

Rhamnolipidester als Emulgatoren und Bildung inverser wurmartiger Mizellen

-

Duale Fluoreszenz bei 1-Aminocyanoindol- und *N*-substituierten *p*-Cyanoanilinderivaten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(*Dr. rer. nat.*)

vorgelegt von

David Liese

geboren in Crivitz

Fakultät für Chemie
Institut für Organische Chemie
Universität Duisburg-Essen

2020

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/74010

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20211122-083804-3

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2017 bis Juni 2020 an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gebhard Haberhauer angefertigt.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe. Ich erkläre weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder einer anderen Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, 30.06.2020

.....

(David Liese)

Gutachter: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Jun.-Prof. Dr. Jens Voskuhl

Vorsitzender: Prof. Dr. Christian Mayer

Tag der Disputation: 18.11.2020

gewidmet
meinem Großvater
Horst Güttler

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer danke ich für die Bereitstellung der interessanten Aufgabenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen.

Ich danke Herrn Jun.-Prof. Dr. Jens Voskuhl für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Christian Mayer danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern im Arbeitskreis Haberhauer insbesondere Helma Kallweit, Petra Schneider und Katrin Steiger für die stets angenehme Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich allen Studenten, die in Form von Bachelorarbeiten sowie Analytik-Praktika zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben: Jasmin Paskuda, Martin Floß, Nina Semleit, Hannah Siera, Zoe Nonie Scheller und Marco Schmiedtchen.

Mathis Kreuzahler danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Vielen Dank auch an Dr. Torsten Schaller und Dr. Felix Niemeyer für das Aufnehmen der NMR-Spektren.

Frau Gudrun Heinrich, Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow sowie Dr. Johannes Troendlin danke ich für die Anfertigung der Massenspektren.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Hans Henning Wenk, Xin Lu sowie Dr. Jochen Kleinen von der Evonik Industries AG für die Bereitstellung des interessanten Themas, fachliche Hilfestellungen und die Möglichkeit, in ihren Laboren zu arbeiten. Für die angenehme Zusammenarbeit im Labor danke ich Sandra Nattland und Frank Unger.

Für die finanzielle Unterstützung während der Promotion in Form eines Stipendiums danke ich der Evonik Industries AG.

Mein letzter Dank gilt meinen Eltern sowie meinem Bruder und meiner Schwägerin, die mir immer einen angenehmen familiären Rückhalt bieten.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	6
3	Synthese und Untersuchung von Rhamnolipidestern	11
3.1	Einleitung	11
3.1.1	Tenside	11
3.1.2	Biotenside	13
3.2	Problemstellung	15
3.3	Synthese der Dirhamnolipidester	16
3.3.1	Synthesen anhand einer Referenzsubstanz	16
3.3.2	Synthese von Dirhamnolipidestern	19
3.3.3	Synthese von Dirhamnolipidestern im Multigramm-Maßstab	25
3.4	Untersuchungen der gelierenden Eigenschaft von Rhamnolipidestern	29
3.4.1	Löslichkeitsversuche der Dirhamnolipidester	29
3.4.2	Untersuchung von Dirhamnolipid-C6-dirhamnolipid	30
3.4.3	Rheologie der Dirhamnolipidester-Organogele	33
3.4.4	Fazit der Auswertung der rheologischen Untersuchungen	47
3.4.5	Mikroskopie der Organogele	50
3.5	Untersuchungen der Dirhamnolipidester als Emulgator	52
3.6	Schlussfolgerung	67
4	Fluoreszenzuntersuchungen an Rotoren	68
4.1	Einleitung	68
4.1.1	Elektromagnetische Strahlung	68
4.1.2	Elektronische Übergänge in Molekülen	69
4.1.3	Relaxationsvorgänge im angeregten Zustand	71
4.1.4	Solvatochromie - Lippert-Mataga-Gleichung	73
4.1.5	TICT-Zustände	76
4.1.6	PLICT-Zustände	78
4.1.7	PLATICT-Zustände	79
4.2	Allgemeine Anmerkungen zu den spektroskopischen Untersuchungen	81
4.2.1	Verwendete Lösungsmittel	81
4.2.2	Viskositätsabhängigkeit von Emissionsspektren	82
4.2.3	Temperaturabhängigkeit von Emissionsspektren	83
4.2.4	Fluoreszenzquantenausbeute	84

4.3	Variation des Donors	85
4.3.1	Problemstellung	85
4.3.2	Experimenteller Teil	85
4.3.2.1	Synthesen der <i>N</i> -substituierten Indole	85
4.3.2.2	Spektroskopische Untersuchungen	88
4.4	Modifikation der Akzeptor- und Donoreinheit	92
4.4.1	Problemstellung	92
4.4.2	Experimenteller Teil	96
4.4.2.1	Synthesen der 1-Aminoindolderivate	96
4.4.2.2	Untersuchungen	101
4.4.2.3	Schlussfolgerung	126
4.5	LE-, ICT-, TICT-, PLICT- und PLATICT-Zustände bei <i>N</i> -substituierten <i>p</i> -Cyanoanilinderivaten	127
4.5.1	Problemstellung	127
4.5.2	Experimenteller Teil	128
4.5.2.1	Synthesen der <i>p</i> -Cyanoanilinderivate	128
4.5.2.2	Untersuchungen	130
4.5.2.3	Schlussfolgerung	137
5	Präparativer Teil	138
5.1	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	138
5.2	Verwendete Methoden	138
5.3	Synthsevorschriften	141
6	Literatur	197
7	Anhang	III
7.1	Abkürzungen und Symbole	III
7.2	HPLC-Chromatogramme der Dirhamnolipidester (Rohprodukte)	V
7.3	Spektroskopische Daten ausgewählter Verbindungen	VI
7.4	Kristallstrukturdaten	X
7.5	NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen	XVIII
7.6	Lebenslauf	LIV

1 Zusammenfassung

Rhamnolipide sind hochfunktionelle Moleküle, welche unter anderem vom Bakterium *Pseudomonas aeruginosa* produziert werden. Der strukturelle Aufbau der Rhamnolipide mit hydrophilen Zuckereinheiten und langen hydrophoben Alkylketten machen diese Substanzklasse zu Vertretern der Biotenside. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Synthese langkettiger Rhamnolipidester unter milden Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten möglich ist. Die optimierte Reaktionsführung erwies sich als sehr robust und auch eine Skalierbarkeit im Multigramm-Maßstab war erfolgreich.

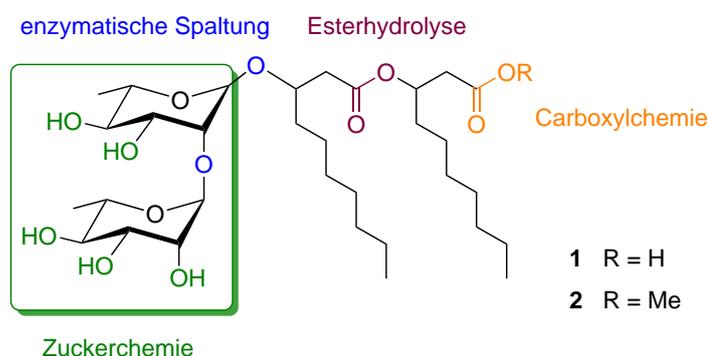


Abbildung 1.1: Die unterschiedlichen Funktionalitäten eines Dirhamnolipids.

In unpolaren Lösungsmitteln bilden Dirhamnolipidester bereits bei sehr geringen Konzentrationen von 1% (w/w) hochviskose Flüssigkeiten bzw. Gele.



Abbildung 1.2: Strukturformel von Dirhamnolipidethylester (links), Dirhamnolipidethylester in Benzol bei hoher Temperatur und bei Raumtemperatur (Mitte) sowie das Gelphasendiagramm von Dirhamnolipidethylester in Benzol bestimmt mit der „drop/flow“-Methode (Blau = Gel, Rot = Lösung, Violett = Übergangsbereich).

Rheologische Untersuchungen haben gezeigt, dass die gelierende Eigenschaft der Dirhamnolipidester auf die Bildung inverser wurmartiger Mizellen zurückzuführen ist. Die Verschränkung unterschiedlicher Wurmmizellen aufgrund schwacher Dispersionswechselwirkungen zwischen den Alkylketten führt zu netzwerkartigen Strukturen, in

denen das Lösungsmittel immobilisiert wird. Strukturabhängige Bestimmungen der Phasenübergangstemperaturen zeigten, dass die Gelbildungsfähigkeit der Dirhamnolipidester mit zunehmender Kettenlänge abnimmt.

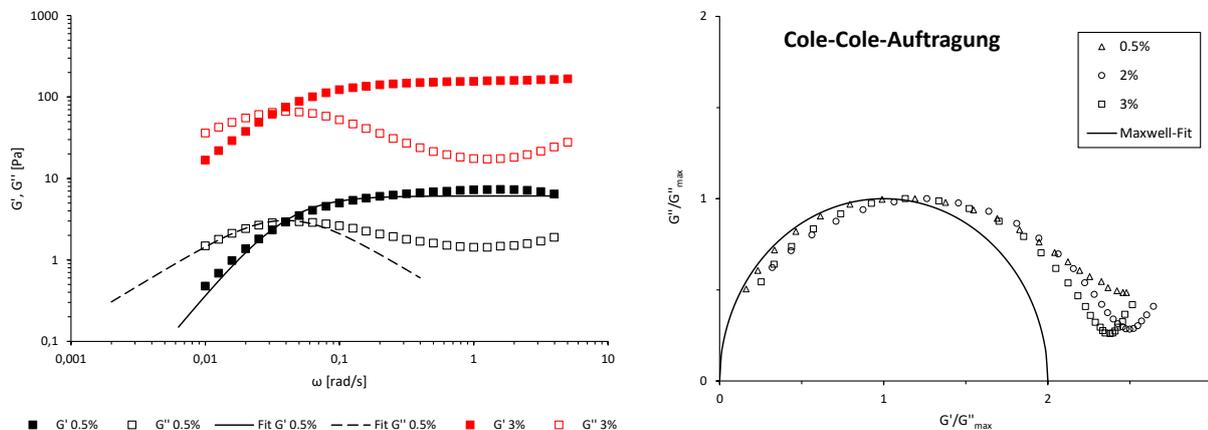


Abbildung 1.3: Doppeltlogarithmische Auftragung der dynamischen Module (G' , G'') gegen die Scherfrequenz von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (0.5% und 3%) [$A = 0.2\%$, $T = 15\text{ °C}$] (links) und Cole-Cole-Auftragung (Fit = durchgezogene Linie) für die unterschiedlichen Konzentrationen (rechts).

In einer doppeltlogarithmischen Auftragung der dynamischen Module G' (Speichermodul) und G'' (Verlustmodul) gegen die Scherfrequenz (Abbildung 1.3) zeigt sich das charakteristische Bild wurmartiger Mizellen mit einer halbkreisförmigen Anordnung der dynamischen Module in der Cole-Cole-Auftragung. Die Bildung netzwerkartiger Strukturen konnte außerdem mit Hilfe bildgebender Verfahren (POM- und AFM-Mikroskopie) gezeigt werden. Die Reversibilität der Gelbildung konnte anhand von DSC-Untersuchungen bestätigt werden.

In dieser Arbeit konnte weiterhin gezeigt werden, dass Dirhamnolipidester als nichtionische Tenside in der Lage sind, O/W-Emulsionen zu stabilisieren. Die Stabilität ist hierbei stark abhängig von der Formulierung der Emulsionen sowie der Kettenlänge der eingesetzten Dirhamnolipidester.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden 1-Aminocyanoindol- und *N*-substituierte *p*-Cyanoanilinderivate hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Hierbei handelt es sich um Akzeptor-Donor-Systeme mit unterschiedlichen Substitutionsmustern. In Abbildung 1.4 ist eine Übersicht der modifizierten 1-Aminoindole gezeigt, welche in dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert werden konnten. Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen konnte gezeigt werden, dass im angeregten Zustand zwei Zustände existieren, die Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. Diese Zustände wurden als ein ICT- und ein

PLICT-Zustand identifiziert. Da die Emission theoretisch aus beiden Zuständen gleichzeitig erfolgen kann, wenn diese im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, handelt es sich bei modifizierten 1-Aminocyanindolderivaten um potentielle Vertreter von Substanzen, die eine duale Fluoreszenz aufweisen.

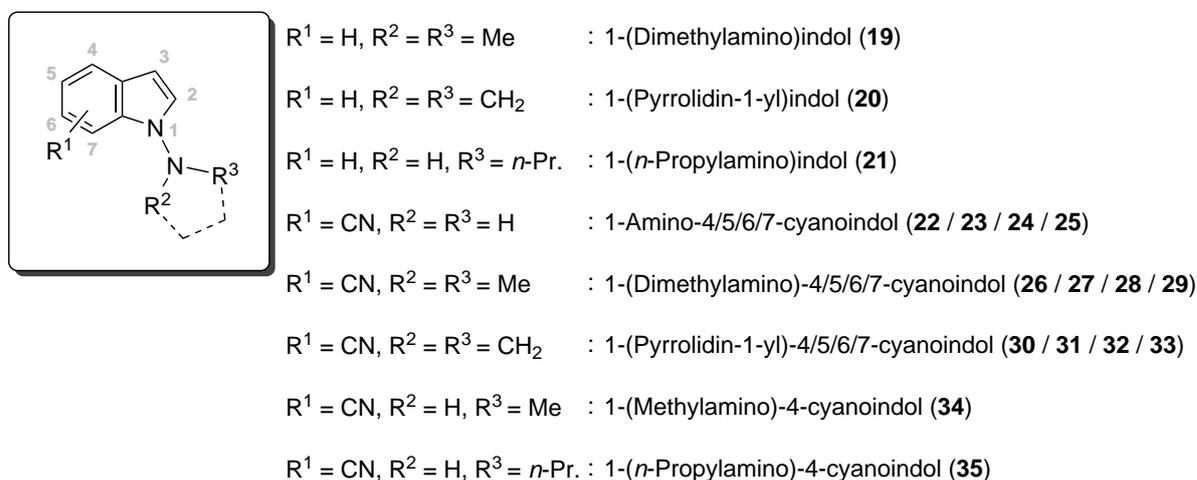


Abbildung 1.4: Übersicht der modifizierten 1-Aminoindole, welche in dieser Arbeit synthetisiert und spektroskopisch untersucht wurden.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass *N*-alkylierte 1-Aminoindole nur eine Bande im Emissionsspektrum aufweisen. Diese Bande konnte aufgrund des solvatochromen Effekts und der hohen Stokes-Verschiebung von $> 12\,000\text{ cm}^{-1}$ der Emission aus dem PLICT-Zustand zugeordnet werden, welche durch eine Rotation im angeregten Zustand charakterisiert ist.

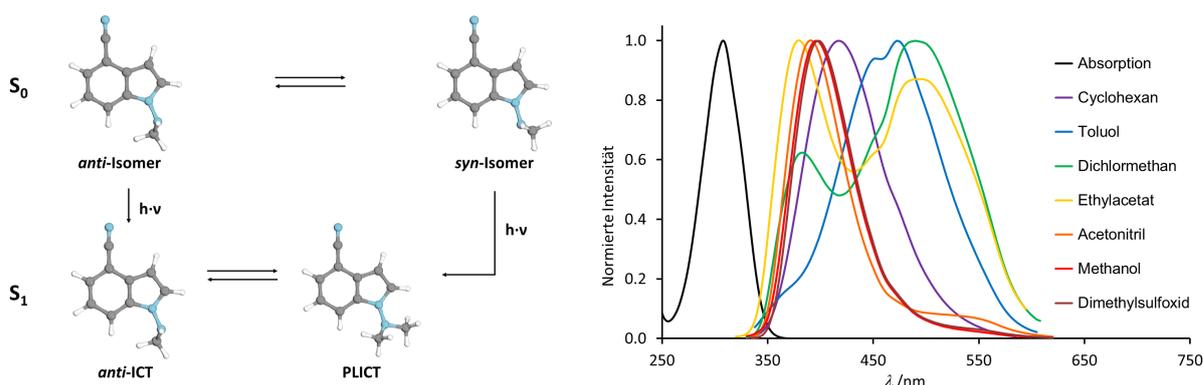


Abbildung 1.5: Berechnete Geometrien (CAM-B3LYP/def2-TZVP) von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (**26**) im Grund- (S_0) und angeregten Zustand (S_1) und die normierten Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 310\text{ nm}$).

Akzeptormodifizierte 1-Aminoindole mit einer Cyanogruppe zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte duale Fluoreszenz. Dies ist am Beispiel von 1-(Dimethylamino)-4-cyano-

indol in Abbildung 1.5 gezeigt. Beide Emissionsbanden haben einen deutlichen solvatochromen Effekt und stammen daher aus einem Zustand, der durch einen Ladungstransfer nach der Anregung gekennzeichnet ist. Weiterhin konnte aus den spektroskopischen Ergebnissen abgeleitet werden, dass die duale Fluoreszenz auf zwei unterschiedliche Strukturen (*anti*- und *syn*-Isomer) im Grundzustand zurückzuführen ist. Während eine Emissionsbande die Charakteristika (solvatochromer Effekt und spektrale Lage) gewöhnlicher Indol-derivate aufweist, ist die zweite Bande deutlich bathochrom verschoben (Stokes-Verschiebung $> 11\,000\text{ cm}^{-1}$ in Ethylacetat). Basierend auf den quantenchemischen Rechnungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Banden um Emissionen aus dem *anti*-ICT- sowie PLICT-Zustand handelt. Weiterhin kann die Ursache des Auftretens der dualen Fluoreszenz anhand der Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Polarität des Lösungsmittels plausibel erklärt werden: In polaren Lösungsmitteln wird der PLICT-Zustand so stark stabilisiert, dass ein strahlungsfreier Übergang in den Grundzustand erfolgen kann. Folglich wird die ICT-Emission sichtbar und die Gesamtquantenausbeute nimmt ab.

Zur Unterscheidung der ICT- und PLICT-Emissionsbanden von Indolderivaten wurde ein neuartiges qualitatives Schema erarbeitet (Abbildung 1.6). In einer zweidimensionalen Darstellung, bei der die Stokes-Verschiebung gegen die Steigung des Lippert-Mataga-Plots aufgetragen wird, werden mehrere Bereiche erhalten, die Emissionen aus unterschiedlichen Zuständen entsprechen. Hierbei ist die Stokes-Verschiebung ein Parameter, der durch Relaxationsprozesse im angeregten Zustand beeinflusst wird (Solvationsrelaxation, Änderung der geometrischen Anordnung etc.). Die Steigung im Lippert-Mataga-Plot ist ein Maß für die Stärke des Ladungstrfers im angeregten Zustand.

