reagiert, wurde von der zu Grunde liegenden Nitroverbindung ausgegangen und diese mit einer äquimolaren Menge Tritylchlorid in Acetonitril umgesetzt. Dabei wurde

Produkt **15** als Hydrochlorid isoliert. Allerdings wurde während des darauffolgenden Reduktionsschrittes, wie fast zu erwarten war, die Etherbindung wieder gespalten.

14 zeigt im IR-Spektrum im gleichen Bereich wie die Verbindungen **9-11** die charakteristische NCS-Bande bei 2030-2150 cm^{-1} . Zusätzlich ist oberhalb 3200 cm^{-1} die typische breite Bande der OH-Gruppe zu beobachten. Die OH-Gruppe ruft auch im ^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3) ein breites Signal bei 11,5 ppm hervor. Beides deutet auf die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung hin.

In **16** befindet sich die Hydroxygruppe in Nachbarstellung zu der Nitrogruppe in 4-Position (vgl. Schema 8). Durch die Entfernung vom Imidazolstickstoff kann intramolekular keine Wasserstoffbrückenbindung in dieser Richtung ausgebildet werden. Die Wechselwirkung findet dafür in Richtung der Nitrogruppe statt, wobei sich in Lösung die skizzierte „Keto-Enolautomerie“ einstellen kann. Vergleichbare strukturelle Verhältnisse liegen im 2-Nitrophenol vor²⁵.



Schema 8

2-Nitrophenol ist im Festkörper ein ebenes Molekül. Die Nitro- und die Hydroxygruppe werden durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung in die Ebene des Benzolrings gezwungen. Daher wird auch im Fall von **16** von einer ebenen Struktur im Phenylteil ausgegangen.

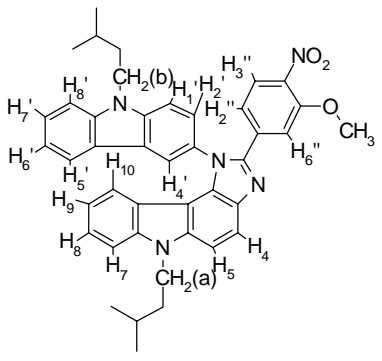
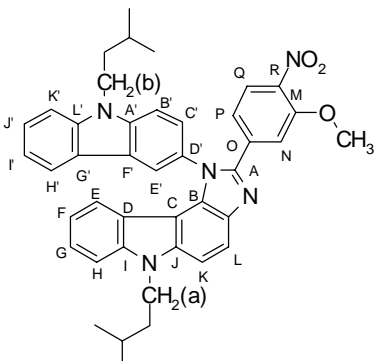
Im Gegensatz zu **14** ist in **16** das ^1H -NMR-Signal der OH-Gruppe schmal und ca. 1 ppm zu höherem Feld verschoben (10,4 ppm).

Verbindung **19** ist der Methylether von **16** und wurde durch Umsetzung des entsprechenden Semidins mit 3-Methoxy-4-nitro-benzaldehyd in guten Ausbeuten erhalten. Die

Substitution des Hydroxyprotons durch die Methylgruppe verhindert eine „Keto-Enoltautomerie“, wie sie in Schema 8 skizziert wurde. Die nähere Signalzuordnung geschah mittels ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^{13}C -COSY- und NOESY-Experimenten (siehe Tabelle 6).

Tab. 6 Ergebnisse der ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^{13}C -COSY- und NOESY-Experimente

an **19**

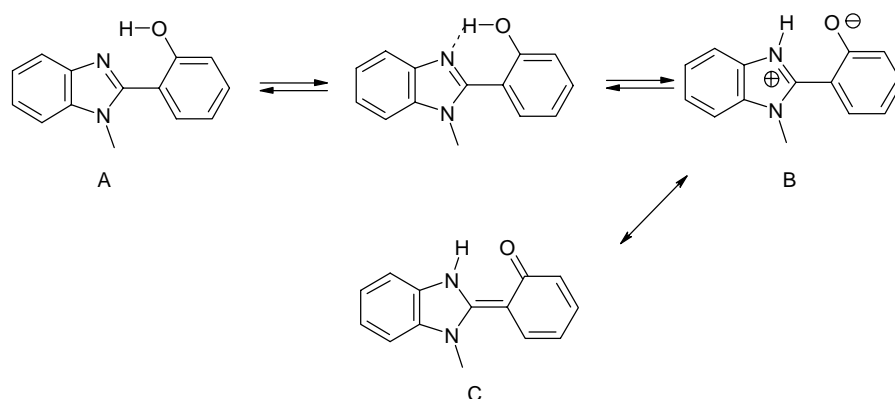
		
^1H - ^1H -COSY	$\text{H}_4' \Leftrightarrow \text{H}_2'; \text{H}_4' \Leftrightarrow \text{H}_5'; \text{H}_5' \Leftrightarrow \text{H}_6'; \text{H}_1' \Leftrightarrow \text{H}_2'; \text{H}_3'' \Leftrightarrow \text{H}_2''; \text{H}_7 \Leftrightarrow \text{H}_8; \text{H}_7' \Leftrightarrow \text{H}_6';$ $\text{H}_8 \Leftrightarrow \text{H}_9; \text{H}_9 \Leftrightarrow \text{H}_{10}; \text{N-CH}_2 \Leftrightarrow \text{N-CH}_2\text{-CH}_2; \text{N-CH}_2\text{-CH}_2 \Leftrightarrow \text{CH}; \text{CH} \Leftrightarrow \text{CH}_3$	
^1H - ^{13}C -COSY	$\text{H}_8' \Leftrightarrow \text{K}'; \text{H}_4' \Leftrightarrow \text{E}'; \text{H}_5' \Leftrightarrow \text{H}'; \text{H}_9 \Leftrightarrow \text{F}; \text{H}_4 \Leftrightarrow \text{L}; \text{H}_6'' \Leftrightarrow \text{N}; \text{H}_7 \Leftrightarrow \text{H};$ $\text{O-CH}_3 \Leftrightarrow \text{O-CH}_3; \text{N-CH}_2 \Leftrightarrow \text{N-CH}_2; \text{-CH}_3 \Leftrightarrow \text{-CH}_3$	
NOESY	$\text{H}_4' \Leftrightarrow \text{H}_5', \text{H}_{10}'; \text{H}_1' \Leftrightarrow \text{N-CH}_2(\text{b}); \text{H}_8' \Leftrightarrow \text{N-CH}_2(\text{b}); \text{H}_4 \Leftrightarrow \text{H}_5; \text{H}_5 \Leftrightarrow \text{N-CH}_2(\text{a});$ $\text{H}_5' \Leftrightarrow \text{H}_6'; \text{H}_1' \Leftrightarrow \text{H}_2'; \text{H}_3'' \Leftrightarrow \text{H}_2''; \text{H}_6'' \Leftrightarrow \text{O-CH}_3; \text{H}_7 \Leftrightarrow \text{N-CH}_2(\text{a});$ $\text{H}_6' \Leftrightarrow \text{H}_7'; \text{H}_8 \Leftrightarrow \text{H}_9; \text{H}_9 \Leftrightarrow \text{H}_{10}; \text{N-CH}_2(\text{b}) \Leftrightarrow \text{CH}_2(\text{b}); \text{N-CH}_2(\text{a}) \Leftrightarrow \text{CH}_2(\text{a}).$	

Die Kopplung von H_4' , H_5' und H_{10} im NOESY-Spektrum zeigt die räumliche Nähe des Carbazolylrestes zum Imidazocarbazolsegment. Zwischen H_2'' bzw. H_6'' und H_2' wird dagegen keine Kopplung beobachtet. Dies deutet auch bei **19** auf das Vorliegen einer Struktur hin, wie sie aus den oben beschriebenen quantenchemischen Rechnungen erhalten wurde (vgl. Abbildung 2). Die Methoxygruppe am Phenylrest ist auf Grund sterischer Hinderung in Richtung H_6'' orientiert. Durch die jeweiligen NOE-Wechselwirkungen mit den Protonen an den Carbazolgerüsten konnten die Signale der Protonen der Methylengruppen der *i*-Amylreste eindeutig dem entsprechenden Carbazolsegment zugeordnet werden.

Im Produkt **20** sind im Vergleich zu **16** die Stellungen der Nitro- und OH-Gruppe vertauscht. Im ^1H -NMR-Spektrum liegt das Signal für das Hydroxyproton im gleichen Bereich (10,55 ppm) wie für Verbindung **16**. Die Nitrogruppe befindet sich aber in

meta-Stellung zum Imidazol, was eine Einschränkung der Stabilisierung über Mesomerie zur Folge hat. Da jedoch die Veränderung der Elektronendichte im Sinne einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung auch für die optischen Eigenschaften des Produktes entscheidend ist, wird für **20** im Vergleich zu **16** eine veränderte Absorptions- und Emissionscharakteristik erwartet.

In **18** kann sich wieder eine starke H-Brückenbindung zum Imidazolstickstoff ausbilden, die zu lichtinduzierter „Keto-Enolautomerie“ führen könnte (vgl. Schema 9). Untersuchungen zum „Keto-Enol-Gleichgewicht“ entsprechender Heterocyclen zeigten, daß über den Protonentransfer die optischen Eigenschaften der Verbindungen stark beeinflusst werden^{5,33,26,27}.



Schema 9

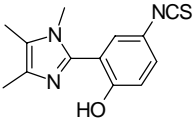
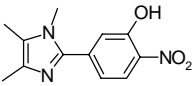
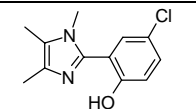
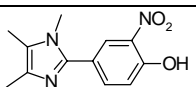
In **18** ist die 4-Position zur OH-Gruppe durch Chlor substituiert. Dadurch wird die Acidität des Hydroxyprotons erhöht, was an der starken Verschiebung des zugehörigen ¹H-NMR-Signals nach tiefem Feld (14,15 ppm, LM: CDCl₃) zu erkennen ist. Nach Schaefers Gleichung kann aus der Differenz der Verschiebung zum Signal von Phenol (9,3 ppm DMSO_{d6}²⁸; 5,65 ppm CDCl₃²⁹) die Bindungsenergie E der Wasserstoffbrückenbindung abgeschätzt werden, was für die Verbindungen **14**, **16**, **18** und **20** vorgenommen wurde³⁰.

$$\Delta\delta = -0,4(\pm 0,2) + E$$

Wasserstoffbrückenbindungen können in drei Kategorien unterteilt werden. Schwache Wechselwirkungen, die z.B. bei C-H→O/N und O/N-H→π-System zu beobachten sind,

weisen Energiewerte < 15 kJ/mol auf. Die Energien der moderaten Wasserstoffbrückenbindungen (Säuren, Phenole, biologische Substrate) liegen zwischen 15 und 65 kJ/mol. Starke Wechselwirkungen (65-160 kJ/mol) besitzen schon einen erheblichen kovalenten Charakter³¹.

Tab. 7 Berechnete Energien der Wasserstoffbrückenbindungen

Substanz	Strukturteil der OH-Funktionalisierung	chemische Verschiebung des OH-Signals [ppm]	Bindungsenergie in kJ/mol
		CDCl ₃	CDCl ₃
14		11,56	26,36
16		10,44	21,69
18		14,15	37,20
20		10,55	22,15

In den Verbindungen **14**, **16**, **18** und **20** liegen demzufolge moderate Bindungen vor.

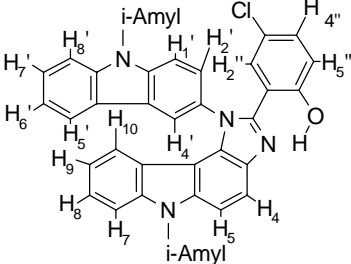
Aus den berechneten Daten (siehe Tabelle 7) läßt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Bindungspartnern der Wasserstoffbrücke ablesen. OH-Funktionen in 2-Stellung zu einer Nitrogruppe weisen erwartungsgemäß eine relativ schwache Wechselwirkung auf. Das Vorliegen der Enolform, wie in Schema 8 angedeutet, wäre mit einem Verlust der Aromatizität verbunden. Bei Nitrosophenolen wird hingegen das Vorliegen einer solchen Form beobachtet. Der Energieunterschied zwischen der Keto- und der Enolform für 4-Nitroso-phenol liegt nach Berechnungen bei 19,23 kJ/mol. Experimentelle Untersuchungen zeigten, daß 4-Nitroso-phenol hauptsächlich als chinoide Form vorliegt³².

Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke zwischen einer OH-Gruppe und dem Imidazolstickstoff in **14** und **18** ist im Vergleich zur OH/NO₂Wechselwirkung größer. Zum einen ist durch die Akzeptorsubstitution in **14** und **18** die Acidität der OH-Funktion erhöht, was zu einer leichteren Protonenübertragung führt. Zum anderen stellt

der Imidazolstickstoff das basischste Zentrum im Molekül dar. Entsprechende 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzimidazole liegen in der Enol-Form vor (vgl. Schema 9)³³.

Zur Struktursicherung von Verbindung **18** wurde ein ¹H-¹H-COSY -Experiment durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tab. 8 Ergebnisse des ¹H-¹H-COSY Experiments an **18**

	
¹ H- ¹ H-COSY	$H_4' \Leftrightarrow H_2'; H_3'', H_5'' \Leftrightarrow H_2''; H_4''; H_4 \Leftrightarrow H_5; H_7 \Leftrightarrow H_8; H_8 \Leftrightarrow H_9; H_9 \Leftrightarrow H_{10}; N-CH_2 \Leftrightarrow N-CH_2-CH_2; N-CH_2-CH_2 \Leftrightarrow CH; CH \Leftrightarrow CH_3$

Im Vergleich zu **14** und **18** ist in Verbindung **21** aus strukturellen Gründen zwischen dem Imidazolstickstoff und der Hydroxygruppe keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, sondern nur eine intermolekulare Protonierung möglich. Die Acidität der OH-Gruppe sollte aber auf Grund der Nitrogruppe in 4-Position noch höher sein als in **18**, was durch einen schnellen H→D Austausch im ¹H-NMR-Spektrum belegt wird. In diesem Fall ist nur eine intermolekulare Protonierung möglich.

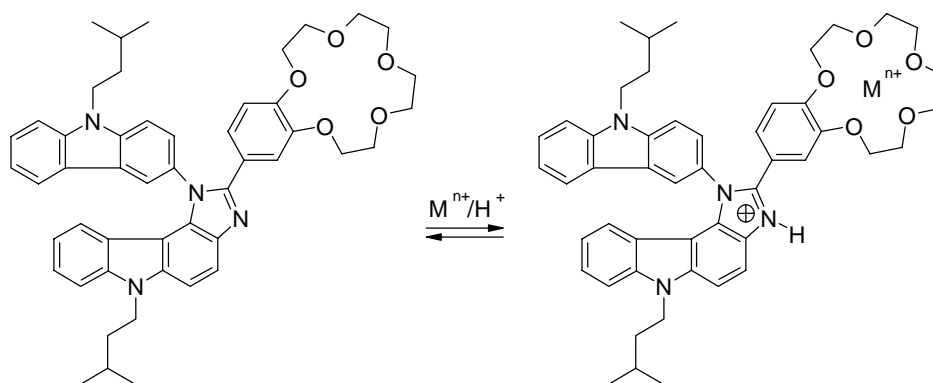
Verbindung **17** ist durch das Kronenethersegment zur Komplexierung von Kationen geeignet. Farbstoffe, die solche Strukturelemente aufweisen, können sowohl hinsichtlich der Änderung ihres Absorptions-³⁴, als auch ihres Emissionsspektrums³⁵ zur Metallionenanalytik verwendet werden. Bei genügend hoher Quantenausbeute der Fluoreszenz nach dem Komplexierungsschritt ist im Vergleich zu Absorptionsmethoden eine wesentlich niedrigere Nachweisgrenze erreichbar. Da Verbindung **17** ein potentiell intensiv fluoreszierendes Imidazocarbazol darstellt, kommt es für einen Einsatz in der chemischen Spurenanalytik in Frage. Auf diese Weise könnten Alkali-, Erdalkali-, aber auch Übergangsmetalle nachgewiesen werden^{35,36,37}.

Der Nachweis einer Komplexbildung kann z.B. massen- oder NMR-spektroskopisch geführt werden, was auch für **17** möglich war.

In dem Massenspektrum (Elektronenspray-Verfahren) des nicht komplexierten Farbstoffes ist der Molpeak, wie zu erwarten, bei 779 g/mol zu finden. Die Intensität des M+1 Peaks (55% v. Molpeak) entspricht der Näherung¹²:

$$C - \text{Zahl} = \frac{\text{Intensität } t(M + 1) \text{ in } \% \text{ vM.}}{1,1}$$

Wird in eine Lösung von **17** in Acetonitril LiClO_4 gegeben, so verschiebt sich der Molpeak um 7 m/z auf 786 m/z. Das weist auf eine feste Komplexbildung zwischen Lithiumkation und dem Kronenether hin (siehe Schema 10).



Schema 10

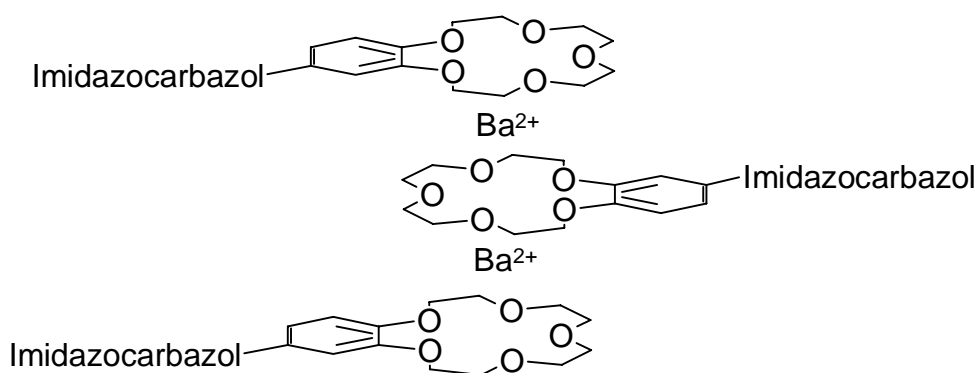
Durch Zugabe von NaClO_4 wird der Molpeak von **17** um 23 m/z auf 802 m/z verschoben.

Die massenspektroskopische Untersuchung (ESI-Technik) von entsprechenden Bariumkomplexen ergibt drei wesentliche Signalgruppen. Die erste Gruppe wird von Komplexen gebildet, die ein Molekül des Kronenethers **17** enthalten. Die Signale sind bei 1015 m/z - $[\mathbf{17}\text{BaClO}_4]^+$ und 1115 m/z - $[\mathbf{17}\text{BaH}(\text{ClO}_4)_2]^+$ zu finden. Weiterhin werden Signale beobachtet, die Komplexen mit zwei Molekülen **17** entsprechen z.B. 1793 m/z - $[\mathbf{17}_2\text{Ba}]^{2+}$. Die dritte Signalgruppe wird von Komplexen mit drei Kronenethereinheiten erzeugt z.B. 1405 m/z - $[\mathbf{17}_3\text{Ba}_2(\text{ClO}_4)_2]^{2+}$.

Die beobachtete Clusterbildung ist eine für die ESI-Technik typische Erscheinung. Die beobachteten Cluster könnten auch in Lösung vorliegen.

Auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lässt sich die Komplexbildung von **17** mit Metallionen erfassen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17** geben die O-CH_2 Protonen eine Gruppe diskreter Signale bei 3,6 (CDCl_3) bzw. bei 3,5 (DMSO-d_6) ppm. Nach Komplexbildung mit NaClO_4 ist bei 3,7 ppm (DMSO-d_6) nur ein breites Signal zu finden, was auf eine Verlangsamung der Moleküldynamik im Kronenetherteil und damit auf die Metallionenkomplexbildung hinweist.

Kronenether **17** ist also in der Lage, Alkali- und Erdalkalimetallionen zu binden, wobei ein- und mehrkernige Komplexe folgender Struktur gebildet werden könnten.



Einige biologisch aktive Verbindungen wie Antibiotika enthalten ebenfalls Kronenetherstrukturen, die Wechselwirkungen mit Metallkationen zulassen³⁸. Somit könnte **17** als Fluoreszenzmarker im Bereich der Analytik von biologischen Ionenströmen geeignet sein.

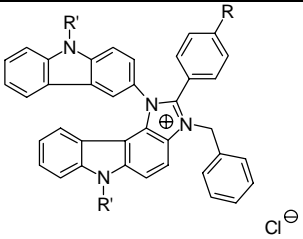
Ein weiteres wichtiges Charakteristikum für Fluoreszenzfarbstoffe stellt die Löslichkeit dar. Der Übergang von der Ethyl- zur *i*-Amyl-Substitution verbessert die Solvataion in organischen Lösungsmitteln zwar qualitativ, eine Erweiterung des Spektrums der nutzbaren Lösungsmittel in Richtung wässriger Mischungen ist jedoch nicht möglich. Dies wurde erst durch die Einführung von Sulfonatresten gewährleistet. Verbindung **22** enthält zwei Sulfonatgruppen. Dadurch kann auch mit sehr hohen Konzentrationen an Chromophor in Wasser gearbeitet werden.

2.1.4. 2-Aryl-3-benzyl-1-carbazolyl-imidazocarbazoliumchloride 23-27

Der Stickstoff im Imidazolsegment stellt die Position der höchsten Basizität dar. Eine Protonierung findet deshalb zuerst dort statt⁵. Im Vergleich zu neutralen Lösungsmitteln weisen Imidazocarbazole im Säuren stark veränderte optische Eigenschaften auf⁵. Um eine pH-Wert-unabhängige Untersuchung dieser Phänomene zu ermöglichen, wurde versucht, den Imidazolstickstoff zu alkylieren. Während die Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie Methyljodid, Dimethylsulfat oder Trifluormethansulfonsäuremethylester nicht zum Erfolg führte, gelang die Reaktion mit Benzylchlorid in DMF beim Erhitzen unter Rückfluß. Bei der Reaktion mit Dimethylsulfat und Triflat wurden nur die protonierten Verbindungen isoliert. Spuren von Hydrolyseprodukten der Alkylierungsmittel waren offensichtlich nicht ganz auszuschließen. Die gewünschten benzylierten Produkte fallen nach Ende der Reaktion aus bzw. können mit Diethylether/Dioxan ausgefällt werden. Die isolierten Verbindungen sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tab. 9 Struktur der Verbindungen 23-27

Substanz	R	R'
23	H	Ethyl
24	OCH ₃	Ethyl
25	NH ₂	Ethyl
26	N,N'-Dimethyl	<i>i</i> -Amyl
27	N,N'-Diphenyl	Ethyl



Die Umsetzung gelang unter den genannten Bedingung nicht mit akzeptorsubstituierten Imidazocarbazolen (z.B. p-Nitrophenyl-imidazocarbazol **5a**). Offensichtlich wird die Basizität des Imidazolstickstoffs durch den Elektronenzug eines Akzeptors so stark verringert, daß keine Reaktion beobachtet wird.

Die Benzimidazoliumchloride sind in stark polaren (DMSO, Acetonitril) und in protischen Lösungsmitteln (Methanol, Eisessig) löslich. In unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff) ist die Löslichkeit sehr gering.

Die Quarternierung läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Die Methylenprotonen der Benzylreste rufen ein charakteristisches Signal bei 5,8 ppm (DMSO_{d6}) hervor. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** ist eine Aufspaltung dieses Signals zu beobachten ($J^2 = 2,28$), was ein Hinweis auf die sterische Hinderung in diesem Molekülteil ist. Der 2-Phenylrest schränkt die Drehbarkeit des Benzylrestes stark ein. Im Gleichgewicht liegt dann hauptsächlich ein Stereoisomer vor. Die unterschiedliche chemische Umgebung der Methylenprotonen führt zu einer geminalen Kopplung.

Die Signalzuordnung von **24** wurde mit $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ - und $^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$ -Experimenten unterstützt (siehe Tabelle 10).

Tab. 10 Ergebnisse der $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ - und $^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$ -Experimente an **24**

$^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$	$\text{H}_7 \Leftrightarrow \text{H}_8$; $\text{H}_2'' \Leftrightarrow \text{H}_3''$; $\text{H}_6'' \Leftrightarrow \text{H}_5''$; $\text{H}_8' \Leftrightarrow \text{H}_7'$; $\text{H}_7' \Leftrightarrow \text{H}_6'$; $\text{H}_8 \Leftrightarrow \text{H}_9$; $\text{H}_9 \Leftrightarrow \text{H}_{10}$; $\text{N-CH}_2 \Leftrightarrow \text{N-CH}_2\text{-CH}_2$	
$^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$	$\text{H}_{2,6}'' \Leftrightarrow \text{N, P}$; $\text{H}_4' \Leftrightarrow \text{E}'$; $\text{H}_{3,5}'' \Leftrightarrow \text{Q, M}$; $\text{N-CH}_2 \Leftrightarrow \text{N-CH}_2$; $\text{N}^+\text{-CH}_2 \Leftrightarrow \text{N}^+\text{-CH}_2$; $-\text{CH}_3 \Leftrightarrow -\text{CH}_3$	

Durch die Darstellung der Amine **25-27** wird ein Vergleich der UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften der benzylierten Vertreter mit den entsprechenden Neutralverbindungen möglich.

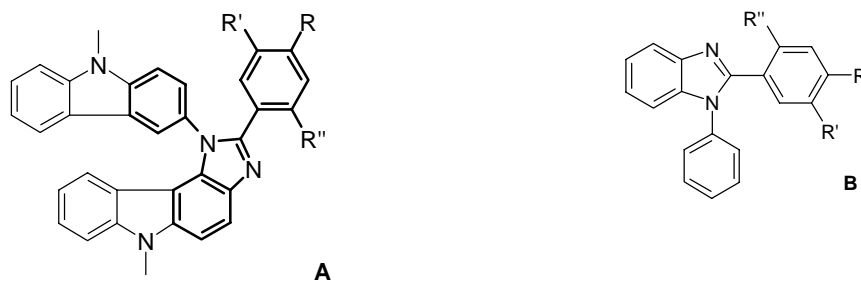
Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **25** und der entsprechenden Ausgangsverbindung zeigt, daß die Alkylierung selektiv am Imidazolring stattfindet. Die Aminogruppe von **25** ergibt ein Singulett bei 5,82 ppm (LM: DMSO_{d6}). In dem Ausgangstoff ist das Signal bei 5,34 ppm (LM: DMSO_{d6}) zu finden. Die Verschiebung

des Signals nach Quarternierung zu höherem Feld illustriert auch die durch die Quarternierung veränderte elektronische Situation im Phenylring.

2.2. 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole 28-32

Um spezifische spektroskopische Effekte, wie sie bei den Imidazocarbazolen beobachtet werden⁵, vereinfacht beschreiben zu können, wurden Modellsubstanzen mit vereinfachter Struktur synthetisiert.

Diese Verbindungen enthalten nur die für die genannten Betrachtungen notwendigen Molekülsegmente (vergleiche Schema 12).



Schema 12

Die Imidazocarbazole A enthalten als Strukturelement die 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole B. Es ist zu erwarten, daß Modifikationen im Phenylteil in beiden Systemen ähnliche Auswirkungen hervorrufen.

Tab. 11 Struktur der dargestellten 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole **28-31**

Substanz	R	R'	R''
28	COOH	H	H
29	H	H	COOH
30	NO ₂	H	H
31	H	NO ₂	OH
32	NO ₂	OH	H

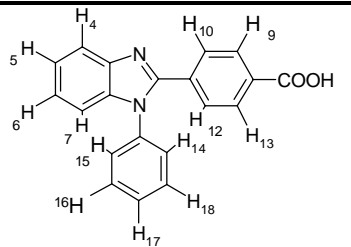
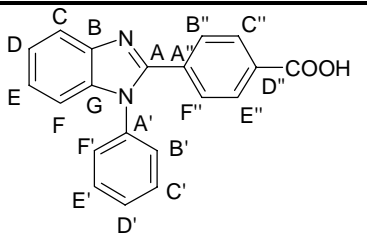
Während Muttelett³⁹ für die Darstellung von Imidazocarbazolen wie **30** von 2-Aminodiphenylamin und Benzoylchloriden ausgingen, verwendeten Bystrov⁴⁰ 2-Aminodiphenylamin und die entsprechenden Säuren für die Synthese.

Die Synthese von **28-32** wurde, analog zu den Imidazocarbazolen, durch oxidative Cyclisierung der entsprechenden Aldehyde mit 2-Aminodiphenylamin in Ethanol durchgeführt. Die Reaktion verläuft über ein Azomethin, was an einer Verfärbung der Lösung nach gelb kurz nach Zugabe der Reaktanten zu erkennen ist. Ohne das Zwischenprodukt zu isolieren, wurde der intramolekulare Cyclisierungsschritt durch Einleiten von Luft sofort abgeschlossen. Diese oxidative Cyclisierung hat gegenüber der Kondensation mit Carbonsäurederivaten u.a. den Vorteil, daß auf die Zugabe von wasserentziehenden Mitteln, wie Polyphosphorsäure etc., verzichtet werden kann. Damit ist eine ähnlich breite Variation des Substitutionsmusters wie bei den Imidazocarbazolen möglich.

Die Struktursicherung erfolgte (bei **28** und **30** zusätzlich zu den bekannten Daten) mittels IR- und NMR-Spektroskopie.

Die Ergebnisse der ¹H-¹H-, ¹H-¹³C-COSY- und NOESY-Experimente an **28** sind in Tabelle 12 dargestellt. Auf Grund der Ergebnisse des ¹H-¹H-COSY-Experimentes konnten alle Protonensignale zugeordnet werden. Die NOESY-Kopplungen von H_{14,15} einerseits mit H_{10,12} und andererseits mit H₇, sprechen für eine geringere Verdrillung des Phenylrestes der Benzimidazole im Vergleich zum Carbazolrest der Imidazocarbazole, wo entsprechende Kopplungen nicht beobachtet wurden.

Tab. 12 Ergebnisse der ^1H - ^1H -, ^1H - ^{13}C -COSY und NOESY-Experimente an **28**

		
^1H - ^1H -COSY	$\text{H}_{9,13} \leftrightarrow \text{H}_{10,12}$; $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_5$; $\text{H}_{16,18} \leftrightarrow \text{H}_{14,15}$; $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{H}_7$	
^1H - ^{13}C -COSY	$\text{H}_{10,12} \leftrightarrow \text{B}'', \text{F}''$; $\text{H}_{9,13} \leftrightarrow \text{C}'', \text{E}''$; $\text{H}_{14,15} \leftrightarrow \text{B}', \text{F}'$; $\text{H}_{5,6} \leftrightarrow \text{D}; \text{E}$; $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}$; $\text{H}_7 \leftrightarrow \text{F}$	
NOESY	$\text{H}_{9,13} \leftrightarrow \text{H}_{10,12}$; $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_5$; $\text{H}_{10,12} \leftrightarrow \text{H}_{14,15}$; $\text{H}_{14,15} \leftrightarrow \text{H}_7$	

In **29** ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung möglich, die die genannten spektrophotometrischen Auswirkungen im Vergleich zu **5c** haben sollte.

Produkt **30** stellt die Modellverbindung für das oben genannte Imidazocarbazol **5a** dar.

Verbindung **31** weist, ähnlich wie **14** und **18**, eine Hydroxygruppe in Nachbarposition zum Imidazolstickstoff auf. Dadurch könnte es zu einer Planarisierung des Systems kommen. In CDCl_3 wird das Signal für das OH-Wasserstoffatom im NMR-Spektrum bei 14,00 ppm beobachtet. Nach Schaefer³⁰ ergibt sich die Energie der Wasserstoffbrückenbindung zu 42,36 kJ/mol. Dies spricht für eine moderate Wechselwirkung in dem genannten Lösungsmittel.

Auf Grund des guten Kristallisationsvermögens von **31** konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse vorgenommen werden. Die beobachtete Molekülstruktur mit Atombezeichnung (Auslenkungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, intramolekulare H-Brücke gestrichelt) ist in Abbildung 6 dargestellt.

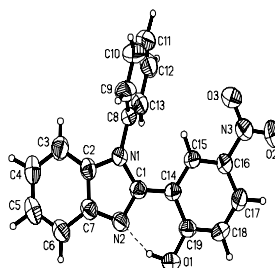


Abb. 6 Molekülstruktur von **31**

Das Benzimidazolsegment befindet sich in der gleichen Ebene wie der Phenylring in 2-Stellung (Torsionswinkel $\text{N}2\text{-C}1\text{-C}14\text{-C}19 = 7,4^\circ$).

Zwischen O1-H10 und N2 ist eine moderate Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet. Sowohl hinsichtlich der Bindungslängen, als auch des Bindungswinkels ist diese Bindung in die mittlere Kategorie einzuordnen. Der Energiegewinn durch Bildung der Wasserstoffbrückenbindung reicht für die Überwindung der Rotationsbarriere des Phenylrings in 2-Position aus. Der Phenylring in 1-Stellung ist dagegen stark aus der Ebene des Benzimidazolsystems herausgedreht (vergleiche Abbildung 7).

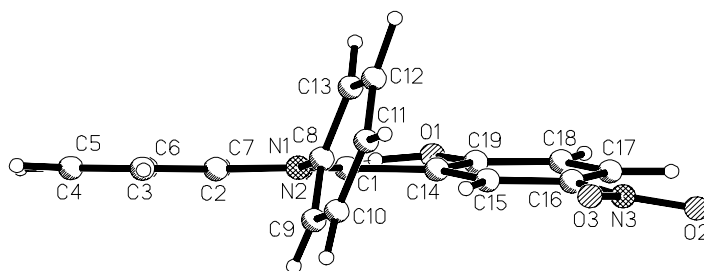
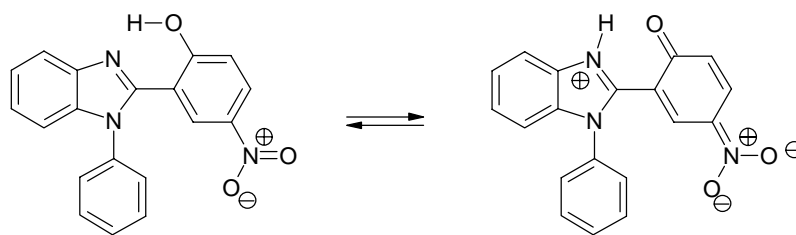


Abb. 7 gekippte Darstellung der Molekülstruktur von **31**

Der Torsionswinkel C9-C8-N1-C2 beträgt 75° . Überträgt man dieses Ergebnis auf die Imidazocarbazole, werden die entwickelten Strukturvorstellungen hinsichtlich der starken Verdrillung des Carbazolylrestes in 1-Position am Imidazocarbazolgerüst bestätigt.

Der Phenylrest in 2-Position liegt in der gleichen Ebene wie die dazugehörige Nitrogruppe. 4-Nitrophenol zeigt im Festkörper hinsichtlich der Nitrogruppe eine ähnliche räumliche Struktur⁴¹.

Für Verbindung **31**, begünstigt durch „Keto-Enol-Tautomerie“, ist die Bildung einer parachinoiden Struktur denkbar (siehe Schema 13).

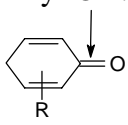


31

Schema 13

Die gemessenen Bindungslängen sprechen jedoch gegen das Vorliegen einer solchen Struktur im Kristall (vergleiche Tabelle 13). Die Wirkung der Nitro-hydroxysubstitution wird durch die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Benzimidazolsegment und Phenylrest so überlagert, dass es im Kristall nicht zur Ausbildung einer chinoiden Struktur kommt. Der D⇒A-Effekt verkürzt die Bindung zwischen C1-C14 noch unter den für eine konjugierte Csp²-Csp²-Bindung typischen Wert.

Tab. 13 Vergleich der röntgenkristallografisch ermittelten Werte mit Literaturwerten⁴²

Bindung	Länge in [Å]	Vergleichslänge [Å]
C19-O1	1,343	Aryl-OH: 1,362  : 1,222
C16-N3	1,458	Aryl-NO ₂ : 1,468
C14-C15	1,390	Car=Car: 1,384; C-C (Benzochinon): 1,478; C=C (Benzochinon): 1,349
C15-C16	1,376	''
C16-C17	1,380	''
C17-C18	1,362	''
C18-C19	1,343	''
C1-C14	1,433	Csp ² -Csp ² (konjugiert): 1,455 Csp ² -Csp ² (unkonjugiert): 1,478

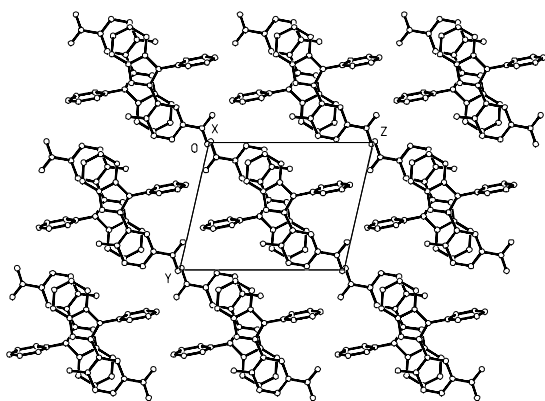


Abb. 8: Projektion der Kristallstruktur in x-Richtung (ohne H-Atome)

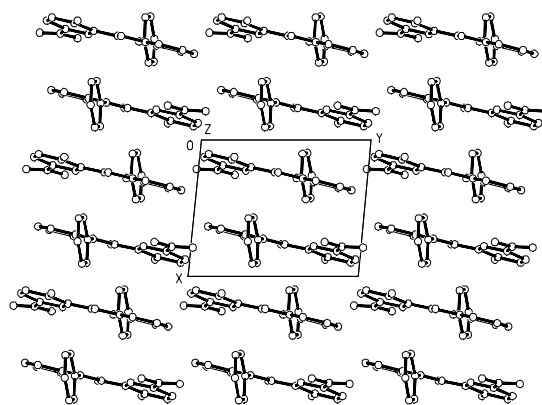


Abb. 9: Projektion der Kristallstruktur in z-Richtung (ohne H-Atome)

Wie in den Abbildungen 8 und 9 zu sehen ist, stapeln sich die Moleküle so, daß jeweils ein Benzimidazolteil über einem Nitrophenylrest positioniert ist. Neben der günstigen Stapelung der Phenylreste in 1-Stellung wird das durch den ausgeprägten Donator-Akzeptor Charakter begründet.

Produkt **32** entspricht hinsichtlich der Substitution der Verbindung **16**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM: CDCl_3) erscheint das Signal für das Wasserstoffatom der OH-Gruppe bei 10,51 ppm (in **16** bei 10,44 ppm). Nach Schaefer beträgt die Energie der Wasserstoffbrücke von **32** in CDCl_3 22,04 kJ/mol. Das entspricht dem Wert des hinsichtlich der Struktur analogen Imidazocarbazols **16** (21,69 kJ/mol).

2.3. Hydrophil substituierte Carbazole und deren Folgeprodukte

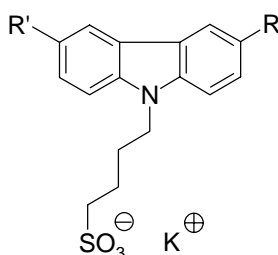
2.3.1. Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate 33-36

Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz von Fluoreszenzmarkern ist ihre Löslichkeit. Während die bisher vorgestellten Verbindungen hauptsächlich in unpolaren bis polaren organischen Lösungsmitteln löslich sind, sollen im Folgenden die Untersuchungen zur Modifizierung der Produkte im Hinblick auf eine ausreichende Löslichkeit in wässrigen Medien vorgestellt werden.

Die Einführung von zwei Sulfonatresten in Verbindung **22** führte zur Wasserlöslichkeit dieses ansonsten lipophilen Verbindungstyps. Sulfonatgruppen werden häufig in der Farbstoffchemie und auch in der Pharmazie zu diesem Zweck eingesetzt, denn sie sind z.B. durch Sulfonierung von Aromaten relativ leicht in die Produkte einzuführen und toxikologisch unbedenklich.

Für die Synthesestrategie der Imidazocarbazole ist es vorteilhaft, die Sulfonatstruktur so früh wie möglich in das System einzuführen. Deshalb wurde versucht, Carbazole in 9-Stellung durch einen Alkylsulfonatrest zu substituieren. Als Reagenz wurde Butansulton in Aceton als Lösungsmittel verwendet^{43,44}. Im Hinblick auf mögliche Nebenreaktionen, bessere Lagerfähigkeit und geringere Giftigkeit ist Butansulton dem ebenfalls einsetzbaren Propansulton vorzuziehen.

Die Umsetzung erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurde das entsprechende Carbazol in Aceton mit KOH deprotoniert, anschließend wurde Butansulton in die Reaktionslösung gegeben, wobei das jeweilige Produkt als Kaliumsalz ausfiel. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Wasser bzw. Methanol umkristallisiert. Es wurden akzeptor- und donatorsubstituierte Carbazole umgesetzt (siehe Schema 14 / Tabelle 14).

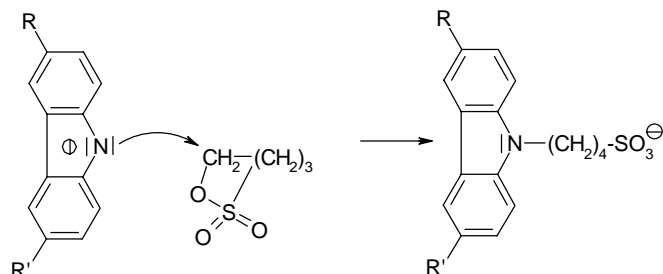


Schema 14

Tab. 14 Struktur und Ausbeute der dargestellten Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate **33-36**

Verbindung	R	R'	Ausbeute d. Th. [%]
33	H	H	80
34	NO ₂	H	72
35	NO ₂	NO ₂	48
36	NH ₂	H	75

Das als Zwischenprodukt in Lösung vorliegende Carbazolidanion greift nucleophil am α -ständigen Kohlenstoffatom des Sultons an. Unter Ringöffnung wird danach das Sulfonat gebildet (vergleiche Schema 15).



Schema 15

Freies KOH ist bei dieser Umsetzung zu vermeiden, da es das Butansulton unter Polymerisation zu Hydroxysulfonaten spalten würde. Die Struktursicherung und Signalzuordnung von Verbindung **33** wurde mittels NOESY- und ¹H-¹³C-COSY Experimenten vorgenommen (siehe Tabelle 15).

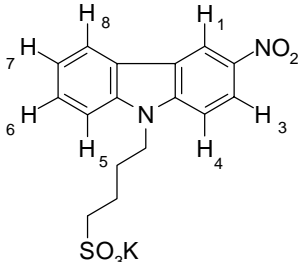
Tab. 15 Ergebnisse der NOESY- und ¹H-¹³C-COSY Experimente an **33** (LM: DMSO_{d6})

NOESY	$H_3 \Leftrightarrow H_{2,4}; H_6 \Leftrightarrow H_{5,7}; H_{4,5} \Leftrightarrow \underline{CH_2-N}; \underline{CH_2-N} \Leftrightarrow \underline{CH_2-CH_2-N};$	
¹ H- ¹³ C-COSY	$H_{3,6} \Leftrightarrow C, J; H_{1,8} \Leftrightarrow E, H; H_{2,7} \Leftrightarrow D, I, H; H_{4,5} \Leftrightarrow B, K; \underline{CH_2-S} \Leftrightarrow \underline{CH_2-S}; \underline{CH_2-N} \Leftrightarrow \underline{CH_2-N}; \underline{CH_2-CH_2-N} \Leftrightarrow \underline{CH_2-CH_2-N}; \underline{CH_2-CH_2-S} \Leftrightarrow \underline{CH_2-CH_2-S}$	

Über die Kopplung von H_{4,5} mit $\underline{CH_2-N}$ konnte eine sichere Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale der Methylengruppen vorgenommen werden. Auf diesem Wege wurde die Zuordnung der Spektren der anderen Vertreter dieses Typs ermöglicht. Die Zuordnung

der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **34** wurde durch ein $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ Experiment erhärtet (siehe Tabelle 16).

Tab. 16 Ergebnisse des $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ Experimentes an **34** (LM: DMSO_{d6})

	
$^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$	$\text{H}_1 \leftrightarrow \text{H}_3; \text{H}_8 \leftrightarrow \text{H}_7, \text{H}_3 \leftrightarrow \text{H}_4; \text{H}_5 \leftrightarrow \text{H}_6; \text{H}_6 \leftrightarrow \text{H}_7$

Die Verbindungen **34** und **35** stellen Ausgangsstoffe für die Synthese von hydrophil substituierten *ortho*-Semidinen⁵ dar. Die Verringerung der Elektronendichte am Carbazolstickstoff durch Mono- bzw. Dinitrierung könnte ein Grund für die sinkende Ausbeute sein (vergleiche Tabelle 14).

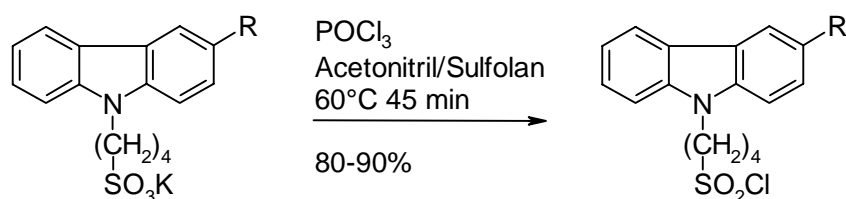
Die Alkylierung von 3-Amino-carbazol mit Butansulton führt zu Produkt **36**. Eine etwaige Zweitsubstitution an der Aminogruppe wird nicht beobachtet. Die Struktur von **36** wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgesichert. Das entsprechende Signal im Ausgangsstoff (10,70 ppm; LM: DMSO_{d6}) wird im Reaktionsprodukt nicht mehr beobachtet, während das Signal der Aminogruppe nahezu unverändert vorliegt (4,67 ppm, 2H im Ausgangsstoff; 4,58 ppm, 2H in **36**; LM DMSO_{d6}). Mit Verbindung **36** ist ein potentieller wasserlöslicher Fluoreszenzfarbstoff gegeben. Über die Aminogruppe ist die Anknüpfung an eine entsprechende Matrix möglich, und das Carbazolgerüst sollte einen intensiven signalgebenden Teil darstellen. Die Produkte **33-36** zeigen im Massenspektrum ähnliche Fragmentierungen. Statt des erwarteten Peaks bei $M-39$ m/z ($M\text{-K}^+$) wird bei den genannten Produkten ein Peak bei $M-174$ m/z beobachtet. Dies entspricht, zusätzlich zum Kalium, der Massedifferenz der Butylsulfonatreste, die offensichtlich unter EI-Bedingungen leicht abgespalten werden.

2.3.2. 4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonsäurechloride **37**, **38**

Die Einführung eines Sulfonatrestes in den Molekülteil ermöglicht nicht nur die Verbesserung der Löslichkeit in wäßrigen Medien, sondern durch Umsetzung mit Chlorierungsmitteln kann eine Sulfonatgruppe leicht in das entsprechende Sulfonsäurechlorid überführt werden. Zur Überführung der Kaliumsalze von Sulfonsäuren eignet sich Phosphoroxychlorid in einem Gemisch aus Acetonitril und Sulfolan⁴⁵. Die dabei entstehenden Chloride hydrolysieren sehr langsam, so daß sie mit kaltem Wasser aus der Reaktionslösung ausgefällt werden können. Die hergestellten Verbindungen sind in Schema 16 dargestellt.

Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Acetonitril oder Umfällen aus Chloroform/Cyclohexan erfolgen.

Sulfonsäurechloride sind ebenfalls Ankergruppen im Sinne der Anknüpfung an eine makromolekulare Matrix.



37: R = H; **38** R = NO₂

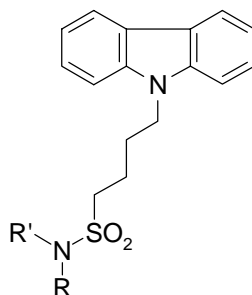
Schema 16

Verbindung **37** trägt alle notwendigen strukturellen Voraussetzungen eines Fluoreszenzmarkers. Im Vergleich zu den Imidazocarbazolen ist von einer kürzeren Wellenlänge der Emission auszugehen. Die Alkylgruppe als Spacer hat jedoch gegenüber der Phenylgruppe den Vorteil, daß eine Veränderung des π -Systems und damit des Chromophors nach Anknüpfung an ein Substrat nicht zu erwarten ist.

Carbazol **38** ist ein potentieller Ausgangsstoff für weitere Umsetzungen in Richtung auf Semidine bzw. Phenazine.

2.3.3. 4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonamide 39, 40

Zur Überprüfung der Reaktivität der Sulfonsäurechloride wurde **37** mit Glycinethylester und N-Methyl-anilin zu **39** und **40** umgesetzt. Die Reaktion wurde in Pyridin durchgeführt. Die Produkte wurden mit Wasser ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde aus wenig Methanol umkristallisiert.



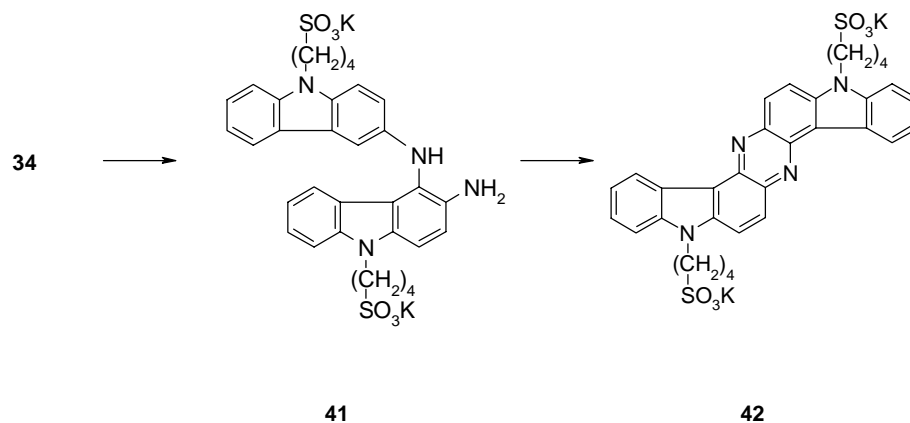
39: R = CH₂COOC₂H₅; R' = H; **40:** R = Phenyl; R' = CH₃

Glycinethylester diente dabei als Modell für die Anknüpfung an biologische Substrate. Eine Ausbeute von ca. 70% spricht für eine ausreichend hohe Reaktivität unter den genannten Bedingungen. Die Anbindung an N-Methylanilin diente der Überprüfung der Umsetzbarkeit mit aromatischen Aminen.

2.3.4. 8,16-Bis-(4-sulfonatobutyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazin 42

Die bisher synthetisierten alkyl- bzw. arylsubstituierten Semidine sind hydrophob und eignen sich daher nur bedingt zu Synthese hydrophiler Fluoreszenzfarbstoffe. Deshalb wurde versucht, aus Produkt **34** durch basisch induzierte Semidinumlagerung⁵ unter reduktiven Bedingungen ein hydrophiles Semidin darzustellen.

Die alkyl- bzw. arylsubstituierten Semidine fallen im Laufe der Reaktion aus dem Reaktionsmedium Ethanol/Kalilauge aus, so daß sie vor einer Oxidation zum Phenazin geschützt sind (siehe Schema 17). In Lösung und bei Anwesenheit von Luftsauerstoff stellen die Phenazine die Endprodukte der basischen Semidinumlagerung dar^{46,47,48}.



Schema 17

Das Ausgangsprodukt **34** löst sich nur wenig in Ethanol. Erst nach Zugabe der Kalilauge geht es vollständig in Lösung, und die Reaktion und Umlagerung zum Semidin **41** läuft ab. Auf Grund der hydrophilen Eigenschaften von **41** fällt das Semidin jedoch nicht aus der Reaktionslösung aus, sondern reagiert sofort unter Bildung des Phenazinderivats **42** weiter. Dieses Produkt scheidet sich zusammen mit dem Zn/ZnO als lockerer Niederschlag ab und wird mit dem Zink/Zinkoxid-Gemisch abgesaugt. Als Nebenprodukt der Reduktion fällt das entsprechende 3-Amino-carbazol an, das auch durch direkte Umsetzung von 3-Amino-carbazol mit Butansulton zugänglich ist. Das Zink/Phenazin/Amin-Gemisch wird mit Wasser digeriert, wobei **42** zusammen mit Amin **36** in Lösung geht und vom Zink getrennt werden kann. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird ein gelb-brauner Niederschlag erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches werden sowohl die Signale der Protonen des Phenazins, als auch die Protonen, die der Aminstruktur **36** zugeordnet werden, beobachtet. Wird das Gemisch aus **36** und **42** in wässriger Lösung mit S-Benzylthiuroniumchlorid versetzt, so fällt ein schwerlöslicher Niederschlag aus.

Bei dem Versuch das Amin aus einer wässrigen Lösung des Gemisches durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auszufällen und somit abzutrennen, wird ein blauer, amorpher Niederschlag erhalten, der sich nach Trocknung als blau-violetter Feststoff **42a** isolieren läßt. Dieser Feststoff zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale, was auf paramagnetische Eigenschaften hinweist. Daraufhin wurde ein ESR-Spektrum des Feststoffes mit Erfolg aufgenommen (siehe Abbildung 10).

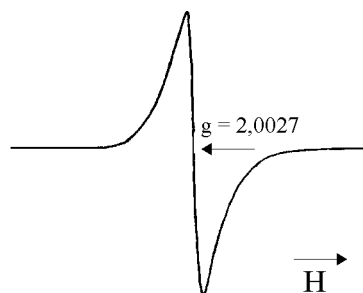
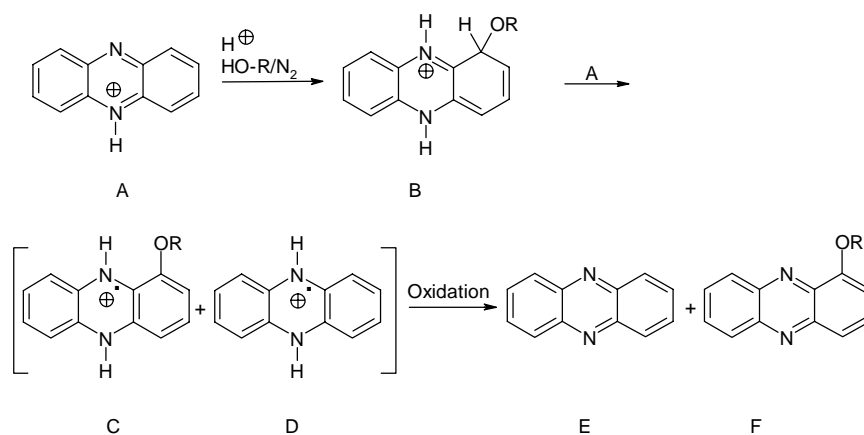


Abb. 10 ESR-Spektrum von **42a**

Der g-Wert des Radikals beträgt 2,0027. Das ist ein typischer Wert für Kohlenstoff- bzw. Stickstoffradikale. Die Spinkonzentration ist hoch und beträgt $7,6 \times 10^{-3}$ Spins pro Molekül.

Es ist bekannt, daß Phenazine bei Anwesenheit von Alkoholen bzw. Wasser im Sauren schnell zu Kationenradikalen oxidiert werden. Dazu wird folgender Reaktionsmechanismus diskutiert^{49,50}.

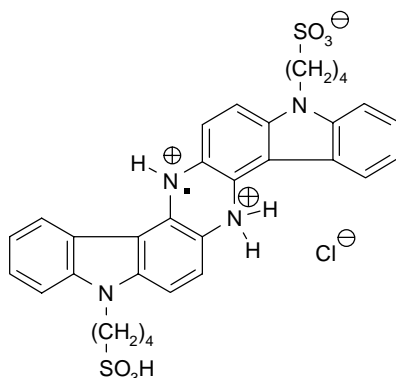


Schema 18

Nach Anlagerung des Alkohols bzw. des Wassers an das protonierte Phenazin A geht das Produkt B in das Radikalkation C über, indem es ein Molekül protoniertes Phenazin zum Radikalkation D reduziert.

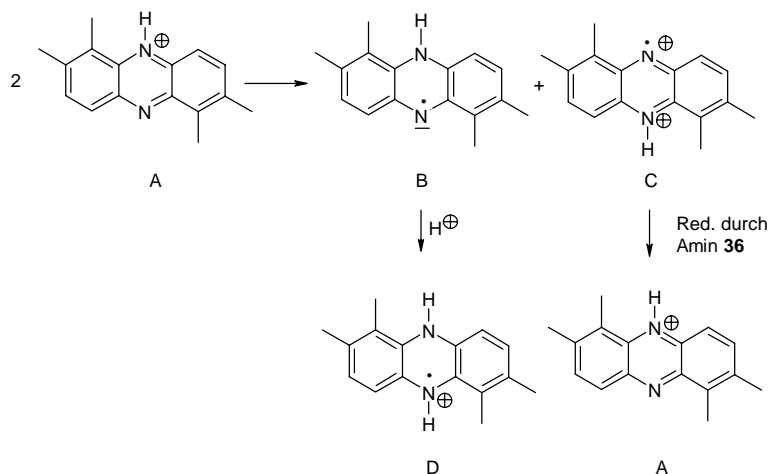
Bei massenspektroskopischen Untersuchungen (MALDITOF-Methode) des radikalischen blauen Farbstoffs **42a** wurden keine Molpeaks beobachtet, die den substituierten Phenazinen bzw. Dihydrophenazinen (entsprechend den Strukturen C und F in Schema 18) entsprechen. Statt dessen wurden Peaks bei 634 m/z und 318 m/z

gefunden. Ersterer entspricht dem Molpeak von **42a** (ohne Chlorid). Der zweite Peak könnte von einem durch Protonenanlagerung erzeugten Dikation von **42a** stammen.



42a Molmasse: 666 g/mol; Schmelzpunkt: 240 °C

Auch unter Luftausschluß wird durch Ansäuern einer wäßrigen Lösung des aus der Reaktion erhaltenen Gemisches aus Amin **36** und **42** das Produkt **42a** gebildet. Weder die Anwesenheit von Sauerstoff, noch das Lösungsmittel sind für die Bildung des Radikalsalzes entscheidend. Als Alternative zu dem Reaktionsweg in Schema 18 könnte eine intermolekulare Redoxreaktion im Sinne einer Disproportionierung der protonierten Form von **42** formuliert werden, die zu dem Radikalsalz **42a** führt (vgl. Schema 19).



Schema 19

Durch eine Elektronenübertragung zwischen zwei Molekülen der protonierten Form von **42** (entsprechend Struktur A in Schema 19) werden die radikalischen Spezies B und C gebildet. Die Protonierung von Struktur B führt zu dem Dihydrophenaziniumsalz D (entsprechend Produkt **42a**). Das Dikation C kann mit einem Reduktionsmittel wieder

zu der Ausgangsverbindung A (entsprechend **42**) reagieren und steht damit einem weiteren Reaktionszyklus zur Verfügung. Im vorliegenden Fall kann das in der Semidinumlagerung mitgebildete Aminocarbazol **36** als Reduktionsmittel wirken. Die zurückgebildete Struktur B kann daraufhin ein weiteres Molekül A in das Dihydrophenazin D überführen. Das Gleichgewicht der Reaktion wird auf Grund der Schwerlöslichkeit der zwitterionischen Struktur **42a** in Richtung auf dieses Produkt verlagert. Die Redoxeigenschaften von **42a** wurden cyclovoltametrisch bestimmt. Das Cyclovoltamogramm ist in Abbildung 11 dargestellt.

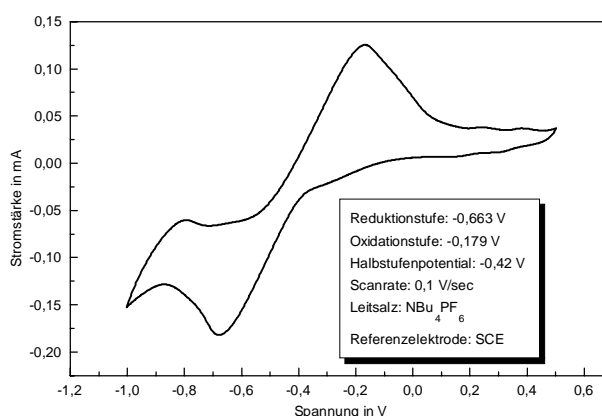


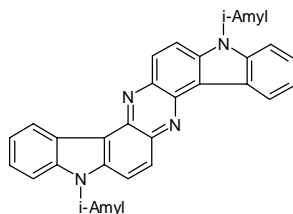
Abb. 11 Cyclovoltamogramm von **42a**

Bei der Aufnahme des Cyclovoltamogramms wurde zuerst die Reduktion durchgeführt. Anschließend wurde durch Oxidation wieder das Radikalkation erzeugt. Die beiden Stufen zeigen eine Spannungsdifferenz von 484 mV und sind somit quasireversibel.

Als Vergleich wurde das Cyclovoltamogramm des elektrisch und elektronisch neutralen 8,16-Di-isoamyl-diindolo[3,2-a,h]phenazins⁵ gemessen (siehe Abbildung 12). Die Spannungsdifferenz der Redoxreaktion des Ferrocens liegt bei 108 mV, die des 8,16-Di-isoamyl-diindolo[3,2-a,h]phenazins bei 170 mV (quasireversibel). Es wurde zuerst die Oxidation zum Radikalkation und danach die Reduktion durchgeführt. Bei der Oxidation ist eine deutliche violette Verfärbung zu beobachten.

Die Messung beider Substanzen im gleichen Lösungsmittel- bzw. Lösungsmittelgemisch war auf Grund der extrem unterschiedlichen Löslichkeiten nicht möglich. Sowohl in **42a**, als auch im 8,16-Di-isoamyl-diindolo[3,2-a,h]phenazin finden Redoxprozesse statt, die quasireversibel sind. Während in **42a** ein Stickstoffradikal

vorliegen sollte, und die beiden π -Systeme nur schwach miteinander konjugieren, besteht im 8,16-Di-isoamyl-diindolo[3,2-a,h]phenazin die Möglichkeit einer Stabilisierung über das π -System. Die Reduktion wird dabei durch die Rückbildung des aromatischen Systems energetisch begünstigt.



8,16-Di-isoamyl-diindolo[3,2-a,h]phenazin

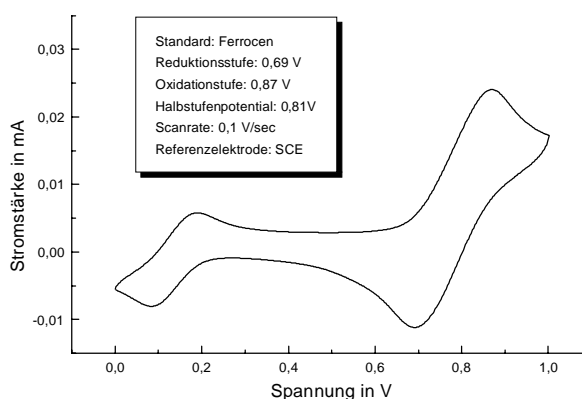


Abb. 12 Cyclovoltammogramm von 8,16-Di-isoamyl-diindolo[3,2-a,h]phenazin
Die cyclovoltametrischen Untersuchungen sprechen damit dafür, daß in **42a** ein Radikalkation vorliegt, welches sich von einem Dihydrophenazin ableitet.

2.3.5. Substitution von 3-Nitro-tetrahydrocarbazol und 5-Nitro-indol mit Butansulton

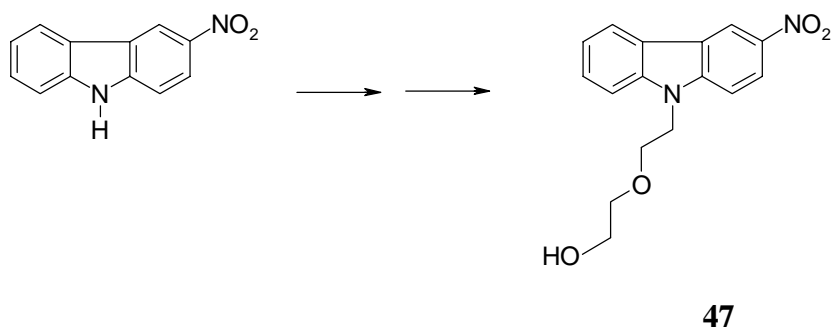
Ähnlich wie die oben genannten Carbazole lassen sich auch 3-Nitro-tetrahydrocarbazol und 5-Nitro-indol mit Butansulton alkylieren. Diese Untersuchungen sollten zum einen den Vergleich der chemischen Eigenschaften (Radikalbildung, Löslichkeit etc.) und zum anderen den Vergleich der optischen Eigenschaften mit **42a** ermöglichen.

Die Umsetzung wird unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung der Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate durchgeführt. Dabei werden in sehr guten Ausbeuten die Verbindungen **43** und **44** erhalten (siehe Schema 20).

Protons in 4-Stellung im jeweiligen Ausgangsstoff wird bei 8,33 ppm (**43**; LM: DMSO_{d6}) bzw. 8,55 ppm (**44**; LM: DMSO_{d6}) beobachtet. Diese Signale sind im Spektrum von **45** bzw. **46** nicht mehr zu sehen. Dafür sind die beiden Dubletts für die Hetarenprotonen in **46** ca. 0,1 ppm zu niedrigerem Feld verschoben.

2.3.7. 3-Nitro-9-(2-hydroxyethoxyethyl)-carbazol **47**

Zur Erhöhung der Löslichkeit von Farbstoffen können, neben der Substitution mit Sulfonatgruppen, auch oligomere Etherstrukturen mit endständigen Hydroxygruppen beitragen. Durch Alkylierung von 3-Nitro-carbazol mit Diethylenglykolmonochlorhydrin wurde eine solche Etherstruktur angeknüpft (siehe Schema 22).



Schema 22

Die Reaktion wird, ähnlich der Alkylierung mit Butansulton, in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst wird in Aceton das Carbazol mit KOH deprotoniert und anschließend mit Diethylenglykolmonochlorhydrin versetzt. Die Polarität und die Acidität von Produkt und Ausgangsstoff sind relativ ähnlich. Eine Trennung nach der Reaktion gelang erst durch Extraktion des Produkts mit tert-Butyl-methylether. Zur weiteren Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert. Zur Struktursicherung wurden NOESY-, ¹H-¹H und ¹H-¹³C-COSY Experimente durchgeführt (siehe Tabelle 17). Die Ergebnisse stützen die angegebene Struktur.

Tab. 17 Ergebnisse der NOESY-, ^1H - ^1H und ^1H - ^{13}C -COSY

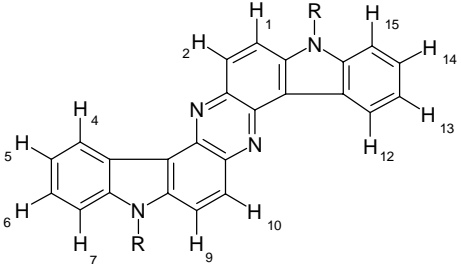
Experimente an **47** (LM: CDCl_3)

NOESY	$\text{H}_3 \leftrightarrow \text{H}_4$; $\text{H}_8 \leftrightarrow \text{H}_7$; $\text{H}_{4,5} \leftrightarrow \text{N-CH}_2$; $\text{N-CH}_2 \leftrightarrow \text{N-CH}_2\text{-CH}_2$; $\text{O-CH}_2 \leftrightarrow \text{O-CH}_2\text{-CH}_2$	
^1H - ^1H -COSY	$\text{H}_1 \leftrightarrow \text{H}_3$; $\text{H}_3 \leftrightarrow \text{H}_4$; $\text{H}_8 \leftrightarrow \text{H}_7$; $\text{H}_7 \leftrightarrow \text{H}_6$; $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{H}_5$; $\text{N-CH}_2 \leftrightarrow \text{N-CH}_2\text{-CH}_2$; $\text{O-CH}_2 \leftrightarrow \text{O-CH}_2\text{-CH}_2$	
^1H - ^{13}C -COSY	$\text{H}_1 \leftrightarrow \text{E}$; $\text{H}_3 \leftrightarrow \text{C}$; $\text{H}_8 \leftrightarrow \text{H}$; $\text{H}_7 \leftrightarrow \text{I}$; $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{J}$; $\text{H}_5 \leftrightarrow \text{K}$; $\text{N-CH}_2 \leftrightarrow \text{N-CH}_2$; $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2 \leftrightarrow \text{N-CH}_2\text{-CH}_2$; $\text{O-CH}_2 \leftrightarrow \text{O-CH}_2$; $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2 \leftrightarrow \text{O-CH}_2\text{-CH}_2$	

2.3.8. 8,16-Bis-(2-hydroxyethoxyethyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazine **48a,b**

Das Produkt **47** wurde analog zu den beschriebenen Nitrocarbazolen im Sinne einer basischen Semidinumlagerung mit Zink im Basischen umgesetzt. Die Aufarbeitung der Produkte mittels Säulenchromatographie erbrachte zwei unterschiedliche Verbindungen (**48a,b**). Werden die zur Detektion angefertigten Dünnschichtchromatogramme in HCl-Dampf entwickelt, wird bei beiden Produkten eine blau-violette Färbung beobachtet. Dies spricht für das Vorliegen von Phenazinen. Die ^1H -NMR Spektren der Verbindungen weisen die für Phenazine typischen chemischen Verschiebungen im aromatischen Bereich auf (siehe Tabelle 18).

Tab. 18 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Produkte **48a,b** im Vergleich zu 8,16-Diethyl-diindolo[3,2-a,h]phenazin(**49**)⁵

Produkt	
48a (LM CDCl_3)	9,25 [d 2H: H-4(12), $J^3 = 7,28$]; 8,29 [d 2H: H-2(10), $J^3 = 9,11$]; 8,02 [d 2H: H-1(9), $J^3 = 9,20$]; 7,50 (m 6H: Ar-H).
48b (LM CDCl_3)	9,27 [d 2H: H-4(12), $J^3 = 7,14$]; 8,34 [d 2H: H-2(10), $J^3 = 9,21$]; 8,09 [d 2H: H-1(9), $J^3 = 9,33$]; 7,55 (m 6H: Ar-H).
49 (LM DMSO_{d6})	9,15 [d 2H: H-4(12), $J^3 = 7,80$]; 8,48 [d 2H: H-2(10), $J^3 = 9,30$]; 8,38 [d 2H: H-1(9), $J^3 = 9,33$]; 7,88 (m 6H: Ar-H).

Die Verbindungen **48a** und **48b** unterscheiden sich nur in ihren Substituenten R. Die Signale der Etherprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **48a** sind gegenüber dem Ausgangsstoff **47** verschoben. Für **47** werden bei 4,53; 3,89; 3,54 und 3,43 ppm Triplets für jeweils zwei Protonen beobachtet, (LM: CDCl_3). Im Spektrum von **48a** werden bei 4,62 und 3,93 ppm Triplets für zwei Protonen und bei 4,05 sowie 3,48 ppm Triplets für drei Protonen beobachtet. Bei den bisher dargestellten Phenazinen wurde das Auftreten von verschiedenen Reaktionsprodukten durch Isomerenbildung bzw. Reaktionen am Alkylrest nicht beobachtet.

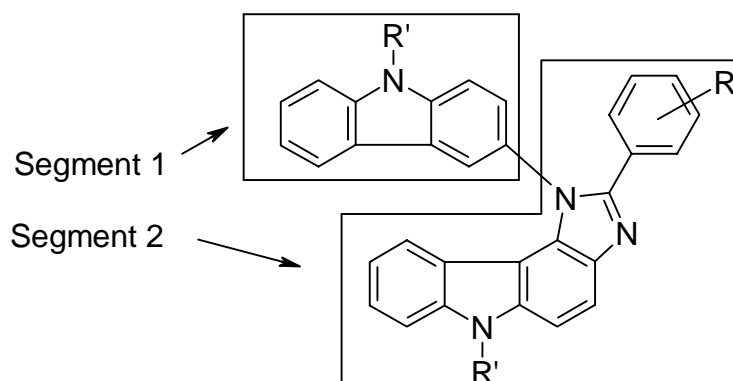
48b hingegen weist das gleiche Aufspaltungsmuster im Alkyloxybereich auf wie der Ausgangsstoff **47**. Damit entspricht **48b** dem zu erwartenden Phenazin.

Das entsprechende Semidin konnte auch hier nicht als Zwischenstufe isoliert werden. Auf Grund der verbesserten Löslichkeit ist von einer sofortigen Weiterreaktion einmal gebildeten Semidins auszugehen.

3. Fluoreszenz- und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der dargestellten Imidazo[4,5-c]carbazole, Carbazole und Phenazine

3.1. **Spektrophotometrische Untersuchungen an monofunktionell substituierten Imidazo[4,5-c]carbazolen**

Die monosubstituierten Imidazo[4,5-c]carbazole weisen hinsichtlich ihres Substitutionsmusters eine starke Heterogenität auf. Diese Heterogenität setzt sich auch bei den spektrophotometrischen Merkmalen fort. So zeigen Vertreter mit Akzeptorsubstituenten R (vgl. Schema 23) Emissionen bis in den Bereich von 600 nm, während Elektronendonatoren strukturierte Maxima bei 400 nm hervorrufen⁵. Ein weiteres wichtiges strukturelles Merkmal aller hier beschriebenen Imidazocarbazole ist ihr Aufbau aus zwei Segmenten, die in der Lage sind, zu fluoreszieren (vgl. Schema 23).



Schema 23

Ausgehend von den 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (NOESY), die keinen Hinweis auf Wechselwirkungen der Protonen des Carbazolylrestes (Segment 1 in Schema 23) mit denen des Phenylrestes des Imadocarbazolteils (Segment 2 in Schema 23) erbrachten, wird von einer starken Verdrillung der beiden Reste gegeneinander ausgegangen. Das korreliert gut mit quantenchemischen Rechnungen zur Grundzustandsgeometrie von zwei beispielhaften Imidazocarbazolen, die mit dem Programm PM3 berechnet wurden. Aus diesen Rechnungen wurde eine gewinkelte

Konformation mit einem Torsionswinkel von $45,2^\circ$ als energetisch günstigste Anordnung erhalten (vgl. Abbildung 13 und 2.1.2.). Die Imidazocarbazole wurden hinsichtlich der Substitution für die Berechnung geringfügig vereinfacht. Dabei wurde teilweise auf die Alkylsubstitution des N-Carbazols verzichtet. Dies sollte nicht wesentlich die Grundzustandsgeometrie beeinflussen.

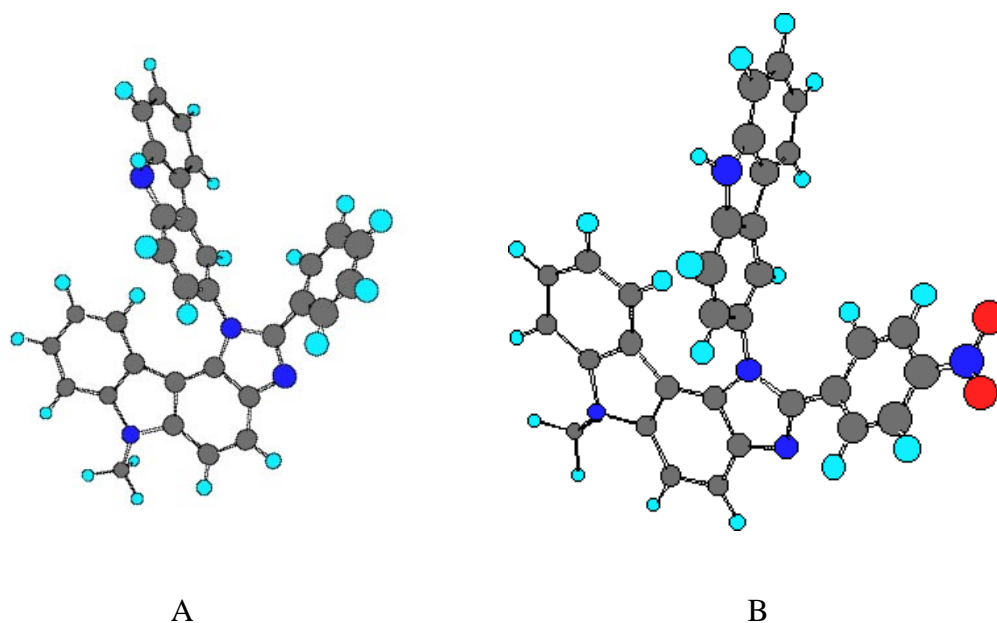


Abb. 13 Quantenchemisch optimierte Konformation des Grundzustandes der beispielhaft berechneten Imidazocarbazole ($\Delta H_f(A)$: 649,7 kJ/mol; $\Delta H_f(B)$: 649.9 kJ/mol)

Der Imidazocarbazolteil mit seinem ausgedehnten π -System stellt einen Chromophor dar, der, je nach Substitution, zur Emission in einem Bereich von 400-600 nm befähigt ist⁵. Der Carbazolylrest ist auf Grund der sterischen Hinderung elektronisch vom Rest des Moleküls entkoppelt und bildet somit den zweiten Chromophor. Die Emission dieses Segments liegt im Bereich des zu Grunde liegenden Carbazols. Carbazol zeigt in einem Bereich um 400 nm strukturierte Emissionsmaxima⁵¹.

Als typisches Beispiel ist in Abbildung 14 das Fluoreszenzspektrum von **5a** in Diethylether abgebildet. Die kurzwellige Fluoreszenz wird dem Carbazolylrest zugeordnet, die langwellige dem akzeptorsubstituierten Imidazocarbazolteil.

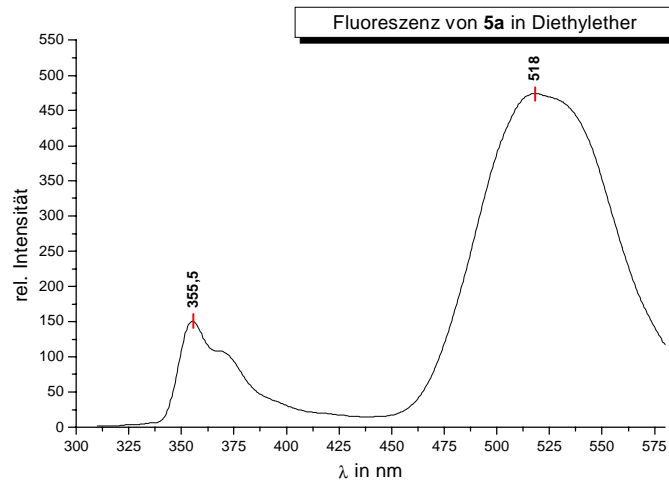


Abb. 14 Fluoreszenz von **5a** in Diethylether

Das Vorliegen von zwei Chromophoren mit je einem Fluoreszenzmaximum äußert sich auch in den entsprechenden Anregungsspektren, wie beispielhaft an Verbindung **5a** in Abbildung 15 gezeigt wird. Durch die Übereinstimmung der Anregungsspektren mit den UV/VIS-Spektren ist das Vorliegen anderer Chromophore bzw. von Verunreinigungen, die im gleichen Bereich emittieren, ausgeschlossen. Während die langwellige Emission bei 500 nm durch Einstrahlung in das längstwellige Absorptionsmaximum ausgelöst wird, kann zusätzlich die Fluoreszenz des Carbazolsegmentes beim Einstrahlen in die Absorptionsmaxima bei 330-350 nm beobachtet werden.

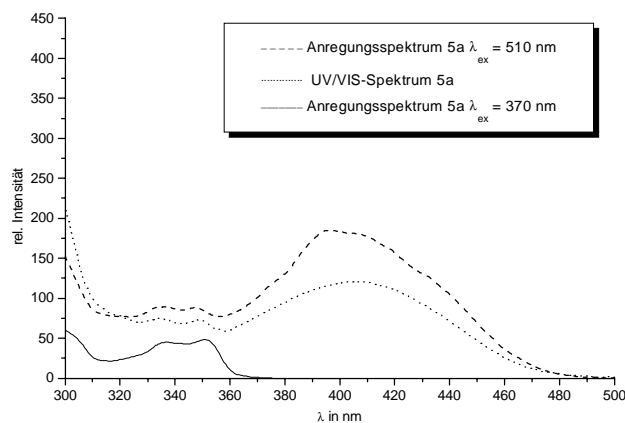
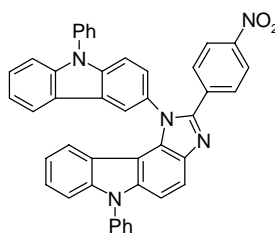


Abb. 15 Vergleich UV/VIS- und Anregungsspektren von **5a** in Toluol

Das Vorliegen zweier Chromophore stellt eine Grundeigenschaft aller hier vorgestellten Imidazocarbazole dar. Besonderheiten, wie die Verschiebung der langwelligen Emission in Abhängigkeit vom Lösungsmittel oder die intramolekulare Protonierung im elektronisch angeregten Zustand, werden immer von dem Imidazocarbazolgerüst bestimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an den jeweiligen Verbindungen vorgestellt und diskutiert.