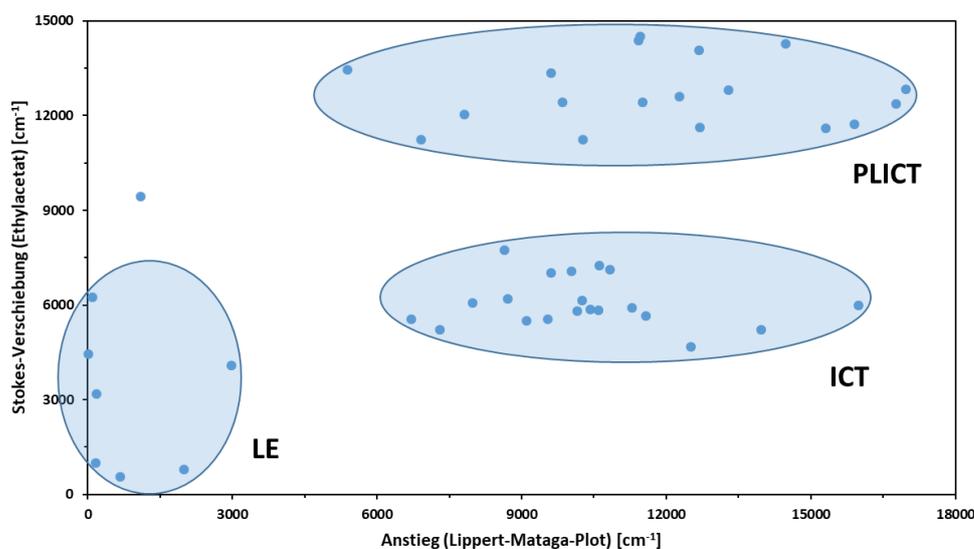


Abbildung 1.6: Qualitatives Schema zur Einordnung von Emissionsbanden von Indolderivaten.

In dieser Arbeit wurden ebenfalls *N*-substituierte *p*-Cyanoanilinderivate untersucht. Von besonderem Interesse sind hier die Verbindungen 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**) und *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**). Beide Substanzen zeigen eine ausgeprägte duale Fluoreszenz mit einer stark bathochrom verschobenen Emissionsbande in unpolaren Lösungsmitteln (Abbildung 1.7). Diese verschwindet mit steigender Polarität des Lösungsmittels und es tritt zunehmend eine neue hypsochrom verschobene Bande auf.

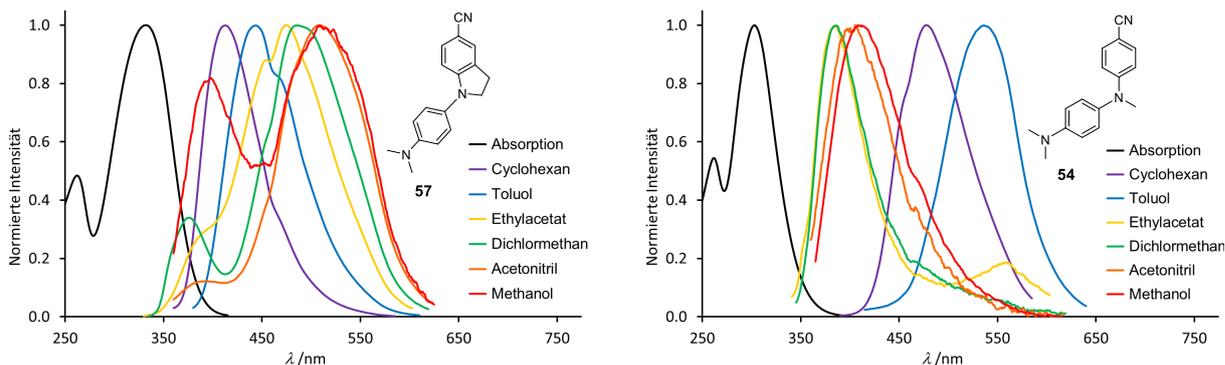


Abbildung 1.7: Strukturformeln von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**) und *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**) sowie deren normierten Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Im Fall von **57** kann die stark bathochrom verschobene Bande mit einem solvatochromen Effekt der Emission aus dem PLICT-Zustand zugeordnet werden, was durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden konnte. Die zweite Bande mit geringerer Stokes-Verschiebung, welche in polaren Lösungsmitteln auftritt, zeigt die Charakteristika einer ICT-Emission. **57** ist damit eine neuartige PLICT-Verbindung mit einer lösungsmittel-abhängigen dualen Fluoreszenz.

Eine weitere neue Akzeptor-Donor-Verbindung mit einer dualen Fluoreszenz ist **54**. Die quantenchemischen Rechnungen haben gezeigt, dass im angeregten Zustand zwei Strukturen existieren, die Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. Es handelt sich hierbei um einen TICT- sowie einen PLATICT-Zustand. In den Emissionsspektren sind lösungsmittelabhängig ebenfalls zwei Banden zu beobachten. Eine Bande zeigt eine für unpolare Lösungsmittel ungewöhnlich hohe Stokes-Verschiebung (Cyclohexan: $13\,400\text{ cm}^{-1}$), was auf eine starke Änderung der geometrischen Anordnung im angeregten Zustand hindeutet. Zu erklären ist dies mit den zwei Rotationen, die nötig sind, um den PLATICT-Zustand zu erreichen. In polaren Lösungsmitteln ist eine zweite Bande mit einer geringeren Stokes-Verschiebung und einem solvatochromen Effekt zu beobachten. Ob es sich hierbei jedoch um eine sehr stark bathochrom verschobene ICT-Bande oder eine TICT-Bande mit sehr geringer Stokes-Verschiebung handelt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

2 Summary

Rhamnolipids are highly functional molecules, which are produced by the bacteria *Pseudomonas aeruginosa*. Rhamnolipids consist of hydrophilic sugar parts and long hydrophobic alkyl chains. These characteristics make them a member of the biosurfactants. In this work, it was shown that the synthesis of long-chained rhamnolipid esters can be achieved under mild conditions and with high yields. Under optimized conditions, the reaction is very robust and scalable at least to a multi gramm scale.

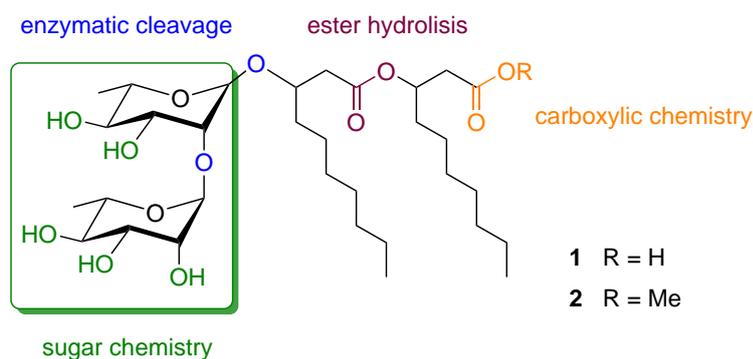


Figure 1: Dirhamnolipids different types of functionality.

Dirhamnolipid ester tend to form highly viscous fluids or even gels at very low concentration of 1% (w/w) in apolar solvents.



Figure 2: Chemical structure of dirhamnolipid ethyl ester (left), dirhamnolipid ethyl ester in benzene at high temperature and at ambient temperature (center) and a gel phase diagram of dirhamnolipid ethyl ester in benzene obtained with the „drop/flow“-method (blue = gel, red = solution, purple = transition region).

Gelation properties of dirhamnolipid ester can be deduced to the formation of invers wormlike micelles, which was shown by rheological analysis. These wormlike micelles tend to entangle with one another by dispersion interaction between their alkyl chains. Thus, building network-like structures in which the solvent is immobilized. The ability to gel a solvent decreases with increasing length of the alkyl ester chain. This behavior was

observed while investigating the phase transition temperature of dirhamno lipid ester with varying alkyl chain lengths.

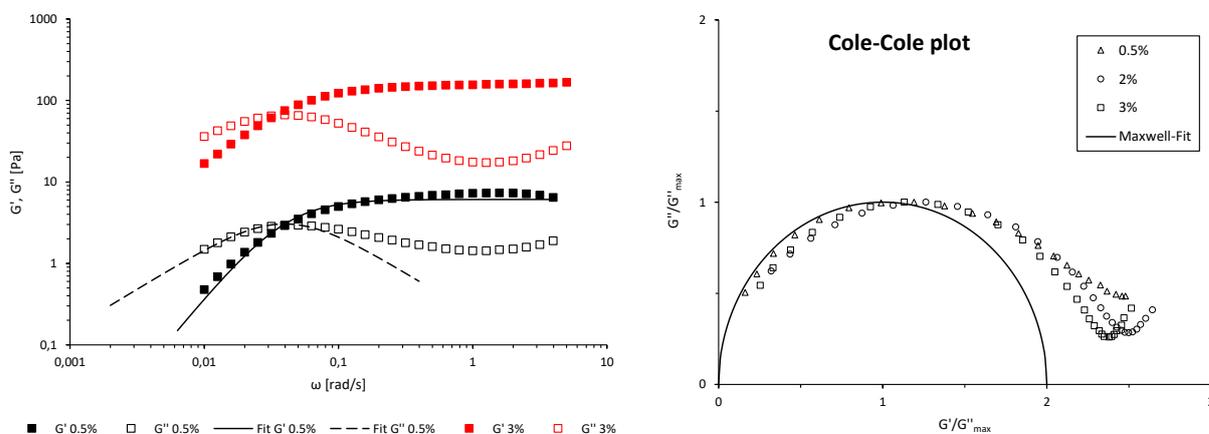


Figure 3: Double logarithmic plot of the storage modulus (G') and loss modulus (G'') against the shear frequency of dirhamnolipid-C2-ester in toluene (0.5% and 3%) [$A = 0.2\%$, $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$] (left) and Cole-Cole plot (fit = continuous line) at different concentrations (right).

In a double logarithmic plot of the storage modulus (G') and loss modulus (G'') against the shear frequency (Figure 3) the typical image for wormlike micelles is obtained. The Cole-Cole plot for the data of G' and G'' is described as a semicircle. This further proves the existence of wormlike micelles. The formation of network-like structures was verified by imaging methods like POM- and AFM-microscopy. The reversibility of the gelation process was confirmed by DSC analysis.

In this work, it was also shown that dirhamnolipid ester can act as nonionic tensids stabilizing O/W-emulsions. The stability of the emulsions strongly depends on the formulation as well as the alkyl chain lengths of the used dirhamnolipid ester.

In the second part of this work, 1-aminocyanoindoles and N -substituted p -Cyanoaniline derivatives were analyzed regarding their spectroscopic properties. These are acceptor donor type systems with varying substitution pattern. Figure 4 summarizes the modified 1-aminoindoles, which were successfully synthesized in this work. Quantum chemical calculations revealed that there are two distinct conformations in the excited state. Both states are minima on the energy hypersurface and were identified as an ICT and a PLICT state. In theory, the emission can occur from both states simultaneously when there is a thermodynamic equilibrium between these states. Therefore, modified 1-aminocyanoindoles are potential candidates of fluorophores showing dual fluorescence.

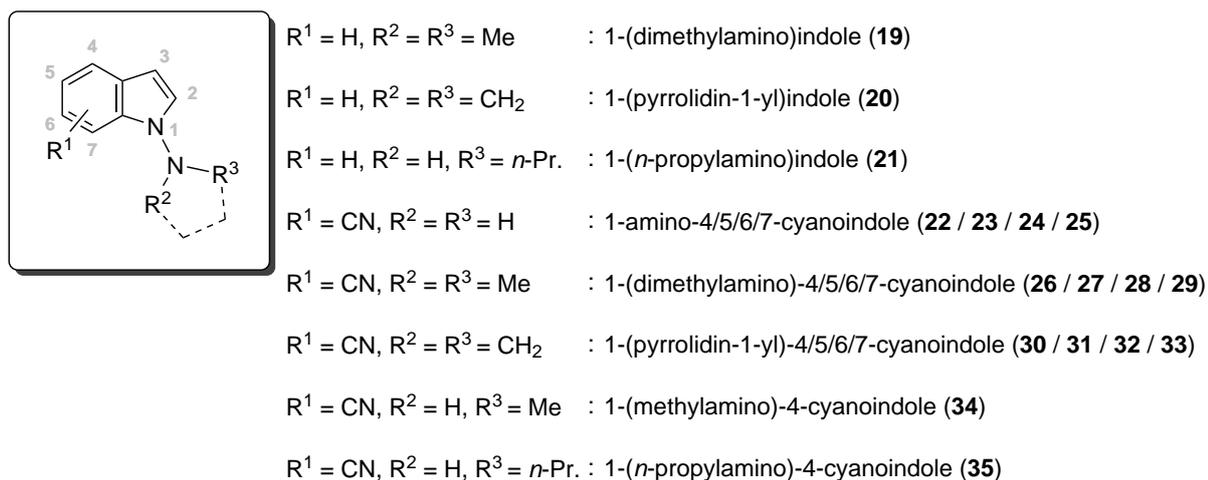


Figure 4: Summary of the modified 1-aminoindoles, which were synthesized in this work and analyzed regarding their spectroscopic properties.

Only one emission band was observed for *N*-alkylated 1-aminoindoles. This band is characterized by a solvatochromic effect and a large Stokes shift ($> 12\,000\text{ cm}^{-1}$). Therefore, a charge transfer combined with a geometrical relaxation occurs in the excited state. This emission is assigned to the PLICT state with a rotational relaxation in the excited state.

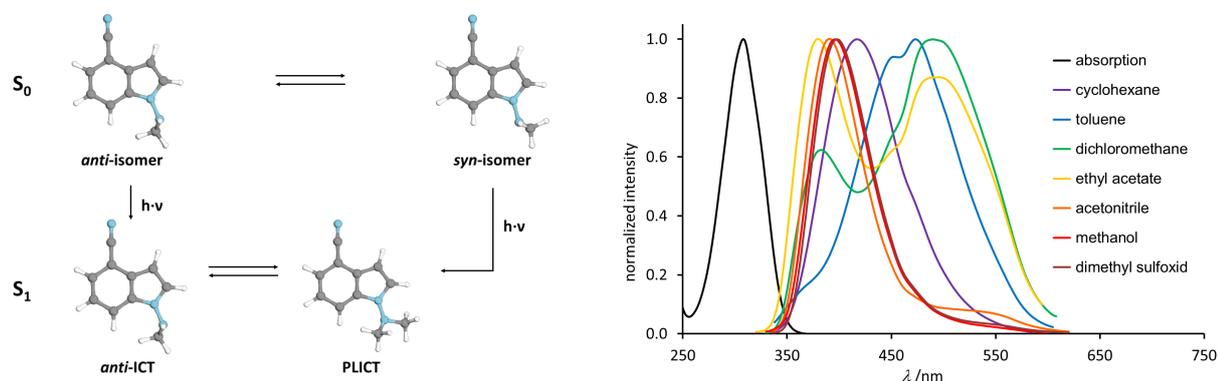


Figure 5: Calculated geometries (CAM-B3LYP/def2-TZVP) of 1-(dimethylamino)-4-cyanoindole (**26**) in the ground (S_0) and excited states (S_1) and the normalized absorption (methanol) and emission spectra (0.1 mM) in various solvents ($\lambda_{\text{exc.}} = 310\text{ nm}$).

A more or less pronounced dual fluorescence is observed for 1-aminoindoles containing a cyano group on the acceptor side as shown for 1-(dimethylamino)-4-cyanoindole in Figure 5. Both emission bands exhibit a clear solvatochromic effect and therefore stem from excited states, which are both characterized by a charge transfer after excitation. From the evaluation of the excitation spectra it can be deduced that the dual fluorescence is caused by two different isomers (*anti*- and *syn*-isomer) in the ground state. One emission band shows the same characteristics (solvatochromic effect and Stokes shift) as ordinary indole derivatives. However, the other band is characterized by a large bathochromic shift

(Stokes shift $> 11\,000\text{ cm}^{-1}$ in ethyl acetate). Both emission bands can be assigned to the *anti*-ICT and PLICT state, which is consistent with the results obtained by quantum chemical calculations. The dual fluorescence is heavily dependent on the solvents polarity. In apolar solvents the PLICT emission is mainly observed, whereas in polar solvents the ICT emission tends to dominate the emission spectra. By measuring the fluorescence quantum yield as a function of the polarity of the solvent, the cause of the dual fluorescence can be explained as follows: in polar solvents the PLICT state is stabilized to such an extent that the transition from the excited to the ground state occurs radiationless (fluorescence quantum yield decreases). Thus, the ICT emission becomes more and more visible with increasing polarity of the solvent.

To distinguish the ICT from the PLICT emission bands of indole derivatives, a novel qualitative scheme was developed (Figure 6). In a two-dimensional representation where the Stokes shift is plotted against the slope of the Lippert-Mataga plot different areas of concentrated data points were obtained. Each can be assigned to the emission from excited states of different types. Here the Stokes shift is a parameter, which is heavily influenced by relaxation processes in the excited state like solvent relaxation or changes in the geometrical arrangement (e.g. rotation). The slope in the Lippert-Mataga plot represents the magnitude of the charge transfer in the excited state.