3.1.1. 2-(4-Nitrophenyl)-1-(9-phenylcarbazolyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **5a**

Produkt **5a** gehört zu der Klasse der akzeptorsubstituierten 2-Phenylimidazocarbazole und stellt den Ausgangsstoff für die Fluoreszenzmarker **8** und **11** dar. Die Verbindung ist am Stickstoff des Carbazols durch eine Phenylgruppe substituiert. Im Vergleich zu den alkylsubstituierten Vertretern sollte durch verringerte Beweglichkeit des Substituenten und Erweiterung des π -Systems eine Verbesserung der spektroskopischen Eigenschaften (bathochrome Verschiebung der Emission und Erhöhung der Quantenausbeute der Fluoreszenz) erreicht werden. In Tabelle 19 sind die Absorptionsmaxima von **5a** in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgelistet. Dazu wurden Lösungsmittel ausgewählt, die eine ausreichende Löslichkeit der zu untersuchenden Verbindung gewährleisten und einen großen Polaritätsbereich abdecken.



5a

Tab. 19 Absorptionsmaxima von Produkt **5a** unterschiedlichen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Absorptionsmaxima [nm]	Lösungsmittel	Absorptionsmaxima [nm]
n-Hexan	406; 347	Tetrahydrofuran	400; 350
Cyclohexan	410; 346	Essigsäureethylester	398; 346
Toluol	407; 348	Acetonitril	390; 347
Diethylether	400; 347	Methanol	381; 347
Dibutylether	402; 341	Essigsäure	381; 349

Die Lage der längstwelligsten Maxima der Absorption läßt sich in zwei Gruppen einteilen. In relativ unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan und Tetrahydrofuran liegen die längstwelligsten Absorptionsmaxima zwischen 410 und 400 nm. In stark polaren und protischen Lösungsmitteln liegen sie zwischen 380 und 400 nm. Die Hypsochromie der Absorption kann durch energetische Absenkung des Grundzustandes hervorgerufen werden und führt damit zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen dem Grundzustand S_0 und dem angeregten Zustand S_1 (vgl. Abbildung 16). Das resultiert aus der bevorzugten Solvation des polaren Grundzustandes (S_0) der Nitroverbindung **5a** in polaren Lösungsmitteln, wobei der angeregte Zustand (S_1) in seiner energetischen Lage nicht verändert wird. In diesem Modell wird angenommen, daß während der Anregung keine Polarisation der Elektronendichte in einem Molekülfragment, ähnlich wie bei einem Charge-Transfer, erfolgt. Aus diesem Grund werden derartige angeregte Zustände als lokale angeregte Zustände (*Local Excited State* - LE) bezeichnet⁵⁴.

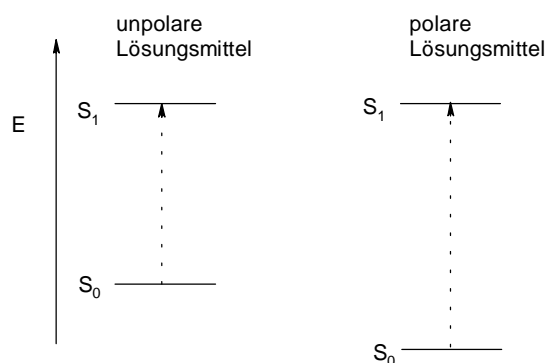


Abb. 16 Schematische Darstellung der Solvation des Grundzustandes in unpolaren und polaren Lösungsmitteln

Neben der Lage der Absorptionsmaxima ist auch die Form der Absorptionsbanden stark vom Lösungsmittel abhängig (vgl. Abbildung 17).

Während in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan eine deutliche Strukturierung der Absorption im Bereich um 400 nm zu beobachten ist, wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ein breites, unstrukturiertes Maximum im selben Bereich gefunden.

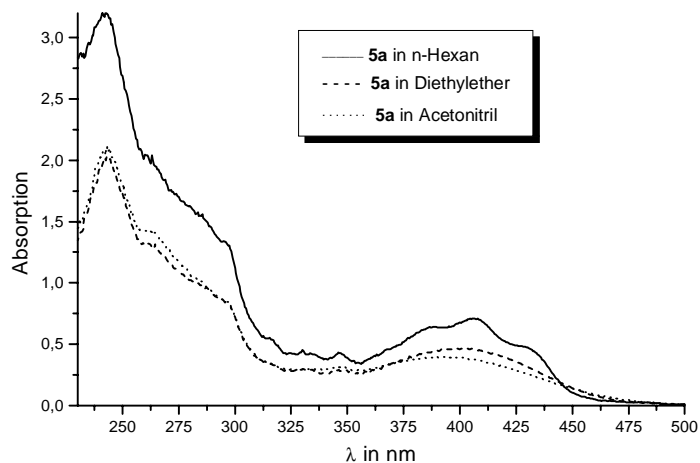


Abb. 17 Absorption von **5a** in aprotischen Lösungsmitteln

Imidazocarbazol **5a** zeigt ebenfalls, wie die von Chtcheglov beschriebenen akzeptorsubstituierten Imidazocarbazole, die an den Carbazolsegmenten Alkylgruppen tragen, in bestimmten Lösungsmitteln zwei Emissionsmaxima (siehe Abbildung 18)⁵.

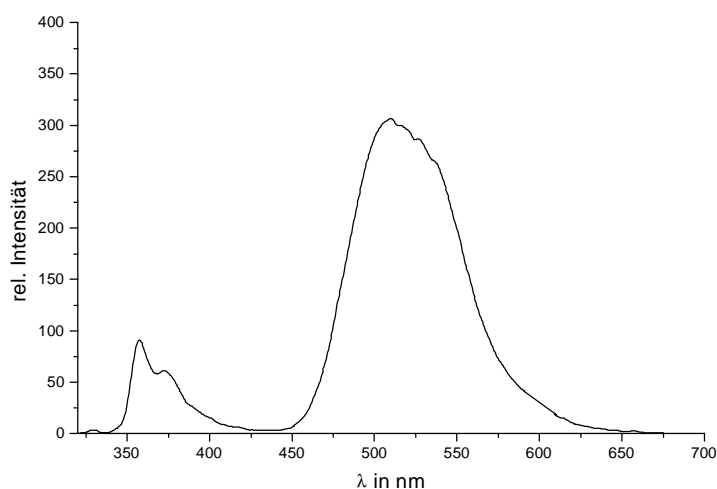


Abb. 18 Fluoreszenz von **5a** in Toluol

Wie in **3.1.** erläutert, wird angenommen, daß es sich bei der kurzwelligen Emission (372; 357 nm) um die Fluoreszenz des entkoppelten Phenylcarbazolylteils handelt, und die längerwellige Emission (508 nm) vom Imidazocarbazolteil ausgelöst wird. Phenylcarbazol zeigt Emissionsmaxima bei 349, 364 nm (LM: Benzol) und 347, 361 nm (Ethanol)⁵², was mit der kurzwelligen Emission von **5a** gut übereinstimmt.

Neben der oben dargestellten hypsochromen Verschiebung der Absorption mit steigender Polarität des Lösungsmittels, besteht bei Verbindung **5a** eine starke Abhängigkeit der Lage der langwelligen Fluoreszenz vom Lösungsmittel (vgl. Tabelle 20).

Tab. 20 Abhängigkeit der Fluoreszenz vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	langwellige Emission		kurzwellige Emission	
	λ_{\max} [nm]	Φ	λ_{\max} [nm]	Φ
n-Hexan	484; 451	0,02	386,5; 353	
Cyclohexan	480; 425	0,03	370,5; 353,5	
Toluol	508;	0,80	372; 357	0,06
Diethylether	507	0,25	355,5	
Dibutylether	508	0,22	357,5	
Tetrahydrofuran	548	0,04	372,5; 357,5	
Essigsäureethylester	551	0,02	381,5	
Acetonitril	-	-	379,5	
Methanol	457	-	370; 354	0,02
Essigsäure	-	-	373; 359	0,03

Sowohl hinsichtlich der Lage, als auch der Quantenausbeute der Fluoreszenz wird positiv solvatochromes Verhalten beobachtet. Darunter ist zu verstehen, daß sich das Maximum der Fluoreszenz zu höheren Wellenlängen (geringeren Energien) verschiebt. Parallel dazu ändert sich die Quantenausbeute der Fluoreszenz. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan oder Cyclohexan liegt sie bei 2-3%. Diese geringen Werte könnten durch Aggregatbildung hervorgerufen werden. Durch die Bildung von Aggregaten (z.B. Dimere) kann die Fluoreszenz zum Teil gelöscht werden⁵³.

In Toluol wird mit 80% die höchste Quantenausbeute der Fluoreszenz beobachtet. Bei weiter steigender Polarität des Lösungsmittels sinkt die Quantenausbeute.

Während in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan und Cyclohexan strukturierte Fluoreszenz bei 450-480 nm beobachtet wird, tritt in polaren Lösungsmitteln eine neue unstrukturierte Bande auf (vgl. Abbildung 19).

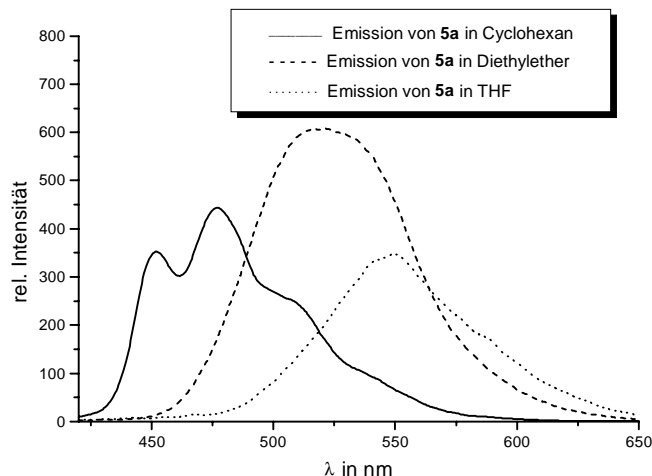


Abb. 19 Abhängigkeit der Fluoreszenz vom Lösungsmittel.

Die strukturierte Fluoreszenz in unpolaren Lösungsmittel könnte von dem lokalen angeregten Zustand $LE^\#$ ausgelöst werden, der ohne weitere Umwandlung strahlend zum Grundzustand LE relaxiert (vgl. Abbildung 20).

Das veränderte Emissionsverhalten in polaren Lösungsmitteln weist auf die Ausbildung eines neuen strahlenden Übergangs hin, der aus dem lokalen angeregten Zustand $LE^\#$ gebildet wird. Die positive Solvatochromie der Emission deutet auf das Vorliegen von intramolekularen Charge-Transfer-Zuständen hin. Dabei sind verschiedene Formen einer intramolekularen Donator-Akzeptor-Wechselwirkung möglich. Ein Charge-Transfer (CT) kann mit bzw. ohne Veränderung der Konformation ablaufen und zu verschiedenen strahlenden oder strahlungslosen Übergängen führen. Bei dem CT ohne Konformationsänderung wird der (aus der quantenchemischen Rechnung mit $45,2^\circ$ bestimmte) Torsionswinkel nicht verändert. Desweiteren könnte es zu einer Planarisierung des Moleküls oder zu einer um 90° verdrillten Konformation (*Twisted-Intramolecular-Charge-Transfer* TICT^{5,54}) kommen. Die einzelnen Reaktionswege sind in Abbildung 20 dargestellt.

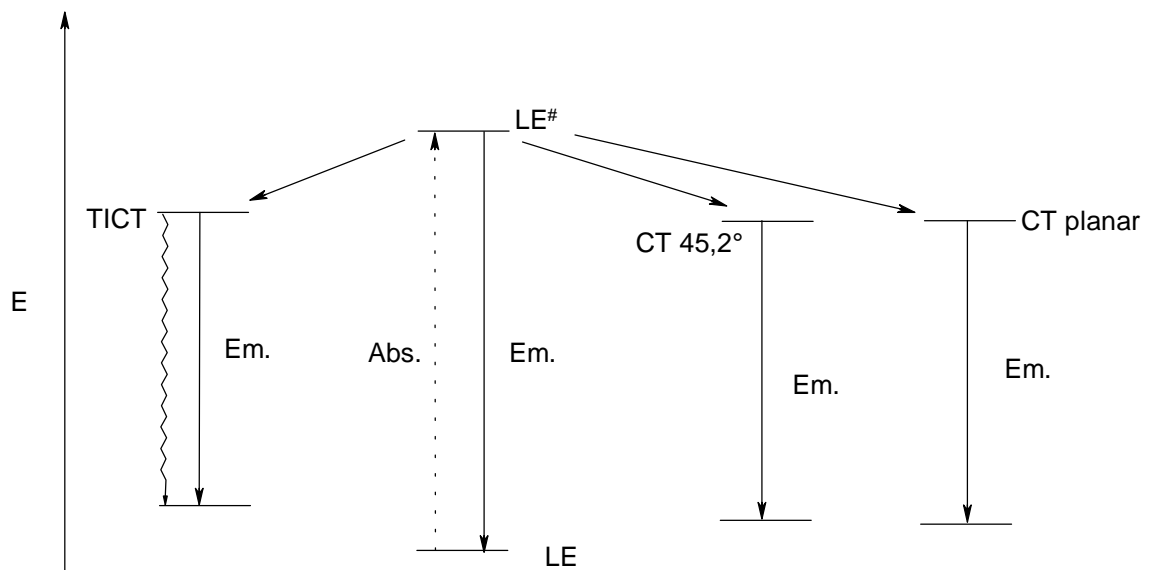


Abb. 20 Termschema der möglichen strahlenden Übergänge von **5a**

Verbindung **5a** wird durch Lichtanregung in den lokal angeregten Zustand $LE^\#$ überführt. Der $LE^\#$ -Zustand kann strahlend in den Grundzustand LE relaxieren. Diese Fluoreszenz wird in unpolaren Medien (n-Hexan, Cyclohexan) beobachtet. Sie liegt auf Grund des großen Abstandes $LE-LE^\#$ bei niedrigen Wellenlängen (entsprechend hohen Energien). In stärker polaren Lösungsmitteln können aus dem LE durch intramolekularen Charge-Transfer neue Zustände gebildet werden. Diese werden durch die Solvation energetisch abgesenkt. Diese Zustände können sich hinsichtlich der Konformation vom $LE^\#$ unterscheiden. Die Relaxation kann strahlend erfolgen. Durch den verringerten energetischen Abstand zum Grundzustand liegen die daraus resultierenden Emissionen bei höheren Wellenlängen (geringeren Energien). Bei stark polaren Lösungsmitteln (Acetonitril) könnte es zur Ausbildung des oben genannten TICT-Zustandes kommen. Auf Grund des Symmetrieverbots des TICT-Überganges findet bevorzugt eine strahlungslose Desaktivierung statt. Nach Chetchevlov wird, ausgehend von einer planaren Konformation, dabei durch Lichtanregung des Grundzustandes A ein Elektronentransfer vom Donatorteil (Imidazocarbazol) des Moleküls zum Akzeptor (z.B. Nitrophenylteil) ausgelöst (Zustand B). Durch anschließende Verdrillung und Ladungstrennung stabilisiert sich das Molekül in den angeregten Zustand C und aus diesem Zustand findet die Fluoreszenz zu dem

entsprechenden verdrillten Grundzustand D statt, der thermisch zu A relaxiert (vgl. Abbildung 21;⁵).

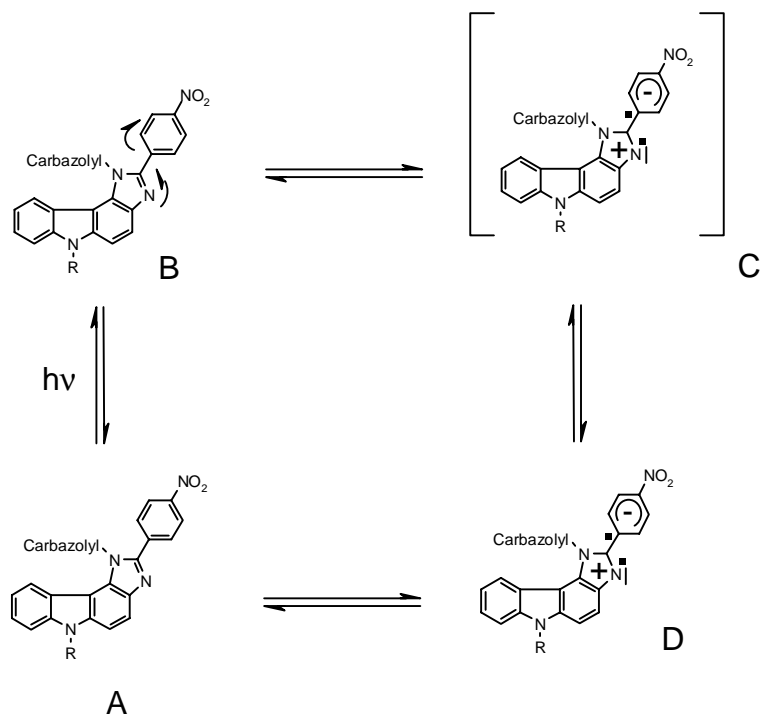


Abb. 21 Ausbildung eines TICT-Zustandes bei 5a

Wie Abbildung 13 (Seite 53) zeigt, wird aus quantenchemischen Berechnungen für den Grundzustand im Vakuum eine verdrillte Konformation bezüglich des Nitrophenylrestes erhalten, was durch NOESY-Experimente in Lösung bestätigt wurde. Das steht im Widerspruch zu einer planaren Konformation als Ausgangspunkt für den TICT-Übergang⁵⁴. Die planare Struktur ist wegen der sterischen Beanspruchung energetisch ungünstig. Die verdrillte Form, in der der Nitrophenylrest um 90° aus der Ebene des Imidazocarbazolteils gedreht ist, und die somit die Geometrie des TICT-Zustands darstellt, ist ebenfalls energetisch ungünstiger als die quantenchemisch optimierte Form (Torsionswinkel: $45,2^\circ$). In Tabelle 21 sind die berechneten Grundzustandsenergien der verschiedenen Formen aufgelistet.

Tab. 21 Abhängigkeit der Grundzustandsenergie der quantenchemisch optimierten Form B (vgl. Abb. 13) von der berechneten Geometrie

Torsionswinkel zwischen Imidazol- und Nitrophenylteil	Grundzustandsenergie [kJ/mol]
0°	654,5
45,2°	649,9
90° (mit Ladungstrennung; TICT-Zustand)	651,5

Die energetisch ungünstigste Form stellt die planare Geometrie (Torsionswinkel: 0°) dar, obwohl die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Konformeren insgesamt gering sind. Die Differenz zur günstigsten, quantenchemisch optimierten Form beträgt 4,6 kJ/mol. Der TICT-Zustand liegt hinsichtlich seiner Grundzustandsenergie zwischen beiden Formen.

In Abbildung 22 sind die Orbitalbilder (HOMO und LUMO im Grundzustand) der quantenchemisch berechneten Struktur für einen Torsionswinkel von 45,2° dargestellt. Für die Rechnung wurde hinsichtlich der Substitution von einer vereinfachten Form der Imidazocarbazole ausgegangen.

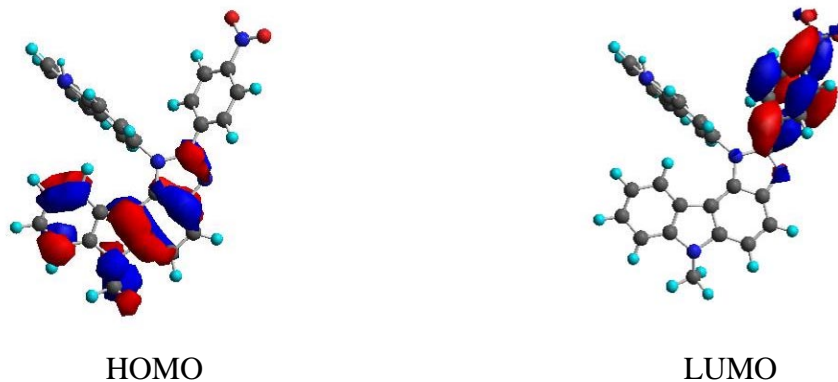


Abb. 22 Orbitalbilder (HOMO und LUMO im Grundzustand) des beispielhaft berechneten Imidazocarbazols B (vgl. Abbildung 13, Seite 53)

Es ist deutlich ein Shift der Elektronendichteverteilung vom Imidazocarbazolteil (Elektronendonator im HOMO) zum Nitrophenylrest (Elektronenakzeptor im LUMO) zu beobachten. Die Orbitalstrukturen machen deutlich, daß in den akzeptorsubstituierten Imidazocarbazolen ein klassischer intramolekularer Ladungstransfer vorliegt. In der quantenchemischen Rechnung wurde gefunden, daß die in Abbildung 22 dargestellte

Konformation zu 75% an der Beschreibung des S₁-Zustandes beteiligt ist. Demzufolge sollte sich das Dipolmoment im angeregten Zustand deutlich von dem im Grundzustand unterscheiden. Die Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand läßt sich experimentell durch die Änderung der Lage der Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität bestimmen⁵⁵. Als Maß für die Lösungsmittelpolarität werden die Δf-Werte verwendet. Da angenommen wird, daß sich der Charge-Transfer im angeregten Zustand bildet, lassen sich die Δf-Werte nach Lippert und Mataga mit Gleichung 1 berechnen⁵⁵. Die Verwendung dieser Formel ist gerechtfertigt, da, wie in Abbildung 20 dargestellt, der CT-Zustand aus dem lokal angeregten Zustand LE[#] gebildet wird.

$$\Delta f = \frac{D-1}{2D-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \quad \text{Gl. 1}$$

D: Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

n: Brechungsindex des Lösungsmittels

Wird die Wellenzahl des längstwelligsten Emissionsmaximums gegen die Δf-Werte des jeweiligen Lösungsmittels aufgetragen (vgl. Tabelle 22), erhält man den in Abbildung 23 dargestellten linearen Verlauf für den Lippert-Mataga-Plot für **5a**.

Tab. 22 Abhängigkeit der Lage der Emissionsmaxima von der Lösungsmittelpolarität

Lösungsmittel	ν [cm ⁻¹]	Δf
n-Hexan	20642	0,092
Cyclohexan	20817	0,100
Toluol	19685	0,126
Dibutylether	19723	0,192
Diethylether	18870	0,251
Tetrahydrofuran	18243	0,292
Essigsäureethylester	18148	0,293

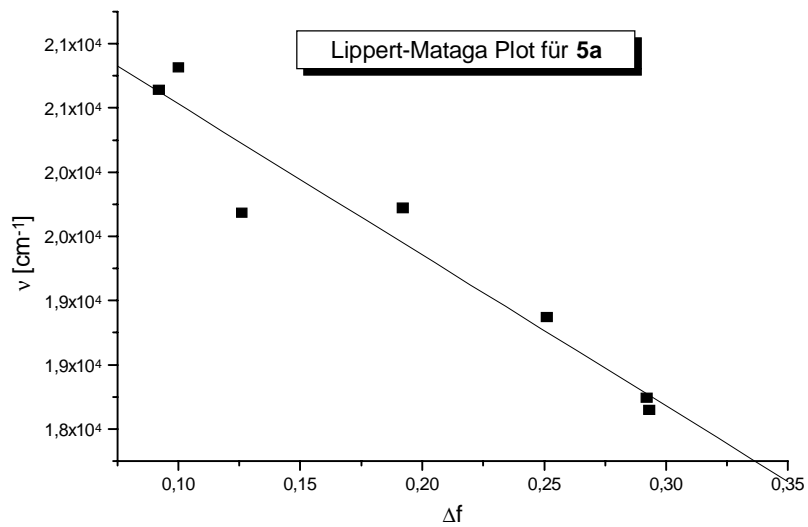


Abb. 23 Lippert-Mataga Plot für **5a**

Aus dem Anstieg A von 11760 cm^{-1} ergibt sich (Gleichungen 2-4) die Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand $\Delta\mu$ ⁵⁶:

$$\nu(\text{ct}) = \text{Konstante} - \frac{1}{2r^3\pi\hbar\epsilon_0} [\mu(\text{ct};\text{ex}) - \mu(\text{ct};\text{GS})]^2 \Delta f \quad \text{Gl. 2}$$

$$A = \frac{1}{2r^3\pi\hbar\epsilon_0} [\mu(\text{ct};\text{ex}) - \mu(\text{ct};\text{GS})]^2 \quad \text{Gl. 3}$$

$$\mu(\text{ct};\text{ex}) - \mu(\text{ct};\text{GS}) = \Delta\mu = \sqrt{2A\pi\hbar\epsilon_0 r^3} \quad \text{56, 57, 58, 59 Gl.4}$$

h: Planksches Wirkungsquantum; r: Onsager-Radius; $\nu(\text{ct},\text{ex})$: Dipolmoment des angeregten Zustandes; $\nu(\text{ct},\text{GS})$: Dipolmoment des Grundzustandes; $A = -11760 \text{ cm}^{-1}$ (Korrelationskoeffizient: 0,96); ϵ_0 : Permittivität im Vakuum

Als Vereinfachung wurde das Molekül von **5a** als Kugel betrachtet. Als Dichte wurde als Näherung die berechnete Dichte aus der Röntgenkristallstrukturanalyse des

strukturell verwandten Produkts **31** angesetzt [$\rho(\text{berechnet})=1,37 \text{ g/cm}^3$]. Der Onsager-Radius für **5a** wurde aus folgender Formel bestimmt⁶⁰:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N_L}} \quad \text{Gl. 4}$$

M: Molmasse; N_L -Loschmidt-Zahl

Die der Rechnung zu Grunde liegende Theorie geht von einem punktförmigen Dipol in einem kugelförmigen Hohlraum aus. Es konnte in einer früheren Arbeit gezeigt werden, daß diese Approximation auch für Moleküle sinnvoll ist, die nicht diesen idealisierten Bedingungen genügen. Dabei wird zu dem Onsager-Radius die Lösungsmittelhülle von $0,7 \text{ \AA}$ addiert⁶¹.

Die Dipolmomentsänderung, die aus dem Lippert-Mataga Plot erhalten wurde, beträgt $18,2 \text{ Debye}$.

Für die mit PM3 berechneten Grundzustandsgeometrien der strukturell im Vergleich zu **5a** nur geringfügig veränderten Imidazocarbazolstruktur B in Abbildung 13 (planar, um $45,2^\circ$ und um 90° verdrillt) wurde mittels ZINDO/S der angeregte Zustand quantenchemisch berechnet. Dabei wurde in einem CT-Raum mit 6 besetzten und 4 unbesetzten Orbitalen gerechnet, wobei neben einfach angeregten auch doppelt angeregte Konformationen in den CT-Zustand einbezogen wurden⁶². Weiterhin wurde mit „multi-reference“ Determinanten gerechnet, wobei der Grundzustand, die einfach und die doppelt angeregte Konformation, als Referenzdeterminanten verwendet wurden. Diese Herangehensweise erlaubt eine sinnvolle Beschreibung des angeregten Zustandes mit dem Programm ZINDO/S, das speziell für die Spektroskopie parametrisiert ist^{63,64}. Die erhaltenen Dipolmomente der Grund- und angeregten Zustände sind in Tabelle 23 aufgelistet.

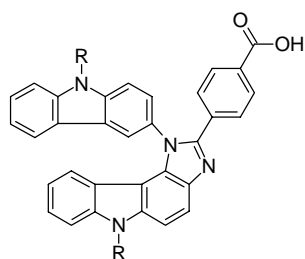
Tab. 23 Quantenchemisch berechnete Dipolmomente des jeweiligen Grund- (GZ) und angeregten Zustandes (AZ)

Torsionswinkel zwischen Imidazol- und Nitrophenylteil	Dipolmoment GZ [Debye]	Dipolmoment AZ [Debye]	Dipolmomentsänderung [Debye]
0°	9,3	24,3	15,0
$45,2^\circ$	8,7	26,5	17,8
90° (TICT-Zustand)	8,2	32,1	23,9

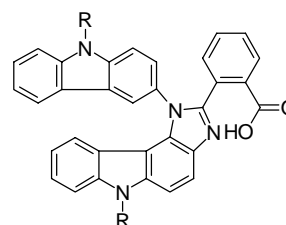
Der experimentell gefundenen Wert von 18,2 Debye korreliert am besten mit der berechneten Dipolmomentsänderung im Falle der um $45,2^\circ$ verdrillten Molekülform, unter Annahme einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung. Dabei ist festzustellen, daß, ähnlich wie bei den berechneten Grundzustandsenergien, die Differenzen zwischen den Werten der unterschiedlichen Geometrien nicht sehr groß sind. Die relativ geringen Unterschiede lassen vermuten, das TICT-Zustand und CT-Übergang (ohne Konformationsänderung) nebeneinander vorliegen können. Die unsymmetrische Form der Emissionsbanden (vgl. Abbildung 19) weist auf das Vorliegen zweier strahlender Übergänge hin. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß sowohl der TICT-, als auch der CT-Übergang (ohne Konformationsänderung) in den genannten Lösungsmitteln strahlend relaxiert, wobei bei steigender Polarität des Lösungsmittels zunehmend der TICT-Zustand gebildet werden sollte, was sich in der sinkenden Quantenausbeute bei hohen Lösungsmittelpolaritäten äußert.

3.1.2. 2-(Carboxyphenyl)-1-(9-phenylcarbazolyl)-imidazo[4,5-c]carbazole **5b** und **5c**

Die Verbindungen **5b** und **5c** sind durch die Carboxysubstitution zur intra- bzw. intermolekularen Protonierung befähigt. Die OH-Gruppe der Carbonsäure **5b** befindet sich in direkter räumlicher Nähe des Imidazolstickstoffs. Auf Grund dieser Konformation könnte, ähnlich wie bei Imidazocarbazolen, die statt der Carboxygruppe eine OH-Gruppe an gleicher Position aufweisen (z.B. **14** und **18**), eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden.



5b



5c

Dabei würde bei **5c**, im Gegensatz zu **14** und **18**, wo ein Sechsring gebildet wird, ein Siebenring ausgebildet, was sterisch und energetisch ungünstiger ist.

Das Vorliegen einer H-Brücke ist eine Voraussetzung für das Auftreten von ESIPT-Prozessen⁶⁵. Die intramolekulare Protonierung im angeregten Zustand (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*) führt bei Imidazocarbazolen, wie sie Chtcheglov beschreibt, zu einem ungewöhnlichen Fluoreszenzverhalten⁵. Die Emissionsmaxima liegen dort zwischen 460 und 470 nm, wobei Hypsochromie beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln auftritt.

Tab. 24 Spektrophotometrische Daten der Produkte **5b** und **5c**

Produkt	Lösungsmittel					
	Toluol		Methanol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
5b	373	438	359	441	366	510
	357	422	298	(0,98)	298	379
	341	(0,88)	263		289	362
	318		237		261	(0,26)
	300					
5c	360	414	355	433	356	495
	299	(0,44)	340	376	342	379
			297	362	299	363
			260	(0,03)		(0,56)
			237			

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima von **5b** und **5c** liegen in einem engen Bereich zwischen 355 und 373 nm (vgl. Tabelle 24).

Bei Einstrahlung in die längstwelligsten Absorptionsmaxima von **5b** wird eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln beobachtet. Besonders stark ist die Bathochromie in Eisessig ausgebildet (siehe Abbildung 24).

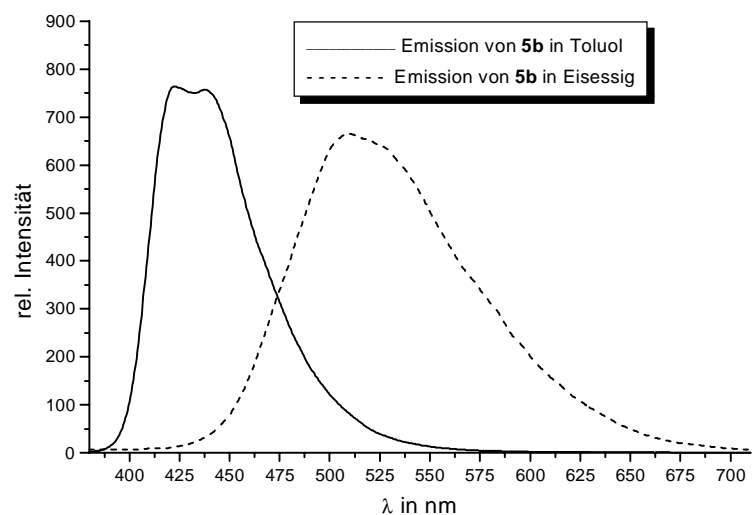


Abb. 24 Fluoreszenzspektren von **5b**

Da erst bei Protonierung durch das Lösungsmittel eine solche Verschiebung auftritt, ist eine von der Carboxygruppe ausgehende intermolekulare Protonierung unwahrscheinlich.

Wird in die längstwelligen Absorptionsmaxima von **5c** eingestrahlt, werden folgende Emissionsspektren beobachtet (vgl. Abbildung 25).

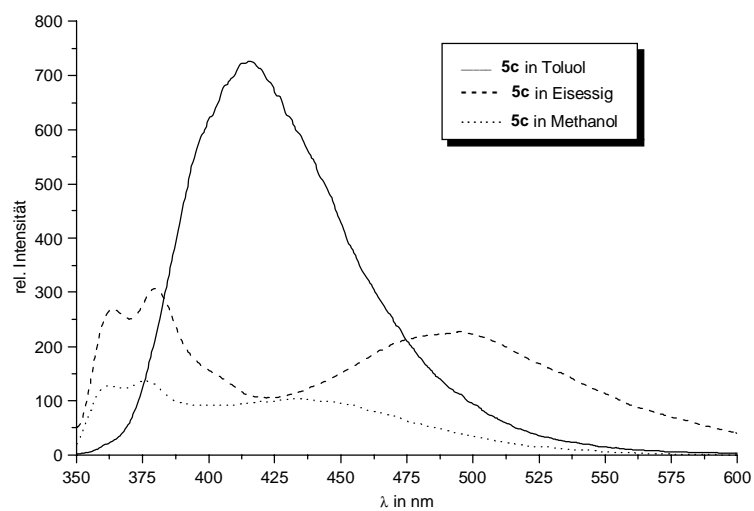


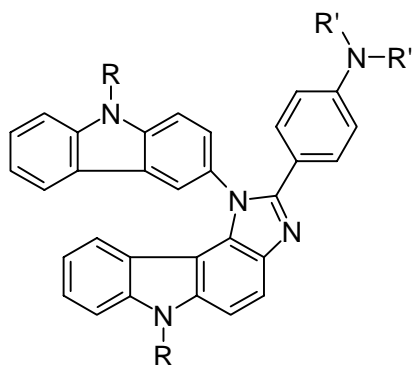
Abb. 25 Emissionsspektren von **5c** in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Die bathochrome Verschiebung der Emission in Eisessig (Protonierung durch das Lösungsmittel) spricht gegen die Ausbildung eines ESIPT-Prozesses, dessen Ausbildung auch in Toluol eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz in den Bereich von 460 nm hervorrufen müsste. Wahrscheinlich aus sterischen Gründen kommt es nicht zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen der Carboxygruppe und dem Imidazolstickstoff, die Vorbedingung eines ESIPT-Prozesses ist. Die Lage des Maximums im Emissionsspektrum von **5c** in Toluol liegt in dem Bereich anderer akzeptorsubstituierter Imidazocarbazole in Toluol⁵. Somit wirkt die Carboxygruppe im Sinne eines Elektronenakzeptors, und nicht wie die OH-Gruppe in entsprechenden Imidazocarbazolen, als Auslöser eines ESIPT-Prozesses. Der elektronenziehende Charakter von COOH-Gruppen wird durch deren Substituentenkonstante (σ_p -Wert) von 0,406 verdeutlicht, die im Bereich anderer Elektronenakzeptoren liegt⁶⁶.

Noch deutlicher tritt der Effekt bei **5b** auf. Dort liegt das Maximum der Emission in Toluol bei 438 nm (24 nm bathochrom zum Maximum von **5c** in Toluol). Durch die Position der Carboxygruppe in 4-Stellung (**5b**), gegenüber der Position in 2-Stellung (**5c**), wird der Elektronenzug verstärkt und dadurch die Emission bathochrom verschoben.

3.1.3. 1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(4-N,N-diphenylaminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **5d**

Mit Produkt **5d** wird die Reihe der bisher dargestellten aminosubstituierten Imidazocarbazole vervollständigt. Dadurch wird ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften mit den von Chtcheglov beschriebenen 1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol und 1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(4-aminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol möglich.



Imidazocarbazol **5d**: R= Phenyl;

1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol: R= CH₃;

1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(4-aminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol: R= H

Des weiteren stellt Verbindung **5d** einen potentiellen Lochleiter und Fluoreszenzfarbstoff dar, der auf Grund seiner Lipophilie gut mit entsprechenden Werkstoffen verarbeitbar sein sollte.

Tab. 25 Spektrophotometrische Daten von Produkt **5d**

Lösungsmittel									
Toluol		Methanol		Essigsäure		Acetonitril		Chloroform	
Abs. [nm]	Emiss. [nm] (φ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (φ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (φ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (φ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (φ)
371	421	364	425	387	507	367	418	372	427
340	399	335	(0,96)	337	(0,36)	298	408	337	407
300	(0,95)	297		297		263		299	(0,97)
		262		262		232		267	
		236		250					

Die Absorptionsmaxima von **5d** sind im Vergleich zu den genannten amino-substituierten Imidazocarbazolen stark bathochrom verschoben (vgl. Tabelle 25). Während dort die Werte für die Emissionsmaxima bei 400 nm (in Toluol) und 430 nm (in Eisessig) liegen, wird bei **5d** eine Bathochromie der Fluoreszenz bis zu 507 nm (in Eisessig) beobachtet. Die Form der Emissionspektren entspricht dagegen denen anderer amino-substituierter Vertreter. Die Fluoreszenz im relativ unpolaren Toluol ist schmal

und strukturiert, während in Eisessig eine breite unstrukturierte Bande beobachtet wird (vgl. Abb. 26).

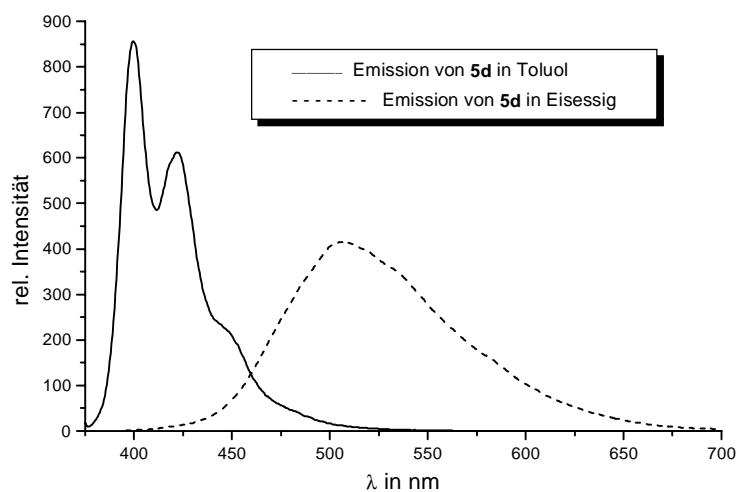


Abb. 26 Fluoreszenzspektren von **5d**

Die Bathochromie der Fluoreszenz ist auf das veränderte Substitutionsmuster im N-Phenylteil von **5d** zurückzuführen. Die Amino-phenylgruppen in **5d** können, im Gegensatz zu dem Wasserstoff bzw. den Methylgruppen in den beiden anderen Vertretern, an der Konjugation des π -Systems im Molekül beteiligt werden. Ein verlängertes π -System führt zu einer kleineren Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand, was zu einer bathochromen Verschiebung der Emission führt.

3.1.4. 9-Carbazolyl-2-(4-N-methylpyridinium)-imidazo[4,5-c]carbazolbenzolsulfonat **5e**

Verbindung **5e** weist den stärksten Donator-Akzeptor Charakter der monosubstituierten Imidazocarbazole auf. Der Einfluß auf die Lage der langwelligen Emission sollte daher im Vergleich zur Nitrogruppe stärker ausfallen.

Die Absorption von **5e** ist nicht vom Lösungsmittel abhängig. Sowohl die längstwelligen, als auch die anderen Maxima liegen in den gleichen Bereichen. Einem

breiten Maximum bei 450 nm schließen sich, nach einer Lücke von etwa 100 nm, mehrere schmale Maxima bis zum kurzwelligen UV an (vgl. Tabelle 26).

Tab. 26 Spektrophotometrische Daten des Produktes **5e**

Produkt	Lösungsmittel					
	Toluol		Methanol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
5e	448	533;	452; 352; 335	375; 358	447; 352; 333	593
	354	377; 363	320; 297; 263	(0,04)	296; 262	379 363
	336	(0,03)	239			(0,1)
	299					

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz ist dagegen stark ausgeprägt. In Toluol und in Eisessig werden zwei Fluoreszenzmaxima beobachtet. Bei 370 nm liegt ein strukturierter Bereich der, wie oben dargestellt wurde, dem Carbazolylrest zugeordnet wird. In Toluol und Eisessig fluoresziert zusätzlich das Imidazocarbazolsegment (vergleiche auch Abbildung 27). Die Differenz zwischen beiden Emissionen beträgt dabei 85 nm (Toluol) und 146 nm (Eisessig).

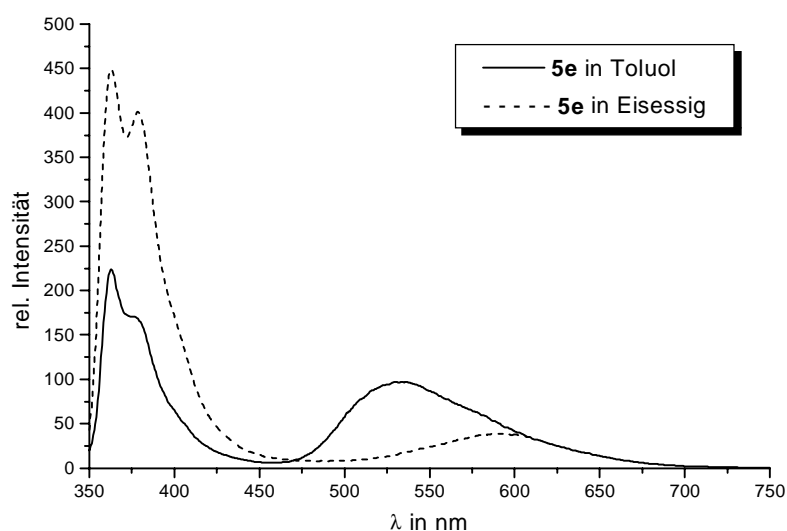


Abb. 27 Fluoreszenzspektren von **5e**

Anders als bei Imidazocarbazol **5a** ist bei **5e** auch in Eisessig eine langwellige Emissionsbande sichtbar.

Die Fluoreszenz von **5e** in Toluol ist gegenüber der Fluoreszenz von **5a** um ca. 20 nm bathochrom verschoben. Diese Bathochromie sollte durch den stärkeren Akzeptorcharakter des N-Methylpyridiniumrestes (**5e**) im Vergleich zum Nitrophenylrest (**5a**) hervorgerufen werden. Damit kann für **5e** von einem noch ausgeprägteren Charge-Transfer als bei **5a** ausgegangen werden.

Das von Chtcheglov⁵ beschriebene 9-Ethylcarbazolyl-2-(4-pyridinium)-imidazo[4,5-c]carbazol stellt den nicht methylierten Grundkörper von **5e** dar. In Eisessig wird bei diesem Vertreter auch folgerichtig eine Fluoreszenz bei 570 nm beobachtet. Die Protonierung des Pyridinstickstoffs durch das Lösungsmittel hat dabei in etwa die gleichen spektroskopischen Auswirkungen wie die Methylierung in **5e**. Das Emissionsspektrum des nicht methylierten Vertreters in Toluol zeigt nur die strukturierte kurzwellige Emission, die auch bei **5e** beobachtet wird.

3.1.5. 1-Carbazolyl-2(4-isothiocyanatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazole 9-11

Die Isothiocyanatgruppe stellt, ähnlich wie die Cyano- bzw. Nitrogruppe, einen Elektronenakzeptor dar. Die UV/VIS und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften von **9-11** sollten deshalb ähnliche Merkmale aufweisen wie z.B. **5a**. Werden die Isothiocyanate **9-11** in Methanol gelöst, findet relativ schnell eine Folgereaktion statt (siehe oben), so daß in diesem Lösungsmittel keine Messungen möglich sind.

In Tabelle 27 sind die spektroskopischen Daten von Substanz **9** aufgelistet.

Tab. 27 Spektrophotometrische Daten des Isothiocyanates **9**

Produkt	Lösungsmittel					
	Cyclohexan		Toluol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
9	369	402	371	432	387	492
	353	381	300	408	338	(0,67)
	314	(0,31)		387	292	
	298			(0,27)	262	
	292					

Die Lage der längstwelligsten Absorptionsmaxima hängt nur wenig vom Lösungsmittel ab. Für Produkt **9** werden in Toluol und Cyclohexan strukturierte Emissionsmaxima beobachtet. In Eisessig wird dagegen die Emissionsbande bathochrom verschoben (492 nm) und sie ist nicht mehr strukturiert. Zusätzlich ist im Fluoreszenzspektrum in Toluol eine Schulter bei 432 nm zu sehen (siehe Abbildung 28).

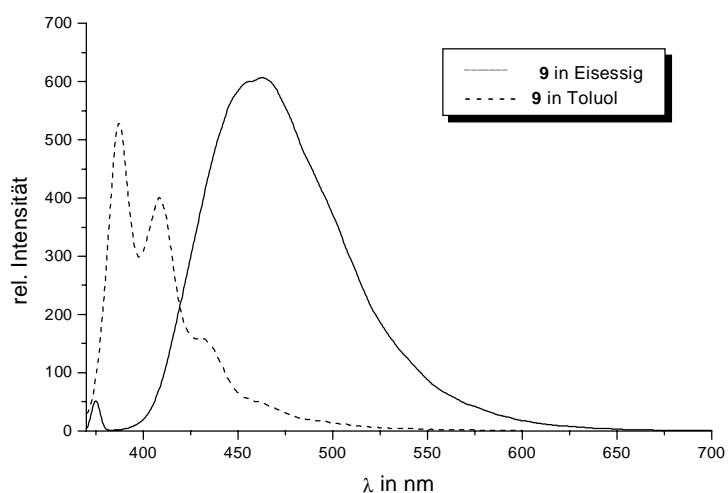


Abb. 28 Emission von **9** in Eisessig und Toluol

Die kurzwellige Emission in Toluol und Cyclohexan weist im Vergleich zu der Fluoreszenz in Eisessig eine geringere Quantenausbeute der Fluoreszenz auf.

Durch den Übergang vom alkyl- zum phenylsubstituierten Carbazolylrest sollte durch die Versteifung des Moleküls die Möglichkeit der thermischen Desaktivierung verringert und damit die Quantenausbeute erhöht werden. Wie der Vergleich in Tabelle 24 zeigt, tritt eine Steigerung der Quantenausbeute im langwelligen Bereich um ca. 20% auf, bei etwa gleicher Absorptions- und Emissionslage (vergleiche Tabelle 28)

Tab. 28 Vergleich der spektrophotometrischen

Eigenschaften der Verbindungen **9** und **11**

Produkt	Lösungsmittel			
	Cyclohexan		Essigsäure	
	Emiss. [nm]	ϕ	Emiss. [nm]	ϕ
9	402; 381	0,31	492	0,67
11	400; 379	0,25	480	0,95

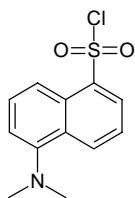
3.1.6. Thioureidoessigsäureethylester **12**

Bei der Anbindung der Isothiocyanate an Strukturen wie sie in biologischen Systemen vorkommen (z.B. Aminogruppen), werden Thioharnstoffe gebildet. Da die Analytik nach Anknüpfung des Markers an das Substrat durchgeführt wird, ist eine ausreichende Fluoreszenz (hinsichtlich Lage und Intensität) dieser gebundenen Form notwendig. Um das zu überprüfen, wurde das Isothiocyanat **9** mit Glycineethylester zu dem Thioureidoessigsäureethylester **12** umgesetzt und die spektroskopischen Eigenschaften des Produktes untersucht.

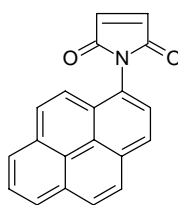
Tab. 29 Spektrophotometrische Daten des Thioureidoessigsäureethylester **12**

Produkt	Lösungsmittel			
	Methanol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
12	361; 299 264; 237	402 (0,56)	369; 334 320; 291	463 (0,20)

Die Reaktion mit dem Substrat verändert die chemische Charakteristik des Markers. Während die Isothiocyanatstruktur als Elektronenakzeptor wirkt, entsprechen die UV/VIS- und Fluoreszenzeigenschaften von **12** denen anderer donatorsubstituierter Imidazocarbazole. Hinsichtlich der Lage der Emission ist der Thioureidoessigsäureethylester **12** in die Gruppe von Markern einzuordnen, die unterhalb 500 nm ihre Emissionsmaxima aufweisen, wie z.B. Dansylchlorid und N-(1-Pyrenyl)-maleimid⁴.



Dansylchlorid



N-(1-Pyrenyl)-maleimid

Die Eigenfluoreszenz von Proteinen wird durch Aminosäuren wie Tryptophan, Tyrosin und Phenylalanin verursacht. Deren Emissionsmaxima liegen jedoch unterhalb von 400 nm, so daß eine Störung der in **3.1.5.** vorgestellten Marker nicht zu erwarten ist^{67,68}. Die

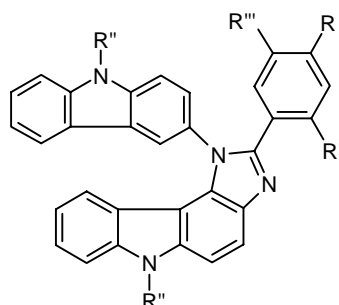
Quantenausbeuten der Fluoreszenz liegen zum Teil über den Werten anderer in der in-vitro Diagnostik eingesetzten Marker⁶⁹.

3.2. Spektrophotometrische Untersuchungen der bifunktionell substituierten Imidazo[4,5-c]carbazole

Die Einführung eines zweiten Substituenten am Phenylrest der Imidazocarbazole erweitert die Möglichkeiten der Einflußnahme auf die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen. Durch intramolekulare Protonierung, Komplexierung von Metallkationen und die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen werden die Emissionsmerkmale im Vergleich zu den monosubstituierten Vertretern variiert.

3.2.1. Bifunktionell substituierte Imidazo[4,5-c]carbazole mit Hydroxyfunktion

Die Produkte **14**, **16**, **18**, **20** und **21** enthalten neben einem Elektronenakzeptor eine Hydroxygruppe (siehe Schema 24).



Produkt	R	R'	R''	R'''
14	H	OH	Ethyl	NCS
16	NO ₂	H	"	OH
18	H	OH	i-Amyl	Cl
19	NO ₂	H	"	OCH ₃
20	OH	H	"	NO ₂
21	H	NO ₂	Ethyl	OH

Schema 24

Je nach Position der OH-Gruppe lassen sich diese Vertreter in mehrere Gruppen einteilen. Die erste Gruppe weist die Hydroxyfunktion in Nachbarposition zum Imidazolstickstoff auf (**14** und **18**), wodurch intramolekulare Wasserstoffbrücken an dieser Position ausgebildet werden können. Bei **16** und **20** (zweite Gruppe) ist eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen OH- und Nitrogruppe möglich. Verbindung **19** kann keine, Produkt **20** nur eine intermolekulare Wasserstoffbrücke ausbilden.

Verbindung **18** weist im Vergleich zu **14** statt der Isothiocyanatgruppe ein Chloratom auf. Da das Chloratom ebenso wie die NCS-Gruppe einen Elektronenakzeptor darstellt, ist mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften zu rechnen. Produkt **18** kann nicht wie **14** mit Methanol im Sinne einer Thiocarbamatbildung reagieren und kann daher auch in diesem Lösungsmittel untersucht werden (siehe Tabelle 30).

Tab. 30 Spektroskopische Eigenschaften von Verbindung **18**

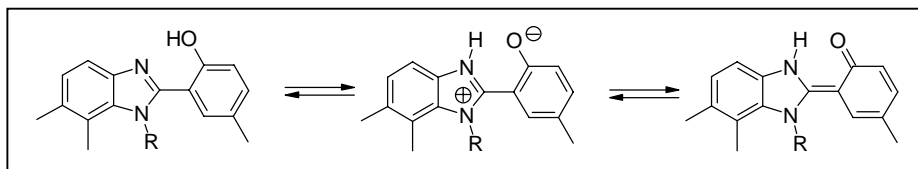
Lösungsmittel									
Cyclohexan		Toluol		Methanol		Essigsäure		Methylenchlorid	
Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
375	478	377	476	374	465	374	453	377	477
356	(0,95)	359	(0,97)	355	(0,90)	356	(0,98)	359	(0,99)
337	380	337	380	338	380	298	380	337	385
299		300		298		262		300	
				262		250		266	
				249				250	

Das Absorptionsverhalten von Verbindung **18** wird nicht wesentlich vom Lösungsmittel beeinflusst.

In allen untersuchten Lösungsmitteln werden bei Produkt **18** die für Imidazocarbazole typischen zwei Fluoreszenzmaxima beobachtet. Bei 380 nm liegt ein relativ schwaches, strukturiertes Signal, das dem Carbazolylrest zugeordnet wird.

Zwischen 450 und 480 nm wird eine unstrukturiertes Fluoreszenzbande gemessen. Beim Übergang von Cyclohexan über Methanol zu Eisessig findet dabei eine hypsochrome Verschiebung um 25 nm statt. Bemerkenswert ist die hohe Quantenausbeute dieser Fluoreszenz.

Die langwellige Emission wird durch einen ESIPT-Prozeß (vgl. **3.1.2.**) im Imidazolteil ausgelöst. Die im Grundzustand vorliegende Enol-Form geht durch Protonierung des Imidazolstickoffs in die Keto-Form über, aus der die Fluoreszenz stattfindet (vergleiche Schema 25)³³. In Eisessig besteht neben der intramolekularen Protonierung noch die Möglichkeit einer Protonierung durch das Lösungsmittel.



Schema 25

Das Isothiocyanat **14** weist im Vergleich zu **18** in Toluol und Eisessig zusätzliche bathochrome Absorptionen auf (vergleiche Tabelle 31).

Tab. 31 Spektroskopische Eigenschaften von Verbindung **14**

Lösungsmittel			
Toluol		Essigsäure	
Abs. [nm]	Emiss. [nm]	Abs. [nm]	Emiss. [nm]
469; 380; 361; 290	566; 528; 496; 385	472; 376; 359; 338; 280; 263	589; 465; 374

Neben den Emissionen der Carbazolreste bei 384 nm (Toluol) und 374 nm (Essigsäure) und den ESIPT-Emissionen in einem Bereich von 465-528 nm, wird noch eine zusätzliche Fluoreszenzbande bei 566 nm (Toluol) bzw. 589 nm (Essigsäure) beobachtet (siehe Abbildung 29).

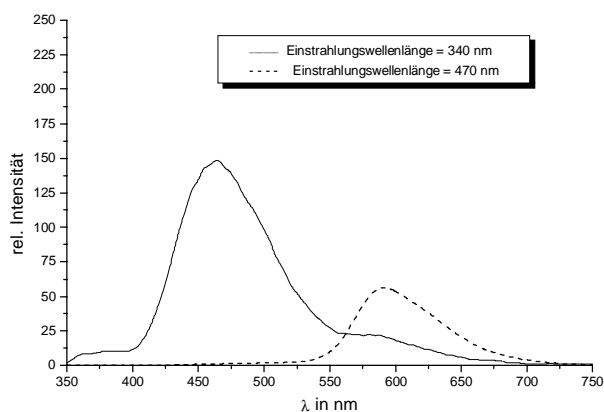
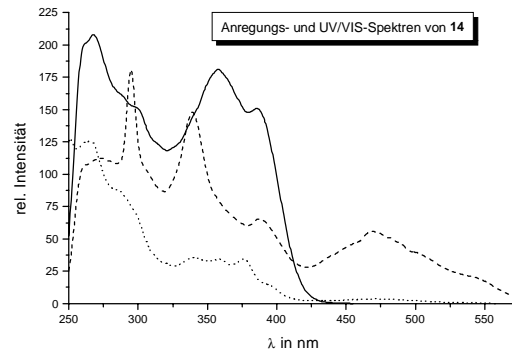


Abb. 29 Fluoreszenzspektren von **14** in Eisessig

Die Anregungsspektren von **14** unterscheiden sich dabei deutlich von den UV/VIS-Spektren (siehe Abbildung 30). Demzufolge wird die emittierende Spezies erst im angeregten Zustand gebildet.



- Anregungsspektrum von **14** in Eisessig (Extinktionswellenlänge : 590 nm)
- - - - Anregungsspektrum von **14** in Eisessig (Extinktionswellenlänge : 465 nm)
- UV/VIS-Spektrum von **14** in Eisessig

Abb. 30 Vergleich der Anregungs- und Absorptionsspektren von **14** in Eisessig

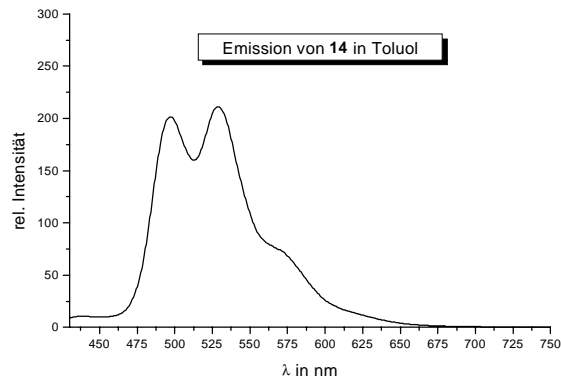
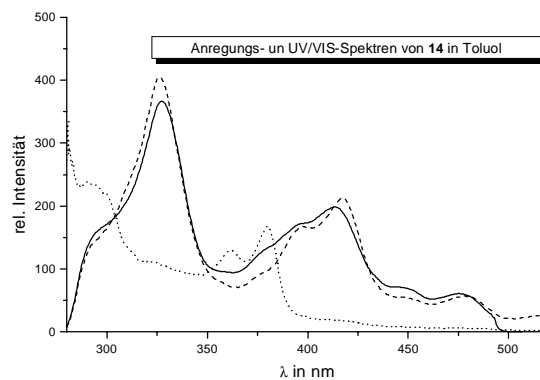


Abb. 31 Emissionsspektrum von **14** in Toluol



- Anregungsspektrum von **14** in Toluol (Extinktionswellenlänge : 528 nm)
- - - - Anregungsspektrum von **14** in Toluol (Extinktionswellenlänge : 500 nm)
- UV/VIS-Spektrum von **14** in Toluol

Abb. 32 Anregungs- und UV/VIS-spektren von **14** in Toluol

Verbindungen wie 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol, die in der Lage sind, ESIPT-Prozesse auszubilden, können in bestimmten Lösungsmitteln gleichzeitig in verschiedenen Konformationen vorliegen⁷⁰ (vgl. Schema 25). 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol zeigt in Ethanol eine kurzwellige Fluoreszenz, die der Enol-Form zugeordnet wird und eine langwellige Emission, die der Keto-Form zugeordnet wird⁷¹. Zusätzlich kann aus der Keto-Form ein TICT-Zustand gebildet werden, was zu einer bathochromen Fluoreszenz oder zur strahlungslosen Relaxation führen kann (TICT als „Verlustkanal“). Im Falle von **14** können die zusätzlichen Emissionsmaxima in Eisessig und Toluol dem gleichzeitigen Vorliegen der Keto-, Enol- und der mesoionischen Konformationen zugeordnet werden. Für Verbindung **14** wäre die Ausbildung eines TICT-Zustandes sterisch ungünstig (vgl. Schema 25).

Für die potentielle Anwendung als Fluoreszenzmarker stellt der erweiterte Emissionsbereich von **14**, durch den größeren Abstand zur Eigenfluoreszenz der biologischen Matrix, einen großen Vorteil dar.

Die Imidazocarbazole **16** und **19** unterscheiden sich nur an einer Position. Statt der OH-Gruppe von Imidazocarbazol **16** weist Verbindung **19** an gleicher Stelle eine Methoxy-Gruppe auf. Produkt **16** ist in der Lage, eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen OH- und Nitrogruppe auszubilden. Dadurch wird ein „Keto-Enol-Gleichgewicht“ ermöglicht, was einen ähnlichen Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung haben könnte, wie der oben beschriebene ESIPT-Prozeß. Imidazocarbazol **19** ist nicht in der Lage, ein solches „Keto-Enol-Gleichgewicht“ auszubilden, was im Vergleich zu **16** deutlich andere spektroskopische Eigenschaften hervorruft.

Tab. 32 Spektrophotometrische Daten von **16** und **19**

Produkt	Lösungsmittel			
	Toluol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
16	441; 349; 337 299	585; 379, 363 (0,02)	401; 351; 336 292	358; 342 (0,006)
19	389; 354; 339	500 379; 362 (0,08)	377; 355; 264	380; 364 (0,01)

Das Imidazocarbazol **16** zeigt im Vergleich zu Produkt **19** eine bathochrom verschobene Absorption von 30 bis 40 nm (siehe Tabelle 32).

Beim Vergleich der Emissionscharakteristika fällt die extrem langwellige Emission von Verbindung **16** in Toluol auf. Das könnte zum einen an dem zusätzlichen Akzeptor OH-Gruppe in 3-Position zum Imidazol liegen. Zum anderen könnte durch intramolekulare Protonierung der Nitrogruppe im angeregten Zustand („Nitro-Acinitro- bzw. Keto-Enol-Tautomerie“, vgl. Schema 8 Seite 22) das π -System im Molekül durch erweiterte Mesomerie energetisch stabilisiert werden, was eine Verringerung des Abstandes zwischen Grund- und Anregungszustand und damit eine bathochrome Verschiebung der Emission hervorruft.

In Eisessig wird bei beiden Molekülen nur die kurzwellige Fluoreszenz beobachtet. Das entspricht den Eigenschaften des 4-nitro-substituierten Imidazocarbazols **5a**.

Prinzipiell besitzt Produkt **20** ebenfalls die Möglichkeit der Stabilisierung über eine „Keto-Enol-Tautomerie“. Allerdings befindet sich die Nitrogruppe hier in 3-Stellung zum Imidazolsegment. Damit ist die Ausbildung eines konjugierten π -Systems zwischen Imidazocarbazol und Nitrophenylsubstituent im angeregten Zustand im Vergleich zu **16** erschwert.

Tab. 33 Spektrophotometrische Daten von **20**

Produkt	Lösungsmittel			
	Toluol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
20	367	390	360	380
	353	378	298	363
	299	(0,14)	262	(0,02)

Wie in Tabelle 33 zu sehen ist, wird in Toluol und Eisessig nur die kurzwellige Emission beobachtet.

Verbindung **21** besitzt weder die Möglichkeit zur Bildung einer Wasserstoffbrücke in Richtung Imidazocarbazol, noch in Richtung Nitrogruppe. Dementsprechend sind die

Absorptionsmaxima hypsochrom verschoben, und es wird nur die kurzwellige Emission beobachtet (siehe Tabelle 34).

Tab. 34 spektrophotometrische Daten von **21**

Produkt	Lösungsmittel			
	Toluol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
21	355; 338 299	378; 362 (0,03)	350; 338; 297 261	379; 361 (0,03)

3.2.2. Kronenether **17**

Imidazocarbazol **17** ist in die Klasse der donatorsubstituierten Imidazocarbazole einzuordnen. Dabei besteht die Möglichkeit, durch Komplexierung von Metallkationen über das Kronenethersegment, einen Einfluß auf Absorptions- bzw. Fluoreszenzeigenschaften zu erreichen, was im Umkehrschluß die Anwendung von **17** zur Metallanalytik ermöglichen sollte.

Die UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften von **17** entsprechen denen donatorsubstituierter Imidazocarbazole. Bemerkenswert ist die hohe Quantenausbeute in allen eingesetzten Lösungsmitteln (siehe Tabelle 35).

Tab. 35 Spektroskopische Eigenschaften von Verbindung **17**

Lösungsmittel									
Toluol		Methanol		Eisessig		Acetonitril		Eisessig + Ba(ClO ₄) ₂	
Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
368	397	361	395	367	443	364	396	367	464
354	377	355	376	299	380	353	377	300	(0,99)
299	(0,97)	298	(0,95)	263	364		(0,98)	265	
		265		251	(0,97)			250	
		249							

Bei der Zugabe von Alkali-, Erdalkaliperchloraten oder Salzen der Selten Erdmetalle, wie La(NO₃)₃, zu den oben genannten Lösungen, wird keine Veränderung der Lage der

Absorptionsmaxima beobachtet. Nur bei der Komplexierung von Ba²⁺-Ionen wird die Emission in Eisessig um 20 nm bathochrom verschoben. Die hohe Quantenausbeute nach der Komplexierung stellt ein Vorteil hinsichtlich des Anwendungspotentials als Fluoreszenzindikator für die Metallanalytik dar.

Farbstoffe mit Kronenethersubstituenten lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Farbstoffe der ersten Kategorie zeigen vor und nach Komplexierung von Metallkationen eine Veränderung der Lage ihrer Absorptions- und Emissionsmaxima. Die Farbstoffe der zweiten Kategorie weisen nach dem Komplexierungsschritt nur eine veränderte Absorptions- bzw. Emissionsintensität auf. Imidazocarbazol **17** ist der ersten Kategorie zuzuordnen.

3.2.3. 1-(9-Ethylcarbazolyl)-2-(2,4-disulfonatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol (Dinatriumsalz) **22**

Durch die Einführung von Sulfonatstrukturen in die Imidazocarbazole wurde es möglich, deren UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften auch in wäßriger Lösung zu untersuchen (siehe Tabelle 36).

Tab. 36 Spektrophotometrische Daten der Verbindung **22**

Produkt	Lösungsmittel					
	Methanol		Essigsäure		Wasser	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
22	354	445	357	481	354	503
	298	(0,98)	297	379	340	376
	248	376		363	297	(0,008)
		360		(0,12)	246	

Die kurzwelligen Emissionsbanden sind strukturiert und werden dem Carbazolylrest zugeordnet. Die längerwelligen Banden sind unstrukturiert und weisen eine höhere relative Intensität auf (siehe Abbildung 33).

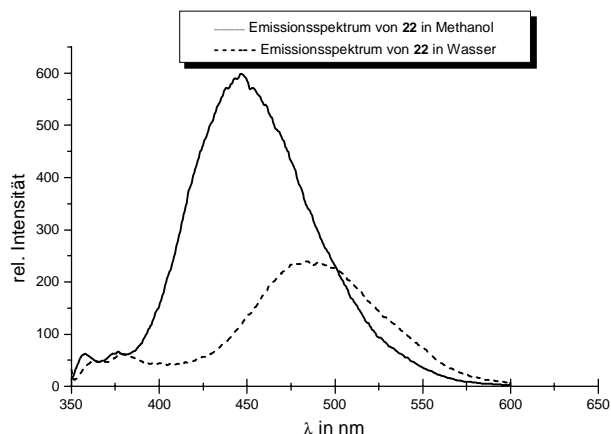


Abb. 33 Fluoreszenz von **22** in Wasser und Methanol

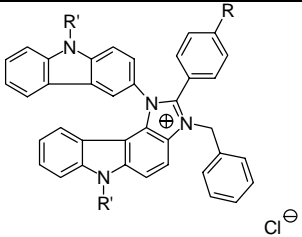
Die spektroskopischen Eigenschaften von **22** entsprechen denen anderer akzeptorsubstituierter Imidazocarbazole. Der σ_p -Wert eines Sulfonsäurerestes ($\sigma_p = 0,37$) liegt, wenn man beide Substituenten berücksichtigt, im gleichen Bereich wie die Werte anderer Elektronenakzeptoren [σ_p (-CN) = 0,66]. Die Möglichkeit zur Stabilisierung über mesomere Grenzstrukturen ist im Vergleich zur Nitrogruppe aber wesentlich geringer ausgeprägt^{72,12}.

Auf Grund der Akzeptorsubstitution sollte der angeregte Zustand von **22** ein größeres Dipolmoment als der Grundzustand aufweisen (vgl. Substanz **5a**) und durch stärker polare Lösungsmittel (Wasser) besser solvatisiert werden, als durch schwächer polare Lösungsmittel (Eisessig). Neben der Rotverschiebung der langwelligen Fluoreszenz ist, ähnlich wie bei **5a**, eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels festzustellen. Wird die methanolische Lösung von **22** mit HCl versetzt, verschiebt sich das langwellige Maximum der Fluoreszenz zu 499 nm, was dem Verhalten von **22** bei Protonierung durch das Lösungsmittel (Eisessig) entspricht. Durch Protonierung der Sulfonatreste wird deren Akzeptorcharakter verstärkt, wodurch eine zusätzliche Rotverschiebung der Emission hervorgerufen wird. Die Absorption bleibt dagegen nahezu gleich.

3.2.4. 2-Aryl-1-carbazolyl-imidazocarbazoliumchloride

Die Alkylierung der Imidazocarbazole mit Benzylchlorid verändert die elektronische Situation in den Chromophoren drastisch. Die in dem Imidazolsegment gebildete positive Ladung hat ähnliche Auswirkungen auf die spektrophotometrischen Eigenschaften wie eine Protonierung. Die Überführung in Imidazoliumsalze schränkt allerdings das Spektrum der möglichen Lösungsmittel für die UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen ein (siehe Tabelle 37).

Tab. 37 Spektrophotometrische Daten der Verbindungen **23-27**

							
Prod.	R	Lösungsmittel					
		Methanol		Essigsäure		Chloroform	
		Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm]
23	H	361; 350 298; 260	473 (0,67)	361; 351 299; 262	470 (0,25)		
24	OCH ₃	362; 349 299; 262	463; 374 (0,23)	362; 350 299; 264	449 (0,49)	364; 352 300	462
25	NH ₂	367; 355 298; 262 238	443; 393 (0,20)	368; 355 334; 314 299; 262	442 (0,78)	371; 355 337; 320 300; 265	447
26	N,N'- Dimethyl	365; 353 299; 261	442; 389	365; 354 299; 259	445 (0,95)	370; 355 300; 263	444
27	N,N'- Diphenyl	366; 355 297; 291 263; 239	422 (0,38)	378; 355 342; 297 289; 262	508; 380 (0,18)		

Die Absorptionseigenschaften sind nicht wesentlich vom Lösungsmittel abhängig und liegen im Bereich der nicht alkylierten Vertreter in Eisessig.

Auch die Fluoreszenzmaxima der Imidazoliumchloride sind im Bereich der nicht alkylierten Imidazocarbazole bei Protonierung zu finden (siehe Abbildung 34).

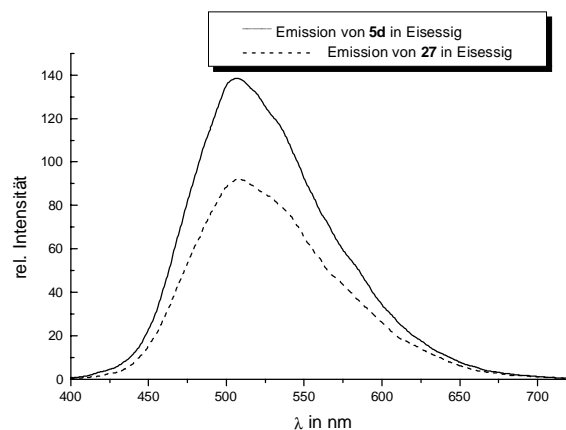


Abb. 34 Vergleich der Emissionen eines alkylierten- mit einem nichtalkylierten Imidazocarbazol bei ansonsten gleicher Substitution (LM: Eisessig)

Die Anregungsspektren der Imidazoliumsalze entsprechen den UV/VIS-Spektren in den jeweiligen Lösungsmitteln.

3.2.5. Zusammenfassung der spektrophotometrischen Eigenschaften der Imidazocarbazole

Die Imidazocarbazole lassen sich auf Grund ihrer chemischen Vielfältigkeit nach unterschiedlichen Gesichtspunkten einteilen. Die hier vorgenommene Unterteilung nach Mono- und Disubstitution ermöglicht eine Optimierung der Eigenschaften der Verbindungsklasse im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit (bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz, Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften etc.).

Eine grundlegende Eigenschaft der Imidazocarbazole ist das Auftreten mehrerer Emissionsmaxima. Sobald der Shift zwischen kurz- und langwelliger Emission groß genug und die Eigenabsorption nicht zu hoch ist, wird zwischen 360 und 400 nm die Fluoreszenz des Carbazolylrestes sichtbar. Diese Emissionsmaxima sind strukturiert, und ihre Lage ist nur wenig vom Lösungsmittel abhängig. Zum Vergleich dienen die Emissionsspektren der Carbazole **33** (in Wasser) und **40** (in Toluol). Es wird keine Beeinflussung der Fluoreszenz vom Lösungsmittel beobachtet (siehe Abbildung 35).

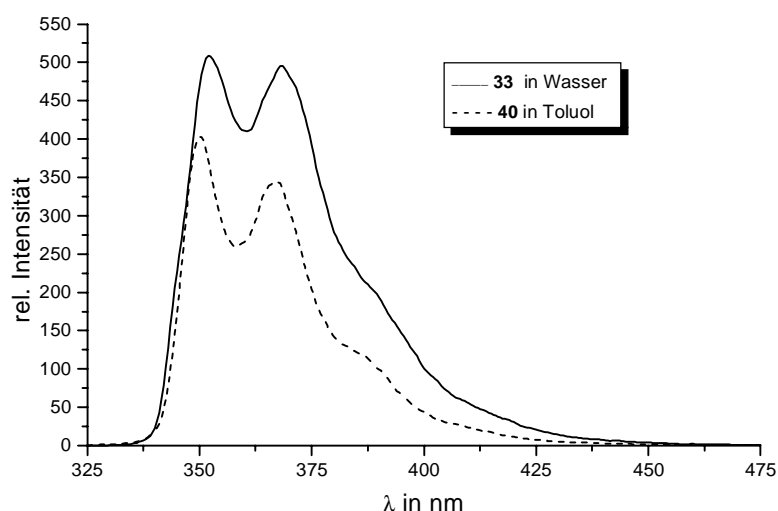


Abb. 35 Fluoreszenzspektren von **33** in Wasser und **40** in Toluol

Die Strukturierung der Emissionsmaxima ist darauf zurückzuführen, dass sowohl der Grund-, als auch der angeregte Zustand durch Schwingungen des Moleküls in verschiedene Unterniveaus aufgespalten werden können. Erfolgt die Absorption aus solchen Unterniveaus des S_0 -Zustandes, wird eine strukturierte Absorption beobachtet. Wenn der S_1 -Zustand Schwingungsniveaus besitzt und die strahlungslose Relaxation z.B. des S_{1-1} -Zustandes in den S_{1-0} -Zustand relativ langsam abläuft, kann die Fluoreszenz auch aus einem solchen Schwingungszustand heraus erfolgen und strukturiert sein.

Nahezu gleiche Fluoreszenzeigenschaften weist N-Ethylcarbazol auf^{73,74}. Die dort beobachteten Emissionen in Ethanol und Cyclohexan mit strukturierten Maxima bei 360 - 370 nm korrelieren mit den Werten des kurzwelligen Teils der bei den genannten Imidazocarbazolen beobachteten zweiten Fluoreszenz.

Die langwellige Fluoreszenz wird allein vom Imidazocarbazolsegment ausgelöst. Für sie wird eine starke Abhängigkeit sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Substitutionsmuster im Phenylrest in 2-Position beobachtet.

Bei den monosubstituierten Imidazocarbazolen wird die Emission beim Übergang von Donator- zu Akzeptorsubstituenten zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Dabei wird bei stark akzeptorsubstituierten Produkten (z.B. **5a**) eine positive Solvatochromie der Fluoreszenz gefunden. Für die Erklärung dieses Phänomens können zwei Modelle

dienen. Zum einen ist die Ausbildung eines TICT-Zustandes möglich. Dabei wird von einem planaren Grundzustand und einem um 90° verdrillten angeregten Zustand ausgegangen. Nach quantenchemischen Berechnungen weist die energetisch günstigste Grundzustandskonformation einen Torsionswinkel von $45,2^\circ$ auf. Davon ausgehend läßt sich die positive Solvatochromie auch durch eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung erklären. Dabei wird Elektronendichte durch Lichtanregung mehr oder weniger stark aus dem Imidazolteil (Donator) in den Phenylteil in 2-Position verschoben. Die dadurch verursachte Dipolmomentsänderung im angeregten Zustand wurde nach Lippert-Mataga quantitativ bestimmt⁵⁵. Sie stimmt sehr gut mit der quantenchemisch berechneten Differenz der Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand (Torsionswinkel $45,2^\circ$) überein. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß beide Übergänge ablaufen. Einen Hinweis darauf stellt die typische unsymmetrische Form der langwelligen Emissionen dar, die für zwei nahe beieinander liegende Übergänge mit ähnlichen Quantenausbeuten spricht.

Durch Protonierung wird die Fluoreszenz der donatorsubstituierten Imidazocarbazole bathochrom verschoben⁵. Der gleiche Effekt wird durch Alkylierung der Imidazocarbazole mit Benzylchlorid hervorgerufen.

Die bifunktionellen Produkte lassen sich in zwei Gruppen unterteilen.

Die Verbindungen, die eine Hydroxygruppe aufweisen, zeigen eine starke Abhängigkeit der Emission von der Position der OH-Funktion im Phenylteil. Ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zum Imidazolteil möglich, findet dort ein ESIPT-Prozeß statt, der zu einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenz führt. Der Einfluß des Lösungsmittels wird nahezu unterbunden. Die durch den ESIPT-Prozeß langwellig verschobene Fluoreszenz erhöht die Eignung von Produkt **14** als Fluoreszenzmarker.

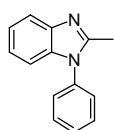
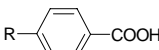
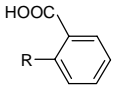
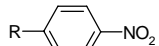
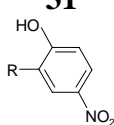
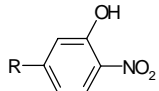
Befindet sich die Hydroxygruppe nicht in Nachbarschaft zum Imidazolstickstoff, so wird keine stark bathochrom verschobene Emission beobachtet. Eine Ausnahme bildet dabei Verbindung **16**. Dort wird der elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe in 4-Stellung durch eine OH-Gruppe in 3-Stellung noch verstärkt und damit eine extrem bathochrom verschobene Emission ausgelöst.

Durch spezifische Substitutionen, wie in Verbindung **17**, werden spezielle Anwendungen möglich (Metallanalytik) und entscheidende Moleküleigenschaften, wie die Löslichkeit, gezielt einstellbar.

3.3. Spektrophotometrische Eigenschaften der 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole

Zum Vergleich der UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften im Hinblick auf das Auftreten mehrerer Fluoreszenzmaxima, den Einfluß des Substitutionsmusters und die Lösungsmittelabhängigkeit wurden die 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole untersucht. Um den sterischen Einfluß der Carbazolylgruppe in den Imidazocarbazolen auf die Benzimidazole zu übertragen, wurde von den 1-Phenylbenzimidazolen ausgegangen. Tabelle 38 gibt einen Überblick über die spektrophotometrischen Daten der Verbindungsklasse.

Tab. 38 Spektrophotometrische Daten der 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole

Produkt R: 	Lösungsmittel					
	Toluol		Methanol		Essigsäure	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
28 	317	378 (0,65)	298	372 (0,42)	300	410 (0,26)
29 	292	384 (0,05)	283 278	413 (0,07)	279 274	411 (0,01)
30 	343	383	326	373 (0,002)	319	466 366
31 	415 291	*	**	**	414	*
32 	367	*	335	421	340	370

* - keine Fluoreszenz; ** - nicht genügend löslich; R =

Im Gegensatz zu den Imidazocarbazolen wird, mit Ausnahme von **30** in Eisessig (siehe Abbildung 36), keine zweite Fluoreszenz beobachtet.