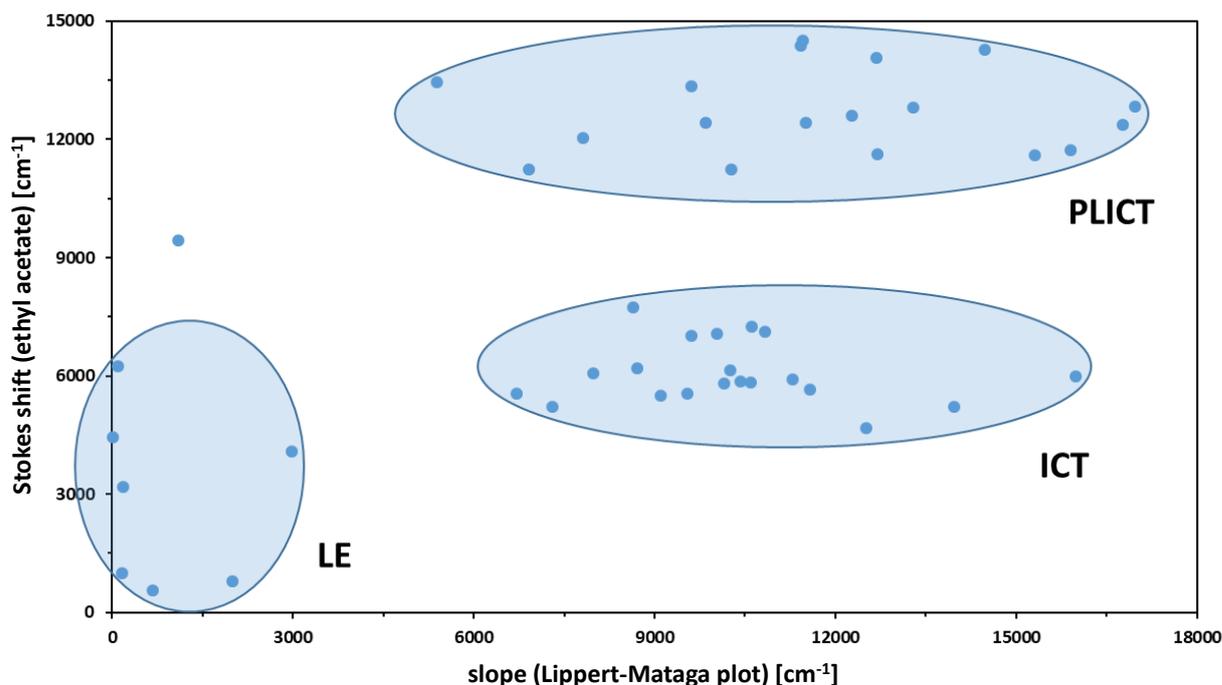


Figure 6: Qualitative scheme for the classification of emission bands obtained from indole derivatives.

In this work, *N*-substituted *p*-cyanoaniline derivatives were also investigated. The compounds 1-(4-(dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindoline (**57**) and *N*-methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitrile (**54**) are of particular interest. Both substances exhibit a distinct dual fluorescence with a bathochromically shifted emission band in apolar solvents that vanishes with increasing polarity of the solvent and a new hypsochromically shifted emission band arises (Figure 7).

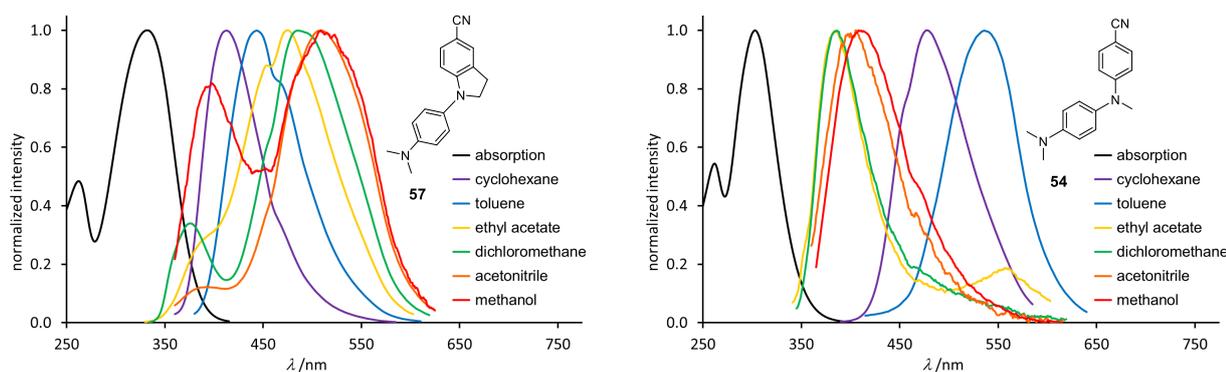


Figure 7: Chemical structures of 1-(4-(dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindoline (**57**) and *N*-methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitrile (**54**) and their normalized absorption (methanol) and emission spectra (0.1 mM) in various solvents.

For **57**, the bathochromically shifted emission band with a solvatochromic effect can be assigned to the PLICT state, which was confirmed by quantum chemical calculations. The second emission band with a lower Stokes shift, which appears in polar solvents, shows the characteristics of the emission from ICT states. Therefore, **57** is a novel PLICT compound with a solvent dependent dual fluorescence.

Another novel acceptor donor type compound with dual fluorescence is **54**. Quantum chemical calculations revealed the existence of two structures in the excited state that are minima on the potential energy surface. One of them is a TICT state and the other can be described as a PLATICT state. In the emission spectra there are also two bands, which can be observed dependent on the polarity of the solvent. One of them is characterized by an unusual large Stokes shift for apolar solvents (cyclohexane: $13\,400\text{ cm}^{-1}$), which is a sign of a substantial change in the geometrical arrangement in the excited state. This can be explained by two independent rotations that lead to the PLATICT state. In polar solvents, there is a new emission band with a smaller Stokes shift and a solvatochromic effect. Whether this is a large bathochromically shifted ICT band or a TICT band with a very low Stokes shift is yet unknown.

3 Synthese und Untersuchung von Rhamnolipidestern

3.1 Einleitung

3.1.1 Tenside

In vielen Alltagsprodukten eines jeden Haushalts wie etwa Wasch- und Reinigungsmittel aber auch kosmetischen Hygieneartikeln und in der Pharmaindustrie ist eine Stoffklasse kaum wegzudenken. Mit ihrer Eigenschaft, Wechselwirkungen zwischen hydrophilen (polaren) und hydrophoben (unpolaren) Phasen zu ermöglichen, sind Tenside notwendige Hilfsmittel (Additive) für viele technische Anwendungen. So werden sie z.B. als Flotationsmittel^[1] bei der Anreicherung von Erzen, als Emulgator und Stabilisator von Emulsionen^[2] oder auch als Zusatzstoff für selbstreinigende Oberflächen (Lotus-Effekt) eingesetzt.^[3] Die Funktionsweise von Tensiden kann auf ihre besondere molekulare Struktur zurückgeführt werden.

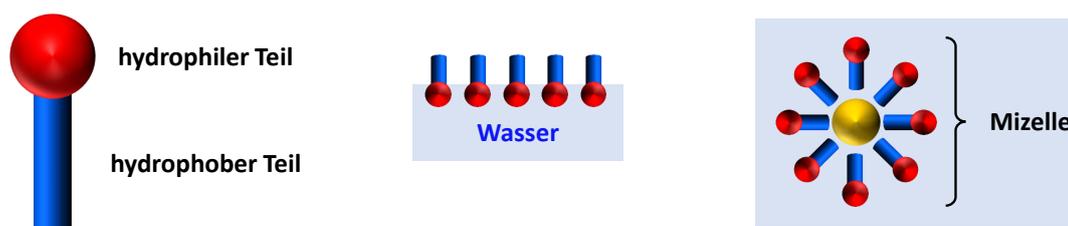


Abbildung 3.1: Stäbchendarstellung eines Tensids (links), Ausrichtung von Tensiden an der Oberfläche von wässrigen Systemen (Mitte) und schematische Darstellung einer Mizelle (rechts).

Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, sind Tenside aus einem hydrophilen „Kopf“ sowie einem hydrophoben (auch lipophilen) „Schwanz“ aufgebaut und werden somit als amphiphil bezeichnet. In wässrigen Systemen lagern sie sich an der Grenzfläche zur Luft an. Der hydrophile Teil taucht in die Wasseroberfläche ein und der hydrophobe Teil zeigt in die Luft. Ist die gesamte Oberfläche benetzt, bilden sich Aggregate (Mizellen), in denen die hydrophoben Reste in der Mitte zusammengelagert sind und die hydrophilen Gruppen zum Wasser zeigen. Im Inneren solcher Mizellen können unpolare Substanzen oder auch ganze Phasen eingelagert sein.

Anhand ihrer molekularen Struktur ist eine Klassifizierung von Tensiden möglich.^[4] Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, können Tenside sowohl eine positive als auch eine negative Partialladung als hydrophilen Teil tragen. Ein entsprechendes Gegenion bewirkt die elektrostatische Neutralität. Ein Beispiel für ein anionisches Tensid ist Natriumdodecylsulfat. Trimethyldodecylammoniumchlorid gehört zur Klasse der kationischen Tenside. Es gibt

aber auch zwitterionische (amphotere) Tenside wie Cocoamidopropylbetain, welches ein Bestandteil fast aller Waschlotionen ist. Hierbei trägt das Tensid die positive und negative Ladung im Molekül. Tenside ohne elektrostatische Ladungen werden als nichtionische Tenside bezeichnet. Zu den Vertretern dieser Tensidklasse zählen alkylierte Polyether.

<u>Klassifizierung</u>	<u>Modell</u>	<u>Beispiel</u>
Anionische Tenside		<chem>CCCCCCCCCCCCCCCCOS(=O)(=O)[O-].[Na+]</chem>
Kationische Tenside		<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)Cl-</chem>
Amphotere Tenside		<chem>CCCCCCCCCCCCCCCCNC(=O)CC[N+](C)(C)C(=O)[O-]</chem>
Nichtionische Tenside		<chem>CCCCCCCCCOCC(OCCO)n</chem>

Abbildung 3.2: Einteilung von Tensidklassen anhand der molekularen Struktur mit entsprechenden Modellen und Beispielen.

Wie bereits beschrieben, sind Tenside in der Lage, zwischen zwei nicht mischbaren Phasen (Wasser und Öl) zu vermitteln. Ist hierbei eine Flüssigkeit in Form kleiner Tröpfchen in der anderen verteilt, wird dieses mikroskopisch heterogene Gemisch als Emulsion bezeichnet. Das wohl bekannteste Beispiel einer Emulsion ist Milch, in der kleine Fetttröpfchen in einer äußeren wässrigen Phase verteilt sind. Emulsionen werden bezüglich der jeweiligen Anordnung von Wasser- und Ölphase zueinander typisiert (Abbildung 3.3).^[5] Sind Öltröpfchen (innere Phase) in einer äußeren wässrigen Phase verteilt, handelt es sich um eine Öl in Wasser Emulsion (O/W). Der umgekehrte Fall feinverteilter Wassertröpfchen in einer äußeren Ölphase entspricht einer Wasser in Öl Emulsion (W/O).

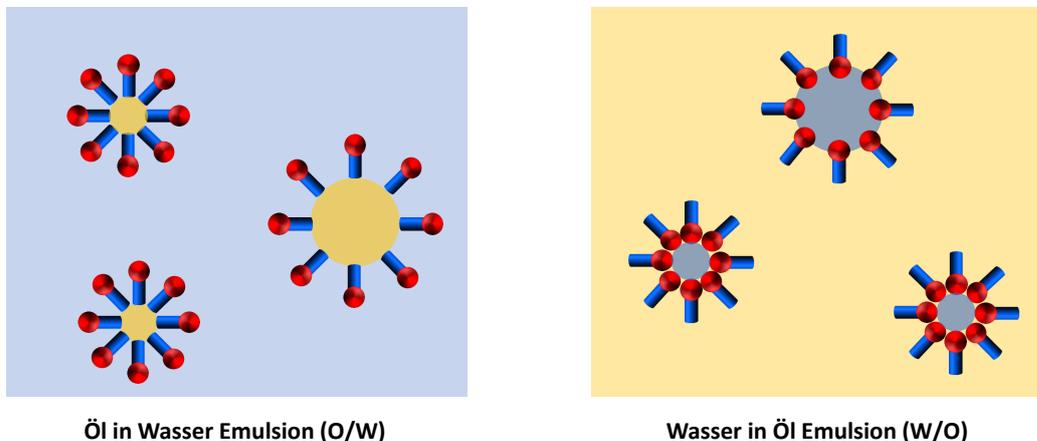


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung unterschiedlicher Emulsionstypen.

3.1.2 Biotenside

Es ist bekannt, dass *Pseudomonas aeruginosa*, ein gramnegatives Stäbchenbakterium, (*R*)-3-[(*R*)-3-[2-*O*-(α -(*S*)-Rhamnopyranosyl)- α -(*S*)-rhamnopyranosyl]oxydecanoyl]oxydecanensäure (**1**) und den korrespondierenden Methylester **2** produzieren kann.^[6] Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, setzen sich Rhamnolipide (RL) aus ein oder zwei Rhamnose-Einheiten und ein bis drei β -Hydroxyfettsäuren zusammen, welche gesättigt oder ungesättigt sein können. Rhamnolipide gehören damit zur Gruppe der hochfunktionalen Biomoleküle. Sie besitzen einige interessante biologische und antibakterielle Eigenschaften, welche bereits 1979 durch Leisinger *et al.* beschrieben wurden.^[7] Die freie Säure **1** vermag sogar als Modulator bei Autoimmunkrankheiten zu fungieren.^[8]

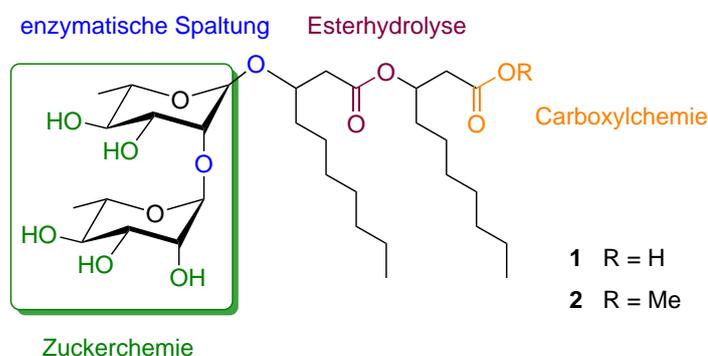
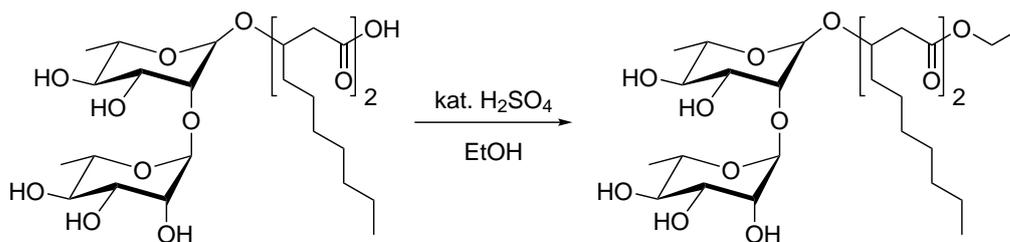


Abbildung 3.4: Die unterschiedlichen Funktionalitäten eines Dirhamnolipids.

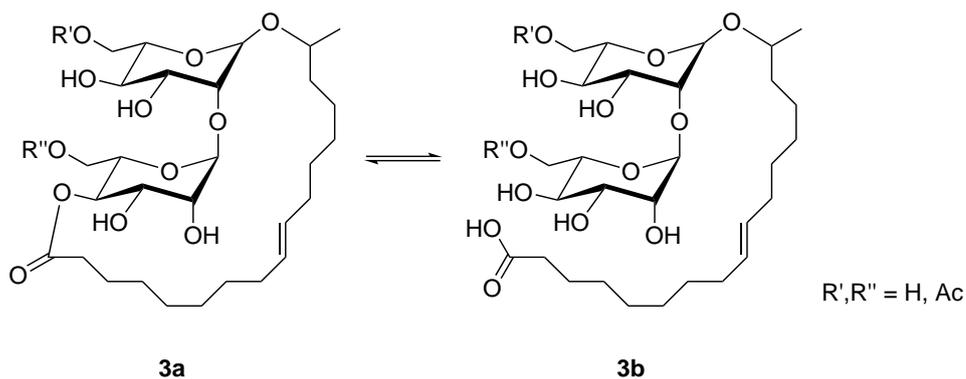
Pseudomonas aeruginosa produziert die Rhamnolipide in einem Fermentationsprozess unter limitierenden Wachstumsbedingungen (z.B. Stickstoff-, Phosphat- oder Eisenlimitierung) aus erneuerbaren, nontropischen Rohstoffen.^[9] Rhamnolipide sind grenzflächenaktive Substanzen (Surfactant, engl., *surface active agent*) und zählen somit zu den Biotensiden. Rhamnolipide sind umweltfreundlich, da diese zu 100% biologisch abbaubar und besser verträglich für Wasserorganismen sind als herkömmliche Tenside. Aus den genannten Gründen eignen sich die Biotenside als Rohstoff für Reinigungs- und Pflegeprodukte und sind von hohem Interesse für die Konsumgüterindustrie.

Aus der Biosynthese der Rhamnolipide können bisher lediglich die Methylester gewonnen werden.^[10] Miao *et al.* konnten 2014 zeigen, wie ethylierte Dirhamnolipide mit einer milden Methode synthetisiert werden können.^[11] Hierbei wurde das Dirhamnolipid in Ethanol vorgelegt, bei 0 °C Schwefelsäure zugegeben und anschließend 24 h gerührt (Schema 3.1). Eine Schützung der Zuckerreste durch Acylierung war nicht notwendig.



Schema 3.1: Ethylierung eines Rhamnolipids nach Miao *et al.*

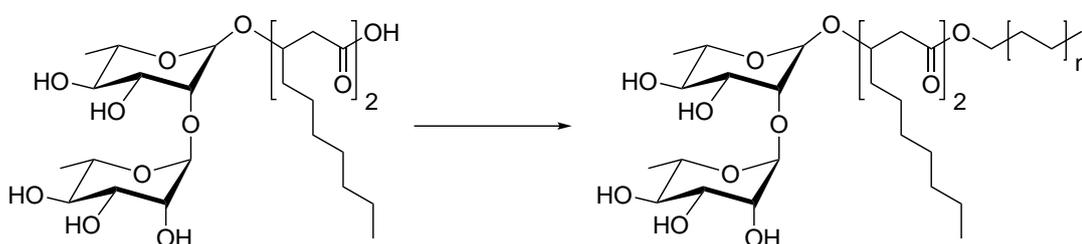
Verwandte der Rhamnolipide sind die Sophorolipide, welche sowohl in Lacton- (**3a**) als auch in Säureform (**3b**) vorkommen (Schema 3.2). Die Rhamno- sowie die Sophorolipide gehören zur Klasse der Glycolipide. Eine Vielzahl an Modifikationen und Untersuchungen zu den Sophorolipiden wurden von Gross *et al.* durchgeführt.^[12] So wurde bereits die Säure **3b** bis zu einer Alkylkette von $n = 6$ verestert.^[13] Ein Übersichtsartikel von Delbeke *et al.* aus dem Jahr 2016 zeigt die Aktualität dieses Themas.^[14] Es werden neben der Biosynthese von Sophorolipidderivaten auch physiologische Eigenschaften, wie etwa die biologische Abbaubarkeit, Giftigkeit und dermatologische Aktivität beschrieben.



Schema 3.2: Sophorolipide in ihrer Lacton- (**3a**) sowie Säureform (**3b**).