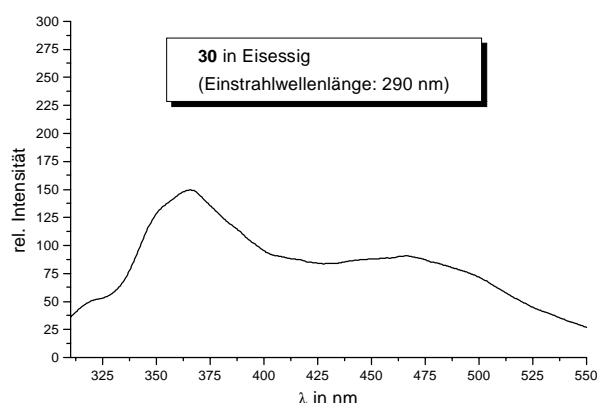


Abb. 36 Emission von **30** in Eisessig

Das Anregungsspektrum (siehe Abbildung 37) bei einer Detektion von 466 nm zeigt an Stelle des breiten Absorptionsmaximums bei 326 nm drei Maxima (265, 301 und 360 nm).

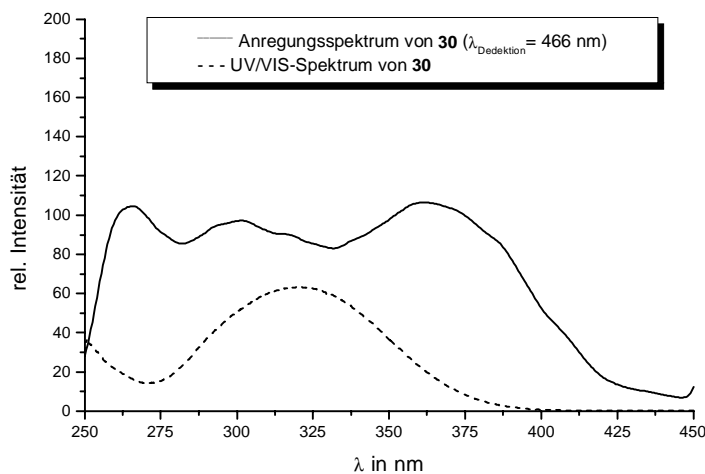


Abb. 37 Vergleich Anregungs- und UV/VIS-Spektrum von **30** in Eisessig

Die Unterschiede zwischen Anregungs- und UV/VIS-Spektrum lassen vermuten, daß die längerwellige Fluoreszenz von einer Spezies ausgelöst wird, die erst durch Lichtanregung gebildet wird. Dabei könnte es sich um protonierte Formen der Verbindung **30** oder auch um Excimere handeln.

Die Absorptionsmaxima des der verdrillten Phenylgruppe in 1-Position zu Grunde liegenden Benzols liegen hypsochrom zu dem Bereich in dem die Fluoreszenz von **30** angeregt wird. Somit kann die Phenylgruppe im Vergleich zu dem verdrillten Carbazolrest der Imidazocarbazole keine zweite hypsochrom liegende Emission auslösen, wie es bei den Imidazocarbazolen gefunden wurde.

Benzimidazol **32** im Vergleich zu **16** und **30** zeigt keine stark bathochrom verschobene Fluoreszenz.

Der Einfluß vom Lösungsmittel und Substitutionsmuster ähnelt dem Verhalten bei Imidazocarbazolen. In Eisessig wird die Emission von nicht akzeptorsubstituierten Benzimidazolen bathochrom verschoben. Verbindung **31** zeigte in den verwendeten Lösungsmitteln keine Fluoreszenz. Das könnte z.B. an einer geringeren Rotationsbarriere der Phenylreste im Vergleich zu den Carbazolresten in den Imidazocarbazolen begründet liegen, wodurch es zu thermischer Desaktivierung des angeregten Zustands kommen könnte. ESIPT-Prozesse konnten dadurch nicht beobachtet werden.

Die leicht zugänglichen Benzimidazole **28-30** und **32** könnten ähnlich den Imidazocarbazolen als Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt werden. Allerdings ist hinsichtlich der spektralen Verteilung und den Quantenausbeuten der Fluoreszenz den Imidazocarbazolen der Vorzug zu geben.

3.4. Spektrophotometrische Eigenschaften der hydrophil substituierten Carbazole und deren Folgeprodukte

Die Einführung der hydrophilen Reste $-(\text{CH}_2)_4\text{-SO}_3\text{Na}$ und $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$ verbessert die Löslichkeit der Carbazole im Vergleich zu den aryl- bzw. alkylsubstituierten Vertretern in wäßrigen Medien. Die spektroskopischen Eigenschaften wie die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima verändern sich dagegen nicht.

Beispielhaft sind in Abbildung 38 die Absorptions-, Anregungs- und Emissionspektren von **33** dargestellt. In Tabelle 39 werden die Absorptions- und Emissionsdaten von Produkt **33** und N-Methylcarbazol gegenübergestellt⁷⁵.

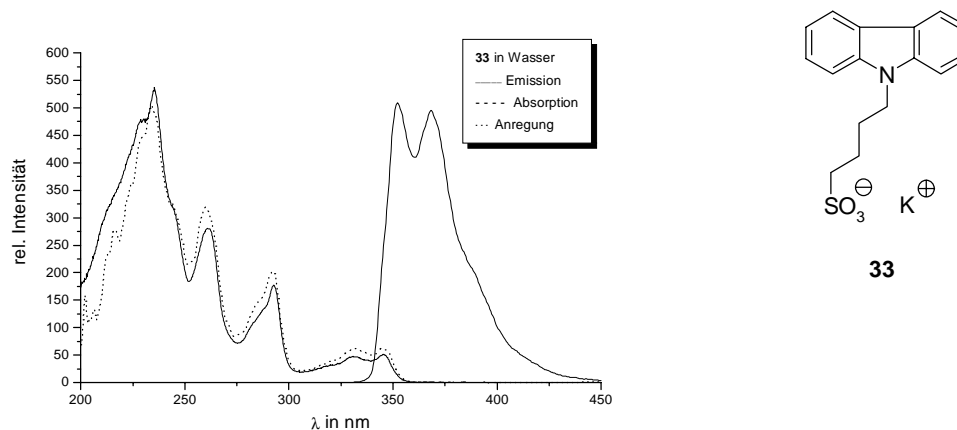


Abb. 38 Fluoreszenz-, Absorptions- und Anregungsspektren von **33**

Tab. 39 Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von **33** in Wasser und N-Methylcarbazol in Ethanol

Produkt	Absorptionsmaxima [nm]	Emissionsmaxima [nm];
33	235; 261; 292; 330; 345	351; 368 $\phi = 0,98$
N-Methylcarbazol	235; 260; 293; 329; 342	350, 370 ⁷⁵

Sowohl hinsichtlich der Absorption wie auch der Emission sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen Carbazol **33** und N-Methylcarbazol feststellbar, was auf Grund der nahezu unveränderten elektronischen Situation in Carbazol **33** nicht anders zu erwarten war.

Das amino-substituierte Carbazol **36** stellt einen hydrophilen Fluoreszenzfarbstoff dar, der über die Aminogruppe an ein entsprechendes Material gebunden werden kann. In Abbildung 39 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung dargestellt.

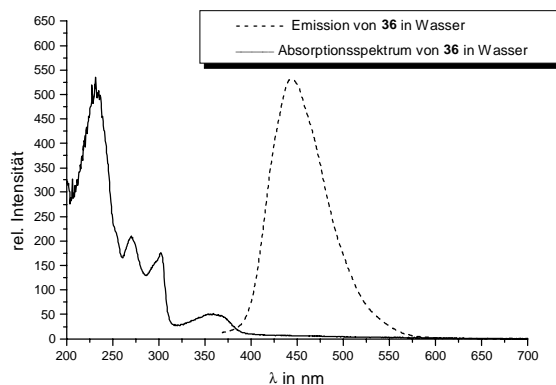


Abb. 39 Absorption und Emission von **36** in Wasser

3.5. Spektrophotometrische Eigenschaften der hydrophilen Phenazine

Das Phenazin **42a** liegt als stabiles Radikalsalz vor und ist durch die Substitution mit Sulfonatgruppen in Wasser, aber auch in Methanol löslich. Die Werte für die Absorptions- und Emissionsmaxima sind in Tabelle 39 zusammengestellt.

Tab. 39 Spektroskopische Daten von **42a**

Produkt	Lösungsmittel			
	Wasser		Methanol	
	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)
42a	552	443	561	373
	442	376	447	355
	346	(0,06)	352	(0,06)
	293		308	
	261		296	
		261		

Die Absorption ist nur geringfügig vom Lösungsmittel abhängig. Die langwellige Absorption wird durch Protonierung und Radikalbildung hervorgerufen. Bei Protonierung von 8,16-Di-isoamyl-diindolo[3,2-a,h]phenazin (*i*-Amylphenazin)^{76,77,78} in CH₂Cl₂ mit Trifluoressigsäure wird eine zusätzliche, langwellige Absorptionsbande beobachtet (siehe Abbildung 40), die nicht der Absorption des Kationenradikals **42a** entspricht.

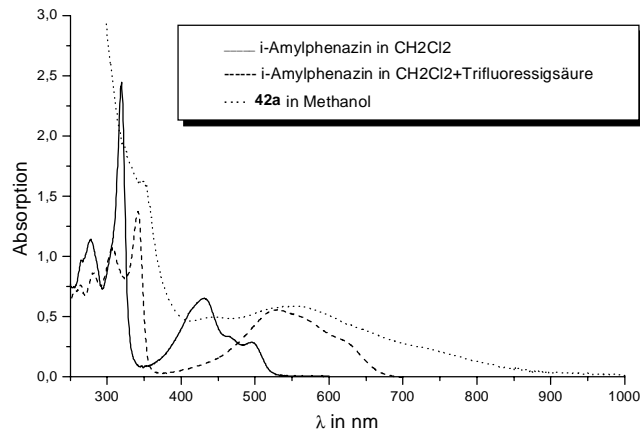


Abb. 40 Absorptionsspektren von *i*-Amylphenazin und Verbindung **42a**

Durch Blitzlichtphotolyse von Phenazin in Wasser, Benzol und Trifluoressigsäure wurde das entsprechende Kationenradikal erzeugt und das Absorptionsspektrum aufgenommen^{79,80}. Es wurden dabei Absorptionsmaxima bei 420, 520 nm und um 800 nm beobachtet. Die kurzwelligen Maxima werden durch Protonierung hervorgerufen, die langwellige Absorption um 800 nm liegt in dem radikalischen Charakter des Phenaziniumsalses begründet. Wie in Abbildung 40 zu sehen ist, zeigt Verbindung **42a** ebenfalls Absorptionsmaxima im Bereich der protonierten Form des *i*-Amylphenazins. Zusätzlich sind noch Absorptionen bis in den Bereich um 800 nm als Schultern zu sehen.

Dadurch wird der Kation-Radikal-Charakter von **42a** bestätigt. Durch Protonierung allein kann die Absorption bei 800 nm nicht erzeugt werden, da das *i*-Amylphenazin diese Absorption nach Protonierung mit der nicht oxidierenden Trifluoressigsäure nicht zeigt.

Beim Einstrahlen in das langwellige Maximum von **42a** wird keine Fluoreszenz beobachtet. Wird die Anregung bei kurzwelligen Absorptionen vorgenommen (Einstrahlwellenlänge : 295 nm), werden Emissionen bei 443 nm (unstrukturiert; LM: Wasser) und 370 nm (strukturiert; LM: Methanol) beobachtet (siehe Abbildung 41).

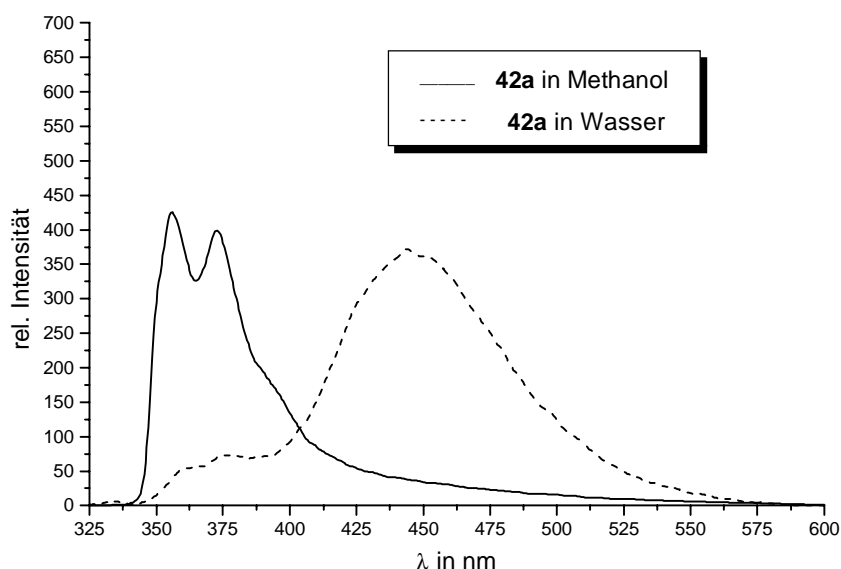


Abb. 41 Fluoreszenzspektren von **42a**

Indolophenazine, die hinsichtlich ihres π -Systems der Verbindung **42** entsprechen, emittieren in einem Bereich von 500-550 nm⁸¹. Die Fluoreszenzmaxima von **42a** liegen im Vergleich dazu hypsochrom, was einen weiteren Hinweis auf die unterschiedlichen Strukturen von **42** (Indolophenazin) und **42a** (Dihydrophenazin) darstellt.

Die Verbindungen **42a** (in Methanol) und das Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonat **33** (in Wasser) stimmen hinsichtlich ihrer Emissionen dagegen überein. Das Anregungsspektrum von **42a** in Methanol entspricht dem UV/VIS-Spektrum von **33** in Wasser (vergleiche Abbildung 42).

Die kurzweilige Fluoreszenz wird demnach von einem Übergang verursacht, an dem nicht das gesamte π -System des Phenazins beteiligt ist, sondern nur die separierten Carbazolsegmente. In **42a** sollten damit, wie in der vorgeschlagenen Struktur zum Ausdruck kommt, elektronisch weitgehend entkoppelte Amino-carbazol-Einheiten vorliegen, die in der Lage sind zu fluoreszieren.

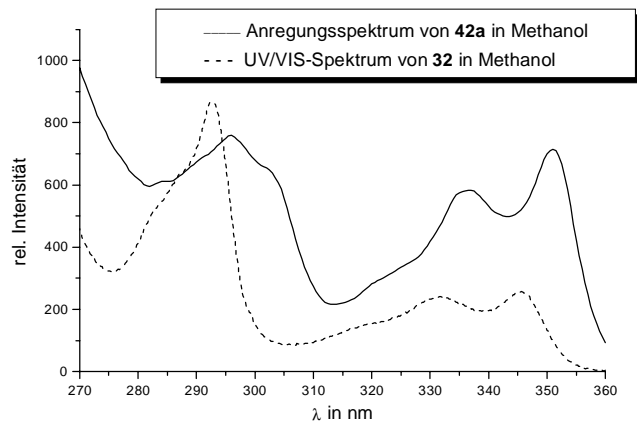
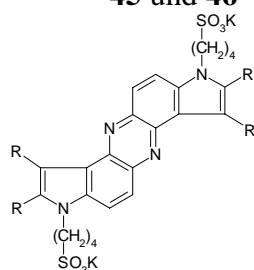


Abb. 42 Absorption von **32** im Vergleich zum Anregungsspektrum von **42a**

Die Phenazine **45** und **46** liegen nicht als Radikale vor und zeigen demzufolge die für kondensierte Phenazine zu erwartenden UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften (siehe Tabelle 40).

Tab. 40 UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften von **45** und **46**



Kalium-bis-(4-sulfonatobutyl)-phenazine

45: R = $-(\text{CH}_2)_4-$; **46**: R = H

Produkt	Lösungsmittel							
	Methanol		Essigsäure		Wasser			
	Abs. [nm]	Emiss. [nm]	Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	pH \approx 7		pH \approx 8-9*	
				Abs. [nm]	Emiss. [nm] (ϕ)	Abs. [nm]	Emiss. [nm]	
45	464; 424	584;	619; 488	501; 366	606; 476	368	495; 431;	553;
	308; 274	359	297	(5×10^{-3})	299; 239	(0,001)	309; 268	440
	239						217	
					Wasser pH \approx 7			
					Abs. [nm]		Emiss. [nm] (ϕ)	
46	414; 299	542	468; 366	420	416; 298		577; 490	
	269; 231	436	306	(0,17)	269; 230		(5x10 ⁻⁴)	

* Zugabe von tert-Butylammoniumhydroxid

Phenazin absorbiert in unpolaren Lösungsmitteln bzw. im dünnen Film zwischen 370 und 400 nm^{82,83}. Durch Erweiterung der π -Systeme in den Verbindungen **45** und **46** werden diese Werte bathochrom verschoben. Die Protonierung von **45** durch das Lösungsmittel (Eisessig) führt zu einer starken bathochromen Verschiebung der Absorption, was dem typischen Verhalten der Phenazine entspricht.

In Wasser wird bei **46** ebenfalls eine langwellig verschobene Absorption gemessen, die nach Zugabe von tert-Butylammoniumhydroxidlösung, nicht mehr beobachtet wird. Die Stickstoffatome im Phenazin sind relativ stark basisch und werden durch Wasser protoniert, was die langwellige Absorption verursacht.

In Methanol werden für **45** und **46** zwei Emissionen beobachtet, wobei die Anregungsspektren mit den jeweiligen UV/VIS-Spektren korrelieren (siehe Abbildung 43).

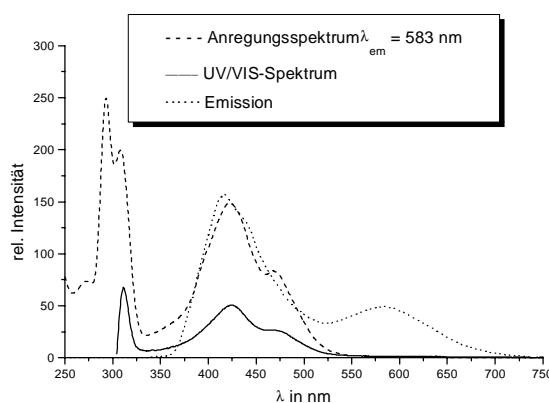


Abbildung 43 Fluoreszenz-, Absorptions- und Anregungsspektrum von **45** in Methanol

Die Protonierung von **45** und **46** in Eisessig verschiebt die langwelligeren Emissionen stark hypsochrom. Die kurzwellige Bande von **45** bleibt dagegen nahezu unverändert.

In Wasser fluoresziert **45** kurzwellig (368 nm). Bei Zugabe von tert-Butylammoniumhydroxidlösung wird die Emission stark bathochrom verschoben, und es sind zwei Maxima zu beobachten (553 und 440 nm). **46** zeigt schon ohne die Zugabe von tert-Butylammoniumhydroxidlösung in Wasser zwei Fluoreszenzbanden bei 490 und 577 nm.

3.6. Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen einer fluoreszenzmarkierten Wachs-Öl/Wasser Emulsion

Auf Grund der guten Löslichkeit von Imidazocarbazol **5a** in relativ unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, könnte sich dieser Fluoreszenzfarbstoff auch in polymeren Materialien ähnlicher Polarität gut verteilen lassen.

Als Beispiel wurde die Wachs-Öl/Wasser Emulsion CERENAT[®] der Firma CHEMTEC Leuna (Gesellschaft für Chemie und Technologie mbH) ausgewählt, die u.a. aus Polyethylenwachsoxidaten besteht. CERENAT[®] wird wegen seines Filmbildungsvermögens in der Landwirtschaft als Verdunstungsschutz eingesetzt. Der gebildete Film ist in dünnen Schichten nahezu farblos und damit nur schwer auf einer Oberfläche mikroskopisch zu erfassen. Um das Haftungsverhalten des Films auf Pflanzenoberflächen dennoch charakterisieren zu können, wurde die Emulsionsgrundlage mit 5% des Fluoreszenzfarbstoffes **5a** versetzt. Nach der Emulgierung beträgt die Konzentration an **5a** noch ca. 1,5 %.

In Voruntersuchungen wurde das UV/VIS- und Fluoreszenzverhalten der Emulsionsgrundlage überprüft. Die UV/VIS- und Fluoreszenzspektren der Emulsionsgrundlage sind in den Abbildung 44 und 45 dargestellt.

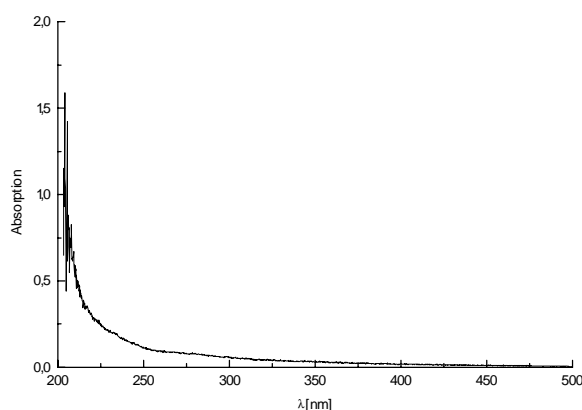


Abb. 44 Absorption von 3,5 mg Emulsionsgrundlage in 50 ml Cyclohexan

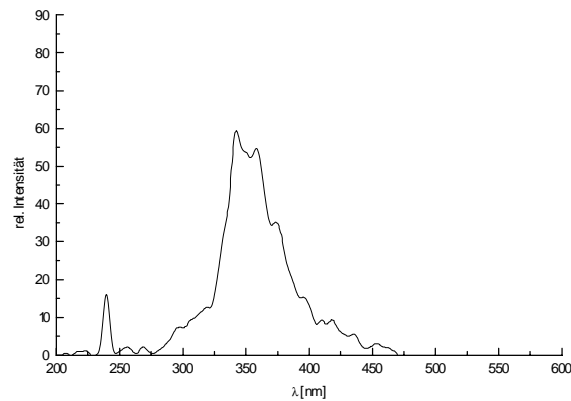


Abb. 45 Fluoreszenz von 3,5 mg Emulsionsgrundlage in 50 ml Cyclohexan

Die Emulsionsgrundlage absorbiert in dem Bereich der längstwelligsten Absorption von **5a** (407 nm in Toluol) nur geringfügig. Die Emissionsmaxima der Emulsionsgrundlage liegen im Vergleich zur Fluoreszenz von **5a** um ca. 150 nm hypsochrom verschoben. Die Emission von **5a** sollte demzufolge durch die relativ geringe Eigenfluoreszenz der Emulsionsgrundlage nicht gestört werden.

In Abbildung 46 ist das Emissionsspektrum einer markierten Emulsionsgrundlage (in Toluol) dargestellt.

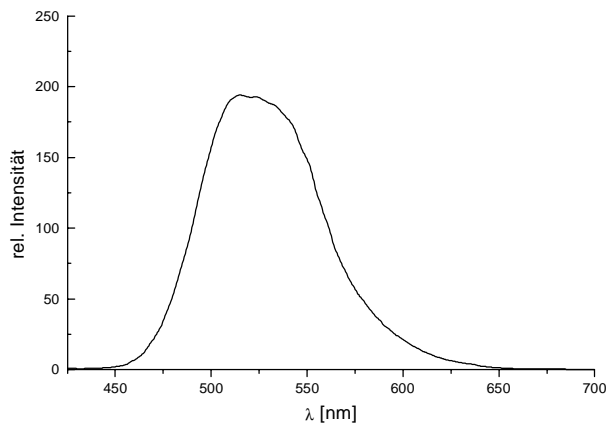


Abb. 46 Emissionsspektrum einer markierten Emulsionsgrundlage (3,5 mg) in 50 ml Toluol

Zur Bestimmung des Haftungsverhaltens des Films, der von der Emulsion gebildet wird, wurden Mais und Kartoffelblätter mit einer markierten CERENAT® Emulsion

behandelt und anschließend fluoreszenzmikroskopisch untersucht. Die erhaltenen mikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 47 dargestellt.

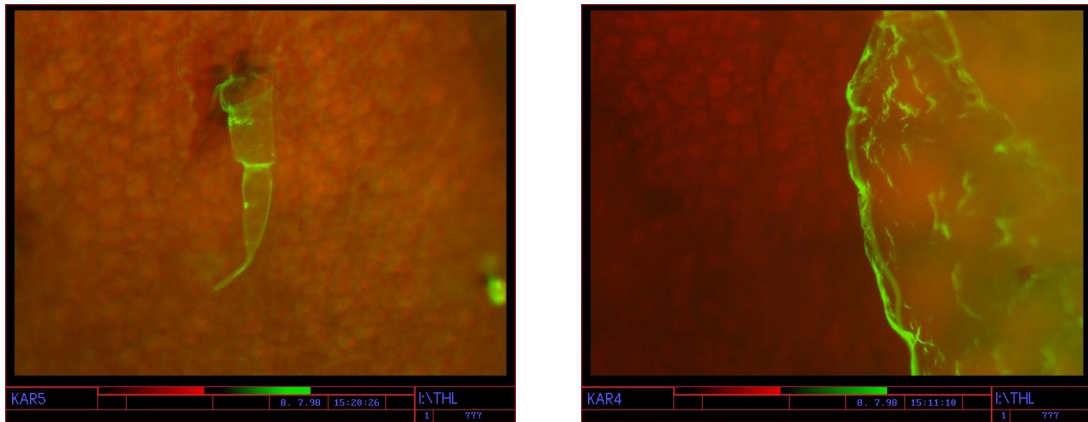


Bild A

Bild B

Abb. 47 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen einer markierten CERENAT[®] Emulsion

In Bild A ist der Ausschnitt eines fluoreszenzmarkierten Kartoffelblattes zu sehen, wobei sich die grüne Fluoreszenz des markierten CERENAT[®] Films deutlich von der roten Eigenfluoreszenz des Blattes unterscheidet. Bild B zeigt den Rand eines Bereiches, der mit CERENAT[®] bedeckt ist. Damit sind mit Hilfe des Markers **5a** direkte Untersuchungen des Bedeckungsgrades und der Form des entstandenen Films in Abhängigkeit von den verschiedenen Aufbringungsverfahren (Versprühen, Tauchen u.s.w.) und in Abhängigkeit von den Aufwandmengen möglich.

4. Experimenteller Teil

Die synthetisierten Verbindungen wurden mit Leco CHNS-932 elementaranalytisch charakterisiert. Die berechneten und gefundenen Werte sind im jeweiligen Abschnitt des experimentellen Teils dokumentiert. Die IR-Spektren wurden mit dem FTIR Spektrometer PU 9624 (KBr Preßling) der Firma Philips aufgenommen. Zur Aufnahme der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren (300/75 MHz) diente ein Varian Gemini 300 (δ -Skala, interner Standard TMS). Für ^1H - ^{13}C -COSY- und NOESY-Spektren wurde ein Varian Unity 500 genutzt. Die EI-Massenspektren wurden mit einem AMD 402, die ESI-Spektren mit einem LCQ der Firma Finnigan MAT und die MALDI-TOF-Experimente mit einem Hewlett-Packard G2025 LD-TOF angefertigt. Die cyclovoltamographische Charakterisierung wurde mit Autolab der Firma ECO-Chemie durchgeführt (Standard Ferrocen). ESR-spektroskopische Untersuchungen fanden mit einem ER 22 ZWG (Werkstätten der Akademie d.W. der DDR) statt. Für die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Experimente wurden DC-Alufolien mit Fluoreszenzindikator der Firma Merck (Kieselgel 60) verwendet. Die Schmelzpunkte der dargestellten Substanzen wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius M“ der Firma Küster bestimmt und sind korrigiert.

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem UV-3101PC der Firma Shimadzu aufgenommen. Für die Aufnahme der Fluoreszenz-Spektren diente das Fluoreszenzspektrometer LS 50B der Firma Perkin Elmer. Die Spektren sind hinsichtlich der spektralen Empfängercharakteristik und der Strahlungsverteilung der verwendeten Lichtquelle korrigiert. Von den Emissionspektren wurden die Spektren der reinen Lösungsmittel abgezogen. Die Emission wurde im 90° -Modus aufgenommen (Spaltbreite-Einstrahlung und Messung: 2,5 nm). Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden relativ zu einem Standard bestimmt. Als Standard in dem Emissionsbereich bis 450 nm diente eine 9,10-Diphenylanthracenlösung ($8,5 \times 10^{-6}$ mol/l) in Cyclohexan. Für den Emissionsbereich von 450 bis 520 nm wurde eine Lösung von Chininbisulfat in H_2SO_4 (1N) eingesetzt. Als Standard bei Maxima bis 600 nm wurde Rhodamin 101 in Ethanol verwendet.

Die relativen Quantenausbeuten der Fluoreszenz wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Phi = \Phi_s \times \frac{F}{F_s} \times \frac{I_s}{I} \times \frac{n^2}{n_s^2}$$

Φ_s - Fluoreszenzquantenausbeute des Standards

F, F_s - Integral unter der Emissionskurve von Probe bzw. Standard

I, I_s - Extinktion von Probe bzw. Standard bei der Einstrahlwellenlänge

n, n_s - Brechungsindex des Lösungsmittels der Probe bzw. des Standards

Als Voraussetzung für die Berechnung nach der genannten Methode wurde die Übereinstimmung zwischen Standard und Probe hinsichtlich Einstrahlungswellenlänge und Lage der Emissionsmaxima gewährleistet.

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mittels PM3 und ZINDO/S durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Organikum¹² gereinigt und getrocknet. Für die UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie wurden Lösungsmittel mit dem erforderlichen Reinheitsgrad der Firma Fluka eingesetzt.

Nachfolgend werden nur die Synthesen der erstmalig dargestellten Verbindungen bzw. neue Synthesevarianten bekannter Verbindungen beschrieben.

4.1.1. 4-N,N-Diphenylaminobenzaldehyd

0,4 mmol (0,1g) Triphenylamin werden in 20 ml Dichlorethan gelöst, 0,13 mmol (150 μ l) TiCl_4 und 0,4 mmol (37 μ l) Dichlormethylmethylether zugetropft und die Reaktionslösung 4h gerührt. Im Anschluß wird auf Eis gegossen und im Scheidetrichter mehrmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt kann durch

Filtration über Kieselgel (LM: Dichlorethan) weiter gereinigt werden. Dabei wird eine G-4 Fritte zur Hälfte mit Kieselgel 60 gefüllt, das zu reinigende Produkt in wenig Dichlorethan gelöst und die Lösung auf das Kieselgel gegeben. Anschließend wird Vakuum angelegt und durch kontinuierliche Zugabe von Dichlorethan das gewünschte Produkt über die Kieselgelphase gereinigt (DC-Kontrolle).

Ausbeute: 75% d. Th.; Schmelzpunkt: 133-135 °C (Schmelzpunkt Lit.⁸⁴: 132-135,5 °C).

4.1.2. 3-Nitro-9-phenyl-carbazol **3c**

0,02 mol Phenylcarbazol⁸⁵ werden in 25 ml Nitrobenzol gelöst und innerhalb von 30 min mit 1,05 ml 100%-iger Salpetersäure versetzt. Anschließend wird 60 min gerührt und danach zweimal mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird durch Wasserdampfdestillation entfernt und das Produkt aus n-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 60% d. Th.; Schmelzpunkt: 144 °C (Schmelzpunkt Lit.⁸⁶: 145 °C).

4.2. Monofunktionell substituierte 2-Aryl-1-carbazolyl-imidazo[4,5-c]carbazole **5a-e**

Allgemeine Vorschrift

0,5 mmol des jeweiligen Aldehyds wird in 20 ml Ethanol gelöst, unter Rühren 0,5 mmol Semidin zugegeben und die Lösung zum Sieden erhitzt. Anschließend wird Luft durchgeleitet und solange unter Rückfluß erhitzt, bis das Produkt vollständig ausgefallen ist (DC Kontrolle). Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und abgesaugt. Die Imidazocarbazole können durch Filtration über Kieselgel (vgl. **4.1.1.**), bzw. durch Umkristallisation aus Ethanol oder Toluol gereinigt werden.

1-Carbazolyl-2-(4-nitrophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **5a** aus 3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-carbazol **4c** und 4-Nitrobenzaldehyd.

Ausbeute **5a**: 68% d. Th.; Schmelzpunkt: 315 °C

1-Carbazolyl-2-(4-carboxyphenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **5b** aus 3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-carbazol **4b** und 4-Carboxybenzaldehyd.

Ausbeute **5b**: 72% d. Th.; Schmelzpunkt: 320 °C

1-Carbazolyl-2-(2-carboxyphenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **5c** aus 3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-carbazol **4b** und 2-Carboxybenzaldehyd.

Ausbeute **5c**: 83% d. Th.; Schmelzpunkt: 182 °C

1-Carbazolyl-2-(4-N,N-diphenylaminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **5d** aus 3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-carbazol **4a** und 4-N,N-Diphenylaminobenzaldehyd.

Ausbeute **5d**: 45% d. Th.; Schmelzpunkt: 287 °C

1-Carbazolyl-2-(4-N-methylpyridinium)-imidazo[4,5-c]carbazol (als Benzolsulfonat) **5e** aus 3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-carbazol **4b** und 4-Formyl-1-methylpyridiniumbenzolsulfonat.

Ausbeute **5e**: 60% d. Th.; Schmelzpunkt: 125 °C

Tab. 41 Elementaranalytische Daten der 2-Aryl-1-carbazolyl-imidazocarbazole **5a-e**

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]			
			C	H	N	S
5a	C ₄₃ H ₂₇ N ₅ O ₂	645	79,98/79,83	4,21/4,70	10,85/10,37	
5b	C ₄₂ H ₄₀ N ₄ O ₂	632	79,72/79,29	6,37/6,45	8,85/8,76	
5c	C ₄₂ H ₄₀ N ₄ O ₂	632	79,72/79,59	6,37/6,70	8,85/8,41	
5d	C ₄₇ H ₃₇ N ₅	671	84,02/83,89	5,55/5,61	10,42/10,37	
5e	C ₄₇ H ₄₇ N ₅ SO ₃	761	74,09/73,98	6,22/6,37	9,19/9,20	4,21/4,35

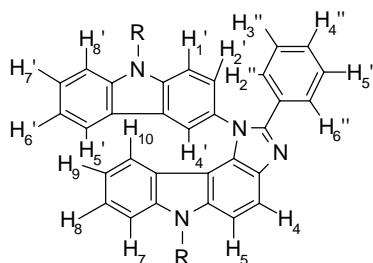
EI-MS (m/z): **5a**: 645 (100%, M⁺) **5b**: 632 (100%, M⁺); **5c**: 632 (20%, M⁺); **5e**: 589 (100%, M⁺ - CH₃, Benzolsulfonat).

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

5a: 3043 (=C-H), 1594 (-N=C-), 1521 (-NO₂), 1500 (-C=C-), 1338 (-NO₂), 742 (=C-H).

- 5b:** 3500-3250 (COOH), 3062 (=C-H), 2954 (-C-H), 2551 (-O-H), 1687 (-C=O), 732 (=C-H).
- 5c:** 3500-3250 (COOH), 3048 (=C-H), 2956 (-C-H), 1720 (-C=O), 1577 (-N=C-), 748 (=C-H).
- 5d:** 3054 (=C-H), 2977 (-C-H), 1591 (-N=C-), 1480 (-C=C-), 1330 (C-N), 750 (=C-H).
- 5e:** 3052 (=C-H), 2925 (-C-H), 1637 (-N=C-), 1338 (-SO₂), 1193 (-SO₂), 748 (=C-H).

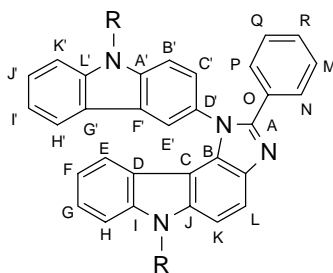
¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):



- 5a** (CDCl₃): 8,35 (s H-4'); 8,05 (m 3H: H-3'', H-5'', H-5'); 7,96 (d H-4, J³ = 9,0), 7,80 (d 2H: H-2'', H-6'', J³ = 8,8); 7,72-7,49 (m 14H: Ar-H); 7,41 (d H-5, J³ = 8,8); 7,28 (m H-6'); 7,26 (d H-7, J³ = 8,0); 7,12 (t H-8, J³ = 7,6); 6,52 (t H-9, J³ = 7,8); 5,57 (d H-10, J³ = 8,1).
- 5a** (CDCl₃, 500 MHz): 8,36 (d H-4', J⁴ = 1,0); 8,08 [d 2H: H-3''(5''), J³ = 9,0]; 8,05 (d H-5', J³ = 7,5); 7,96 (d H-4, J³ = 9,0); 7,82 [d 2H: H-2''(6''), J³ = 9,0]; 7,72-7,51 (m 14H: Ar-H); 7,41 (d H-5, J³ = 9,0); 7,32 (dt H-6', J³ = 7,0, J⁴ = 2,5); 7,25 (: H-7, J³ = 8,0); 7,12 (dt H-8, J³ = 7,5, J⁴ = 1,5); 6,53 (dt H-9, J³ = 7,5, J⁴ = 1,5); 5,60 (d H-10, J³ = 8,0).
- 5b** (DMSO_{d6}): 8,52 (s: H-4'); 8,11 (d: Ar-H, J³ = 7,7); 7,99-7,64 (m 12H: Ar-H); 7,18 (t: Ar-H, 7,5); 7,12 (t: Ar-H, 7,7); 6,19 (t: H-9, J³ = 7,62); 5,23 (d: H-10, J³ = 8,2); 4,61 (t 2H: N-CH₂- J³ = 6,0); 4,48 (t 2H: N-CH₂- J³ = 6,1); 1,79 (m 2H: C-H) 1,63 (m 4H: -CH₂-); 1,01 (d 6H: CH₃-, J³ = 5,7); 0,96 (d 6H: -CH₃-, J³ = 5,5).

- 5c** (DMSO_{d6}): 12,95 (OH); 8,32 (s: H-4'); 7,98 (d: Ar-H, $J^3 = 7,8$); 7,87 (d: Ar-H, $J^3 = 8,8$); 7,76 (d: Ar-H, $J^3 = 7,5$); 7,71-7,41 (m 10H: Ar-H); 7,16 (t: Ar-H, $J^3 = 7,4$); 7,09 (t: Ar-H, $J^3 = 7,8$); 6,16 (t: H-9, $J^3 = 7,5$); 5,26 (d: H-10, $J^3 = 8,0$); 4,47 (m 4H: N-CH₂, $J^3 = 6,3$); 1,62 (m 6H: 2x -CH₂-, 2x -CH-); 0,96 (d 12H: CH₃, $J^3 = 5,37$).
- 5d** (DMSO_{d6}): 8,43 (s: H-4'); 8,07 (d: Ar-H, $J^3 = 7,7$); 7,89 (m 2H: Ar-H); 7,80 (d: Ar-H, $J^3 = 8,7$); 7,72 (d: Ar-H, $J^3 = 8,2$); 7,60 (d: Ar-H, $J^3 = 8,76$); 7,49 (m 4H); 7,25-6,93 (m 12H); 6,71 (d 2H: Ar-H, $J^3 = 8,52$); 6,15 (t: H-9, $J^3 = 7,7$); 5,12 (d: H-10, $J^3 = 8,0$); 4,61 (q 2H: CH₂, $J^3 = 6,8$); 4,49 (q 2H: CH₂, $J^3 = 6,7$); 1,40 (t 3H: CH₃, $J^3 = 6,5$); 1,23 (t 3H: CH₃, $J^3 = 6,5$).
- 5d** (CDCl₃): 8,25 (d: H-4', $J^4 = 1,6$); 8,00 (d: H-1', $J^3 = 8,8$); 7,96 (d: Ar-H, $J^3 = 7,9$); 7,66 (d: H-2', $J^3 = 8,5$, $J^4 = 1,8$); 7,57-7,42 (m 6H, Ar-H); 7,28 (d: Ar-H, $J^3 = 8,1$); 7,22-7,07 (m 12H, Ar-H); 6,81 (d 2H: Ar-H, $J^3 = 8,8$); 6,30 (t: H-9, $J^3 = 7,3$); 5,35 (d: H-10, $J^3 = 8,10$); 4,50 (q 2H: CH₂, $J^3 = 7,0$); 4,42 (q 2H: CH₂, $J^3 = 7,0$); 1,53 (t 3H: CH₃, $J^3 = 7,1$); 1,41 (t 3H: CH₃, $J^3 = 7,1$).
- 5e** (DMSO_{d6}): 8,82 [d 2H: H-3''(5''), $J^3 = 6,5$]; 8,73 (s H-4'); 8,12 (m 4H: Ar-H); 8,01 [d 2H: H-2''(6''), $J^3 = 6,8$]; 7,85 (m 2H: Ar-H); 7,63 (m 4H: H-7, Ar-H); 7,35-7,19 (m 5H: H-8, Ar-H); 6,30 (t H-9, $J^3 = 7,5$); 5,26 (d H-10, $J^3 = 7,9$); 4,71 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 6,3$); 4,58 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 6,3$); 4,21 (s 3H: N⁺-CH₃); 1,88 (m 6H: 2x -CH₂-, 2x -CH-); 1,09 (d 6H, -CH₃-); 1,01 (d 6H: -CH₃-).

$^{13}\text{C-NMR } \delta$ [ppm]:



- 5a:** 148,10; 147,25; 142,09; 141,13; 140,39; 139,71; 137,71; 137,35; 136,99; 136,94; 133,69; 130,74; 130,21; 129,93; 129,65; 128,24; 128,10; 127,98; 127,33; 127,17; 127,10; 124,44; 124,22; 123,32; 123,04; 122,54; 121,66; 120,96; 120,75; 120,69; 119,57; 118,56; 110,91; 110,44; 109,62; 107,52 107,39.
- 5b:** 166,90 (COOH), 149,03; 141,07; 140,34; 139,11; 138,08; 136,77; 135,03; 133,69; 130,67; 129,84; 129,14; 129,03; 127,41; 126,88; 124,20; 122,93; 122,72; 122,21; 122,05; 121,34; 119,90; 119,48; 118,31; 118,02; 110,33; 110,05; 109,09; 106,52; 106,11; 41,18 (N-CH₂); 41,06 (N-CH₂); 37,33 (CH₂); 37,14 (CH₂); 25,67 (CH); 25,62 (CH); 22,82 (2x CH₃); 22,65 (2x CH₃).
- 5c:** 167 (COOH), 151,34; 140,85; 139,82; 139,14; 137,68; 136,78; 133,02; 132,19; 132,10; 131,08; 129,64; 129,49; 129,34; 126,98; 126,68; 124,08; 122,55; 122,21; 121,95; 121,73; 120,81; 119,85; 119,35; 118,01; 117,82; 109,93; 109,62; 108,96; 106,49; 104,90; 41,05 (N-CH₂); 40,02 (N-CH₂); 37,32 (CH₂); 37,12 (CH₂); 25,67 (CH); 25,59 (CH); 22,78 (2x CH₃); 22,67 (2x CH₃).
- 5d:** 150,55; 148,03; 147,16; 140,91; 139,94; 138,92; 137,84; 136,95; 133,58; 130,67; 129,90; 129,20; 129,16; 127,36; 126,63; 124,93; 124,19; 124,12; 123,78; 123,60; 123,37; 123,27; 122,61; 122,08; 121,76; 121,08; 120,54; 119,46; 118,12; 117,93; 109,08; 108,98; 107,93; 107,17; 104,77; 37,91 (CH₂); 37,72 (CH₂); 13,74 (CH₃); 13,70 (CH₃).
- 5e:** 148,62 (Q, M); 145,50; 144,36; 143,53; 141,21; 140,80; 139,10; 139,06; 137,42; 135,12; 128,82; 128,47; 127,75; 127,24; 126,93; 125,64; 124,60 124,31; 123,29; 122,57 (E); 122,07 (E'); 121,99; 121,39; 119,89; 119,74;

119,10; 118,67 (F); 110,99 (N, P); 110,26; 109,63; 108,57; 106,09; 47,42
(N⁺-CH₃); 41,28 (N-CH₂); 41,24 (N-CH₂); 37,46 (CH₂); 37,21 (CH₂);
25,67 (2x CH); 22,90 (2x CH₃); 22,65 (2x CH₃).

4.2.1. 2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazocarbazol **8**

0,4 mmol (0,256 g) **5a** wird in 15 ml Ethanol gelöst, mit 0,5 ml HCl (konz.) sowie 3 mmol (0,675 g) SnCl₂·2H₂O versetzt und danach 2h unter Rückfluß erhitzt. Im Anschluß daran wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, das Produkt in 20 ml Wasser aufgenommen und mit wenig HCl ein pH-Wert < 6 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig verdünnter HCl gewaschen, der Filtrerrückstand in 20 ml Ethanol aufgenommen und mit wäßriger NaOH-Lsg. ein pH-Wert > 7 eingestellt. Danach wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und in Methylenechlorid suspendiert. Die Suspension wird abgesaugt und aus dem Filtrat durch Einengen im Vakuum das gewünschte Produkt erhalten. Eine weitere Reinigung ist durch Filtration über Kieselgel (vgl. 4.1.1.) möglich (Extraktionsmittel: Essigsäureethylester).

Ausbeute: 45% d. Th.; Schmelzpunkt: 337 °C.

M= 615 g/mol; EA (berechnet/gefunden) [%]: C-83,88/ H-4,75/ N-11,37

IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 3490-3200 (-NH₂) 3033 (=C-H), 2983 (-C-H), 1596 (-N=C-), 1488 (-C=C-), 1330 (C-N), 746 (=C-H).

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] (J [Hz]):

8,34 (s H-4[^]); 8,01 (d H-5['], J³= 7,8); 7,96 (d H-4, J³= 8,8); 7,68-7,42 (m 19H, Ar-H); 7,36 (d H-5, J³= 8,8); 7,08 (t H-8, J³= 7,5), 6,48 [m 3H: H-3''(5''), H-9]; 5,56 (d H-10, J³= 8,2); 3,72 (s 2H: -NH₂).

4.2.2. Isothiocyanato-substituierte Imidazocarbazole 9-11

Allgemeine Vorschrift

0,13 mmol des entsprechendenamins wird in 20 ml Acetonitril gelöst, unter Eiskühlung mit 0,13 mmol (10 µl) Thiophosgen tropfenweise versetzt und danach 3h unter Eiskühlung gerührt. Im Anschluß wird bis pH > 7 tropfenweise Triethylamin zugegeben, noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann abgesaugt. Die erhaltenen Produkte werden mit wenig Diethylether gewaschen.

1-Carbazolyl-2-(4-isothiocyanatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **9** aus 2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazo[4,5-c]carbazol **6**.

Ausbeute **5b**: 80% d. Th.; Schmelzpunkt: 290 °C

1-Carbazolyl-2-(4-isothiocyanatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **10** aus 2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazo[4,5-c]carbazol **7**.

Ausbeute **5b**: 65% d. Th.; Schmelzpunkt: 272 °C

1-Carbazolyl-2-(4-isothiocyanatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **11** aus 2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazo[4,5-c]carbazol **8**.

Ausbeute **5b**: 77% d. Th.; Schmelzpunkt: 199 °C

Tab. 42 Elementaranalytische Daten der 1-Carbazolyl-2-phenylimidazocarbazole **9-11**

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]			
			C	H	N	S
9	C ₃₆ H ₂₇ N ₅ S	561	76,98/ 76,89	4,84/ 5,49	12,47/ 12,49	5,71/ 5,53
10	C ₄₂ H ₃₉ N ₅ S	645	78,11/ 78,57	6,09/ 6,54	10,84/ 10,54	4,96/ 5,07
11	C ₄₄ H ₂₇ N ₅ S	657	80,34/ 80,40	4,14/ 4,29	10,65/ 10,66	4,87/ 4,80

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

- 9:** 3098 (=C-H), 2975 (-C-H), 2100-2000 (-N=C=S), 1490 (-C=C-), 750 (=C-H).
- 11:** 3075 (=C-H), 2120-2000 (-N=C=S), 1596 (-N=C-), 1500 (-C=C-), 748 (=C-H).

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):

9 (DMSO_{d6}): 8,51 (s: H-4'); 8,11 (d: Ar-H, J³ = 7,8); 7,95 (d 2H: Ar-H, J³ = 8,6); 7,83 (d: Ar-H, J³ = 8,5); 7,77 (d: Ar-H, J³ = 7,9); 7,67 (m 3H: Ar-H); 7,52 (m 2H: Ar-H); 7,33 (d 2H: Ar-H, J³ = 8,1); 7,19 (t: Ar-H, J³ = 7,3); 7,10 (t: Ar-H, J³ = 7,62); 6,20 (t: H-9, Ar-H); 5,16 (d: H-10, J³ = 7,9); 4,65 (q 2H: -CH₂-, J³ = 6,8); 4,52 (q 2H: -CH₂-, J³ = 6,6); 1,44 (t 3H: -CH₃, J³ = 6,7); 1,30 (t 3H: -CH₃, J³ = 6,7).

11 (CDCl₃): 8,31 (s H-4'); 8,02 (d H-5', J³ = 7,7); 7,92 (d H-4, J³ = 8,8); 7,69 (d 4H: Ar-H, J³ = 4,3); 7,63-7,48 (m 12H: Ar-H); 7,36 (d H-5, J³ = 8,8); 7,30 (m Ar-H); 7,22 (d Ar-H, J³ = 9,8); 7,08 (m 3H: Ar-H); 6,49 (t H-9, J³ = 7,5); 5,59 (d H-10, J³ = 8,0).

4.2.3. 2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazocarbazole 12, 13

1-Carbazolyl-2-(4-thioureidoessigsäureacetatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol 12

0,2 mmol (28 mg) Glycineäthylester Hydrochlorid wird in 5 ml Toluol suspendiert und mit 10 ml Triethylamin versetzt. Zu der Suspension wird 0,2 mmol (112 mg) **9** gegeben, die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, danach das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Ether gewaschen. Anschließend wird es im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 87% d. Th.; Schmelzpunkt: 275 °C.

M = 664 g/mol; EA (berechnet/gefunden) [%]:

C-72,27/72,33	H-5,46/5,61
N-12,64/12,69	S-4,82/5,11

IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 3400-3300 (N-H), 3050 (=C-H), 2973 (-C-H), 1739 (C=O), 1473 (-CH₂-, -CH₃), 1430 (-CH₂-, -CH₃), 1328 (C=S), 748 (=C-H).

¹H-NMR (DMSO_{d6}) δ [ppm] (J [Hz]):

4.3. Bifunktionell substituierte Imidazocarbazole 14-22

Die bifunktionell substituierten Imidazocarbazole **14-22** werden in gleicher Weise wie die monofunktionellen Imidazocarbazole **5a-e** durch Kondensation und anschließender Oxidation des entsprechenden Semidins mit dem jeweiligen Benzaldehyd dargestellt (vgl. **4.2.**).

1-Carbazolyl-2-(2-hydroxy-5-isothiocyanatophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **14**.

Es wird das als Ausgangsstoff eingesetzte 1-Carbazolyl-2-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol⁵ in wenig Ethanol gelöst und mit halbkonzentrierter HCl versetzt, bis kein Hydrochlorid mehr ausfällt. Das Hydrochlorid wird abgesaugt, im Exsikkator über CaCl₂ getrocknet und danach mit Thiophosgen nach **4.2.2.** umgesetzt.

Ausbeute: 53% d. Th.; Schmelzpunkt: 263 °C.

1-Carbazolyl-2-(5-nitro-2-trityloxyphenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **15**.

Es werden 1,8 mmol der entsprechenden Hydroxyverbindung⁵ in 10 ml Acetonitril gelöst und mit 1,8 mmol Tritylchlorid versetzt. Nach 3 h wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit wenig Acetonitril gewaschen.

Ausbeute: 55% d. Th.; Schmelzpunkt: 271 °C.

1-Carbazolyl-2-(3-hydroxy-4-nitrophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **16** aus Ethylsemidin **4a** und 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd (siehe allg. AV **4.2.**).

Ausbeute: 47% d. Th.; Schmelzpunkt: 315 °C.

1-Carbazolyl-2-phenyl-imidazo[4,5-c]carbazol **17** aus iso-Amylsemidin **4b** und 4-Formylbenzo-15-krone-5 (siehe allg. AV **4.2.**). Die Reaktion wird bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ausbeute: 58% d. Th.; Schmelzpunkt: 208 °C.

1-Carbazolyl-2-(5-chlor-2-hydroxyphenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **18** aus iso-Amylsemidin **4b** und 5-Chlor 2-hydroxybenzaldehyd (siehe allg. AV **4.2.**).

Ausbeute: 79% d. Th.; Schmelzpunkt: 255 °C.

1-Carbazolyl-2-(3-methoxy-4-nitrophenyl)-imidazo[4,5-c]carbazol **19** aus iso-Amylsemidin **4b** und 3-Methoxy-4-nitrobenzaldehyd (siehe allg. AV **4.2.**).

Ausbeute: 72% d. Th.; Schmelzpunkt: 255 °C.

1-Carbazolyl-2-(4-hydroxyphenyl-3-nitro)-imidazo[4,5-c]-carbazol **20** aus iso-Amylsemidin **4b** und 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd (siehe allg. AV **4.2.**).

Ausbeute: 83% d. Th.; Schmelzpunkt: 271 °C.

1-Carbazolyl-2-(5-hydroxy-2-nitrophenyl)-imidazo-[4,5-c]carbazol **21** aus Ethylsemidin **4a** und 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd (siehe allg. AV **4.2.**).

Ausbeute: 44% d. Th.; Schmelzpunkt: 305 °C.

Dinatriumsalz des 1-Carbazolyl-2-(2,4-sulfonatophenyl)-imidazo-[4,5-c]carbazols **22** aus Ethylsemidin **4a** und 4-Formyl-1,3-benzen-disulfonsäure (Dinatriumsalz) (siehe allg. AV **4.2.**). Zur Reaktionslösung werden noch 6 ml Wasser gegeben.

Ausbeute: 62% d. Th.; Schmelzpunkt: >360 °C.

Tab. 43 Elementaranalytische Daten der bifunktionell substituierten Imidazocarbazole

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]			
			C	H	N	S
14	C ₃₆ H ₂₇ N ₅ OS	578	74,85/75,01	4,71/4,59	12,12/12,31	5,55/5,67
15	C ₅₄ H ₄₂ N ₅ O ₃ Cl	821	80,47/80,44	5,16/5,15	8,53/8,57	
16	C ₃₅ H ₂₇ N ₅ O ₃	565	74,32/74,61	4,81/5,01	12,38/11,99	
17	C ₄₉ H ₅₄ N ₄ O ₅	779	75,55/75,29	6,99/7,20	7,19/7,15	
18	C ₄₁ H ₃₉ N ₄ ClO	639	77,04/76,90	6,15/6,36	8,76/8,60	
19	C ₄₂ H ₄₁ N ₅ O ₃	663	75,99/75,56	6,23/6,37	10,55/10,21	
20	C ₄₁ H ₃₉ N ₅ O ₃	649	75,79/75,48	6,05/6,43	10,78/10,32	
21	C ₃₅ H ₂₇ N ₅ O ₃	565	74,32/74,18	4,81/4,93	12,38/12,51	
22	C ₃₅ H ₂₆ S ₂ O ₆ Na ₂ N ₄	708	59,32/59,58	3,70/3,77	7,91/8,02	9,05/9,10

EI-MS (m/z): **16**: 565 (100%, M⁺); **19**: 663 (50%, M⁺); **20**: 649 (5%, M⁺);

22: 645 (30%, M⁺ - 2 x Na⁺);

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

- 14:** 3560-3400 (-OH), 3082 (=C-H), 2135-2010 (-N=C=S), 1585 (-N=C-), 1492 (-C=C-), 750 (=C-H).
- 15:** 3047 (=C-H), 2987 (-C-H), 1494 (-NO₂), 1230 (C-O-C), (=C-H).
- 16:** 3560-3300 (-OH), 3056 (=C-H), 2977 (-C-H), 1618 (-C=N-), 1583 (-NO₂), 748 (=C-H).
- 17:** 3048 (=C-H), 2952 (-C-H), 1619 (-C=N-), 1429 (-C=N-), 1214 (=C-O), 1141 (C-O-C), 748 (=C-H).
- 18:** 3540-3400 (-OH), 3052 (=C-H), 2956 (-C-H), 1492 (-CH₂-, -CH₃), 1211 (C-O), 746 (=C-H), 732 (=C-Cl).
- 19:** 3038 (=C-H), 2956 (-C-H), 1521 (-NO₂), 1245 (C-O-C), 748 (=C-H).
- 20:** 3500-3250 (-OH), 3058 (=C-H), 2956 (-C-H), 1627 (-C=N-), 1542 (-NO₂), 748 (=C-H).
- 21:** 3050 (=C-H), 2975 (-C-H), 1621 (-C=N-), 1577 (-NO₂), 1432 (-C=N-), 748 (=C-H).
- 22:** 3050 (=C-H), 2977 (-C-H), 1201 (-SO₃), 1029 (-SO₃), 750 (=C-H), 694 (-S-O).

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):

- 16** (CDCl₃): 10,44 (s: -OH); 8,24 (s: H-4'); 8,03 (d: Ar-H, J³ = 8,8); 7,96 (d: Ar-H, J³ = 7,7); 7,87 (d: Ar-H, J³ = 9,0); 7,67 (m 2H: Ar-H); 7,54 (m 4H: Ar-H); 7,37 (s: Ar-H); 7,32 (d: Ar-H, J³ = 8,2); 7,22 (m 2H: Ar-H); 7,14 (t: Ar-H, J³ = 7,4); 6,36 (t: H-9, J³ = 7,9); 5,38 (d: H-10, J³ = 8,1); 4,55 (q 2H: CH₂, J³ = 7,2); 4,45 (q 2H: CH₂, J³ = 7,1); 1,57 (t 3H: CH₃, J³ = 7,0); 1,44 (t 3H: CH₃, J³ = 7,1);
- 17** (DMSO_{d6}): 8,54 (s H-4'); 8,12 (d H-4, J³ = 7,7); 7,90 (t 2H: Ar-H, J³ = 8,3); 7,79 (d Ar-H, J³ = 8,4); 7,71 (d Ar-H, J³ = 8,2); 7,55 (m 2H: Ar-H); 7,45 (d H-2'' J³ = 8,2); 7,15 (m 4H: Ar-H); 6,80 (d H-3'', J³ = 8,2); 6,19 (t H-9, J³ = 7,8); 5,27 (d H-10, J³ = 7,9); 4,57 (t 2H: N-CH₂, J³ = 5,34); 4,44 (t 2H: N-CH₂, J³ = 5,9); 3,50 (m 16H: O-CH₂-CH₂-O); 1,74-1,61 (m 6H: 2x -CH₂-, 2x -CH-); 1,01 (m 6H: 2x CH₃); 0,95 (m 6H: 2x CH₃).

- 18** (DMSO_{d6}): 13,35 (s: -OH); 8,59 (s: H-4'); 8,10 (d: H-4, $J^3 = 7,7$); 8,00 (d 2H: Ar-H, $J^3 = 8,2$); 7,91 (d: Ar-H, $J^3 = 8,7$); 7,76 (d: Ar-H, $J^3 = 8,28$); 7,71 (d: Ar-H, $J^3 = 8,9$); 7,56 (d: Ar-H, $J^3 = 7,3$); 7,49 (d: Ar-H, $J^3 = 8,46$); 7,22-7,09 (m 3H: Ar-H); 6,97 (d: Ar-H, $J^3 = 8,8$); 6,74 (s: Ar-H); 6,20 (t: H-9, $J^3 = 7,6$); 5,19 (d: H-10, $J^3 = 8,1$); 4,65 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 6,6$); 4,48 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 6,3$); 1,77 (q 2H: -CH-, 5,85); 1,62 (m 4H: 2x -CH₂-); 0,99 (d 6H: 2x CH₃, $J^3 = 6,4$); 0,94 (d 6H: 2x CH₃, $J^3 = 5,6$).
- 19** (CDCl₃): 8,28 (s H-4'); 8,04 (d H-4, $J^3 = 8,8$); 7,97 (d H-5', $J^3 = 7,7$); 7,68-7,49 (m 6H: H-1',3'',2',7',8',5); 7,39 (s H-6''); 7,32 (d H-7, $J^3 = 6,18$); 7,25-7,13 [m 3H: H-8(6',2'')]; 6,36 (t: H-9, $J^3 = 7,5$); 5,43 (d: H-10, $J^3 = 8,2$); 4,48 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 7,2$); 4,38 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 7,1$); 3,60 (s: O-CH₃); 1,88-1,74 (m 6H: 2x -CH₂-, 2x CH); 1,08 (d 6H: 2x CH₃, $J^3 = 5,7$); 1,03 (d 6H: 2x CH₃, $J^3 = 5,8$).
- 19** (CDCl₃, 500 MHz): 8,28 (d H-4', $J^4 = 1,2$); 8,03 (d H-4, $J^3 = 8,5$); 7,96 (d H-5', $J^3 = 8,00$); 7,67 [d 2H: H-1'(3''), $J^3 = 7,5$]; 7,64 (d H-2', $J^3 = 7,5$); 7,56 [m 2H: H-7'(8)]; 7,50 (d H-5, $J^3 = 9,0$); 7,39 (d H-6'', $J^4 = 2,0$); 7,32 (d H-7, $J^3 = 8,5$); 7,23 [m 2H: H-6'(2'')]; 7,15 (dt H-8, $J^3 = 7,0$, $J^4 = 1,0$); 6,35 (dt H-9, $J^3 = 8,0$, $J^4 = 1,0$); 5,45 (d H-10, $J^3 = 8,0$); 4,48 (t 2H: N-CH_{2(b)}, $J^3 = 7,5$); 4,39 (t 2H: N-CH_{2(a)}, $J^3 = 7,5$); 3,59 (s 3H: O-CH₃); 1,89-1,62 (m 6H: 2x -CH₂-, 2x CH); 1,09 (dd 6H: 2x CH₃, $J^3 = 6,5$, $J^4 = 3,0$); 1,03 (d 6H: 2x CH₃, $J^3 = 6,50$).
- 20** (CDCl₃): 10,55 (s: -OH); 8,20 (m 2H: Ar-H); 8,00 (m 3H: Ar-H); 7,69 (m 2H: Ar-H); 7,53-7,46 (m 3H: Ar-H); 7,31 (d Ar-H, $J^3 = 8,1$); 7,21 (m 2H: Ar-H); 6,99 (d Ar-H, $J^3 = 8,8$); 6,36 (t H-9, $J^3 = 7,6$); 5,50 (d H-10, $J^3 = 8,1$); 4,49 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 7,2$); 4,39 (t 2H: N-CH₂, $J^3 = 7,0$); 1,87 (m 2H: 2x CH); 1,75 (m 4H: 2x -CH₂-); 1,08 (d 6H: 2x CH₃, $J^3 = 6,3$); 1,01 (d 6H: 2x CH₃, $J^3 = 5,5$).
- 21** (DMSO_{d6}): 8,21 (d: H-4', $J^4 = 1,5$); 8,00 (d: H-5', $J^3 = 7,7$); 7,83 (d: H-4, $J^3 = 8,7$); 7,77-7,66 (m 4H: Ar-H); 7,60 (d: H-5, $J^3 = 8,8$); 7,50 (m 4H: Ar-H); 7,13 (t Ar-H, $J^3 = 7,4$); 7,07 (t Ar-H, $J^3 = 7,5$); 6,52 (s Ar-H); 6,31 (d Ar-H,

$J^3 = 9,1$); 6,17 (t H-9, $J^3 = 7,5$); 5,20 (d H-10, $J^3 = 8,0$); 4,52 (m 4H: 2x -CH₂-); 1,36 (t 3H: CH₃, $J^3 = 6,81$); 1,29 (t 3H: CH₃, $J^3 = 6,9$).

22 (DMSO_{d6}): 8,15 (s H-4'); 8,00 (d 2H: Ar-H, $J^3 = 8,8$); 7,68 (m 3H: Ar-H); 7,49 (m 2H: Ar-H); 7,39 (d: Ar-H, $J^3 = 7,6$); 7,32 (d: Ar-H, $J^3 = 7,7$); 7,15 (t: Ar-H, $J^3 = 7,3$); 7,07 (t: Ar-H, $J^3 = 7,3$); 6,17 (t H-9, $J^3 = 7,5$); 5,19 (d H-10, $J^3 = 7,9$); 4,52 (q 4H: 2x -CH₂-, $J^3 = 6,0$); 1,37 (t 3H: CH₃, $J^3 = 5,8$); 1,29 (t 3H: CH₃, $J^3 = 6,0$).

¹³C-NMR δ [ppm]:

17 (DMSO_{d6}): 150,45; 149,32; 148,05; 141,12; 140,19; 139,24; 138,15; 136,70; 133,35; 130,60; 127,22; 126,62; 123,80; 123,72; 123,38; 123,28; 122,50; 122,39; 121,99; 121,04; 120,42; 119,46; 118,04; 117,85; 114,76; 112,76; 109,12; 108,99; 108,01; 107,05; 104,87; 71,09; 70,92; 70,34; 70,29; 69,37; 69,14; 68,52; 68,39; 41,66; 41,52; 37,33; 26,14; 22,53.

18 (DMSO_{d6}): 178,12 (=C-O); 157,80; 147,17; 141,42; 140,90; 139,34; 138,70; 132,79; 132,77; 132,16; 130,20; 129,59; 126,89; 126,75; 126,26; 124,20; 123,96; 123,34; 122,48; 122,40; 121,83; 121,18; 119,65; 118,98; 118,48; 116,64; 114,22; 109,86; 109,29; 108,27; 106,26; 41,75 (N-CH₂); 41,62 (N-CH₂); 37,43 (-CH₂-); 37,31 (-CH₂-); 26,20 (-CH-); 26,03 (-CH-); 22,67 (-CH₃); 22,58 (-CH₃).

19 (CDCl₃): 152,57 (=C-O); 147,73 (C-NO₂); 141,30; 140,43; 139,27; 138,66; 138,51; 136,86; 133,97; 129,92; 127,06; 126,83; 125,64; 124,07 (C-K'); 123,69; 123,20; 122,18 (C-E'); 121,80 (C-H'); 121,67; 121,08; 120,62; 120,37; 119,78; 119,64; 118,48 (C-F); 118,31 (C-L); 114,09 (C-N); 109,47; 109,29; 108,35 (C-H); 106,15; 56,18 (O-CH₃); 41,77 (N-CH₂); 41,65 (N-CH₂); 37,47 (-CH₂-); 37,40 (-CH₂-); 26,18 (-CH-); 22,68 (-CH₃); 22,58 (-CH₃).

20 (CDCl₃): 154,90 (=C-O); 147,90 (=C-NO₂); 141,39; 140,60; 139,35; 138,49; 138,11; 136,77; 133,66; 133,08; 129,78; 126,94; 126,87; 125,24; 124,00; 123,79; 123,75; 123,28; 122,37; 121,70; 121,05; 120,44;

119,78; 119,61; 118,38; 118,11; 109,57; 109,29; 108,25; 107,14;
105,61; 41,79 (N-CH₂); 41,65 (N-CH₂); 37,48 (-CH₂-); 37,37
(-CH₂-); 26,22 (-CH-); 26,17 (-CH-); 22,66 (-CH₃); 22,59 (-CH₃).

22 (DMSO_{d6}): 152,18, 150,77; 149,82; 148,36; 147,76; 140,57; 139,39; 138,78;
137,43; 131,74; 131,45; 129,57; 127,23; 126,57; 126,15; 152,05;
124,89; 124,66; 124,05; 122,65; 122,22; 122,12; 120,81; 119,90;
119,19; 117,95; 109,75; 109,26; 109,83; 106,50; 104,75; 42,03
(-CH₂-); 37,37 (-CH₂-); 13,81 (-CH₃); 13,70 (-CH₃).

4.4. 3-Benzyl-1-carbazolyl-2-phenyl-imidazocarbazoliumchloride 23-27

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0,3 mmol des jeweiligen Imidazocarbazols werden in 1 ml DMF suspendiert, mit 0,9 mmol (10 µl) Benzylchlorid versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und danach mit 1 ml n-Propanol und 5 ml Diethylether gewaschen.

3-Benzyl-1-carbazolyl-2-phenyl-imidazocarbazoliumchlorid **23** aus 1-Carbazolyl-2-phenyl-imidazocarbazol⁵.

Ausbeute: 56% d. Th.; Schmelzpunkt: 302 °C.

3-Benzyl-1-carbazolyl-2-(4-methoxyphenyl)-imidazocarbazoliumchlorid **24** aus 1-Carbazolyl-2-(4-methoxyphenyl)-imidazocarbazol⁵.

Ausbeute: 50% d. Th.; Schmelzpunkt: 286 °C.

2-(4-Aminophenyl)-3-benzyl-1-carbazolyl-imidazocarbazoliumchlorid **25** aus 2-(4-Aminophenyl)-1-carbazolyl-imidazocarbazol⁵. Nachdem das Produkt abgesaugt wurde, wird es mit einem Gemisch aus 3 ml Dioxan und 20 ml Diethylether 2 h im Ultraschallbad behandelt, danach abgesaugt und im Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 60% d. Th.; Schmelzpunkt: 244 °C.

3-Benzyl-1-carbazolyl-2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-imidazocarbazoliumchlorid **26**
 aus 1-Carbazolyl-2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-imidazocarbazol⁵. Nach Beendigung
 der Reaktion wird mit 10 ml Diethylether über Nacht gerührt, danach abgesaugt und mit
 20 ml Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 85% d. Th.; Schmelzpunkt: 245 °C.

3-Benzyl-1-carbazolyl-2-(4-N,N-diphenylaminophenyl)-imidazocarbazoliumchlorid **27**
 aus 1-Carbazolyl-2-(4-N,N-diphenylaminophenyl)-imidazocarbazol⁵. Nach Beendigung
 der Reaktion wird mit 10 ml Diethylether über Nacht gerührt, danach abgesaugt und mit
 20 ml Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 75% d. Th.; Schmelzpunkt: 280 °C.

Tab. 44 Elementaranalytische Daten der 3-Benzyl-1-(carbazolyl-3-yl)-2-aryl-
 imidazo-carbazoliumchloride

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]		
			C	H	N
23	C ₄₂ H ₃₅ N ₄ Cl	631	79,92/79,54	5,59/5,97	8,88/8,54
24	C ₄₃ H ₃₇ N ₄ ClO	661	78,11/77,89	5,64/5,73	8,47/8,42
26	C ₅₀ H ₅₂ N ₅ Cl	758	79,18/79,24	6,19/6,29	9,23/9,41
25	C ₄₂ H ₃₆ N ₅ Cl	646	78,06/77,95	5,61/5,54	10,84/10,66
27	C ₅₄ H ₄₄ N ₅ Cl	798	81,23/81,11	5,55/5,73	8,77/8,81

EI-MS (m/z): **23**: 504 (% , M⁺-Cl⁻ Tropylium⁺); **24**: 534 (% , M⁺-Cl⁻ Tropylium⁺); **25**
 609 (30%, M⁺-Cl⁻); **26**: 631 (100%, M⁺-Cl⁻-Tropylium⁺); **27**: 671 (100%, M⁺-Cl⁻-
 Tropylium⁺).

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

23: 3052 (=C-H), 2971 (-C-H), 1490 (-C=N-), 1234 (-C-N-), 763 (=C-H).

24: 3037 (=C-H), 2981 (-C-H), 1606 (-C=N-), 1504(-C=N-), 1328 (C-O-C), 750
 (=C-H).

25: 3500-3250 (-NH₂), 3031 (=C-H), 2973 (-C-H), 1604 (-C=N-), 748
 (=C-H).

26: 3048 (=C-H), 2954 (-C-H), 1604 (-C=N-), 1367 (-CH₃), 748 (=C-H).

27: 3050 (=C-H), 2973 (-C-H), 1491 (-C=N-), 1232 (-C-N-); 751 (=C-H).

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):

23 (DMSO_{d6}): 8,77 (s H-4'); 8,13 (d 2H: Ar-H, $J^4 = 1,8$); 8,04-7,82 (m 6H: Ar-H); 7,74 (d Ar-H, $J^3 = 8,4$); 7,66 (d Ar-H, $J^3 = 8,4$); 7,57-7,20 (m 10H, Ar-H); 6,31 (t H-9, $J^3 = 7,6$); 5,83 (d 2H: N⁺-CH₂, $J^4 = 2,28$); 5,13 (d H-10, $J^3 = 8,1$); 4,59 (m 4H: N-CH₂); 1,39 (t 3H: -CH₃, $J^3 = 6,9$); 1,31 (t 3H: -CH₃, $J^3 = 6,9$).

24 (DMSO_{d6}): 8,79 (s H-4'); 8,17-8,03 (m 4H: Ar-H); 7,91 (d Ar-H, $J^3 = 8,7$); 7,79 [d 2H: H-2''(6''), $J^3 = 8,5$]; 7,76 (d Ar-H, $J^3 = 8,3$); 7,65 (d Ar-H, $J^3 = 8,25$); 7,57 (t Ar-H, $J^3 = 7,5$); 7,41 (m 5H: Aryl-H); 7,24 [t 2H: H-8(Aryl-H), $J^3 = 7,4$]; 7,04 [d 2H: H-3''(5''), $J^3 = 8,8$]; 6,30 (t H-9, $J^3 = 7,6$); 5,83 (s 2H: N⁺-CH₂); 5,05 (d H-10, $J^3 = 8,2$); 4,62 (m 4H: N-CH₂); 3,69 (s 3H: O-CH₃); 1,41 (t 3H: -CH₃, $J^3 = 6,7$); 1,29 (t 3H: -CH₃, $J^3 = 7,0$).

25 (DMSO_{d6}): 8,72 (s H-4'); 8,03 (m 4H: Ar-H); 7,95 (d Aryl-H, $J^3 = 7,5$); 7,78 (d Aryl-H, $J^3 = 8,0$); 7,66-1,13 (m 11H: Ar-H); 6,70 (d 2H: Aryl-H, $J^3 = 8,7$); 6,28 (t H-9, $J^3 = 7,3$); 5,82 (s 2H: N⁺-CH₂); 5,02 (d H-10, $J^3 = 7,0$); (m 4H: N-CH₂); 1,41 (t 3H: -CH₃, $J^3 = 6,9$); 1,27 (t 3H: -CH₃, $J^3 = 6,7$).

26 (DMSO_{d6}): 8,83 (s H-4'); 8,09 (m 4H: Ar-H); 7,97 (d Aryl-H, $J^3 = 8,5$); 7,80 (d Aryl-H, $J^3 = 8,1$); 7,69-7,42 (m 9H: Ar-H); 7,31 (m 2H: Ar-H); 6,73 (m 2H: Aryl-H); 6,30 (t H-9, $J^3 = 7,4$); 5,86 (s 2H: N⁺-CH₂); 5,12 (d H-10, $J^3 = 8,2$); 4,62 (m 4H: N-CH₂); 2,97 (s 3H: N-CH₃); 2,70 3H: N-CH₃); 1,80 (m 2H: -CH); 1,63 (m 4H: -CH₂-); 1,04 (d 3H: -CH₃, $J^3 = 5,0$); 0,96 (d 3H: -CH₃, $J^3 = 5,2$).

¹³C-NMR δ [ppm]:

- 23** (DMSO_{d6}): 149,15; 140,63; 140,12; 139,24; 138,84; 133,93; 133,06; 132,33;
130,86; 129,13; 129,74; 128,22; 127,13; 126,94; 126,37; 125,73;
124,97; 122,49; 121,82; 121,60; 120,64; 119,60; 119,10; 118,42;
111,02; 110,32; 109,92; 109,86; 109,68; 106,78; 49,72 (N⁺-C);
37,52 (N-C); 37,32 (N-C); 13,51 (CH₃); 13,28 (CH₃).
- 24** (DMSO_{d6}): 161,84 (O-C=); 149,43; 140,64; 140,13; 139,22; 138,79; 134,05;
132,62 (C-N, C-P); 129,10; 128,76; 128,19; 127,05; 126,93;
126,62; 126,45; 125,70; 124,88; 122,54; 122,50; 121,87; 121,64
(C-E⁻); 120,67; 119,59; 119,04; 118,44; 114,42(C-Q, C-M);
113,31; 110,99; 110,14; 109,97; 109,86; 109,63; 106,77; 55,33
(O-CH₃); 49,64 (N⁺-C); 37,50 (N-C); 37,33 (N-C); 13,50 (CH₃);
13,31 (CH₃).
- 25** (DMSO_{d6}): 151,90 [(CH₃)₂N-C=]; 150,57; 140,92; 140,48; 139,55; 138,99;
134,26; 133,05; 131,74; 131,65; 131,25; 130,95; 130,42; 130,16;
129,16; 129,05; 128,79; 128,53; 128,26; 126,86; 126,70; 126,60;
126,50; 125,65; 122,55; 122,46; 121,94; 121,62; 120,69; 119,58;
118,82; 118,45; 111,29; 111,08; 110,89; 110,08; 106,76; 49,60
(N⁺-C); 49,60 (N-CH₃); 48,13 (N-CH₃); 41,29 (N-CH₂); 41,20 (N-
CH₂); 37,02 (-CH₂-); 36,90 (-CH₂-); 25,39 (-2x CH-); 22,45
(-CH₃); 22,29 (-CH₃).

4.5. 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole 28-32

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0,001 mol (0,184 g) 2-Aminodiphenylamin und 0,001 mol des jeweiligen Aldehyds werden in 20 ml Ethanol suspendiert und 20 min unter Rückfluß erhitzt. Im Anschluß wird Luft durchgeleitet und dabei solange unter Rückfluß erhitzt, bis das Produkt vollständig ausgefallen ist. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird abgesaugt und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

2-(4-Carboxyphenyl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazol **28** aus 2-Aminodiphenylamin und 4-Carboxy-benzaldehyd.

Ausbeute: 60% d. Th.; Schmelzpunkt: 305 °C, Reaktionszeit: 1h

2-(2-Carboxyphenyl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazol **29** aus 2-Aminodiphenylamin und 2-Carboxy-benzaldehyd.

Ausbeute: 55% d. Th.; Schmelzpunkt: 175 °C, Reaktionszeit: 5h

2-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazol **30** aus 2-Aminodiphenylamin und 4-Nitrobenzaldehyd. Zu der Reaktionslösung wird vor der Lufteinleitung 1 ml 30% -iges Wasserstoffperoxid getropft.

Ausbeute: 81% d. Th.; Schmelzpunkt: 267 °C, Reaktionszeit: 12h

2-(2-Hydroxy-5-nitrophenyl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazol **31** aus 2-Aminodiphenylamin und 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd. Zu der Reaktionslösung wird vor der Lufteinleitung 1ml 30%-iges Wasserstoffperoxid getropft.

Ausbeute: 82% d. Th.; Schmelzpunkt: 173 °C, Reaktionszeit: 12h

2-(3-Hydroxy-4-nitrophenyl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazol **32** aus 2-Aminodiphenylamin und 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd. Zu der Reaktionslösung wird vor der Lufteinleitung 1ml 30%-iges Wasserstoffperoxid getropft.

Ausbeute: 81% d. Th.; Schmelzpunkt: 267 °C, Reaktionszeit: 8h

Tab. 45 Elementaranalytische Daten der 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]		
			C	H	N
28	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂	314	76,42/76,02	4,49/4,73	8,91/8,68
30	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₂	315	72,37/72,55	4,16/4,40	13,33/13,24
29	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂	314	76,42/76,79	4,49/4,69	8,91/9,02
31	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₃	331	68,88/68,79	3,95/4,29	12,68/12,42
32	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₃	331	68,88/68,58	3,95/4,16	12,68/12,86

EI-MS (m/z): **28**: 314 (100%, M⁺); **31**: 331 (10%, M⁺); **32**: 331 (20%, M⁺).

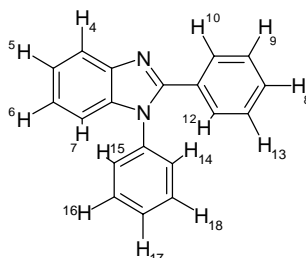
IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

28: 3500-3300 (-OH), 3056 (=C-H), 1700 (C=O), 1594 (-C=N-), 1257 (-C-N-), 761 (=C-H).

29: 3600-3200 (-OH), 3050 (=C-H), 1697 (C=O), 1596 (-C=N-), 1243 (-C-N-), 763 (=C-H).

31: 3500-3300 (-OH), 3037 (=C-H), 1614 (-NO₂), 1591 (-C=N-), 1309 (C-O), 770 (=C-H).

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):



28 (DMSO_{d6}): 7,87 [d 2H: H-9(13), J³ = 8,2]; 7,79 (d H-4, J³ = 7,1); 7,62 [d 2H: H-10(12), J³ = 8,1]; 7,55 [m 3H: H-16(17, 18), 7,38 [d 2H: H-14(15), J³ = 7,9]; 7,30 [t 2H: H-5(6), J³ = 6,9]; 7,19 (d H-7, J³ = 7,1).

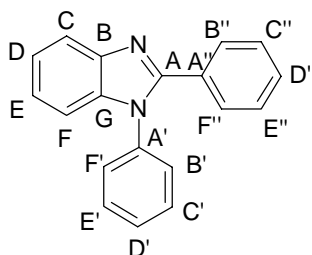
29 (DMSO_{d6}): 7,80 (d Ar-H, J³ = 7,8); 7,75 (d Ar-H, J³ = 7,8); 7,54 (t 2H: Ar-H, J³ = 6,2); 7,49-7,27 (m 10H: Ar-H).