3.2 Problemstellung

Rhamnolipide sind erst seit kurzer Zeit in ihrer Säure- bzw. Salzform kommerziell in großen Mengen herstellbar. In der Literatur ist die Synthese von Rhamnolipidestern mit Alkylketten ($n > 2$) zur Untersuchung ihrer emulgierenden Eigenschaften in der dafür vorgesehenen Menge und Reinheit bisher nicht beschrieben. Die Entwicklung einer Methode, Ester unter milden Bedingungen zu synthetisieren, wird zunächst anhand einer Referenzsubstanz beschrieben. Anschließend werden die Reaktionsbedingungen auf das Rhamnolipid übertragen und weiter optimiert. Zuletzt wird gezeigt, dass die Synthese skalierbar ist und Rhamnolipidester somit im Multigramm-Maßstab herstellbar sind.



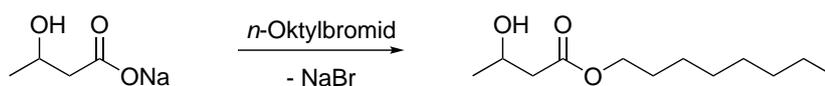
Schema 3.3: Reaktionsgleichung zur Bildung von Rhamnolipidestern.

Nach der Synthese von Dirhamnolipidestern mit Alkylgruppen unterschiedlicher Kettenlänge wird die gebildene Eigenschaft dieser neuen Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln mit Hilfe rheologischer Messungen untersucht. Abschließend wird die Struktur-Wirkungsbeziehung der Rhamnolipidester als Emulgator in unterschiedlichen Systemen beschrieben.

3.3 Synthese der Dirhamnolipidester

3.3.1 Synthesen anhand einer Referenzsubstanz

Das Dirhamnolipid als Ausgangsmaterial der Estersynthesen ist ein hochfunktionales System mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen, sodass die Wahl der richtigen Methode zur Veresterung der erste wichtige Schritt war. Ester sind über eine Vielzahl chemischer Reaktionen zugänglich. Die prominenteste sollte hierbei die säurekatalysierte Bildung eines Esters aus einer Carbonsäure und einem Alkohol sein. Hierbei katalysiert eine Brønstedt-Säure aber nicht nur die Synthese sondern auch die Esterspaltung, weshalb eines der Produkte aus dem Gleichgewicht entfernt werden muss, um hohe Umsätze zu erreichen. Aufgrund der säurelabilen Acetalgruppen im Dirhamnolipid ist diese Methode nicht anwendbar. Eine verwandte Methode ist die Umesterung, welche durch Säuren als auch Basen katalysiert werden kann. Als Beispiel kann hier die Herstellung von Biodiesel im industriellen Maßstab aus Triacylglyceriden durch Umesterung mit Methanol genannt werden.^[15] Da das Dirhamnolipid Esterfunktionen besitzt, die erhalten bleiben sollen und in der Salz- bzw. Säureform vorliegt, entfällt auch diese Herangehensweise. Weiterhin ist es möglich, Carbonsäuren mit Thionylchlorid *in situ* in das entsprechende Säurechlorid zu überführen und dann mit einem Alkohol umzusetzen. Hierbei sind aber unerwünschte Reaktionen der Alkoholgruppen an den Zuckereinheiten des Dirhamnolipids nur mit Hilfe von Schutzgruppen zu vermeiden. Weiterhin ist die Veresterung mit Hilfe von Kopplungsreagenzien wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) möglich. Hierbei leisteten Steglich *et al.* 1978 die Pionierarbeit, weshalb diese Variante auch nach ihm benannt ist.^[16] Zeitgleich zu der vorliegenden Arbeit publizierten Lu *et al.* 2017 ein Patent, in dem die Synthese von langkettigen Dirhamnolipidestern durch eine Steglich-Veresterung beschrieben ist.^[17]



4

Schema 3.4: Umsetzung von Natrium-β-hydroxybutanoat mit *n*-Oktylbromid zum 3-Hydroxybutansäureoktylester (4).

In dieser Arbeit soll jedoch ein weiterer Ansatz verfolgt werden, der zu weniger Nebenprodukten führt und somit eine einfachere Reinigung des Reaktionsgemisches ermöglicht. Außerdem sollen so hohe Umsätze unter milden Reaktionsbedingungen auch im Multigramm-Maßstab erreicht werden. Als Ausgangspunkt wurde die Umsetzung eines Carbonsäuresalzes mit einem Alkylbromid in einer S_N2-Reaktion gewählt, wie es in Schema 3.4 gezeigt ist.

Zunächst wurden Reaktionen mit Natrium- β -hydroxybutanoat als Referenzsubstanz durchgeführt, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden. Natrium-3-hydroxybutanoat wurde deshalb gewählt, weil es mit der Säure- und der Alkoholgruppe die nötigen Funktionalitäten besitzt, die für die Synthese des Esters entscheidend und auch im Dirhamnolipid vorhanden sind. Die Reaktionsführung ist säurefrei, sodass die Acetal- und Estergruppen im Dirhamnolipid in weiterführenden Optimierungsschritten stabil sein sollten.

Für die Synthese des Esters wurde Natrium- β -hydroxybutanoat vorgelegt und anschließend das Lösungsmittel und eventuelle Additive zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht refluxiert und anschließend extraktiv aufgearbeitet. Die erfolgreiche Synthese konnte anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nachgewiesen werden, welches in Abbildung 3.5 gezeigt ist. Zusätzlich zu den farblich zugeordneten Signalen kann das Signal bei $\delta = 4.70$ ppm dem Proton der Hydroxylgruppe zugeordnet werden, da es kein Korrelations-signal im HSQC-Spektrum zeigte. Die Aufspaltung des Signals in ein Dublett bestätigt diese Annahme. Weiterhin befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.25$ ppm ein Multipllett mit einem Integral von zehn, welches sich aus den Signalen von fünf Methylengruppen der Alkylkette zusammensetzt.

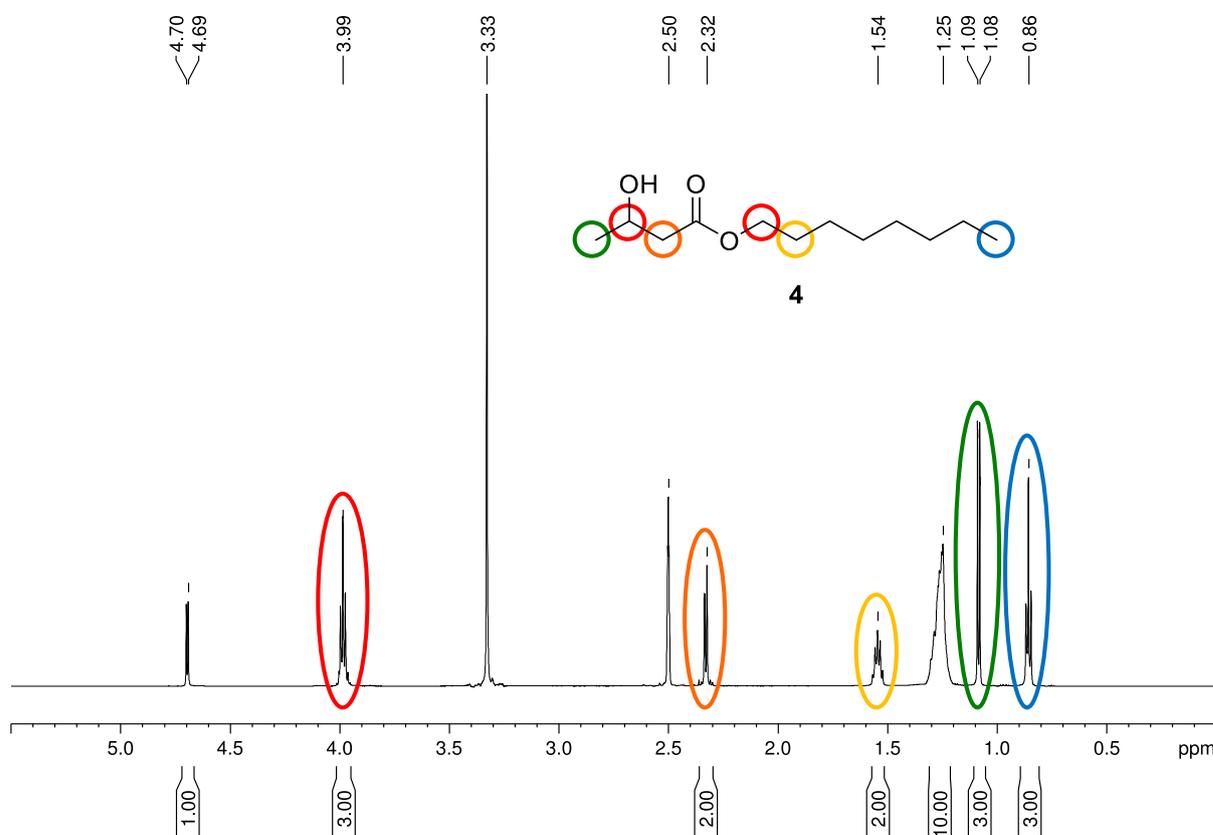


Abbildung 3.5: Zuordnung der Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) zur chemischen Struktur des 3-Hydroxybutansäureoktylesters (4).

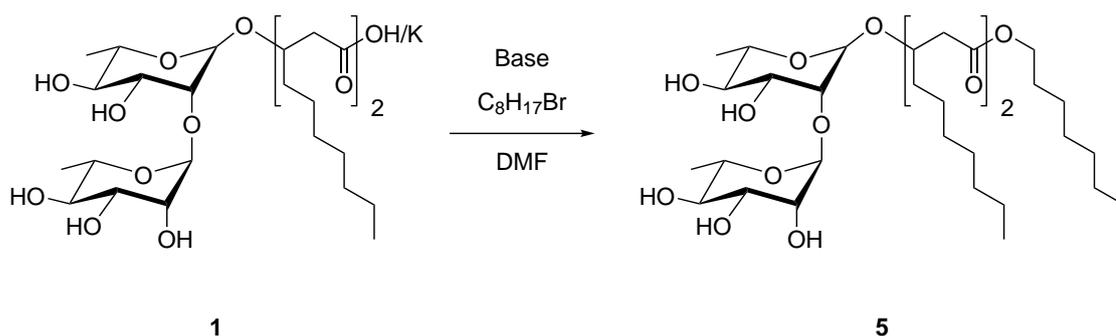
Die Ergebnisse der Lösungsmittelversuche sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In den Einträgen 1–4 führte die Reaktion zu keinen Umsätzen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Edukte unterschiedlicher Polarität sind. Das Carbonsäuresalz ist sehr polar und das *n*-Oktylbromid unpolar. Eines der beiden Edukte ist nicht im Lösungsmittel löslich, sodass der Einsatz von Phasentransferkatalysatoren, hier Alkylammoniumbromiden, untersucht wurde. In Aceton ist auch unter diesen Bedingungen kein Umsatz zu beobachten. In Kombination mit der Zugabe von Kaliumiodid konnten moderate Ausbeuten in 1,2-Dimethoxyethan und Acetonitril erreicht werden. Hierbei wird das Alkylbromid nicht nur *in situ* in einer Finkelstein-Reaktion in das reaktivere Iodid überführt, sondern es können auch höhere Temperaturen gewählt werden.^[18] Das beste Ergebnis ohne die Notwendigkeit von Additiven mit der höchsten Ausbeute wurde in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) erreicht. Dies ist damit zu erklären, dass beide Edukte in DMF löslich sind. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in den nächsten Schritten diese Reaktionsführung auf das Dirhamnolipid übertragen.

Tabelle 3.1: Lösungsmittel-Screening der Umsetzung von Natrium- β -hydroxybutanoat mit *n*-Oktylbromid.

Eintrag	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Additive	Ausbeute [%]
1	Toluol	100		-
2	1,4-Dioxan	100		-
3	Ethylacetat	80		-
4	Aceton	50		-
5	Aceton	50	Aliquat 100	-
6	Aceton	50	Aliquat 336	-
7	Tetrahydrofuran	70	Aliquat 336, NaI	2
8	1,2-Dimethoxyethan	85		-
9	1,2-Dimethoxyethan	85	KI	5
10	1,2-Dimethoxyethan	85	Aliquat 100, KI	54
11	Acetonitril	85		1
12	Acetonitril	85	Aliquat 100, KI	78
13	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	100		88

3.3.2 Synthese von Dirhamnolipidestern

Das Dirhamnolipid wurde von der Evonik Industries AG zur Verfügung gestellt. Der Aktivgehalt beträgt 90.8% bezogen auf die Säureform des Dirhamnolipids, welches aufgrund der biotechnologischen Herstellung eine Kettenlängenverteilung im Lipidteil aufweist. Ein weiteres Resultat des Herstellungsprozesses ist, dass das Rhamnolipid eine Mischung aus dem Kaliumsalz des Dirhamnolipids und der protonierten Form ist. Dies hat einen direkten Einfluss auf die Reaktionsführung; zur erfolgreichen Synthese des Dirhamnolipidesters muss eine Base zugesetzt werden, um die Carbonsäure zu deprotonieren. In einem Vergleichsexperiment ohne Zugabe einer Base, bei dem nur ein geringer Umsatz erreicht werden konnte, wurde diese Annahme bestätigt. Weiterhin konnte anhand von NMR-Spektren die Anwesenheit des *n*-Oktyliodids nachgewiesen und damit die Wirksamkeit der Zugabe eines Iodidsalzes gezeigt werden. Da die Umsetzung quantitativ erfolgt, war die Zugabe eines Iodidsalzes jedoch nicht notwendig. Somit war der Ausgangspunkt für die weiteren Synthesen die in Schema 3.5 gezeigte Reaktionsführung.



Schema 3.5: Allgemeine Reaktionsgleichung der Umsetzung von Dirhamnolipid (**1**) mit *n*-Oktylbromid zum Dirhamnolipidoktylester (**5**).

Zur Synthese der Dirhamnolipidester wurde wie folgt vorgegangen. Das Dirhamnolipid wurde zusammen mit der Base vorgelegt. Als Base wurde zunächst Kaliumcarbonat eingesetzt, da zu starke Basen Esterfunktion hydrolysieren. Anschließend wurde DMF und *n*-Oktylbromid zugegeben und das Reaktionsgemisch bei verschiedenen Temperaturen gerührt. Die Reaktionsführung muss nicht wasserfrei erfolgen; das Dirhamnolipid hat einen Wassergehalt von 1.65% bezogen auf die Masse. Der Fortschritt der Reaktion wurde dünn-schichtchromatografisch überprüft. Nach vollständigem Umsatz des Dirhamnolipids wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und extraktiv sowie säulenchromatografisch aufgereinigt. Das Produkt konnte mit hohen Ausbeuten von 70–85% erhalten werden. Zum Nachweis der erfolgreichen Synthese des Dirhamnolipidoktylesters ist das ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 3.6 gezeigt.

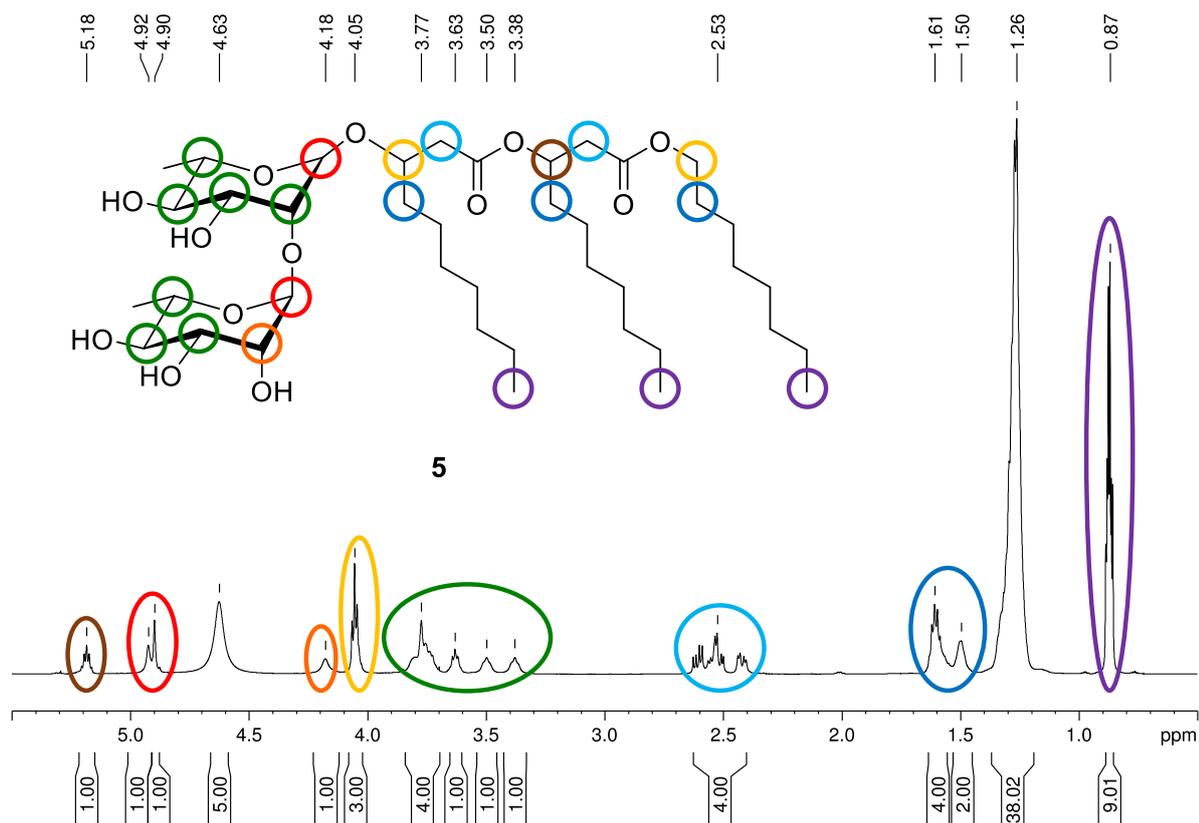


Abbildung 3.6: Zuordnung der Signale des ¹H-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl₃) zur chemischen Struktur des Dirhamnolipidoktylesters (5).

Die in der Abbildung gezeigte Zuordnung der Signale für die Protonen konnte durch zweidimensionale NMR-Experimente (HSQC, HMBC und ¹H,¹H-COSY) bestätigt werden. Das breite Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.63$ ppm ist den fünf Protonen der Hydroxylgruppen der Rhamnose-Einheiten zuzuordnen. Dieses Signal konnte in einem Bereich von $\delta = 3.90$ – 4.63 ppm beobachtet werden. Die Protonen an den anomeren Zentren (rot) zeigen Signale in dem für Anomere typischen Bereich für die chemische Verschiebung von $\delta = 4.5$ – 5.5 ppm.^[19] Die Signale der weiteren Protonen der Rhamnose-Einheiten (grün und orange) befinden sich in einem Bereich von $\delta = 3.3$ – 4.2 ppm mit den entsprechenden Integralen. Bei $\delta = 4.05$ ppm ist das Triplett für die Methylengruppe (gelb) zu finden, welche sich in Nachbarschaft zu einem Sauerstoffatom befindet. Dieses Signal zeigt, dass die Estersynthese an der gewünschten Position erfolgreich war. Zwei weitere Methylengruppen, welche jeweils eine Carbonylgruppe in der Nachbarschaft haben (hellblau), zeigen ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.4$ – 2.7 ppm. Das Signal der Methylgruppen an den Alkylketten (violett) mit einem Integral von neun befindet sich bei $\delta = 0.87$ ppm. Das Multiplett bei $\delta = 1.26$ ppm enthält die Signale der Methylengruppen der Alkylketten sowie der Methylgruppen an den Rhamnose-Einheiten. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 3.7 ein Ausschnitt im Hochfeld des ¹H-NMR-Spektrums des Dirhamnolipidoktylesters (5) in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln dargestellt. Während im Spektrum, aufgenommen in

Chloroform, die Signale der Methylengruppen der Alkylketten und der Methylgruppen der Rhamnose-Einheiten zusammenfallen, ist in dem Spektrum, welches in Acetonitril aufgenommen wurde, bereits ein Signal mit dem entsprechenden Integral von sechs für zwei Methylgruppen separat aufgelöst. In Aceton fallen die Signale der beiden Methylgruppen separat aufgelöst. In Aceton fallen die Signale der beiden Methylgruppen in dem Spektrum, welches bei 600 MHz aufgenommen wurde, zu einem Pseudotriplett zusammen. Im Spektrum in Aceton, aufgenommen bei 300 MHz, sind auch die Signale der beiden Methylgruppen als zwei Dubletts mit den entsprechenden Integralen von jeweils drei separat aufgelöst.

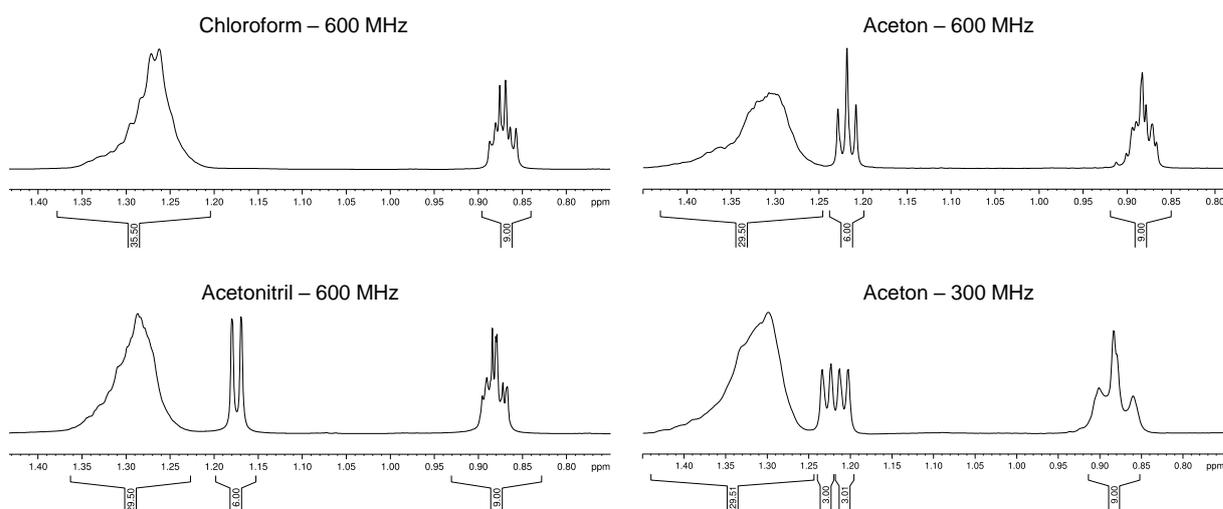
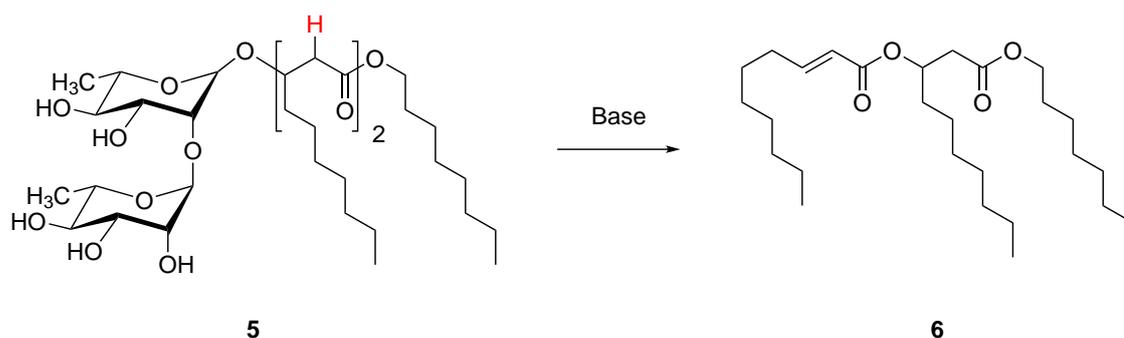


Abbildung 3.7: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum vom Dirhamnolidoktylester (**5**) in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln.

Es wurden weitere Reaktionen durchgeführt, um die optimale Reaktionszeit zu bestimmen. Hierbei konnte in dünnenschichtchromatografischen Untersuchungen die Bildung eines zweiten Produkts bei langen Reaktionszeiten beobachtet werden. Nach NMR-spektroskopischer Charakterisierung wurde das Alken **6** als unerwünschtes Nebenprodukt bestätigt. Das Reaktionsschema der Alkenbildung ist in Schema 3.6 gezeigt. Das Kaliumcarbonat deprotoniert in einer E2-Reaktion aus dem Produkt das acide Wasserstoffatom (rot) und das Disaccharid fungiert als Abgangsgruppe.



Schema 3.6: Reaktionsschema der baseninduzierten Bildung des Alkens **6**.

In Abbildung 3.8 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Estersynthese nach der extraktiven Aufarbeitung gezeigt. Zusätzlich zu den Signalen, die dem Dirhamnolidoktylester zugeordnet werden können, enthält das Spektrum weitere Signale. Die beiden Signale im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.95$ bzw. 5.81 ppm sind den olefinischen Wasserstoffatomen zuzuordnen. Die Kopplungskonstanten betragen jeweils $^3J_{\text{H,H}} = 15.6$ Hz, sodass hierbei das *trans*-Isomer vorliegt. Im Spektrum sind keine Signale für das abgespaltene Disaccharid zu finden, was damit erklärt werden kann, dass dieses während der Extraktion in der wässrigen Phase verblieb.

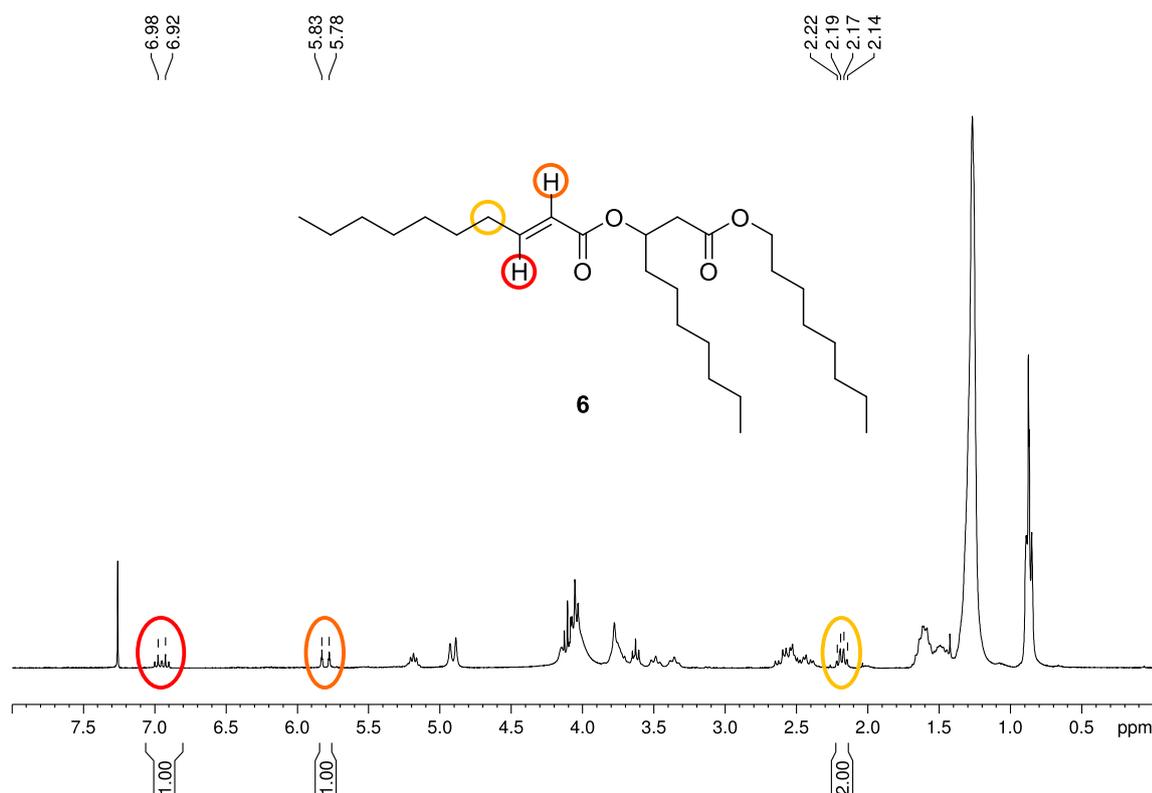


Abbildung 3.8: ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Dirhamnolidoktylestersynthese nach zu langer Reaktionszeit nach extraktiver Aufarbeitung mit zusätzlichen Signalen für das Alken **6**.

Um die unerwünschte Eliminierungsreaktion bestmöglich zu unterdrücken, wurden weitere mildere Basen für diese Reaktion getestet. Hierbei zeigte sich, dass die Basizität von Natriumhydrogencarbonat bereits ausreichend ist, das Dirhamnolid zu deprotonieren. Die Alkenbildung ist zwar weniger stark begünstigt bzw. verzögert, bei langen Reaktionszeiten jedoch nicht vollständig zu verhindern. Dies macht die Wahl der Reaktionszeit bei gegebener Temperatur zu einem entscheidenden Kriterium. Einerseits sollte sie so lang gewählt sein, dass ein quantitativer Umsatz der Edukte erzielt wird, andererseits darf sie nicht zu lang sein, um die Alkenbildung zu verhindern. Deshalb wurden Experimente bei verschiedenen Reaktionszeiten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Es ist

eine starke Abhängigkeit gemäß der empirischen Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel zu erkennen. Wie genau die Reaktionszeit eingehalten werden sollte, wurde bei einer Reaktionstemperatur von $T = 80\text{ °C}$ näher untersucht. Wurde die Reaktion nach dreieinhalb Stunden abgebrochen, konnte im Rohprodukt noch *n*-Oktylbromid durch das charakteristische Triplett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.40\text{ ppm}$ für die Methylengruppe in Nachbarschaft zum Bromatom im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Bei einer Reaktionszeit von viereinhalb Stunden hatten sich bereits 2 mol% des Alkens **6** gebildet.

Tabelle 3.2: Optimale Reaktionszeit für die Dirhamnolidestersynthese in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]
50	20
80	4
100	1

Zuletzt wurde das Eduktverhältnis von Dirhamnolid zu Alkylbromid optimiert. Wie bereits erwähnt, ist das zur Verfügung stehende Dirhamnolid aufgrund des Herstellungsprozesses eine Mischung aus dem Kaliumcarboxylat und der Carbonsäure. Weiterhin weisen die Alkylreste des Lipidteils eine Kettenlängenverteilung auf, was auf die biotechnologische Gewinnung des Dirhamnolipids zurückzuführen ist.

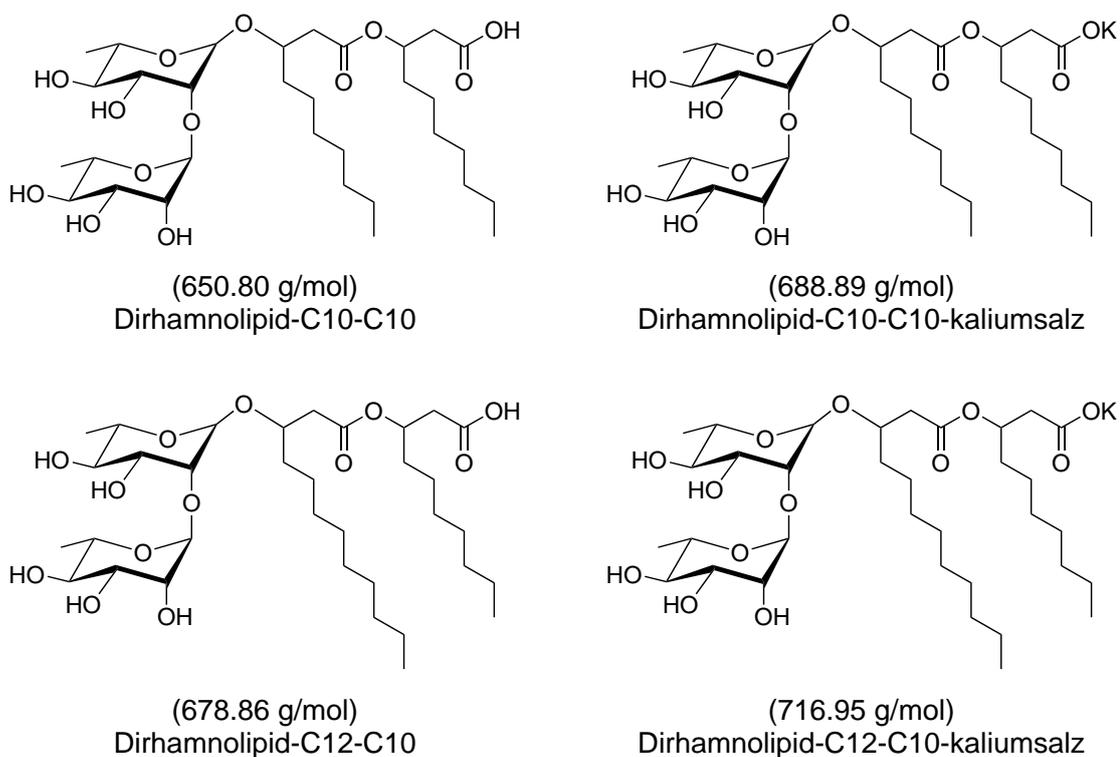


Abbildung 3.9: Hauptbestandteile des Ausgangsmaterials Dirhamnolid (**1**).

Aus diesem Grund wurde das *n*-Oktylbromid bisher im leichten Unterschuss eingesetzt und überschüssiges Dirhamnolipid extraktiv entfernt. Eine sukzessive Erhöhung der Bromidmenge ergab ein optimales Verhältnis von 1.47 mmol Bromid pro Gramm eingesetztem Dirhamnolipid. Bei höheren Konzentrationen konnte im Rohprodukt *n*-Oktylbromid nachgewiesen werden. Aus dem Reziproken dieses Werts ergibt sich eine mittlere molare Masse von $M = 680 \text{ g/mol}$ für das Dirhamnolipidgemisch. Dieser Wert erscheint beim Vergleich mit den Hauptbestandteilen des Dirhamnolipids (Abbildung 3.9) plausibel.

3.3.3 Synthese von Dirhamnolipidestern im Multigramm-Maßstab

Als Ziel der Synthesen im Multigramm-Maßstab galt es einerseits die optimalen Reaktionsbedingungen im „scale up“ zu finden und andererseits ein möglichst sauberes Produkt ohne säulenchromatografische Reinigung zu erhalten. Um zu gewährleisten, dass das jeweilige Bromid komplett abreagiert, wurde dieses im leichten Unterschuss eingesetzt. Der Grund hierfür ist, dass das Bromid nicht über extraktive Prozesse aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Weiterhin wurde die Reaktionszeit so gewählt, dass keine Alkenbildung nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet werden konnte. Im Folgenden ist die Synthese von Dirhamnolipidestern im großen Maßstab beschrieben.

Das Dirhamnolipid (50 g) wird zusammen mit Natriumhydrogencarbonat (4 g) und dem jeweiligen Bromid (65 mmol) vorgelegt und 320 mL DMF zugegeben. Es wird vier Stunden bei 100 °C gerührt und dem Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion 150 mL Wasser zugefügt. Nach dem Abkühlen im Wasserbad werden weitere 500 mL Wasser zugegeben sowie 50 g Natriumchlorid zur besseren Phasentrennung. Extrahiert wird mit einem Liter Diethylether. Die organische Phase wird fünfmal mit jeweils 200 mL einer wässrigen Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit einer Ausbeute von 90% und einer Reinheit von 80% erhalten. Zur weiteren Reinigung kann eine Säulenchromatografie mit Gradienten-Elution (Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 9:1) durchgeführt werden. Das mehrmalige Extrahieren mit einer Lithiumchloridlösung ist notwendig, um das DMF quantitativ aus der organischen Phase zu entfernen. Die erfolgreiche Synthese konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Auf diese Art und Weise wurden Dirhamnolipidester mit unterschiedlichen Kettenlängen hergestellt und zur Reinheitsbestimmung der Rohprodukte jeweils eine HPLC-Analyse durchgeführt, um den Restgehalt an Dirhamnolipid in den Proben zu bestimmen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Hierbei ist festzustellen, dass die Rohprodukte einen Verunreinigungsgrad von 15–20% aufweisen. Aufgrund der Überlagerung von Signalen konnte die Reinheit des Dirhamnolipid-C2-esters nicht bestimmt werden.

Tabelle 3.3: Gehalt an Dirhamnolipid in den Rohprodukten der Estersynthesen bestimmt durch externe Kalibrierung mit Hilfe der HPLC.