31 (CDCl₃): 8,09 (dd Ar-H, J³ = 9,1 J⁴ = 2,7); 7,80 (m 2H: Ar-H); 7,70 (m 3H: Ar-H); 7,45-7,29 (m H: Ar-H); 7,13 (d 2H: Ar-H, J³ = 9,1).

32 (CDCl₃): 10,51 (s O-H); 8,01 (d Ar-H, $J^3 = 8,8$); 7,89 (d Ar-H, $J^3 = 7,8$) 7,54 (m 3H: Ar-H); 7,38-7,19 (m 7H: Ar-H).

32 (CDCl₃, 500 MHz): 10,49 (s O-H); 8,00 (d H-9, $J^3 = 8,79$); 7,89 (d H-4, $J^3 = 7,8$); 7,54 [m 3H: H-16(17,18)]; 7,34 (m 5H: Ar-H); 7,24 (s: H-12); 7,25 (d H-10, $J^3 = 8,8$).

¹³C-NMR δ [ppm]:



28 (DMSO_{d6}): 166,88 (COOH); 151,09; 142,65 (C-A); 137,29; 136,33; 133,79; 131,88; 130,18; 129,31 (C-B'', C-F''); 129,22 (C-C'', C-E''); 129,08; 127,54 (C-B', C-F'); 123,90 (C-D, C-E); 119,69 (C-C); 110,67 (C-F).

29 (DMSO_{d6}): 167,86 (COOH); 152,87; 143,10 (C-A); 136,12; 135,96; 133,10; 131,96 ; 131,68 ; 131,42; 130,03; 129,96; 129,86; 128,55; 127,23 (C-B', C-F'); 123,38 (C-E); 122,67 (C-D); 119,70 (C-C); 110,57 (C-F).

31 (DMSO_{d6}): 163,72 (C-E''); 149,11; 140,89; 138,99; 136,18; 130,46; 129,58; 127,46; 127,29; 126,23; 124,53; 123,64; 119,33 (C-C); 117,72; 115,75; 110,91 (C-F).

32 (CDCl₃): 154,67; 149,10; 142,79; 138,76; 137,49; 136,26; 133,49; 130,27; 129,31; 127,26; 125,05; 124,57; 123,69; 120,85; 120,50; 120,40 (C-C); 110,78(C-F).

4.6. Hydrophil substituierte Carbazole und Phenazine

4.6.1. Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate 33-36

Allgemeine Arbeitsvorschrift.

0,005 mol des entsprechenden Carbazols wird in 20 ml Aceton suspendiert, mit 0,008 mol (0,448 g) pulverisiertem KOH versetzt und zum Sieden erhitzt. Sobald das jeweilige Carbazolderivat vollständig gelöst ist, werden 0,01 mol (1 ml) 1,4-Butansulton zugegeben. Die Reaktionslösung wird 1h unter Rückfluß erhitzt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen. Zu weiteren Reinigung wird aus Methanol oder wenig Wasser umkristallisiert.

Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonat **33** aus Carbazol.

Ausbeute: 80% d. Th.; Schmelzpunkt: 240 °C.

Kalium-4-[9-(3-nitro-carbazolyl)]-butylsulfonat **34** aus 3-Nitro-carbazol.

Ausbeute: 72% d. Th.; Schmelzpunkt: 190 °C.

Kalium-4-[9-(3,6-dinitro-carbazolyl)]-butylsulfonat **35** aus 3,6-Dinitro-carbazol.

Ausbeute: 48% d. Th.; Schmelzpunkt: 225 °C.

Kalium-4-[9-(3-amino-carbazolyl)]-butylsulfonat **36** 3-Amino-carbazol.

Ausbeute: 75% d. Th.; Schmelzpunkt: 205 °C.

Tab. 46 Elementaranalytische Daten der Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]			
			C	H	N	A
33	C ₁₆ H ₁₆ NKO ₃ S	341	56,28/55,97	4,72/4,79	4,10/4,09	9,39/9,34
34	C ₁₆ H ₁₅ N ₂ KO ₅ S	386	49,73/49,30	3,91/3,94	7,25/7,66	8,30/8,47
35	C ₁₆ H ₁₄ N ₃ KO ₇ S	431	44,54/44,58	3,27/3,31	9,74/9,60	7,43/7,41
36	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ KO ₃ S	356	53,91/53,89	4,81/4,92	7,86/7,52	8,99/8,86

EI-MS (m/z): **33**: 167 (100%, M^+ - $C_4H_7SO_3K$); **34**: 221 (30%, M^+ - $C_4H_7SO_3K$); **35**: 257 (100%, M^+ - $C_4H_7SO_3K$); **36**: 182 (100, M^+ - $C_4H_7SO_3K$).

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

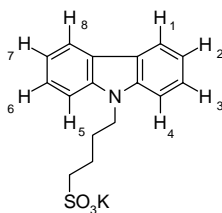
33: 3077 (=C-H), 2942 (-C-H), 1203 (S=O), 1049 ($-SO_3^-$), 748 (=C-H), 723 (S-O).

34: 3062 (=C-H), 2971 (-C-H), 1513 ($-NO_2$), 1189 (S=O), 1047 ($-SO_3^-$), 752 (=C-H), 721 (S-O).

35: 3089 (=C-H), 2964 (-C-H), 1517 ($-NO_2$), 1184 (S=O), 1043 ($-SO_3^-$), 754 (=C-H), 721 (S-O).

36: 3300-3520 ($-NH_2$), 3064 (=C-H), 2929 (-C-H), 1629 ($-NH_2$), 1191 (S=O), 1049 ($-SO_3^-$), 742 (=C-H), 723 (S-O).

1H -NMR δ [ppm] (J [Hz]):



33 (D_2O): 7,73 [d 2H: H-1(8), $J^3 = 6,8$]; 7,17 [t 2H: H-3(6), $J^3 = 6,9$]; 7,07 [d 2H: H-4(5), $J^3 = 6,5$]; 6,94 [t 2H: H-2(7), $J^3 = 6,7$]; 4,51 (t 2H: N- $\underline{CH_2}$, $J^3 = 6,8$); 3,78 (t 2H: S- $\underline{CH_2}$, $J^3 = 6,40$); 2,42 (m 2H: N- $\underline{CH_2-CH_2}$); 1,38 (m 2H: S- $\underline{CH_2-CH_2}$).

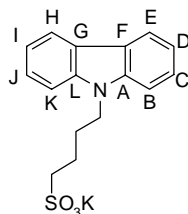
33 ($DMSO_{d6}$): 8,13 [d 2H: H-1(8), $J^3 = 7,6$]; 7,92 [d 2H: H-4(5), $J^3 = 8,04$]; 7,43 [t 2H: H-3(6), $J^3 = 7,0$]; 7,18 [t 2H: H-2(7), $J^3 = 7,2$]; 4,36 (t 2H: N- $\underline{CH_2}$, $J^3 = 6,7$); 2,55 (t 2H: S- $\underline{CH_2}$, $J^3 = 7,0$); 1,88 (m 2H: N- $\underline{CH_2-CH_2}$); 1,71 (m 2H: S- $\underline{CH_2-CH_2}$).

34 ($DMSO_{d6}$): 9,17 (s H-1); 8,40 (d H-8, $J^3 = 7,7$); 8,32 (d H-3, $J^3 = 9,1$); 7,82 (d H-4, $J^3 = 9,0$), 7,76 (d H-5, $J^3 = 8,2$); 7,56 (t H-6, $J^3 = 7,8$); 7,32 (t H-7, $J^3 = 7,7$); 4,48 (t 2H: N- $\underline{CH_2}$, $J^3 = 6,6$); 2,43 (t 2H: S- $\underline{CH_2}$, $J^3 = 7,7$); 1,85 (m 2H: N- $\underline{CH_2-CH_2}$); 1,60 (m 2H: S- $\underline{CH_2-CH_2}$).

36 ($DMSO_{d6}$): 7,91 (d H-8, $J^3 = 7,7$); 7,44 (d Ar-H, $J^3 = 8,2$); 7,29 (m 3H: Ar-H); 7,04 (t H-7, $J^3 = 7,4$); 6,80 (d Ar-H, $J^3 = 7,1$); 4,68 (d 2H: NH_2 , $J = 6,0$); 4,23 (t

2H.; $J^3 = 6,9$); 2,42 (t 2H: N-CH₂; S-CH₂, $J^3 = 7,5$); 1,76 (m 2H: N-CH₂-CH₂); 1,56 (m 2H: S-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR δ [ppm]:



33 (DMSO_{d6}): 140,05 (C-A, C-L); 125,57 (C-C, C-J); 122,11 (C-F, C-G); 120,08 (C-E, C-H); 118,54 (C-D, C-I); 109,19 (C-B, C-K); 51,08 (CH₂-S); 42,29 (CH₂-N); 27,83 (CH₂-CH₂-N); 22,77 (CH₂-CH₂-S).

34 (DMSO_{d6}): 143,28 (C-NO₂); 141,40; 139,99; 127,34; 122,18 (C-H); 121,87 (C-C); 121,20; 121,14; 120,44; 117,04; 110,42; 109,56 (C-I); 50,90 (CH₂-S); 42,83 (CH₂-N); 27,67 (CH₂-CH₂-N); 22,65 (CH₂-CH₂-S).

36 (DMSO_{d6}): 141,30; 140,35; 133,49; 124,93; 122,77; 121,85; 119,78; 117,43; 115,25; 109,41; 108,81; 104,23; 51,14 (CH₂-S); 42,26 (CH₂-N); 27,94 (CH₂-CH₂-N); 22,80 (CH₂-CH₂-S).

4.6.2. 4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonsäurechloride **37**, **38**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0,002 mol Carbazol **33** bzw. 3-Nitrocarbazol **34** wird in einem Gemisch aus 2 ml Sulfolan und 3 ml Acetonitril suspendiert, mit 0,008 mol (0,73 ml) Phosphorylchlorid versetzt und die Reaktionslösung bei 60 °C 45 min gerührt. Anschließend werden 5 ml kaltes Wasser zugegeben und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird aus Acetonitril umkristallisiert (**37**) oder aus Chloroform/Cyclohexan umgefällt (**38**).

Tab. 47 Ausbeute und Schmelzpunkte der 4-(9-Carbazolyl)-
butylsulfonsäurechloride

Substanz	Ausbeute d. Th. [%]	Fp. [°C]
37	90	136
38	78	186

Tab. 48 Elementaranalytische Daten der 4-(9-Carbazolyl)-
butylsulfonsäurechloride

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]			
			C	H	N	S
37	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₂ S	321	59,72/59,51	5,01/5,38	4,35/4,47	9,96/9,92
38	C ₁₆ H ₁₅ N ₂ ClO ₄ S	366	52,39/52,49	4,12/4,50	7,64/7,88	8,74/9,02

EI-MS (m/z): **37**: 321 (20%, M⁺); **38**: 366 (100%, M⁺).

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

37: 3050 (=C-H), 2985 (-C-H), 1371 (-SO₂Cl), 1168 (-SO₂Cl), 752 (=C-H),
725 (S-O).

38: 3068 (=C-H), 2946 (-C-H), 1511 (-NO₂), 1380 (-SO₂Cl), 1164 (-SO₂Cl),
754 (=C-H), 723 (S-O).

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):

37 (CDCl₃): 8,09 (d 2H: H-1(8), J³ = 7,3); 7,46 [t 2H: H-3(6), J³ = 7,7]; 7,35 [d 2H:
H-4(5), J³ = 8,0]; 7,24 [t 2H: H-2(7), J³ = 7,8]; 4,36 (t 2H: N-CH₂, J³ =
6,4); 3,55 (t 2H: S-CH₂, J³ = 7,0); 2,08 (m 4H: -CH₂-).

38 (DMSO_{d6}): 9,19 (s H-1); 8,42 (d H-8, J³ = 7,7); 8,34 (d H-3, J³ = 9,1); 7,85 (d H-4,
J³ = 9,1); 7,78 (d H-5, J³ = 8,2); 7,59 (t H-6, J³ = 7,3); 7,34 (t H-7,
J³ = 7,5); 4,51 (t 2H: N-CH₂, J³ = 6,5); 2,56 (t 2H: S-CH₂, J³ = 7,1); 1,87
(m 2H: N-CH₂-CH₂); 1,64 (m 2H: S-CH₂-CH₂).

$^{13}\text{C-NMR } \delta$ [ppm]:

37 (CDCl_3): 140,03 (C-A, C-L); 125,85 (C-C, C-J); 122,87 (C-F, C-G); 120,48 (C-E, C-H); 119,19 (C-D, C-I); 108,29 (C-B, C-K); 64,72 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 41,96 ($\text{CH}_2\text{-N}$); 26,86 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 22, 20 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-S}$).

38 (DMSO_{d6}): 145,56; 143,63; 142,16; 129,75; 124,45; 124,13; 123,73; 123,57; 122,85; 119,63; 112,84; 111,98; 53,19 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 44,93 ($\text{CH}_2\text{-N}$); 29,90 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 24,63 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-S}$).

4.6.3. 4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonamide **39**, **40**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0,4 mmol (0,128 mg) **37** und 0,4 mmol (55 mg) Glycinethylesterhydrochlorid (für **39**) bzw. 0,4 mmol (50 μl) N-Methylanilin (für **40**) werden in 5 ml Pyridin gelöst, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 40 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und im Anschluß aus wenig Methanol umkristallisiert.

Tab. 49 Ausbeute und Schmelzpunkte der 4-(9-Carbazolyl)-sulfonamide

Substanz	Ausbeute d. Th. [%]	Fp. [$^{\circ}\text{C}$]
39	67	87
40	80	138

Tab. 50 Elementaranalytische Daten der 4-(9-Carbazolyl)-sulfonamide

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]			
			C	H	N	S
39	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	388	61,84/62,09	6,23/6,33	7,21/7,19	8,25/8,26
40	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	392	70,38/69,98	6,16/6,37	7,14/7,06	8,17/8,30

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):

39 (CDCl₃): 8,07 [d 2H: H-1(8), J³ = 7,7]; 7,44 [t 2H: H-3(6), J³ = 7,8]; 7,36 [d 2H: H-4(5), J³ = 8,0]; 7,22 [t 2H: H-2(7), J³ = 6,9]; 4,74 (m N-H); 4,33 (t 2H: N-CH₂, J³ = 6,4); 4,15 (q 2H: O-CH₂, J³ = 7,1); 3,76 (d 2H: HN-CH₂, J³ = 3,7); 2,99 (t 2H: S-CH₂, J³ = 7,6); 2,01 (m 2H: N-CH₂-CH₂); 1,91 (m 2H: S-CH₂-CH₂); 1,24 (t 3H: -CH₃).

40 (CDCl₃): 8,08 [d 2H: H-1(8), J³ = 7,7]; 7,44 [t 2H: H-3(6), J³ = 7,7]; 7,33 [d 2H: H-4(5), J³ = 8,2]; 7,20 (m 5H: Ar-H) 7,09 (d 2H: Ar-H, J³ = 6,4); 4,32 (t 2H: N-CH₂, J³ = 6,6); 3,09 (s N-CH₃) 2,83 (t 2H: S-CH₂, J³ = 7,5); 1,96 (m 2H:); 1,81 (m 2H: N-CH₂-CH₂; S-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR δ [ppm]:

39 (CDCl₃): 169,32 (C=O); 140,17 (C-A, C-L); 125,73 (C-C, C-J); 122,84 (C-F, C-G); 120,39 (C-E, C-H); 118,98 (C-D, C-I); 108,46 (C-B, C-K); 61,87 (COOCH₂); 53,16 (N-CH₂-COO); 44,15 (CH₂-S); 42,35 (CH₂-N); 27,51 (CH₂-CH₂-N); 21,52 (CH₂-CH₂-S); 14,05 (CH₃).

40 (CDCl₃): 141,08; 140,19 (C-A, C-L); 129,96; 127,12; 126,03; 125,77 (C-C, C-J); 122,84 (C-F, C-G); 120,39 (C-E, C-H); 119,04 (C-D, C-I); 108,54 (C-B, C-K); 48,81 (CH₂-S); 42,27 (CH₂-N); 38,23 (CH₃); 27,68 (CH₂-CH₂-N); 21,14 (CH₂-CH₂-S).

IR (KBr), ν [cm^{-1}]: 3600-3200 (O-H), 3068 (=C-H), 2927 (-C-H), 2873 (OCH_2), 1091 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 1595 (NO_2), 1360 (NO_2), 1313 (NO_2), 742 (=C-H).

$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (J [Hz]), CDCl_3 :

8,96 (d H-1 $J^4=1,9$); 8,33 (dd H-3, $J^3=9,1$ $J^4=2,0$); 8,11 (d H-8, $J^3=7,8$); 7,50 (m 3H: H-4(5, 6)); 7,33 (t H-7, $J^3=7,0$); 4,53 (t 2H: N-CH_2 , $J^3=5,3$); 3,89 (t 2H: $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$, $J^3=5,3$); 3,53 (t 2H: $\text{CH}_2\text{-OH}$, $J^3=4,5$); 3,43 (t 2H: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $J^3=4,6$).

$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (J [Hz]), CDCl_3 (500 MHz):

8,97 (d H-1, $J^4=2,0$); 8,35 (dd H-3, $J^3=9,0$ $J^4=2,0$); 8,12 (d H-8, $J^3=8,0$); 7,55 (t H-6, $J^3=7,0$); 7,49 (d H-5, $J^3=8,5$); 7,46 (d H-4, $J^3=9,5$); 7,34 (t H-7, $J^3=7,5$); 4,54 (t 2H: N-CH_2 , $J^3=5,5$); 3,90 (t 2H: $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$, $J^3=5,5$); 3,56 (t 2H: $\text{CH}_2\text{-OH}$, $J^3=4,0$); 3,44 (t 2H: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $J^3=5,0$).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]: 143,89 (C-D); 141,7 (C-A); 140,09 (C-L); 127,47 (C-J); 122,35 (C-F); 122,03 (C-G); 121,44 (C-C); 121,26 (C-I); 120,76 (C-H); 117,30 (C-E); 110,82 (C-K); 110,25 (C-B); 72,52 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 68,91 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$); 60,34 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 43,41 (N-CH_2).

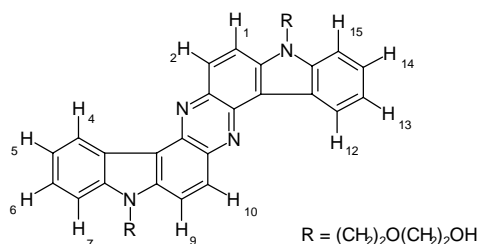
4.6.6. 8,16-Bis-(2-hydroxyethoxyethyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazin 48b

0,01 mol (3g) 3-Nitro-9-(2-hydroxyethoxyethyl)carbazol wird in 100 ml Ethanol suspendiert, mit einer Lösung von 0,1 mol (6,1g) KOH in 20 ml Ethanol versetzt und zum Sieden erhitzt. Danach wird portionsweise 0,04 mol (0,26 g) Zink (pulverförmig) zugegeben, die Suspension 6 h unter Rückfluß erhitzt und im Anschluß heiß abgesaugt. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt. Danach erfolgt die weitere Reinigung durch Säulenchromatographie (LM: Cyclohexan/Essigester =1/1).

Ausbeute: 25% d. Th.; Schmelzpunkt: >360 °C.

M= 534 g/mol; EA (berechnet/gefunden) [%]: C-71,89/72,01, H-5,66/5,90
N-10,48/10,27

$^1\text{H-NMR } \delta$ [ppm] (J [Hz]), CDCl_3 :



9,27 [d 2H: H-4(12), $J^3 = 7,1$]; 8,34 [d 2H: H-2(10), $J^3 = 9,2$]; 8,09 [d 2H: H-1(9), $J^3 = 9,3$]; 7,55 (m 6H: Ar-H); 4,71 (t 4H: N- CH_2 , $J^3 = 5,2$); 3,96 (t 4H: N- CH_2 - $\underline{\text{CH}}_2$, $J^3 = 5,3$); 3,54 (t 4H: $\underline{\text{CH}}_2$ -OH, $J^3 = 4,0$); 3,42 (t 4H: $\underline{\text{CH}}_2$ - CH_2 -OH, $J^3 = 4,5$).

4.6.7. Kalium-4-(N-aryl)-butylsulfonate **43**, **44**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

2,4 mmol (0,5 g) 3-Nitro-tetrahydrocarbazol bzw. 388 mg 5-Nitro-indol und 2,4 mmol (130 mg) KOH werden in 10 ml Aceton suspendiert, die Suspension kurz erhitzt und danach mit 2,4 mmol (0,24 ml) 1,4-Butansulton versetzt. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, die ausgefallenen Produkte Kalium-4-[9-(4,5,6,7-tetrahydrocarbazoly)]-butylsulfonat **43** und Kalium-4-[1-(5-Nitro-indoly)]-butylsulfonat **44** abgesaugt und durch Filtration über Kieselgel (vgl. **4.1.1.**, LM: Methanol) gereinigt.

Tab. 51 Ausbeute und Schmelzpunkte der
Kalium-4-(N-hetaryl)-butylsulfonate **43**, **44**

Substanz	Ausbeute d. Th. [%]	Fp. [°C]
43	80	165
44	85	60

Tab. 52 Elementaranalytische Daten der Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate **33**, **44**

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden			
			[%]			
			C	H	N	S
43	C ₁₆ H ₁₉ N ₂ K ₂ O ₅ S	429	44,73/44,70	4,46/4,54	6,52/6,61	7,46/7,71
44	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ KO ₅ S	336	42,84/42,89	3,90/3,99	8,33/8,16	9,53/9,72

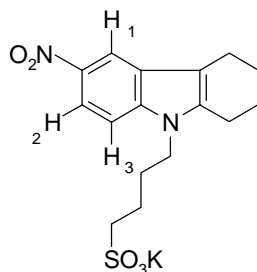
EI-MS (m/z): **43**: 255 (%), M⁺-C₄H₇SO₃K; **44**: 162 (50%), M⁺-C₄H₇SO₃K).

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

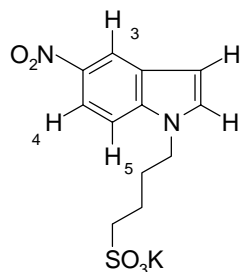
43: 3075 (=C-H), 2940 (-C-H), 1513 (-NO₂), 1184 (S=O), 1047 (-SO₃⁻), 752 (=C-H), 734 (S-O).

44: 3100 (=C-H), 2942 (-C-H), 1513 (-NO₂), 1186 (S=O), 1047 (-SO₃⁻), 767 (=C-H), 740 734 (S-O).

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):



43

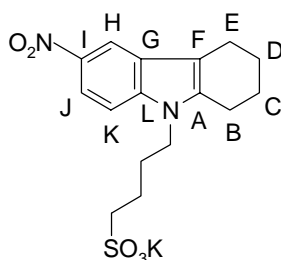


44

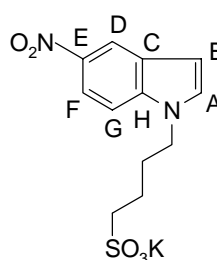
43 (DMSO_{d6}): 8,33 (d H-1, J⁴ = 1,6); 7,95 (dd H-2, J³ = 8,85, J⁴ = 1,7); 7,62 (d H-3, J³ = 9,1); 4,13 (t 2H: N-CH₂, J³ = 6,8); 2,72 (m 4H: 2 x CH₂); 2,43 (t 2H: S-CH₂, J³ = 7,4); 1,89-1,58 (m 8H: 4 x CH₂).

44 (DMSO_{d6}): 8,55 (s H-3); 7,99 (d H-4, J³ = 9,1); 7,69 (d H-3, J³ = 9,1); 7,62 (d H-1, J³ = 2,64); 6,72 (d H-2, J³ = 2,7); 4,25 (t 2H: S-CH₂, J³ = 6,8); 2,44 (t 2H: N-CH₂, J³ = 7,7); 1,82 (m 2H: S-CH₂-CH₂); 1,53 (m 2H: N-CH₂-CH₂).

$^{13}\text{C-NMR } \delta$ [ppm]:



43



44

43 (DMSO_{d6}): 140,09; 139,78; 139,06; 126,19; 115,80; 114,34; 111,44; 109,69;
51,03 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 42,79 ($\text{CH}_2\text{-N}$); 29,25 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 22,68
($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 22,52; 21,69; 20,48.

44 (DMSO_{d6}): 140,79; 138,88; 132,83; 127,51; 117,79; 116,51; 110,64; 103,76; 51,01
($\text{CH}_2\text{-S}$); 46,08 ($\text{CH}_2\text{-N}$); 29,35 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 22,60 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 53,19
($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-S}$); 44,93 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$); 29,90 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 24,63 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-S}$).

4.6.8. Di-kalium-bis-(4-sulfonatobutyl)-phenazine **45**, **46**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0,007 mol **43** bzw. **44** werden in 50 ml Ethanol suspendiert und mit einer Lösung von 0,05 mol (2,8 g) KOH in 5 ml Wasser versetzt. Anschließend wird die Suspension erhitzt, unter Rühren langsam 0,02 mol (1,3 g) pulverförmiges Zink zugegeben und 4h unter Rückfluß erhitzt. Wenn die Suspension abgekühlt ist, werden 2 ml 30%-iges Wasserstoffperoxid zugetropft und nochmals 4h gerührt. Danach wird abgesaugt, der Filtrerrückstand in Wasser aufgenommen und noch einmal abgesaugt. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und im Trockenschrank getrocknet. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (vgl. **4.1.1.**, LM Methanol).

Di-kalium-8,16-bis-sulfonatobutyl-4,5,6,7,12,13,14,15-octahydro-diindolo[3,2-a,h]phenazin **45** aus **43**.

Ausbeute: 55% d. Th.; Schmelzpunkt: >360 °C.

Di-kalium-1,7-bis-sulfonatobutyl-dipyrrolo[3,2-a,h]phenazin **46** aus **44**.

Ausbeute: 60% d. Th.; Schmelzpunkt: >360 °C.

Tab. 53 Elementaranalytische Daten der Kalium-bis-(4-sulfonatobutyl)-phenazine **45, 46**

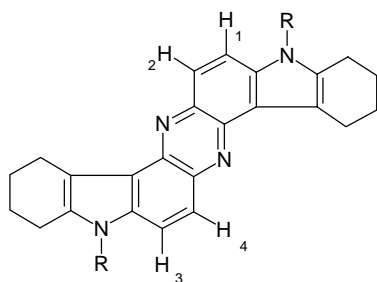
Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Elementaranalytische Daten berechnet/gefunden [%]			
			C	H	N	S
45	C ₃₂ H ₃₆ N ₄ K ₂ O ₆ S ₂	715	53,76/53,48	5,08/5,30	7,84/7,89	8,97/8,80
46	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ K ₂ O ₆ S ₂	606	47,51/47,32	3,99/4,01	9,23/9,18	10,57/10,46

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

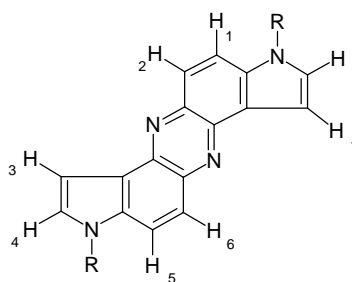
45: 3052 (=C-H), 2975 (-C-H), 1430 (N=C), 1182 (S=O), 1045 (-SO₃⁻), 751 (=C-H), 715 (S-O).

46: 3045 (=C-H), 2971 (-C-H), 1444 (N=C), 1186 (S=O), 1047 (-SO₃⁻), 705 (S-O).

¹H-NMR δ [ppm] (J [Hz]):



45



46

45 (DMSO_{d6}): 8,04 [d 2H: H-2(4), J³ = 9,3]; 7,69 [d 2H: H-1(3), J³ = 9,2]; 4,24 (t 4H: N-CH₂, J³ = 6,3); 2,85 (m 4H: 2 x CH₂); 2,43 (t 4H: 2x S-CH₂, J³ = 7,1); 1,89 (m 8H: Ar-H); 1,81 (m 4H: 2x N-CH₂-CH₂); 1,66 (m 4H: 2x S-CH₂-CH₂).

46 (DMSO_{d6}): 8,14 [d 2H: H-2(6), J³ = 9,2]; 7,86 [d 2H: H-1(5), J³ = 9,2]; 7,57 [d 2H: H-4(8), J³ = 2,6]; 7,28 [d 2H: H-3(7), J³ = 2,6]; 4,38 (t 4H: 2x N-CH₂,

$J^3 = 6,94$); 2,42 (t 4H: 2x S-CH₂, $J^3 = 4,0$); 1,91 (m 4H: 2x N-CH₂-CH₂);
1,62 (m 4H: 2x S-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR δ [ppm]:

45 (DMSO_{d6}): 139,26; 138,00; 133,98; 132,16; 120,53; 119,30; 116,74; 113,87;
51,00 (CH₂-S); 42,70 (CH₂-N); 29,93 (CH₂-CH₂-N); 23,89
(CH₂-CH₂-S); 23,13; 22,71; 21,86.

46 (DMSO_{d6}): 139,41; 137,48; 132,97; 127,45; 122,72; 121,77; 117,66; 102,27;
50,93 (CH₂-S); 46,11 (CH₂-N); 29,99 (CH₂-CH₂-N); 22,58
(CH₂-CH₂-S).

5. UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen

Tab. 54 Absorptionsmaxima [nm] (ϵ in $\text{lxmol}^{-1}\text{xcm}^{-1}$) monofunktioneller Imidazocarbazole

Substanz	Toluol	Methanol	Essigsäure	weitere
5a	407 (20613) 348 (13330) 333 (13786)	381 (4877) 347 (4434) 332 (4071) 260 (19631) 243 (28137)	381 (8975) 349 (8028) 333 (7081)	Methylenchlorid 402 (1705) 262 (5800) 244 (8200)
5e	448 (22246) 354 (5884) 336 (8472) 299 (25746)	452 (13492) 352 (3650) 335 (5714) 320 (6666) 297 (15238) 263 (27301) 239 (41587)	447 (18416) 352 (6049) 333 (9208) 296 (24884) 262 (44822)	
5b	373 (26640) 357 (20031) 341 (14261) 318 (14824) 300 (27876)	359 (5451) 298 (7347) 263 (11929) 237 (17617)	366 (18142) 298 (23290) 289 (23030) 261 (53031)	
5c	360 299	355 (8592) 340 (7073) 297 (12444) 260 (28097) 237 (36592)	356 (11965) 342 (10491) 299 (14661)	
5d	371 (33487) 340 (23022) 300 (36148)	364 (35115) 335 (25386) 297 (40036) 262 (47752) 236 (67211)	387 (31100) 337 (14661) 297 (21639) 262 (36770) 250 (36703)	Acetonitril: 367 (27654); 298 (31967) 263 (39684); 232 (53535) Chloroform: 372 (27930); 337 (20280) 299 (33365); 267 (42474)
8	364 (22118) 348 (21414) 297 (46280)	355 (8087) 350 (7687) 284 (17080) 265 (16553) 241 (28179)	368 (25183) 297 (24944)	Methylenchlorid 362 (43818) 353 (43306) 297 (89303) 291 (90071) 263 (87235) 244 (135171)
9	371 (3267) 300 (31861)	**	387 (28232) 338 (13926) 292 (21878) 262 (36225)	Cyclohexan 369 (16995) 353 (11880) 314 (10510) 298 (16120) 292 (15576)
11	367 (74979)	**	360 (37038)	

** Die Substanz reagiert mit dem Lösungsmittel

Tab. 55 Absorptionsmaxima [nm] (ϵ in $\text{lxmol}^{-1}\text{xcm}^{-1}$) von 2-Aryl-1-carbazolyl-imidazocarbazolen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Substanz	Lösungsmittel		
	Toluol	Methanol	Essigsäure
12	368; 355 336; 299	361 (17264); 299 (25232) 264 (33166); 237 (45417)	369; 334 320; 291
13		352 (7086); 308 (13431) 296 (17508); 261 (30228) 236 (47202)	

Tab. 56 Absorptionsmaxima [nm] (ϵ in $\text{lxmol}^{-1}\text{xcm}^{-1}$) bifunktioneller Imidazocarbazole in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Substanz	Lösungsmittel			
	Toluol	Methanol	Essigsäure	weitere
16	441 (17232) 349 (10367) 337 (10961) 299 (25990)		401 (14068) 351 (12613) 336 (12189) 292 (27331)	
17	368 (20026) 354 (18781) 299 (33365)	361 (23006) 355 (21401) 298 (36552) 265 (49393) 249 (49051)	367 (23323) 299 (29160) 263 (35643) 251 (42371)	Acetonitril 364 (19911) 353 (19717) Ethanol 363
18	377 (50640) 359 (33643) 337 (20064) 300 (38020)	374 (31630) 355 (27522) 338 (16956) 298 (30397) 262 (49179) 249 (57052)	374 (15975) 356 (19968) 298 (25559) 262 (49521) 250 (53116)	Methylenchlorid 377 (36782); 359 (25519) 337 (15615); 300 (27596) 266 (37860); 250 (37580) Cyclohexan 375 (46460); 356 (28421) 337 (17039); 299 (29952)
19	389 (42763) 354 (31036) 339 (26478) 300 (64656)		377 (37128) 355 (19492) 264 (142412)	
21	355 (5241) 338 (4928) 299 (7562)		350 (11582) 338 (12853) 297 (20933) 261 (40990)	
22		354 (9760) 298 (13982) 248 (41922)	357 (11934) 297 (18887)	Wasser 354 (12744); 340 (11158) 297 (19569); 246 (61142)

Tab. 57 Absorptionsmaxima [nm] (ϵ in $\text{lxmol}^{-1}\text{xcm}^{-1}$) von 3-benzyl-1-carbazolyl-2-phenyl-imidazocarbazoliumchloriden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Substanz	Lösungsmittel			
	Methanol	Essigsäure	Chloroform	weitere
23	361 (13566) 350 (14302) 298 (21111) 260 (47613) 238 (61494)	361 (13566) 351 (14565) 299 (22295) 262 (50584)		
24	362; 349; 299; 262; 238	362 (15069)) 350 (15609) 299 (25347) 264 (35416)	364 (20573) 352 (21085) 300 (35115)	Acetonitril 361 (15203) 350 (15397) 299 (25101) 263 (48145)
25	365 (8301) 353 (7532) 299 (9024) 261 (17067) 236 (19974)	365 (16168) 354 (14689) 299 (18871) 259 (31541)	370 (18027) 355 (15786) 300 (19803) 263 (37265)	
26	367 (10612) 355 (9228) 298 (11720) 262 (23858) 238 (28159)	368 (14696) 355 (12516) 334 (10463) 314 (11253) 299 (14421) 262 (29380)	371 (15791) 355 (13059) 337 (11290) 320 (11969) 300 (15869) 265 (31787)	
27	366 (32974) 355 (29440)) 297 (28275) 291 (39216) 263 (56444) 239 (72241)	378 (27150) 355 (20925) 342 (18004) 297 (27054) 289 (27964) 262 (46351)		

Tab. 58 Absorptionsmaxima [nm] (ϵ in $\text{lxmol}^{-1}\text{xcm}^{-1}$) von 2-Aryl-1-phenyl-1H-benzimidazolen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Substanz	Lösungsmittel		
	Toluol	Methanol	Essigsäure
28	317 (10003)	298 (7010)	300 (15535)
29	292 (12113)	283 (7737)) 278 (7838)	279 (10433) 274 (10011)
30	343 (16772)	326 (12270)	319 (13816)
31	415 (6927) 291 (26952)		414 (3415)
32	367 (11033)	335 (9125)	340 (26728)

Absorptionsmaxima [nm] (ϵ in $\text{lxmol}^{-1}\text{xcm}^{-1}$) von **42a**:
Methanol: 561 (4911); 447 (4154); 352 (3183); 308 (6033); 296 (7865); 261 (13579)
Wasser: 552

Emissionsmaxima von **42a**:
Methanol: 355; 373; 614

Tab. 59 Absorptionsmaxima [nm] (ϵ in $\text{lxmol}^{-1}\text{xcm}^{-1}$) von Kalium-di-(4-sulfonatobutyl)-phenazinen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Substanz	Lösungsmittel				
	Acetonitril*	Methanol	Essigsäure	Wasser	
45	472, 428	464 (752)	619 (1647)	neutral	basisch
	367, 309	424 (1459)	488 (3098)	606 (4516)	495 (835)
	301, 267	308 (3574)	297 (5735)	476 (11332)	431 (1787)
	238	274 (2338)		299 (29682)	309 (3177)
		239 (3678)		239 (34515)	268 (5163)
46		414 (3610)	468 (2777)	416	
		299 (11115)	366 (1767)	298	
		269 (5748)	306 (6082)	269	
		231 (12682)		230	

*nur sehr schwach löslich \Rightarrow keine ϵ Angabe möglich

Tab. 60 Emissionsmaxima [nm] monofunktioneller Imidazocarbazole in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Substanz	Lösungsmittel				
	Toluol	Methanol	Essigsäure	weitere	
5a	508; 372	457; 370	373	Methylenchlorid 374359	Diethylether/ Propanol:5/2 368; 354
	357	354	359		
5e	533; 377; 363	375; 358	593; 379 363		
5b	438; 422	441	510; 379 362		
5c	414	433; 376 362	495; 379 363		
5d	421; 399	425	507	Acetonitril 418; 408	Chloroform 427; 407 CH ₂ Cl ₂ 406
8	397	394	433	Methylenchlorid 421; 404; 379	
	378		420		
9	432; 408; 387	**	492; 347	Cyclohexan 402; 381	
11	400; 379		480		

Tab. 61 Emissionsmaxima [nm] von **12**

Substanz	Lösungsmittel	
	Methanol	Essigsäure
12	402	463

Tab. 62 Emissionsmaxima [nm] bifunktioneller Imidazocarbazole

Substanz	Lösungsmittel			
	Toluol	Methanol	Essigsäure	weitere
16	585; 379 363	358; 342		
17	397; 377	395; 376	443	Acetonitril: 396; 377
18	476; 380	465; 380	453; 380	Methylenchlorid: 477 Cyclohexan: 478; 380
19	500; 379 362		380; 364	
20	390; 378		380; 363	
21	378; 362		379; 361	
22	*	rein 445; 376 360	+HCl 499; 379 358	481; 379 363 Wasser: 503; 376

* Die Substanz ist in diesem Lösungsmittel unlöslich

Tab. 63 Emissionsmaxima [nm] der 3-Benzyl-1-carbazolyl-2-phenyl-imidazo-carbazoliumchloriden **23-27**

Substanz	Lösungsmittel			
	Methanol	Essigsäure	Chloroform	weitere
23	473	470		
24	463; 374	449	462	Acetonitril: 463
26	443; 393	442	447	
25	442; 389	445	444	
27	422			

Tab. 64 Emissionsmaxima [nm] von 2-Aryl-1-phenyl-1*H*- benzimidazolen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Substanz	Lösungsmittel		
	Toluol	Methanol	Essigsäure
28	378	372	410
30	383	373	466; 366
29	384	413	411
31		-	-
32		421	370

Tab. 65 Emissionsmaxima [nm] von Kalium-di-(4-sulfonatobutyl)-phenazinen

Substanz	Lösungsmittel				
	Acetonitril	Methanol	Essigsäure	Wasser	
45	544; 402	584; 359	501; 366	neutral 368	basisch 553; 440; 364
46		542; 436	420;	577; 490	

6. Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturuntersuchung von 31

Kristalldaten und Strukturverfeinerung :

Summenformel	$C_{19}H_{13}N_3O_3$
Molmasse	331,32 g/mol
Temperatur	297(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triclin, P -1
Gitterparameter	a = 7,2522(6) Å $\alpha = 102,406(8)^\circ$ b = 9,5584(9) Å $\beta = 94,553(10)^\circ$ c = 11,8939(10) Å $\gamma = 94,515(11)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	798,79(12) Å ³
Reflections for cell parameters	78 ($5.7 \leq \theta \leq 18.4^\circ$)
Z, Dichte (berechnet)	2, 1,378 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,096 mm ⁻¹
F(000)	344
Kristallgröße	0,340 × 0,253 × 0,190 mm
Thetabereich für Datensammlung	1,76 to 26,98°
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Standards: no., intervall, decay	3, 60 min, 5.9%
Gemessene Reflexionen	6968
Symmetrieunabhängige Reflexe	3484 [R(int) = 0,0573]
Absorption correction	keine
Structure solution	Direct methods
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix auf F ²)
H-atom location / refinement	difference map / coordinates, U _{iso}
Weighting scheme	w=1/[s ² (F _o ²)+ (0,0419P) ² +0,2129P] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Daten/Restraints/Parameter	3484 / 0 / 279
Goodness-of-fit on F ²	1,123
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0691; wR2 = 01228
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1611; wR2 = 01565
Extinktionskoeffizient	0,008(2) für F _{c,cor} =kF _c [1+0.001xF _c ² 1 ³ /sin(2q)] ^{-1/4}
nächste niedrigste Differenzelektronendichte	0,164 and -0,154 exÅ ⁻³