Gehalt Dirhamnolipid in Probe [%]	
Dirhamnolipid-C8-ester	20.7
Dirhamnolipid-C16-ester	20.8
Dirhamnolipid-C18-ester	17.0
Dirhamnolipid-C22-ester	15.8

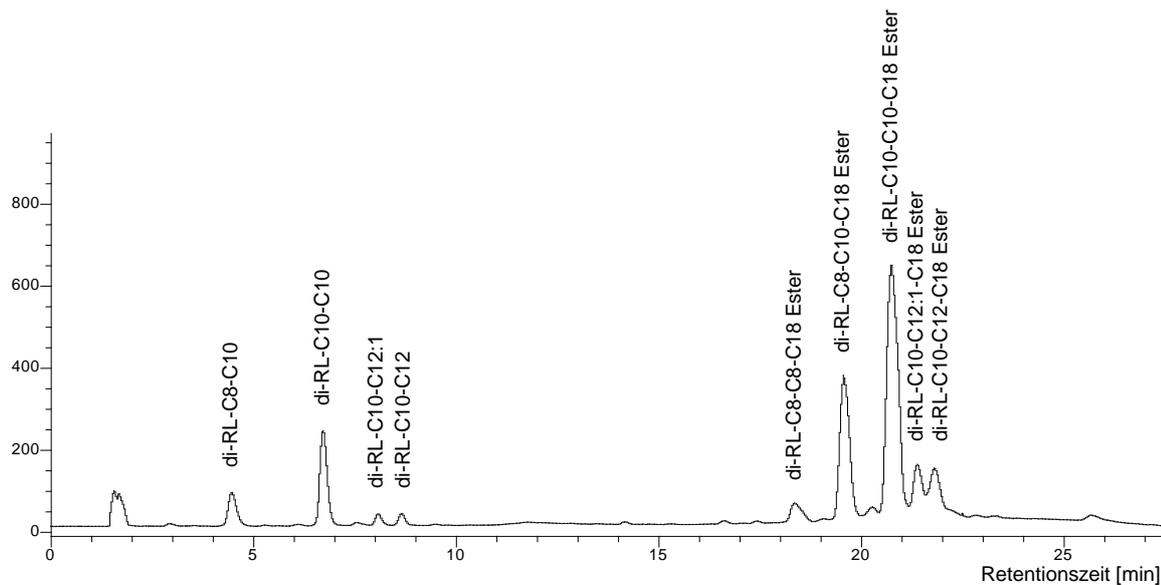


Abbildung 3.10: HPLC-Chromatogramm vom Rohprodukt des Dirhamnolid-C18-esters.

Die Quantifizierung des Restgehalts an Dirhamnolid in den Proben erfolgte durch eine externe Kalibrierung. Als Referenzsubstanz wurde das Ausgangsmaterial der Estersynthesen verwendet. Es wurde gegen die Hauptkomponente Dirhamnolid-C10-C10 ausgewertet. Es wurde von 100% Dirhamnolidgehalt in der verwendeten Kalibrierreferenz ausgegangen. In Abbildung 3.10 ist beispielhaft das HPLC-Chromatogramm des Dirhamnolid-C18-esters gezeigt. Bei einer Retentionszeit von etwa 20 min befindet sich das Peak-Muster des Dirhamnolid-C18-esters, welches aus der charakteristischen Kettenlängenverteilung resultiert.

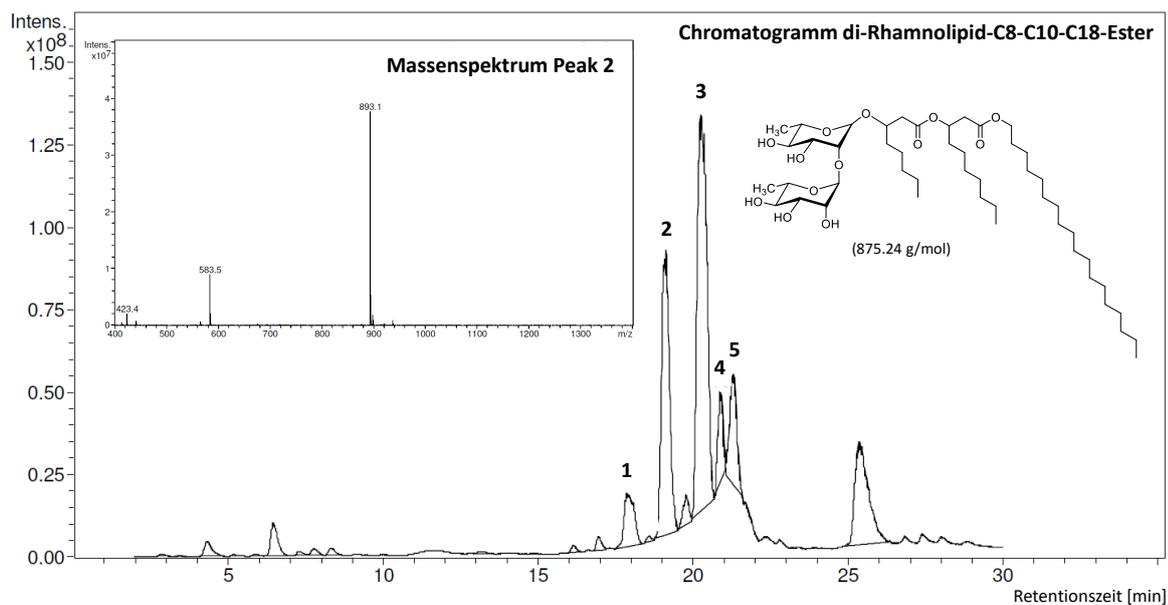


Abbildung 3.11: HPLC-MS Analyse vom Rohprodukt des Dirhamnolid-C18-esters.

Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch die Auswertung der HPLC-MS-Spektren der jeweiligen Substanzen. In Abbildung 3.11 ist ein Überblick der Auswertung für ein Peak des Dirhamnolid-C18-esters gezeigt. Das Chromatogramm, welches sich auch dem Totalionenstrom (TIC, engl., *Total Ion Current*) am Massendetektor ergibt, zeigt ebenfalls das charakteristische Rhamnolid-Muster. Beispielhaft ist hier das Messenspektrum des zweiten Peaks gezeigt. Der Peak bei einem Masse-Ladungs Verhältnis von $m/z = 893.1$ entspricht dem Ammoniumaddukt des Esters ($[M+NH_4]^+ = 893.3$ g/mol). Ein weiterer Peak bei $m/z = 583.5$ könnte dem Ammoniumaddukt des Alkens nach der Disaccharid-Abspaltung ($[M_{\text{Alken}}+NH_4]^+ = 583.0$ g/mol) zugeordnet werden. Eine Zusammenfassung der Auswertung der fünf Hauptkomponenten der Dirhamnolidester ist in Tabelle 3.4 gegeben. Durch einen Vergleich der m/z Werte mit den molaren Massen der Ammoniumaddukte der jeweiligen Substanzen ist eine Zuordnung der Peaks möglich.

Zusätzlich zu den n -Alkylestern wurde auch das Dirhamnolid-C6-dirhamnolid (**7**) synthetisiert, indem das Dirhamnolid mit 1,6-Dibromhexan umgesetzt wurde. Die erfolgreiche Synthese zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welches in Abbildung 3.12 gezeigt ist. Alle charakteristischen Dirhamnolid-Signale mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen und Integralen sind im Spektrum wiederzufinden.

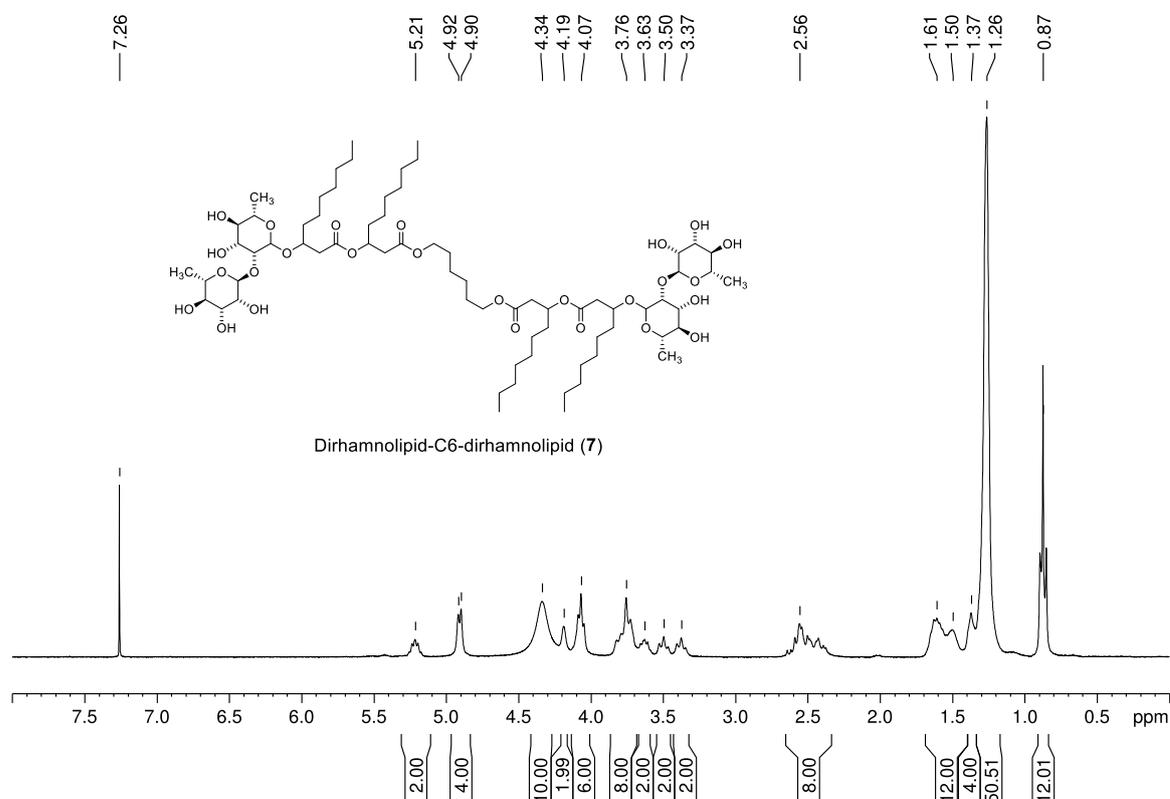


Abbildung 3.12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) und die molekulare Struktur des Dirhamnolid-C6-dirhamnolid (**7**).

Tabelle 3.4: Auswertung der Ergebnisse der HPLC-MS Analysen der Dirhamnolipid-ester (t_R = Retentionszeit, n.b. = nicht bestimmbar, C12:1 entspricht einem β -Hydroxy-*n*-dodecansäurerest mit einer Doppelbindung).

	Substanz	t_R [min]	m/z	$[M+NH_4]^+$ [g/mol]
Di-RL-C2-ester	C8-C8	4.4	642.0	640.8
	C8-C10	6.6	669.2	668.8
	C10-C10	8.4	696.9	696.9
	C10-C12:1	9.6	723.6	722.9
	C10-C12	10.2	725.7	725.0
Di-RL-C8-ester	C8-C8	10.1	726.1	725.0
	C8-C10	11.7	753.2	753.0
	C10-C10	13.1	780.9	781.1
	C10-C12:1	13.9	807.9	807.1
	C10-C12	14.5	810.1	809.1
Di-RL-C16-ester	C8-C8	16.4	838.5	837.2
	C8-C10	17.6	865.2	865.2
	C10-C10	18.9	893.0	893.3
	C10-C12:1	19.6	919.4	919.3
	C10-C12	20.0	921.5	921.3
Di-RL-C18-ester	C8-C8	17.8	866.6	865.2
	C8-C10	19.1	893.1	893.3
	C10-C10	20.3	921.0	921.3
	C10-C12:1	20.9	947.4	947.4
	C10-C12	21.3	949.3	949.4
Di-RL-C22-ester	C8-C8	20.8	921.9	921.3
	C8-C10	21.8	949.1	949.4
	C10-C10	22.9	977.1	977.4
	C10-C12:1	n.b.	1003.3	1003.5
	C10-C12	23.7	1005.1	1005.5

3.4 Untersuchungen der gelierenden Eigenschaft von Rhamnolipidestern

3.4.1 Löslichkeitsversuche der Dirhamnolipidester

Von den Rohprodukten der synthetisierten Substanzen wurde die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (75 mg/mL) überprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.13 in Form einer Löslichkeitstabelle dargestellt.

	Ethanol	Acetonitril	Dimethylformamid	Aceton	Dichlormethan	Ethylacetat	Tetrahydrofuran	Diethylether	Toluol	<i>n</i> -Heptan
Di-RL-C2-ester	+	-	+	-	+	+	+	+	G	-
Di-RL-C8-ester	+	-	+	+	+	+	+	+	G	-
Di-RL-C16-ester	+	-	+	+	+	+	+	+	G	+
Di-RL-C18-ester	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Di-RL-C22-ester	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Di-RL-C6-di-RL	+	-	+	+	+	+	+	+	G	-

Abbildung 3.13: Löslichkeit der Dirhamnolipidester in verschiedenen Lösungsmitteln (grünes Plus-Symbol = löslich, rotes Minus-Symbol = unlöslich, G = gelartig).

In *n*-Heptan als unpolares Lösungsmittel sind nur die langkettigeren Ester aufgrund der niedrigeren Polarität gut löslich. Während Acetonitril als Lösungsmittel ungeeignet ist, lösen sich die meisten Substanzen in allen mittelpolaren Lösungsmitteln. In Toluol war die Bildung eines hochviskosen Gels zu beobachten. Diese ist bei kurzkettingen Estern stärker ausgebildet und bei langen Alkylketten bleibt die Gelbildung aus. Da die Substanzen noch mit Dirhamnolipid verunreinigt waren, wurden die Substanzen säulenchromatografisch gesäubert und deren gelbildende Eigenschaft näher untersucht.

3.4.2 Untersuchung von Dirhamnolipid-C6-dirhamnolipid

Um die Bildung der Gele näher zu untersuchen, wurde zunächst das Verhalten von Dirhamnolipid-C6-dirhamnolipid (**7**) in unterschiedlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der „drop/flow“-Methode bestimmt. Hierbei wurde **7** durch Erhitzen im jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wurde auf 5 °C gekühlt. Das Probengefäß wurde auf den Kopf gestellt und optisch beurteilt, ob ein gelartiger Zustand vorliegt. Eine hochviskose fließfähige Konsistenz wurde als Übergangsbereich zwischen einer Lösung und dem Gel definiert. Die Gelphasendiagramme von **7** in den verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Konzentrationen sind in Abbildung 3.14 gezeigt.

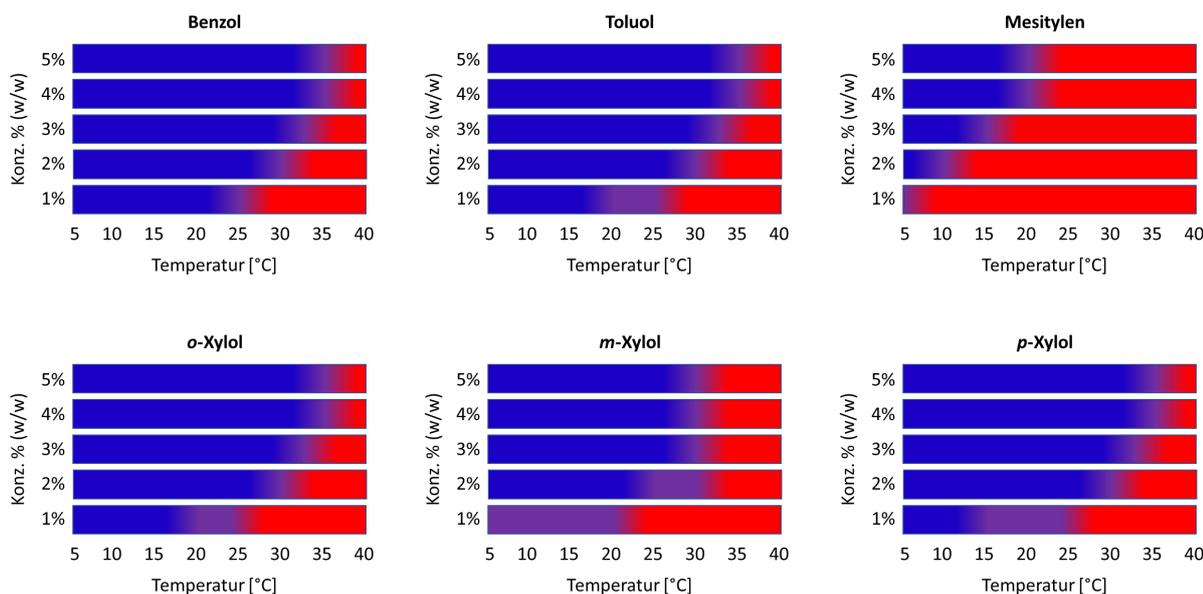


Abbildung 3.14: Gelphasendiagramme von Di-RL-C6-di-RL (**7**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt mit der „drop/flow“-Methode (Blau = Gel, Rot = Lösung, Violett = Übergangsbereich).

Beim Vergleich des Gelierungsverhaltens von **7** in Benzol und Toluol ist kein Unterschied festzustellen. Die Übergangstemperatur vom Gel zur Lösung wird mit abnehmender Konzentration geringer. Die Organogelbildung in den Xylole ist ebenfalls vergleichbar. Lediglich bei *m*-Xylol konnte bei einer Konzentration von 1% (w/w) keine Gelbildung mehr beobachtet werden. In Mesitylen ist die Gelbildung stark gehemmt. Die Übergangstemperaturen sind deutlich niedriger als in den anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es kann vermutet werden, dass eine hohe Anzahl an Substituenten störend für den Aufbau netzwerkartiger Strukturen des Gelators ist. In Abbildung 3.15 sind die Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration gezeigt. Für Benzol, Toluol sowie den *ortho*- und *para*-Xylole strebt die Übergangstemperatur mit steigender Konzentration gegen einen Wert von etwa 35 °C. Das Substitutionsmuster im *meta*-Xylol stört die Gelbildung leicht, sodass die Übergangstemperatur geringfügig niedriger bei etwa 30 °C liegt.

Wie bereits in den Gelphasendiagrammen zu erkennen war, ist die Bildung eines Organogels in Mesitylen mit einer Übergangstemperatur von 20 °C am schwächsten ausgeprägt.