Tab. 66 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U(eq)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
C1	2360(4)	4511(3)	4428(2)	47(1)
C2	3075(4)	6867(3)	5128(3)	51(1)
C4	3672(5)	9100(4)	6445(4)	73(1)
C3	3514(5)	8341(4)	5312(3)	65(1)
C5	3415(5)	8421(4)	7355(3)	70(1)
C6	2974(5)	6961(4)	7165(3)	63(1)
C7	2807(4)	6181(3)	6020(3)	52(1)
C8	2716(5)	6104(3)	2976(2)	50(1)
C9	4319(7)	6479(4)	2549(4)	75(1)
C10	4252(10)	6768(5)	1462(4)	101(2)
C11	2581(11)	6687(5)	830(4)	101(2)
C12	946(9)	6321(4)	1254(3)	85(1)
C13	1015(6)	6038(4)	2350(3)	64(1)
C14	1990(4)	3083(3)	3675(2)	45(1)
C15	2222(4)	2793(3)	2501(3)	48(1)
C16	1855(5)	1411(3)	1846(2)	52(1)
C17	1240(5)	272(3)	2307(3)	59(1)
C18	1019(5)	533(4)	3457(3)	59(1)
C19	1417(4)	1906(3)	4154(3)	50(1)
N1	2767(4)	5798(2)	4110(2)	49(1)
N2	2369(4)	4709(3)	5573(2)	53(1)
N3	2192(4)	1138(3)	629(2)	69(1)
O1	1244(4)	2055(3)	5288(2)	67(1)
O2	2126(5)	-99(3)	83(2)	99(1)
O3	2535(5)	2165(3)	197(2)	100(1)

Tab. 67 Endkoordinaten der H-Atome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
H3	3710(5)	8750(4)	4690(3)	71(11)
H4	3920(5)	10130(4)	6660(3)	95(13)
H5	3560(5)	8980(4)	8170(3)	81(11)
H6	2770(4)	6530(3)	7820(3)	60(9)
H9	5410(5)	6530(4)	2990(3)	66(12)
H10	5470(6)	7070(4)	1250(3)	95(14)
H11	2510(6)	6850(4)	40(4)	115(15)
H12	-490(7)	6250(4)	850(4)	116(16)
H13	-170(5)	5780(4)	2680(3)	86(13)
H15	2660(4)	3510(3)	2140(2)	44(8)
H17	970(4)	-700(3)	1790(3)	65(9)
H18	570(4)	-210(3)	3810(2)	60(9)
H10	1650(5)	3050(4)	5620(3)	73(11)

Tab. 68 Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C1-N2	1,333(3)	C7-C2-C3	122,5(3)	C1-N1-C8	129,7(2)
C1-N1	1,380(3)	C7-C2-N1	106,1(3)	C2-N1-C8	123,1(2)
C1-C14	1,455(4)	C3-C2-N1	131,3(3)	C1-N2-C7	106,3(2)
C2-C7	1,381(4)	C3-C4-C5	121,8(4)	O2-N3-O3	122,4(3)
C2-C3	1,386(4)	C4-C3-C2	116,3(4)	O2-N3-C16	119,1(3)
C2-N1	1,396(4)	C6-C5-C4	121,6(4)	O3-N3-C16	118,5(3)
C4-C3	1,377(5)	C5-C6-C7	117,1(4)	C4-C3-H3	124(2)
C4-C5	1,393(5)	C2-C7-N2	109,6(3)	C2-C3-H3	120(2)
C5-C6	1,372(5)	C2-C7-C6	120,7(3)	C3-C4-H4	122(2)
C6-C7	1,395(4)	N2-C7-C6	129,7(3)	C5-C4-H4	116(2)
C7-N2	1,394(4)	C9-C8-C13	121,1(3)	C6-C5-H5	118(2)
C8-C9	1,359(5)	C9-C8-N1	120,1(3)	C4-C5-H5	121(2)
C8-C13	1,379(5)	C13-C8-N1	118,7(3)	C5-C6-H6	119,2(18)
C8-N1	1,439(4)	C8-C9-C10	119,5(5)	C7-C6-H6	123,7(18)
C9-C10	1,376(6)	C11-C10-C9	119,8(5)	C8-C9-H9	119(2)
C10-C11	1,362(7)	C10-C11-C12	121,3(4)	C10-C9-H9	122(2)
C11-C12	1,374(7)	C11-C12-C13	118,8(5)	C11-C10-H10	127(2)
C12-C13	1,385(5)	C8-C13-C12	119,4(4)	C9-C10-H10	113(3)
C14-C15	1,390(4)	C15-C14-C19	117,4(3)	C10-C11-H11	121(3)
C14-C19	1,415(4)	C15-C14-C1	123,5(3)	C12-C11-H11	118(3)
C15-C16	1,376(4)	C19-C14-C1	119,1(2)	C11-C12-H12	129(2)
C16-C17	1,380(4)	C16-C15-C14	120,1(3)	C13-C12-H12	113(2)
C16-N3	1,458(4)	C15-C16-C17	122,4(3)	C8-C13-H13	120(2)
C17-C18	1,362(4)	C15-C16-N3	118,5(3)	C12-C13-H13	120(2)
C18-C19	1,388(4)	C17-C16-N3	119,0(3)	C16-C15-H15	117,8(16)
C19-O1	1,343(3)	C18-C17-C16	118,3(3)	C14-C15-H15	122,1(16)
N3-O2	1,216(3)	C17-C18-C19	121,0(3)	C18-C17-H17	122,6(18)
N3-O3	1,220(3)	O1-C19-C18	117,1(3)	C16-C17-H17	119,1(18)
N2-C1-N1	111,1(3)	O1-C19-C14	122,2(3)	C17-C18-H18	121,7(18)
N2-C1-C14	121,4(3)	C18-C19-C14	120,7(3)	C19-C18-H18	117,3(18)
N1-C1-C14	127,5(2)	C1-N1-C2	107,0(2)	C19-O1-H10	105(2)

Tab. 69 Anisotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³);

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	45(2)	53(2)	43(2)	14(1)	7(1)	1(1)
C2	47(2)	53(2)	48(2)	2(2)	4(1)	0(2)
C4	69(3)	60(3)	77(3)	-12(2)	6(2)	2(2)
C3	66(3)	55(2)	69(3)	7(2)	10(2)	-2(2)
C5	61(3)	80(3)	57(2)	-12(2)	5(2)	4(2)
C6	63(2)	75(3)	47(2)	3(2)	8(2)	-2(2)
C7	49(2)	60(2)	46(2)	8(2)	7(1)	1(2)
C8	69(2)	40(2)	42(2)	10(1)	8(2)	2(2)
C9	81(3)	82(3)	67(3)	28(2)	18(2)	-6(2)
C10	138(5)	94(3)	83(3)	40(3)	46(3)	-5(3)
C11	192(7)	65(3)	51(3)	18(2)	18(3)	22(3)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C12	135(5)	62(2)	54(3)	3(2)	-6(3)	17(3)
C13	84(3)	56(2)	48(2)	6(2)	-2(2)	7(2)
C14	43(2)	47(2)	45(2)	14(1)	6(1)	3(1)
C15	55(2)	45(2)	46(2)	16(2)	11(2)	3(2)
C16	60(2)	49(2)	46(2)	7(2)	11(2)	6(2)
C17	69(2)	42(2)	64(2)	7(2)	8(2)	-1(2)
C18	70(3)	49(2)	62(2)	23(2)	11(2)	-4(2)
C19	54(2)	55(2)	45(2)	17(2)	9(1)	0(2)
N1	56(2)	48(2)	42(1)	10(1)	5(1)	-1(1)
N2	56(2)	60(2)	41(2)	10(1)	6(1)	-3(1)
N3	88(2)	63(2)	55(2)	7(2)	19(2)	2(2)
O1	92(2)	61(2)	50(1)	21(1)	12(1)	-8(1)
O2	156(3)	66(2)	67(2)	-12(1)	34(2)	8(2)
O3	166(3)	78(2)	60(2)	16(1)	41(2)	-2(2)

Tab. 70 Torsionswinkel [°]

C5-C4-C3-C2	0,3(6)	N3-C16-C17-C18	176,9(3)
C7-C2-C3-C4	0,0(5)	C16-C17-C18-C19	-0,6(5)
N1-C2-C3-C4	178,1(3)	C17-C18-C19-O1	-176,9(3)
C3-C4-C5-C6	-0,6(6)	C17-C18-C19-C14	2,7(5)
C4-C5-C6-C7	0,5(6)	C15-C14-C19-O1	176,5(3)
C3-C2-C7-N2	179,4(3)	C1-C14-C19-O1	-1,6(4)
N1-C2-C7-N2	0,9(3)	C15-C14-C19-C18	-3,1(4)
C3-C2-C7-C6	-0,1(5)	C1-C14-C19-C18	178,8(3)
N1-C2-C7-C6	-178,6(3)	N2-C1-N1-C2	0,9(3)
C5-C6-C7-C2	-0,1(5)	C14-C1-N1-C2	-178,0(3)
C5-C6-C7-N2	-179,6(3)	N2-C1-N1-C8	-172,7(3)
C13-C8-C9-C10	-1,4(6)	C14-C1-N1-C8	8,4(5)
N1-C8-C9-C10	179,9(3)	C7-C2-N1-C1	-1,1(3)
C8-C9-C10-C11	0,5(7)	C3-C2-N1-C1	-179,4(4)
C9-C10-C11-C12	0,0(7)	C7-C2-N1-C8	173,1(3)
C10-C11-C12-C13	0,3(7)	C3-C2-N1-C8	-5,3(5)
C9-C8-C13-C12	1,8(5)	C9-C8-N1-C1	-111,9(4)
N1-C8-C13-C12	-179,6(3)	C13-C8-N1-C1	69,5(4)
C11-C12-C13-C8	-1,2(5)	C9-C8-N1-C2	75,4(4)
N2-C1-C14-C15	-170,6(3)	C13-C8-N1-C2	-103,3(3)
N1-C1-C14-C15	8,2(5)	N1-C1-N2-C7	-0,3(3)
N2-C1-C14-C19	7,4(4)	C14-C1-N2-C7	178,7(3)
N1-C1-C14-C19	-173,8(3)	C2-C7-N2-C1	-0,4(4)
C19-C14-C15-C16	1,5(4)	C6-C7-N2-C1	179,1(3)
C1-C14-C15-C16	179,5(3)	C15-C16-N3-O2	169,7(3)
C14-C15-C16-C17	0,5(5)	C17-C16-N3-O2	-8,2(5)
C14-C15-C16-N3	-177,4(3)	C15-C16-N3-O3	-10,1(5)
C15-C16-C17-C18	-1,0(5)	C17-C16-N3-O3	172,0(4)

Wasserstoffbrückenbindung [Å; °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H10...N2#1	0,96(4)	1,65(4)	2,545(4)	154(3)

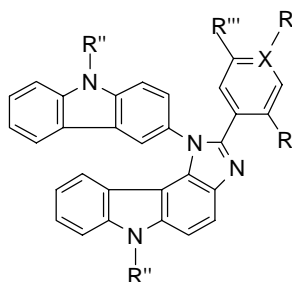
Verwendete Geräte und Computerprogramme:

- Meßgerät: Automatisches Vierkreisdiffraktometer STADI4 der Firma Stoe & Cie. Computerprogramme:
- STADI4, Diffractometer Control Program for Windows, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany (1996)
- X-RED, Data Reduction Program, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany (1996)
- M. Sheldrick, Acta Crystallogr., A46, 467 (1990)
(SHELXS-97, Program for the solution of crystal structures, Univ. Göttingen, Germany, 1997)
- M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, Univ. Göttingen, Germany (1997)
- XP/PC, Molecular graphics program package for display and analysis of stereochemical data, V. 4.2 für MS-DOS, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. (1990)

7. Zusammenfassung

Die basische Umlagerung von 3-Nitro-carbazolen zu 3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-9,9'-dialkyl-carbazolen (Semidine) und deren Umsetzung mit aromatischen Aldehyden zu Imidazo[4,5-c]carbazolen eröffnete die Möglichkeit, das Substitutionsmuster von Fluoreszenzfarbstoffen im Hinblick auf konkrete Anwendungen zu optimieren.

Zur Anknüpfung an biologische bzw. synthetische Matrizes sind Ankergruppen wie Isothiocyanato-, Amino- aber auch Carboxygruppen sehr gut geeignet. Neben der Darstellung von potentiellen Fluoreszenzmarkern durch Einführung der genannten Reste in die Grundstruktur der Imidazo[4,5-c]carbazole (Verbindungen **5b**, **5c**, **8-11**, **14**), wurden weitere Vertreter dieses Typs synthetisiert (Verbindungen **5a**, **5d**, **5e**, **15-22**), um die spektrophotometrischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zu untersuchen (siehe Schema 26).



Schema 26

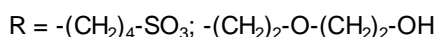
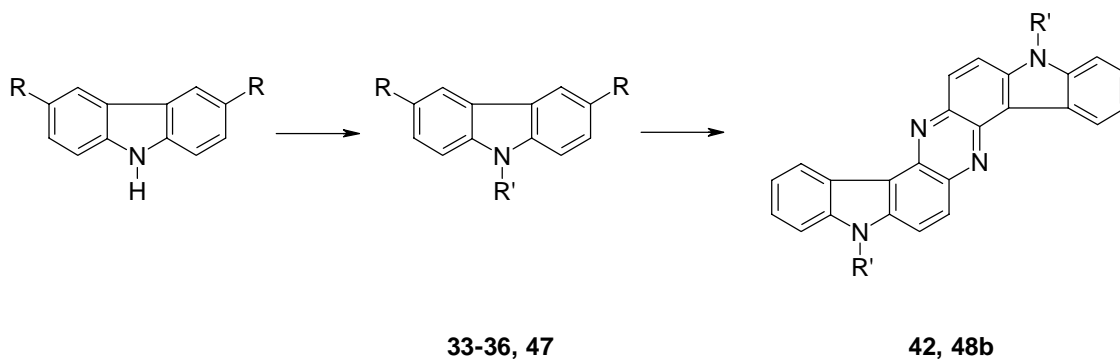
Dabei handelt es sich um mono- und bifunktionell substituierte Imidazocarbazole, die auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit optimiert wurden (Einführung von *i*-Amyl-, Sulfonatgruppen und Kronenethergruppierungen).

Durch Umsetzung von Isothiocyanat **9** mit Glycinethylester zu dem Harnstoffderivat **12** konnte die hohe chemische Affinität zu biologischen Strukturen dieses Typs nachgewiesen werden.

Die Alkylierung von donatorsubstituierten Imidazocarbazolen mit Benzylchlorid zu den Produkten **23-27** gestattete den Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften mit dem Verhalten nicht alkylierter Imidazocarbazole in protischen bzw. sauren Lösungsmitteln.

Auf Grund der komplexen spektrophotometrischen Eigenschaften der Imidazocarbazole wurden die 2-Aryl-1-phenyl-1*H*-benzimidazole **28-32** als Modellsbstanzten mit vereinfachter Struktur dargestellt.

Die Umsetzung von donator- wie akzeptorsubstituierten Carbazolen mit 1,4-Butansulton oder Diethylenglykolmonochlorhydrin führte zu den hydrophilen Produkten **33-36** und **47**. Diese Verbindungen sind im Vergleich zu den 9-Alkylcarbazolen wesentlich besser in wäßrigen Medien löslich und stellen damit Vorprodukte für wasserlösliche Fluoreszenzfarbstoffe dar. Werden die entsprechenden 3-nitrosobstituierten Vertreter **34** bzw. **43** analog zu den hydrophoben Carbazolen unter reduktiven Bedingungen umgelagert, so wird die jeweilige Semidinstufe in Lösung durchlaufen und die thermodynamisch stabilen Indolphenazine **42** bzw. **48b** erhalten (siehe Schema 27). **42** bildet nach Protonierung das gegen Luft und Feuchtigkeit stabile Radikalsalz **42a**.



Schema 27

In gleicher Weise lassen sich 5-Nitro-indol und 3-Nitro-tetrahydrocarbazol zu Phenazinen (**45, 46**) umlagern.

Die Sulfonate **33** und **34** lassen sich in herkömmlicher Weise in Sulfonsäurechloride umwandeln und anschließend mit aliphatischen und aromatischen Aminen in die Sulfonamide **39** und **40** überführen. Demzufolge sind auch die Alkylsulfonsäurechloride des Carbazols hinsichtlich ihrer Affinität zu Strukturen, wie sie in biologischen Substraten vorkommen, als potentielle Fluoreszenzmarker anzusehen.

Eine grundlegende strukturelle wie spektrophotometrische Eigenschaft der Imidazocarbazole ist das Vorliegen zweier getrennter Chromophore. Durch NMR-Untersuchungen

(NOESY-Experimente) konnte gezeigt werden, daß der Carbazolylrest auf Grund sterischer Hinderung von dem Imidazocarbazolteil elektronisch entkoppelt ist. Beide Segmente sind in der Lage, getrennt voneinander zu fluoreszieren, so daß zwei Fluoreszenzmaxima beobachtet werden können. Die Konformation der Imidazo[4,5-c]carbazole wurde durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.

Die UV/VIS- und Fluoreszenzeigenschaften der Imidazo[4,5-c]carbazole werden im wesentlichen von den elektronischen Eigenschaften, der Anzahl der Substituenten im Imidazolteil der Moleküle und vom Lösungsmittel bestimmt. Die Imidazo[4,5-c]carbazole zeigen je nach Substitution außergewöhnliches spektroskopisches Verhalten. Die akzeptorsubstituierten Vertreter (**5a-5c**, **5e**, **9-11**) weisen eine ausgeprägte Solvatochromie der Fluoreszenz auf. Beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln werden die Maxima der Fluoreszenz um bis zu 70 nm bathochrom verschoben. Das weist auf das Vorliegen eines Charge-Transfers (CT) hin, der zur völligen Ladungstrennung bei gewinkelter Konformation (TICT) führen kann. Der CT verursacht eine Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand. Bei Produkt **5a** wurde eine Differenz von 18,2 Debye gefunden. Quantenchemische Rechnungen bestätigten das Vorliegen eines ausgeprägten Charge-Transfers. Die berechnete Differenz der Dipolmomente liegt bei 17,8 Debye.

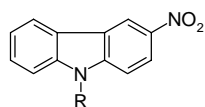
Donatorsubstituierte Imidazocarbazole (**5d**, **8**) zeigen strukturierte Emissionen bei 380 bis 430 nm. Durch Protonierung am Imidazolstickstoff wird die Fluoreszenz dieser Produkte bathochrom verschoben. Die am Imidazolstickstoff alkylierten Verbindungen **23-27** fluoreszieren im gleichen Bereich wie die entsprechenden nicht alkylierten Vertreter bei Protonierung.

Durch die Einführung von Phenylresten mit zwei Substituenten (**14-22**) konnten die Eigenschaften der Imidazocarbazole, wie spektroskopisches Verhalten und Löslichkeit, weiter modifiziert werden. Imidazocarbazole die in 2-Position der Phenylgruppe am Imidazolteil eine Hydroxygruppe tragen, sind zur intramolekularen Protonierung im angeregten Zustand befähigt (ESIPT-Prozeß). Dadurch wird die Emission langwellig verschoben. Ist neben der OH-Gruppe in 2-Stellung als weiterer Substituent eine typische Ankergruppe (z.B. NCS) zur Anknüpfung an biologische Substrate an den Phenylrest gebunden (Verbindung **14**), sind mit diesem Fluoreszenzfarbstoff in-vitro

diagnostische Untersuchungen bei Wellenlängen > 600 nm möglich. Das stellt einen Vorteil gegenüber einem großen Teil der bisher auf diesem Gebiet eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe dar. Die Einführung weiterer spezieller Substituenten (z.B. Kronenether) ermöglichte die Erweiterung der Palette potentieller Anwendungen von Imidazocarbazolen.

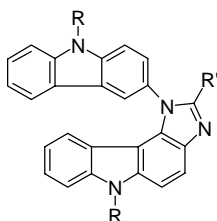
Die dargestellten Phenazine entsprechen in ihren UV/VIS- und Fluoreszenzeigenschaften den bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse. Das ausgedehnte π -System verschiebt die Lage der Übergänge bathochrom. Unter oxidativen Bedingungen (z.B. Zugabe von Schwefelsäure) werden zusätzliche Banden beobachtet, die der entsprechenden Radikalspezies zuzuordnen sind.

8. Formelübersicht der dargestellten Verbindungen



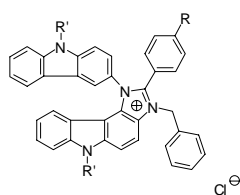
3-Nitro-9-alkyl- bzw. Phenyl-carbazole **3a-c**

3a: R = Ethyl; **3b:** R = *i*-Amyl; **3c:** R = Phenyl



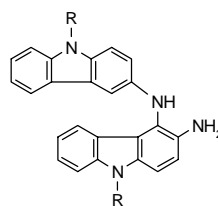
Monofunktionell substituierte
Imidazocarbazole **5a-e**

Produkt	Struktur	
	R	R'
5a	Phenyl	4-Nitrophenyl
5b	<i>i</i> -Amyl	4-Carboxyphenyl
5c	<i>i</i> -Amyl	2-Carboxyphenyl
5d	Ethyl	4-(N,N-Diphenyl-amino)-phenyl
5e	<i>i</i> -Amyl	
8	Phenyl	4-Aminophenyl
9	Ethyl	4-Isothiocyanatophenyl
10	<i>i</i> -Amyl	4-Isothiocyanatophenyl
11	Phenyl	4-Isothiocyanatophenyl



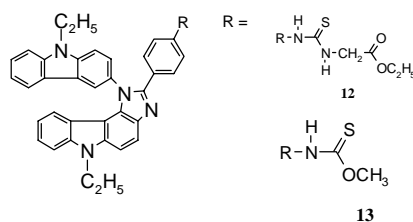
1-Carbazolyl-3-benzyl-2-phenyl-imidazocarbazoliumchloride **23-27**

Substanz	R	R'
23	H	Ethyl
24	OCH ₃	Ethyl
25	NH ₂	Ethyl
26	N,N'-Dimethyl	<i>i</i> -Amyl
27	N,N'-Diphenyl	Ethyl

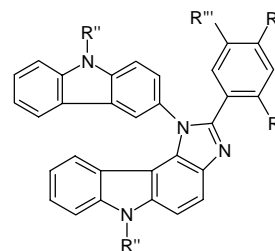


3-Amino-4-(carbazol-3'-ylamino)-carbazole **4a-c**

4a: R = Ethyl; **4b:** R = *i*-Amyl; **4c:** R = Phenyl

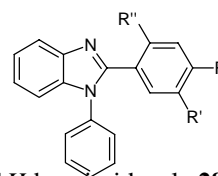


2-(4-Aminophenyl)-1-Carbazolyl-
imidazocarbazole **12, 13**



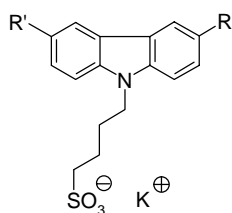
Bifunktionell substituierte Imidazocarbazole **14-22**

Substanz	R	R'	R''	R'''
14	H	OH	Ethyl	NCS
15	H	O-Trityl	Ethyl	NO ₂
16	NO ₂	H	Ethyl	OH
17	(OC ₂ H ₅) ₄ O	H	<i>i</i> -Amyl	=R
18	H	OH	<i>i</i> -Amyl	Cl
19	NO ₂	H	<i>i</i> -Amyl	OCH ₃
20	OH	H	<i>i</i> -Amyl	NO ₂
21	H	NO ₂	Ethyl	OH
22	SO ₃ Na	SO ₃ Na	Ethyl	H



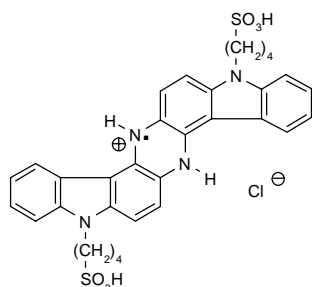
2-Aryl-1-phenyl-1H-benzimidazole **28-31**

Substanz	R	R'	R''
28	COOH	H	H
29	H	H	COOH
30	NO ₂	H	H
31	H	NO ₂	OH
32	NO ₂	OH	H

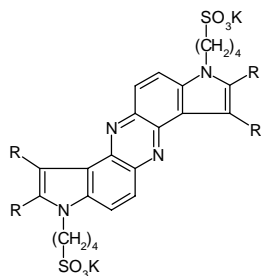


Kalium-4-(9-carbazolyl)-butylsulfonate **33-36**

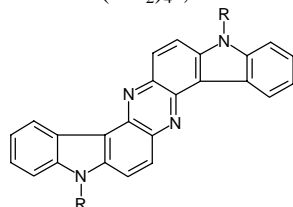
Verbindung	R	R'
33	H	H
34	NO ₂	H
35	NO ₂	NO ₂
36	NH ₂	H



8,16-Bis-(4-sulfonatobutyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazin **42b**

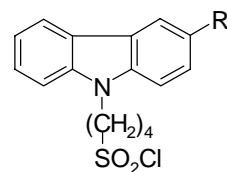


Kalium-bis-(4-sulfonatobutyl)-phenazine
45: R = -(CH₂)₄-; **46:** R = H

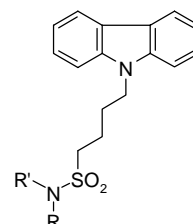


R = -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-OH

8,16-Bis-(2-hydroxyethyloxyethyl)-diindolo[3,2-a,h]phenazin **48b**



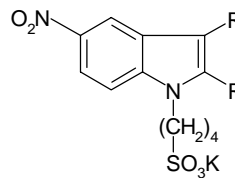
4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonsäurechloride
37: R = H; **38** R = NO₂



4-(9-Carbazolyl)-butylsulfonamide

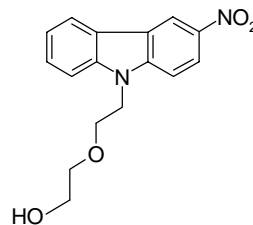
39: R = CH₂COOC₂H₅; R' = H

40: R = Phenyl; R' = CH₃



Kalium-4-(N-hetaryl)-butylsulfonate

43: R = -(CH₂)₄-; **44:** R = H



3-Nitro-9-(2-hydroxyethyloxyethyl)-carbazol **47**

9. Literatur

- ¹ Griffiths, J.; Chem. unserer Zeit, **1993**, 27 (1), 21
- ² Schmidt, W.; Optische Spektroskopie, VCH Weinheim, **1994**, 4
- ³ Sauda, K.; Imasaka, T.; Ishibashi, N.; Analyt. Chim. Acta, **1986**, 187, 353
- ⁴ Mayer, A.; Neuenhofer, S.; Angew. Chem., **1994**, 106, 1097
- ⁵ D. Chtcheglov: Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1996**
Fanghänel, E.; Chtcheglov, D; J. prakt. Chem., **1996**, 338, 731
- ⁶ Argawal, A.; Argawal, S.K.; Bhakuni, D.S.; Indian J. Chem. Sect. B, **1992**,
31B, 44
- ⁷ Lancelot, J.-C.; Gazengel, J.-M.; Robba, M.; Heterocyclic. Chem., **1981**, 18,
1281
- ⁸ Lancelot, J.-C.; Rault, S.; Robba, M.; Chem. Pharm. Bull., **1984**, 32, 452
- ⁹ Persönliche Mitteilung Dr. Ströhl
- ¹⁰ Hodgkins, J.E.; Reeves, W.P.; J. Org. Chem., **1964**, 29, 3098
- ¹¹ Kristian, P.; Bernat, L.; Imrich, J.; Busova, T.; Chim. Getero. Soed., **1995**, 10,
1376
Mazagova, D.; Sabolova, D. Kristian, P.; Imrich, J.; Antalík, M.; Collect. Czech.
Commun., **1994**, 59, 2632
- ¹² Autorenkollektiv; Organikum; 19. Auflage Barth Verlagsgesellschaft mbH
Leipzig, **1993**
- ¹³ Günzler, H.; Heise, H.M.; IR-Spektroskopie; VCH Verlagsgesellschaft mbH
Weinheim, **1996**, 27
- ¹⁴ Walter, W.; Rueß, K.-P.; Liebigs Ann. Chem., **1971**, 746, 54
- ¹⁵ Floch, L.; Uher, M.; Lesko, J.; Collect. Czech. Chem. Commun., **1989**, 54, 206
- ¹⁶ Sakamoto, M.; Yoshiaki, M.; Takahashi, M.; Fujita, T.; Watanabe, S.; J. Chem.
Soc., Perkin Trans., **1995**, 1, 373
- ¹⁷ Groß, H.; Rieche, A.; Höft, E.; Beyer, E.; Org. Synth. Coll., **1973**, Vol. V, 365
- ¹⁸ Tanaka, H.; Tokito, S.; Taga, Y.; Okada, A.; Chem. Commun., **1996**, 2175
- ¹⁹ Kawabara, Y.; Ogawa, H.; Inada, H.; Noma, N.; Shirota, Y.; Adv. Mater., **1994**,
6, 677
- ²⁰ Shirota, Y.; Kobata, T.; Noma N.; Chem. Lett., **1989**, 1145

-
- 21 Roberts, E.L.; Dey, J.; Warner, I.M.; J. Phys. Chem., **1996**, 100, 19681
- 22 Smedarchina, Z.; Enchev, V.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **1994**, 80, 135
- 23 Vollmer, F.; Rettig, W.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **1996**, 95, 143
- 24 Graneß, A.; Hartmann, H.; Kleinschmidt, J.; Z. phys. Chemie, **1980**, 261 946
- 25 Iwasaki, F.; Kawano, Y.; Acta Crystallogr., **1978**, 34, 1286
- 26 Chou, P.-T.; Wie, C.-Y.; J. Phys. Chem., **1996**, 100, 17059
- 27 Douhal, A.; Amat-Guerri, F.; Ulises Acuna, A.; Angew. Chem., **1997**, 109, 1586
- 28 Pretsch, E.; Seibl, J.; Simon, W.; Clerc, Th.; Tabellen zur Strukturaufklärung
organischer Verbindungen, 3. Auflage Seite H55 Springer Verlag Berlin, **1990**
- 29 Ault, A; Ault, M.R.; A handy and systematic catalog of NMR spectra, University
Science Books, Mill Valley, **1982**, 123
- 30 Schaefer, T.; J. Phys. Chem., **1975**, 79, 1888
- 31 Jeffrey, G.A.; An Introduction to Hydrogen Bonding, Seite Oxford Univerity
Press New York Oxford, **1997**, 12
- 32 Ershov, V.V.; Nikiforv, G.A.; Russ. Chem. Rev., **1966**, 35, 823
- Cohen, L.A.; Jones; W.M.; J. Am. Chem. Soc., **1963**, 85, 3397
- 33 Williams, D.L.; Heller, A.; J. Phys. Chem., **1970**, 74, 4473
- 34 Gromov, S.P.; Fomina, M.W.; Uschakow, E.N.; Lednew, I.K.; Dokl. Akad.
Nauk SSSR, **1990**, 314, 1135
- 35 Czarnik, A.W.; Am. Chem. Soc. Symp. Ser., **1993**, 583
- 36 Fabrizzi, L.; Licchelli, M.; Pallavicini, P.; Perotti, A.; Sacchi, D.; Angew. Chem.,
1994, 106, 2051
- 37 Bissell, R.A.; de Silva, A.P.; Gunaratne, H.Q.N.; Lynch, P.L.M.; Maguire,
G.E.M.; McCoy, Sandanayake, K.R.A.S.; Top. Curr. Chem., **1993**, 168, 223
- 38 Cava, M.P. et al; Organische Chemie, Walter de Gruyter & Co. Berlin
New York, **1980**, 704
- 39 Muttelet; Ann. Chim., **1898**, 14, 413
- 40 Bystrov, V.F.; et al; J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), **1968**, 38, 963
- 41 Coppens, P.; Schmidt, G.M.J.; Acta Crystallogr., **1965**, 18, 654
- 42 Wilson, A.J.C.; International Tables for Crystallography Vol. C Kluwer
Academic Publishers London, **1992**, 688

-
- 43 Forestiere, A.; Sillion, B.; *Heterocycl. Chem.*, **1980**, 17, 1381
- 44 Brunel, S.; Chevalier, Y.; Perchec, P.L.; *Tetrahedron*, **1989**, 45, 3363
- 45 Houben Weyl Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag
Stuttgart, **1955**, 563
- 46 Kyziol, J.B.; Wozniak, W.P.; *Rocz. Chem.*, **1981**, 55, 937
- 47 Behrmann, K.; Fanghänel, E.; Kyziol, J.B.; *Z. Chem.*, **1984**, 24, 20
- 48 Waclawek, W.; Frey, H.; Kyziol, J.B.; Fanghänel, E.; *J. prakt. Chem.*, **1986**, 546
- 49 Puschkarewa, S.W.; Radina, L.B.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1958**, 123, 301
- 50 Wake, S. et al; *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 2415
- 51 Sanster, R.C.; Irvine, J.W.; *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 670
- 52 Mo, Y.; Bai, F.; Wang, Z.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1995**, 92, 25
- 53 Yamamoto, T.; Zhou, Z.; Kanbara, T.; Shimura, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.;
Nakamura, Y.; Fukuda, T.; Lee, B.-L.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.;
Kaino, T.; Kubota, K.; Sasaki, S.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10398
- 54 Rettig, W. *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 969
- 55 Lippert, E.; *Z. f. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **1957**, 8, 962
- 56 Strehmel, B.; Malpert, J.H.; Sarker, A.M.; Neckers, D.C.; *Macromolecules*,
1999, 32, 7476
- 57 Baumann, W.; Bischof, H.; Fröhling, J.-C.; Brittinger, C.; Rettig, W.;
Rotkiewicz, K.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1992**, 64, 49
- 58 Jager, W.F.; Kühnle, W.; Zachariasse, K.A.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 2013
- 59 Suppun, P.; Ghonheim, N.; *Solvatochromism*, Royal Society of Chemistry;
Cambridge, England, **1997**
- 60 Karelson, M.M.; Zerner, M.C.; *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6949
- 61 Liptay, W.; *Z. Naturforsch.*, **1965**, 20a, 1441
- 62 Buenker, R.J.; Peyerimhoff, S.D.; *Theor. Chim. Acta*, **1974**, 35, 33
- 63 Ridley, J.; Zerner, H.; *Theor. Chim. Acta*, **1973**, 32, 111
- 64 Cornil, J.; Belgonne, D.; Bredas, J.L.; *A Quantum Chemical To Conjugated
Oligomers in Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Editoren: Müllen,
K.; Wegner, G.; Viley VCH Weinheim, **1998**
- 65 Dogra, S.K.; *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **1992**, 104, 635

-
- 66 Wells, P. R.; Chem. Rev., **1963**, 63, 171
- 67 Wetlaufer; Adv. Protein Chem., **1962**, 17, 303
- 68 Teale, Weber; Biochem. J., **1957**, 65, 467
- 69 La Clair, J.J.; Angew. Chem., **1998**, 110, 339
- 70 Potter, C.; Brown, R.; Vollmer, F.; Rettig, W.; J. Chem. Soc., Faraday Trans.,
1994, 90 (1) 59
- 71 Vollmer, F.; Fluoreszenzfarbstoffe mit großer Stokes-Verschiebung, Verlag Dr.
Köster Berlin, **1995**, 49
- 72 Zollinger, H.; Büchler, W.; Wittwer, C.; Helv. Chim. Acta, **1953**, 36, 1711
- 73 Kikuchi, K.; Hoshi, M.; Kokubun, H.; Z. Phys. Chem., **1985**, 146, 43
- 74 Perry, A.W.; Tidwell, P.; Cetorelli, J.J.; Winefordner, J.D.; Anal. Chem., **1971**,
43, 781
- 75 Berlman, J.B.; Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules,
2.Auflage, New York, **1971**
- 76 Kyziol, J.B.; Wozniak, W.P.; Roczn. Chem., **1981**, 55, 937
- 77 Behrmann, K.; Fanghänel, E.; Kyziol, J.B.; Z. Chem., **1984**, 24, 20
- 78 Waclawek, W.; Frey, H.; Kyziol, J.B.; Fanghänel, E.; J. prakt. Chem., **1986**, 328
546
- 79 Brown, R.G.; Harriman, A.; Harris, L.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **1978**,
74, 1193
- 80 Kanemoto, A.; Kikuchi, K.; Kokubun, H.; J. Phys. Chem., **1985**, 89, 3567
- 81 Persönliche Mitteilung DC Knackfuß
- 82 Perkampus, H.-H.; Kortüm, K.; Z. Phys. Chem., **1967**, 56, 73
- 83 Lange, A.; Tavan, P.; Schröder, D.; Baumgärtel, H.; Ber. Bunsenges. Phys.
Chem., **1981**, 85, 78
- 84 Baker et al.; J. Org. Chem., **1965**, 30, 3714
- 85 Eckert, A.; Seidel, F. Endler, G.; J. prakt. Chem., **1922**, 104, 87
- 86 Frdl. 12, 909

Merseburg, den 27.05.2000

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne fremde Hilfe und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtliche bzw. inhaltliche Zitate wurden durch Quellenangaben kenntlich gemacht.

Thomas Lühge

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Fanghänel für die Überlassung des interessanten Themas, die zahlreichen Anregungen und die jederzeit gewährte Unterstützung herzlich danken.

Herrn Dr. Becker und Dr. Adler von der CHEMTEC LEUNA Gesellschaft für Chemie und Technologie mbH danke ich für die Finanzierung meiner Arbeit und die hervorragende Zusammenarbeit.

Ich danke alle Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Fanghänel für die freundliche, angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Bei der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Israel bedanke ich mich für die Unterstützung bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen.

Herrn Dr. Kluge danke ich für die Anfertigung der ESI-Massenspektren und anregenden Hinweise, Herrn Dr. Ströhl für die 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, Frau Lattka für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, Frau Dr. Baumeister für die Röntgenstrukturanalyse, Herrn Dr. Mörke und Mitarbeitern für die Anfertigung der ESR-Spektren, Herrn Dr. Strehmel für die quantenchemischen Berechnungen, Frau Hoffmann für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau Berthold für die FTIR-Spektren und Herrn Dr. Rosche für die Anfertigung der MALDITOF-Massenspektren.

Lebenslauf

Name: Thomas Lüthge

geboren: 15. Januar 1969 in Merseburg

Familienstand: ledig

Schulbildung: September 1975 - August 1985 Polytechnische Oberschule in Leuna
September 1985 - August 1987 Spezialklassen für Chemie der Technischen Hochschule Merseburg (Abitur August 1987)

Wehrdienst: Oktober 1987 - Januar 1990

Studium: September 1990 - Juni 1995 Chemiestudium an der Technischen Hochschule Merseburg (seit April 1993 MLU Halle-Wittenberg)

Diplomarbeit: „Synthese und Charakterisierung langwellig absorbierender Azofarbstoffe unter Verwendung von Triazoliumkupplern“
Arbeitsgruppe Prof. Fanghänel (Diplom Juni 1995)

Tätigkeiten: Februar 1990 - Juli 1990 Laborant im Forschungslabor „Chemie der Informationsaufzeichnungsmaterialien“ der Firma ORWO Wolfen
Juli 1995 - Februar 1996 wiss. Hilfskraft im FB Chemie der MLU Halle-Wittenberg, Institut f. Org. Chemie
März 1996 - Juni 1999 wiss. Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Prof. Fanghänel (MLU Halle-Wittenberg)
seit Juli 1999 wiss. Mitarbeiter im Projekt „Rußmodifizierung“

Kenntnisse: Englisch (Sprachkundigenprüfung); Französisch (Fachsprache);
Japanisch (Grundkenntnisse)
EDV (Textverarbeitung, Tabellenkalkulation)

Merseburg, den 27.05.2000