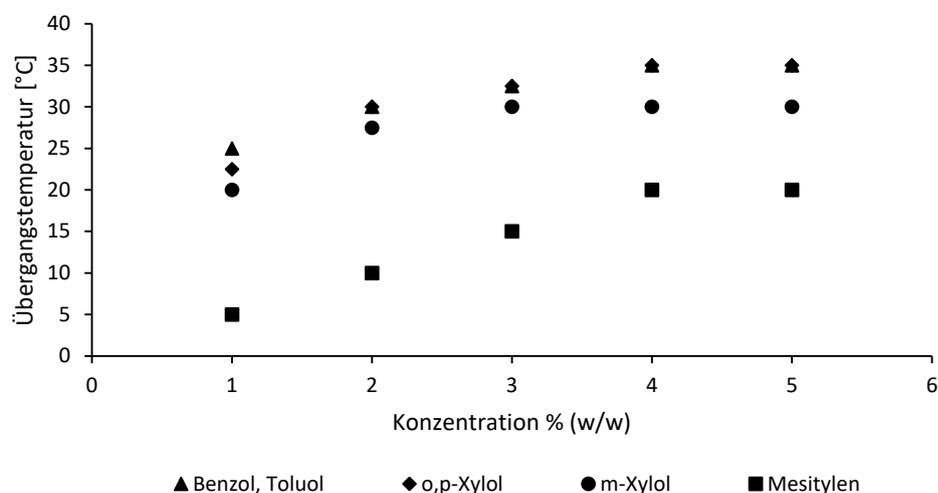


Abbildung 3.15: Übergangstemperatur der Organogele von Di-RL-C6-di-RL (**7**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt mit der „drop/flow“-Methode.

Die Reversibilität der Gelbildung wurde mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, engl., *differential scanning calorimetry*) untersucht. Von einer 5%igen (w/w) Probe von **7** in Toluol wurden in fünf Heiz- und Kühlzyklen jeweils die DSC-Kurven aufgenommen.

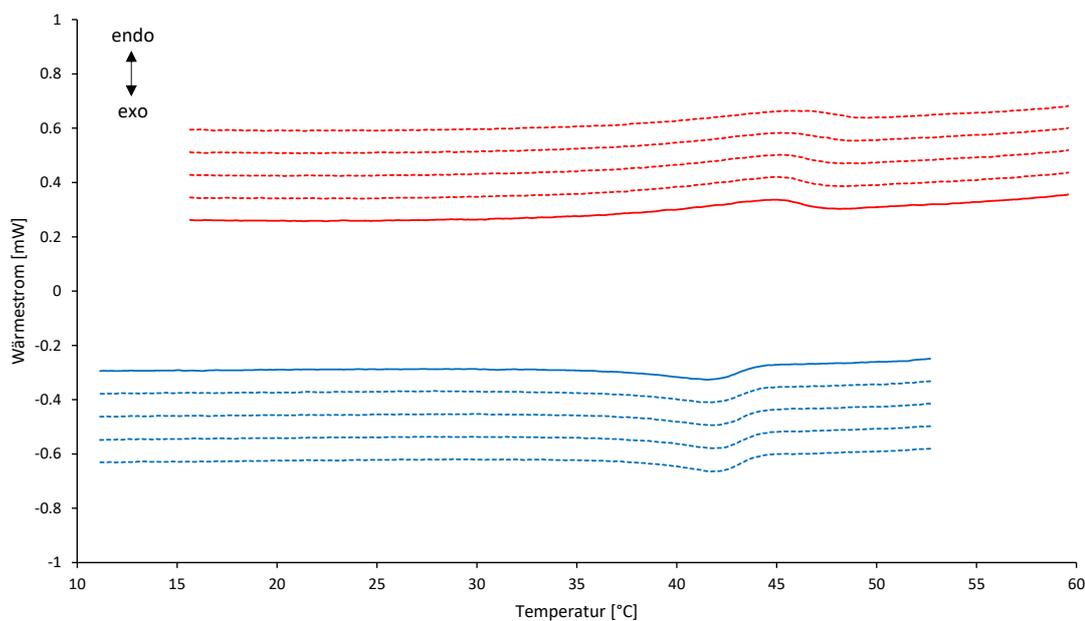


Abbildung 3.16: DSC (endo up) von **7** in Toluol (5% w/w) mit einer Heizrate von 10 °C/min (durchgezogene Kurven, Rot = Heizen, Blau = Kühlen). Weitere Zyklen sind gestrichelt dargestellt und um jeweils 0.1 mW auf der Ordinate verschoben.

In Abbildung 3.16 sind sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen Peaks zu erkennen, die im Bereich des Übergangs vom Gel zur Lösung bzw. umgekehrt liegen. In den Heizphasen liegt das Peakmaximum etwa bei einer Temperatur von 45 °C. Dieser Prozess ist dem endothermen Schmelzvorgang des Gels zuzuordnen. Das Schmelzen erstreckt sich über einen breiten Temperaturbereich, weil die Wärmeleitung innerhalb des Materials träge ist. Beim Kühlen kann die Bildung des Gels als exothermer Prozess beobachtet werden. Das Maximum der Peaks, welches den Übergang von der Lösung zum Gel darstellt, liegt hier bei etwa 42 °C. Die Hysterese der Werte für das Schmelzen sowie der Gelbildung ($\Delta T = 3^\circ\text{C}$) ist ebenfalls auf die Trägheit des Systems zurückzuführen. Die aus den DSC-Kurven ermittelten Übergangstemperaturen sind zusammen mit den Enthalpien in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der DSC von Di-RL-C6-di-RL (**7**) in Toluol (5% w/w).

Eintrag	Heizen		Kühlen	
	$T_{\text{GS}} [^\circ\text{C}]$	$\Delta H_{\text{GS}} [\text{J/g}]$	$T_{\text{SG}} [^\circ\text{C}]$	$\Delta H_{\text{SG}} [\text{J/g}]$
1	44.82	0.25	41.56	-0.24
2	44.92	0.25	41.74	-0.25
3	45.02	0.25	42.03	-0.25
4	45.14	0.26	42.23	-0.27
5	45.58	0.26	42.02	-0.26
∅	45.10	0.25	41.92	-0.25

Die Werte für die Schmelz- bzw. Gelbildungsenthalpien sind identisch und liegen bei $\Delta H_{\text{GS,SG}} = \pm 0.25 \text{ J/g}$. Durch Umrechnung unter Beachtung der Konzentration ergibt sich für **7** eine Wechselwirkungsenthalpie von etwa 7.2 kJ/mol. Dieser Wert liegt in der Größenordnung von starken Londonschen Dispersionswechselwirkungen. Das spricht für den Aufbau netzwerkartiger Strukturen aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen der Alkylketten. Denkbar wären auch attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen, welche jedoch typischerweise in einem Bereich von 10–65 kJ/mol liegen.^[20]

3.4.3 Rheologie der Dirhamnolipidester-Organogele

Die Gele wurden rheologisch untersucht, um ihre viskoelastischen Eigenschaften zu bestimmen. Dafür wurden die Gele (Toluol) zunächst auf 40 °C konditioniert, damit sie als Flüssigkeit vorliegen. Die Proben wurden in die zylindrische Geometrie des Rheometers überführt und zunächst auf 15 °C gekühlt und 40 min bei dieser Temperatur equilibriert, damit sich ein homogenes Netzwerk ausbilden kann. Während der Equilibrierung wurden die Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') gemessen. In Abbildung 3.17 sind beispielhaft die Module für den Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (3% w/w) bei einer Temperatur von 15 °C gezeigt. Das Speichermodul ist während der Messung stets größer als das Verlustmodul ($G' > G''$). Dies deutet darauf hin, dass sich das Material wie ein viskoelastischer Feststoff verhält, d.h. eine geordnete Struktur aufweist.

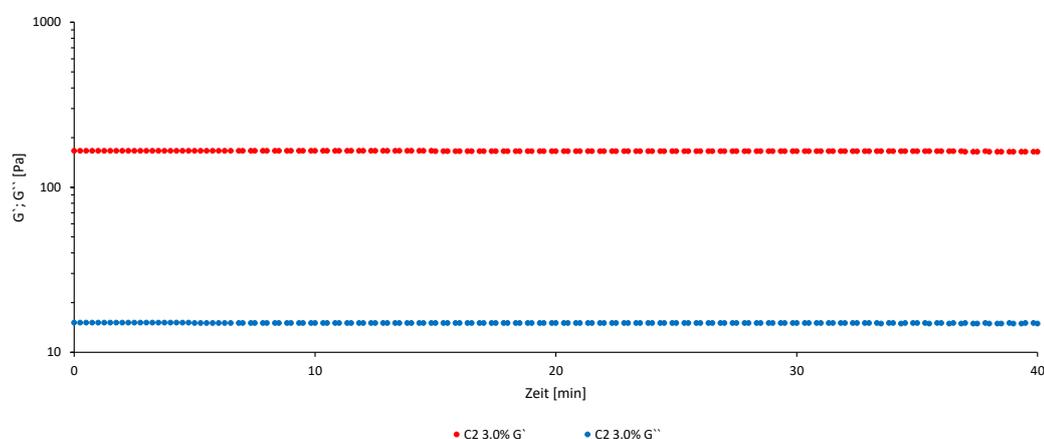


Abbildung 3.17: Logarithmische Auftragung der Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') des Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (3% w/w) während des Equilibrieren [$A = 0.5\%$, $f = 1$ Hz, $T = 15$ °C].

Für die Untersuchungen wurden Dirhamnolipidester unterschiedlicher Kettenlänge (C2, C8 und C16) sowie die Bola-Struktur Dirhamnolipid-C6-dirhamnolipid (**7**, Bola) herangezogen. „Bola“ ist eine Abkürzung für Bolaamphiphile, welche eine besondere Art von Amphiphilen darstellen, bei denen zwei hydrophile Kopfgruppen durch einen langen hydrophoben Molekülteil voneinander getrennt sind. Weiterhin wurden vom Dirhamnolipid-C2-ester Gele mit unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Die Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') der verschiedenen Organogele in Toluol sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Bei der Konzentrationsreihe mit dem Dirhamnolipid-C2-ester als Organogelator ist eine starke Zunahme der Module mit der Konzentration zu erkennen. Das Verhältnis von G' zu G'' ist ein Maß für die Fähigkeit eines Materials, mechanische Energie zu speichern. Diese Verhältnis liegt konzentrations- und strukturunabhängig bei etwa $G'/G'' = 5$ –11. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der charakteristisch für Organogele ist.^[21] Beim Vergleich der Module in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Gelators ist eine Abnahme der Werte mit steigender Kettenlänge festzustellen. Dies bedeutet, dass

die Gelbildungsfähigkeit mit der Länge der Alkylkette abnimmt. Die Werte für die Bola-Struktur **7** liegen zwischen den Werten vom Dirhamnolipid-C2- und -C8-ester.

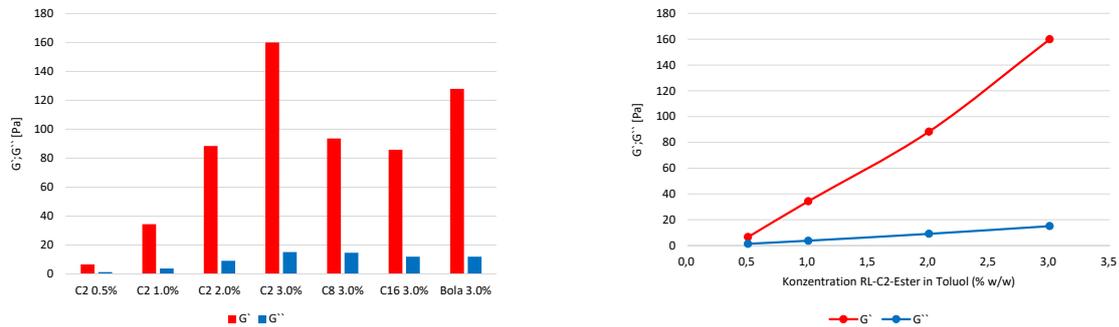


Abbildung 3.18: Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') der verschiedenen Organogele in Toluol (links) und der Konzentrationsreihe des Dirhamnolipid-C2-esters nach dem Equilibrieren (rechts).

Im nächsten Schritt wurde das rheologische Verhalten der Organogele in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. In Abbildung 3.19 sind links die Speicher- und Verlustmodule in Abhängigkeit von der Temperatur beim Heizen bzw. Kühlen gezeigt. Das qualitative Verhalten der Module ist nahezu identisch für die verschiedenen Strukturen.

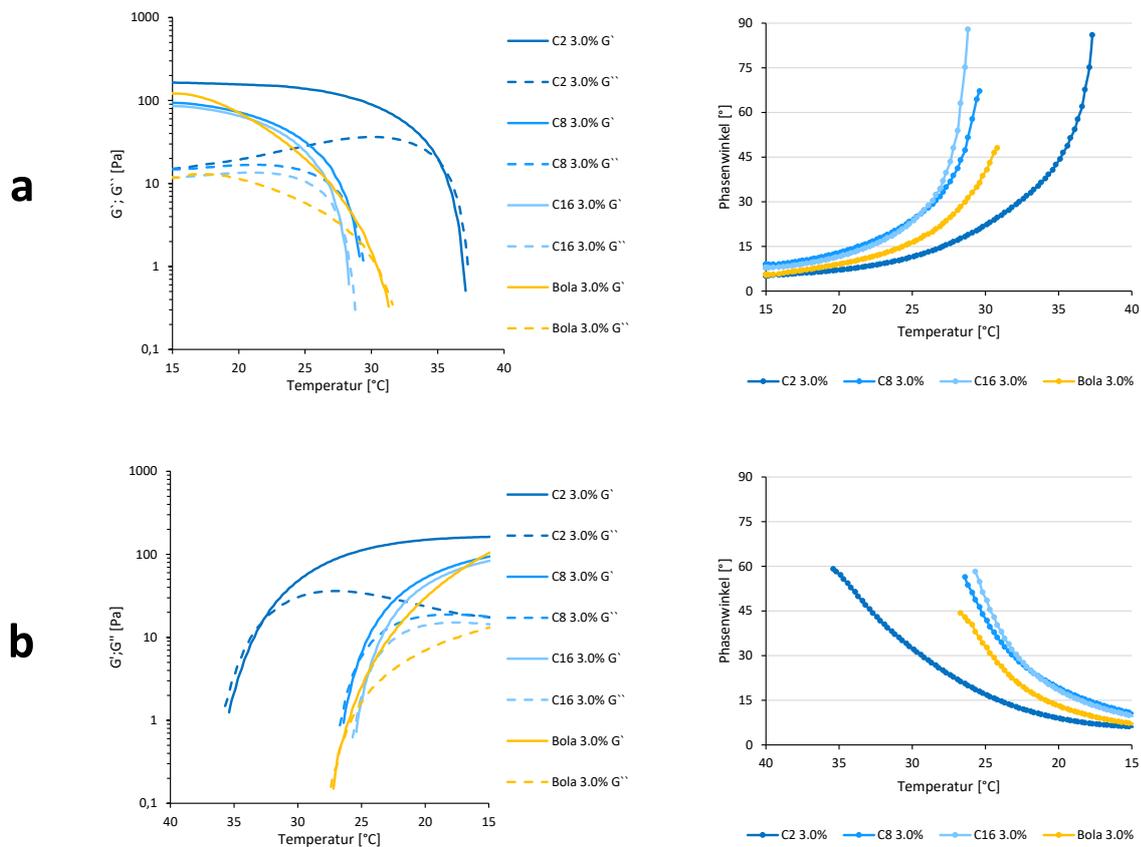


Abbildung 3.19: Änderung der Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') (links) sowie des Phasenwinkels (rechts) der verschiedenen Dirhamnolipidester in Toluol (3% w/w) während des a) Heizen und b) Kühlen [$A = 0,5\%$, $f = 1$ Hz].

Beim Heizvorgang fallen die Werte für G' nach dem Verlassen des konstanten Bereichs stark ab. Dies bedeutet, dass das Netzwerk nicht homogen zerfällt, sondern die dreidimensionale Struktur zuerst in größere Bereiche aufbricht, bevor das Material zu einem viskosen Fluid übergeht. Die G'' -Werte weisen zunächst einen Anstieg auf, gefolgt von einem starken Abfall. Der Anstieg deutet an, dass zunächst nur einige Bereiche des Netzwerks aufbrechen, während das umgebende Material noch rigide ist. Dies bedeutet, dass in der gesamten Probe G' immer noch dominiert. Bei weiterem Heizen fällt auch G'' rapide ab, da das viskose Verhalten der Probe weiter zunimmt, bis das gesamte Material als Fluid vorliegt. Flüssigkeiten können keine mechanische Energie speichern, sodass das Speichermodul nahezu Null wird. Beim Kühlen ergibt sich ein ähnliches, gespiegeltes Bild der Kurvenverläufe (Abbildung 3.19 unten). Weiterhin wurden die Module von den Gelen mit dem Dirhamnolipid-C2-ester in unterschiedlichen Konzentrationen während der Heiz- und Kühlvorgänge bestimmt. In Abbildung 3.20 sind die Kurvenverläufe der Konzentrationsreihe gezeigt. Diese unterscheiden sich qualitativ nicht von den bereits gezeigten Ergebnissen.

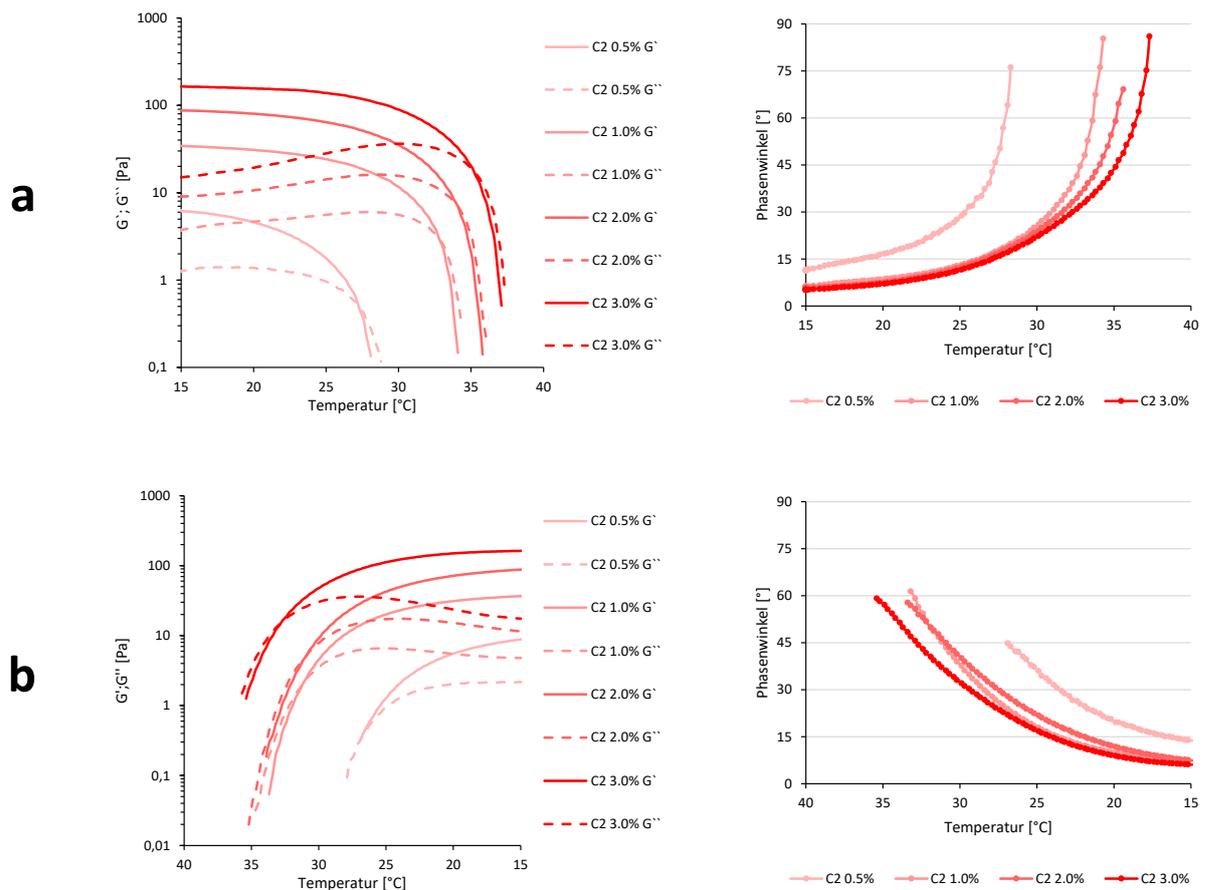


Abbildung 3.20: Änderung der Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') (links) sowie des Phasenwinkels (δ) (rechts) vom Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol mit verschiedenen Konzentrationen beim a) Heizen und b) Kühlen [$A = 0.5\%$, $f = 1$ Hz].

Die Phasenübergangstemperatur entspricht dem Schnittpunkt der Kurven beider Module. In einer alternativen Darstellung kann die Übergangstemperatur auch am Durchgang des Phasenwinkels (Abbildung 3.19 und 3.21 rechts) bei $\delta = 45^\circ$ bestimmt werden. Die Ergebnisse sind für alle Proben in Abbildung 3.21 zusammengefasst.

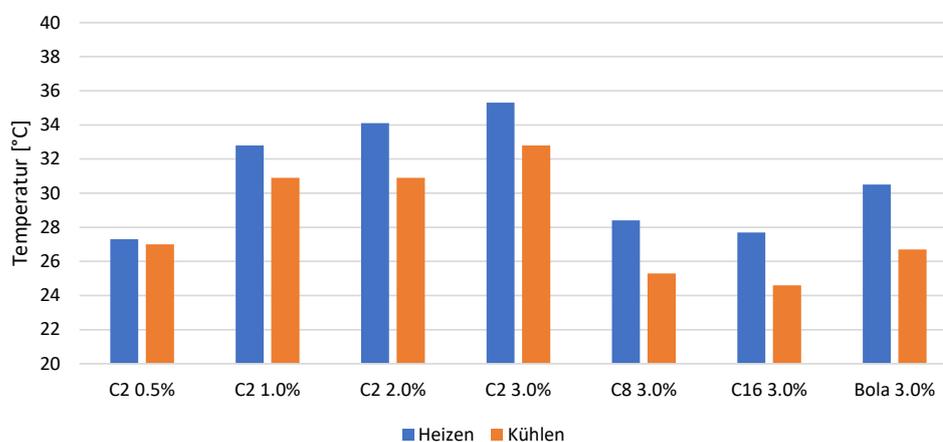


Abbildung 3.21: Phasenübergangstemperaturen der Gele in Toluol beim Heizen (T_{GS}) und Kühlen (T_{SG}), bestimmt aus dem Phasenwinkel ($\delta = 45^\circ$).

Anhand des Dirhamnolipid-C2-esters ist zu sehen, dass die Phasenübergangstemperaturen mit zunehmender Konzentration ebenfalls steigen. Mit zunehmender Gelatormenge wird ein dichteres Netzwerk gebildet, was auch von den Werten der dynamischen Module (Abbildung 3.18) bestätigt wird. Organogelatoren, die die Fähigkeit besitzen, Lösungsmittel bei Konzentrationen $< 1\%$ w/w zu immobilisieren, werden als Super-Gelatoren klassifiziert.^[22] Mit Dirhamnolipid-C2-ester konnten Gele bei so geringen Konzentrationen erhalten werden. Weiterhin ist eine Strukturabhängigkeit der Gelbildung festzustellen. Was bereits bei den qualitativen Lösungsversuchen angedeutet beobachtet werden konnte, wurde anhand der rheologischen Untersuchungen bestätigt. Mit zunehmender Länge der Alkylkette nimmt das Gelbildungsvermögen ab. Während der Unterschied in den Übergangstemperaturen vom Dirhamnolipid-C2- zum -C8-ester noch signifikant ist, nehmen die Werte zum Dirhamnolipid-C16-ester nur gering ab. Für die Bolastruktur **7** wurden analog zu den dynamischen Modulen Übergangstemperaturen bestimmt, die zwischen dem Dirhamnolipid-C2- und -C8-ester liegen. Die Hysterese der Übergangstemperaturen ($T_{GS} > T_{SG}$), die bereits in den DSC-Kurven ($\Delta T = 3^\circ\text{C}$) zu beobachten war, deckt sich mit den Werten ($\Delta T = 2\text{--}3^\circ\text{C}$) aus den rheologischen Untersuchungen. Die niedrigeren Übergangstemperaturen von der Lösung zum Gel können auf die langsame Ausbildung des dreidimensionalen Netzwerks zurückgeführt werden. Für niedrige Konzentrationen ist die Hysterese schwächer ausgeprägt, da nahe der kritischen Gelbildungskonzentration die Anzahl der Wechselwirkungen so gering ist, dass kein Netzwerk mehr ausgebildet werden kann.

Die in Abbildung 3.22 gezeigte Abhängigkeit der dynamischen Module von der Temperatur zeigt nochmals die thermische Reversibilität der Bildung des gelartigen Zustands. Bei niedrigen Temperaturen ($G' > G''$) liegt das System als viskoelastischer Feststoff vor, während es bei hohen Temperaturen ($> 35^\circ\text{C}$) im flüssigen Zustand ($G' < G''$) vorliegt.

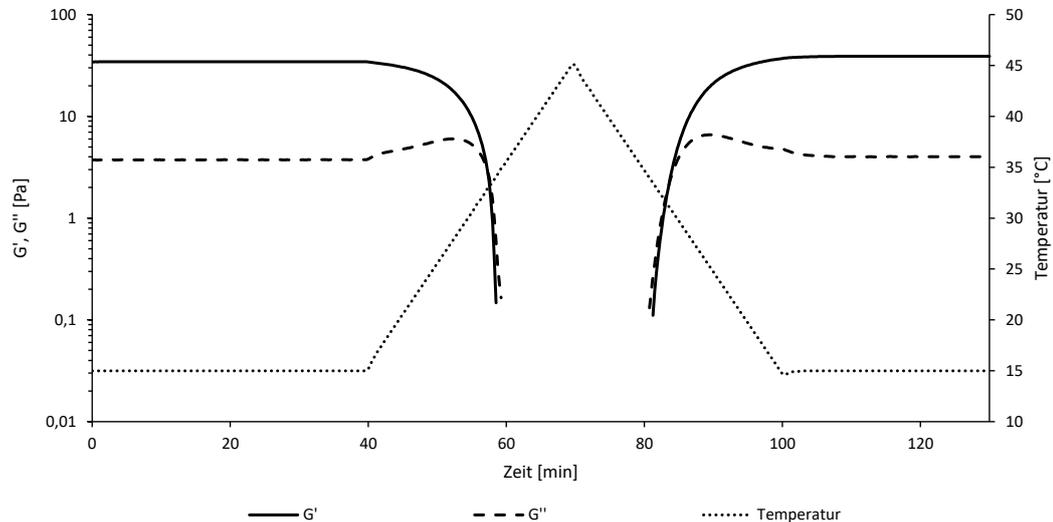


Abbildung 3.22: Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') in Abhängigkeit von der Temperatur (Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol 1% w/w).

Weiterhin wurden Amplituden-Sweeps durchgeführt, um das Verhalten der Gele in Abhängigkeit von der Deformation zu untersuchen. Hierbei wird die Amplitude bei konstanter Scherfrequenz (ω) variiert. In Abbildung 3.23 sind für die unterschiedlich konzentrierten Dirhamnolipid-C2-ester-Gele in Toluol die dynamischen Module gegen die Deformation aufgetragen. Für die Gele mit den strukturell unterschiedlichen Gelatoren wurde eine Auftragung des Phasenwinkels gegen die Deformation gewählt.

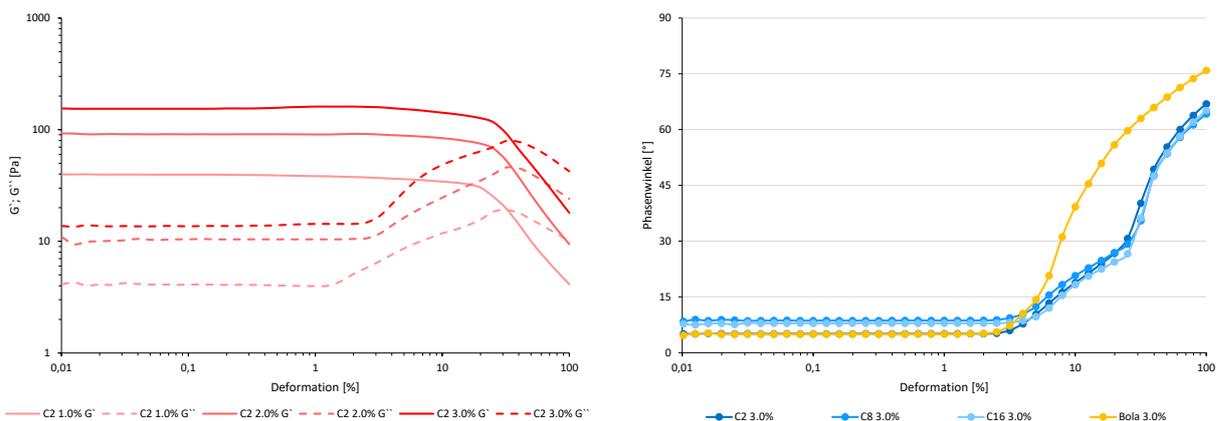


Abbildung 3.23: Amplituden-Sweep: Doppelt-logarithmische Auftragung der dynamischen Module (G' , G'') gegen die Amplitude (Deformation) der Konzentrationsreihe von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (links) und Auftragung des Phasenwinkels gegen die Amplitude für die unterschiedlichen Strukturen (rechts) [$f = 1\text{ Hz}$, $T = 15^\circ\text{C}$].

Bei den Gelen mit Dirhamnolipid-C2-ester unterschiedlicher Konzentrationen ändern sich die dynamischen Module bis zu einer Scherdeformation von $\gamma = 2\%$ nicht. Dieser Bereich, in dem die Struktur der Probe ungestört ist, wird als linear viskoelastische Region (LVE) bezeichnet; die rheologischen Größen sind unabhängig von der Amplitude. Ab $\gamma = 2\%$ steigt G'' stark an. Dies zeigt, dass zunächst nur einige Wechselwirkungen des Netzwerks aufgebrochen werden, während im Umgebungsmaterial noch G' , welches bis etwa $\gamma = 20\%$ nur sehr leicht abnimmt, dominiert. Der Schnittpunkt der Kurven beider Module liegt konzentrationsunabhängig bei etwa $\gamma = 35\%$. Bei höheren Amplituden verhält sich die Probe wie ein viskoses Fluid. Die Kurvenverläufe sind aufgrund der Konzentrationsunterschiede der Proben lediglich parallel verschoben mit erwartungsgemäß höheren Werten für die dynamischen Module bei höheren Konzentrationen. Zum besseren Vergleich der Strukturabhängigkeit wurde eine Auftragung des Phasenwinkels gegen die Deformation gewählt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Gele mit den Dirhamnolipidestern unterschiedlicher Kettenlänge das gleiche Verhalten zeigen und bei der Bola-Struktur das Netzwerk nach einem anderen Mechanismus mit steigender Deformation zerfällt. Der flüssige Zustand der Probe ist bereits bei einer Deformation von $\gamma = 12.6\%$ erreicht.

Weitere Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften der gelartigen Systeme können aus einer Schwingungsmessung erhalten werden. Bei einer konstanten Amplitude im LVE-Bereich wird hierbei die oszillierende Scherfrequenz ω kontinuierlich variiert.

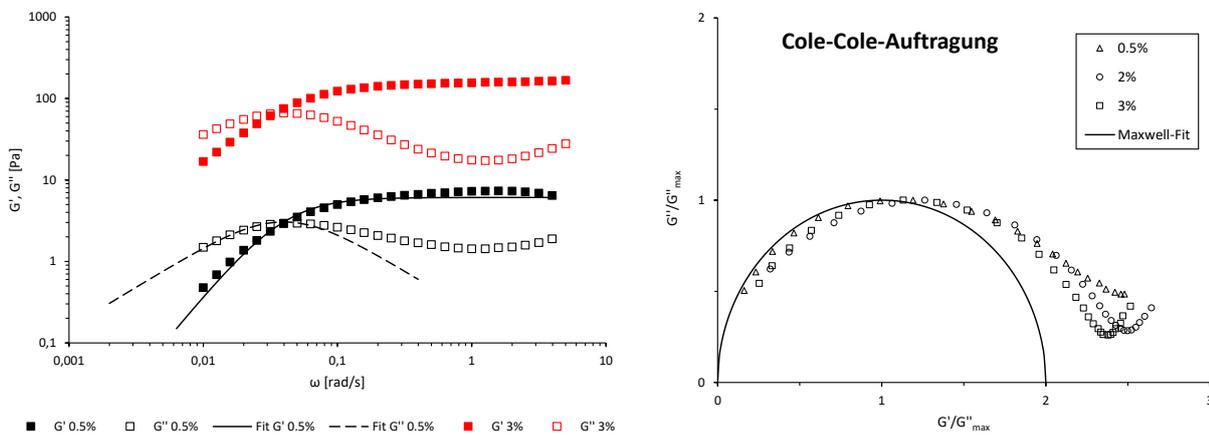


Abbildung 3.24: Frequenzen-Sweep: Doppelt-logarithmische Auftragung der dynamischen Module (G' , G'') gegen die Frequenz von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (0.5% und 3%) [$A = 0.2\%$, $T = 15\text{ °C}$] (links) und Cole-Cole-Auftragung (Fit = durchgezogene Linie) für die unterschiedlichen Konzentrationen (rechts).

In Abbildung 3.24 sind auf der linken Seite die Auftragungen der Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') von Dirhamnolipid-C2-ester bei unterschiedlichen Konzentrationen

in Toluol als Funktion der Scherfrequenz gezeigt. Für klassische Organogele sind die dynamischen Module annähernd frequenzunabhängig und es gilt $G' > G''$ für viskoelastische Feststoffe.^[23] Für kleine Frequenzen dominiert jedoch die viskose Komponente ($G'' > G'$), während für hohe Frequenzen die elastische Komponente dominant ist ($G' > G''$). Für niedrige Frequenzen stimmt das viskoelastische Verhalten sehr gut mit dem Maxwell-Modell für wurmartige Mizellen überein:^[24]

$$G'(\omega) = \frac{G_0 \cdot \omega^2 \cdot \tau_R^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau_R^2} \quad (3.1)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_0 \cdot \omega \cdot \tau_R}{1 + \omega^2 \cdot \tau_R^2} \quad (3.2)$$

G_0 = Plateau Modul (G' bei hohen Frequenzen) [Pa]

τ_R = Relaxationszeit [s]

Die Kurvenverläufe der Fits für die dynamischen Module in Abbildung 3.24 beschreiben die experimentellen Daten von G' und G'' für niedrige Frequenzen. Dieses viskoelastische Verhalten ist ein Hinweis für die Bildung eines rigiden Netzwerks vernetzter wurmartiger Mizellen. Im mittleren Frequenzbereich schneiden sich die Werte für G' und G'' bei einer charakteristischen Frequenz ω_C , die dem Reziproken von τ_R entspricht. Für eine Deformation mit einer zeitlichen Periode, die kürzer als die Relaxationszeit τ_R ist ($\omega > \omega_C$), zeigt das System ein elastisches Verhalten, was charakteristisch für ein festes Material ist. Bei einer langen zeitlichen Periode der Deformation ($\omega < \omega_C$) hat das System ausreichend Zeit, die Belastung zu verteilen, sodass es sich wie ein viskoses Fluid verhält. Für höhere Frequenzen zeigt das System eine Abweichung vom Maxwell-Modell. Das Speichermodul G' nähert sich asymptotisch einem Grenzwert G_0 . Das Verlustmodul steigt bei hohen Frequenzen wieder an, anstatt stetig zu fallen. Diese schnelleren Relaxationsprozesse werden durch das Rouse-Modell für zylindrische Mizellen beschrieben.^[25] G'' zeigt ein für wurmartige Mizellen charakteristisches Minimum (G''_{min}) bei hohen Frequenzen, welches mit der Konturlänge \bar{L} der wurmartigen Mizellen in folgendem Verhältnis steht:^[25c]

$$\frac{G_0}{G''_{min}} \approx \frac{\bar{L}}{l_e} \quad (3.3)$$

\bar{L} = Konturlänge [nm]

l_e = Vernetzungslänge [nm]

Hierbei ist l_e der Abstand zweier Vernetzungspunkte. Damit ist das Verhältnis \bar{L}/l_e ein Maß für den Grad der Vernetzung. Aus den Werten für G_0 und G''_{min} (Tabelle 3.7) ergeben sich Vernetzungsgrade von 4.2 (0.5%), 7.1 (2%) und 8.6 (3%) für Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol. Die Anzahl der Vernetzungspunkte pro Mizelle nimmt mit steigender Konzen-

tration zu. Für typische Werte von l_e (80–150 nm)^[26] bei wurmartigen Mizellen ergeben sich so Werte für \bar{L} von ungefähr 0.3–0.7 μm . Von G''_{min} kann noch eine weitere Information erhalten werden. Der Kehrwert der Frequenz, bei der G'' das Minimum zeigt, entspricht annähernd der durchschnittlichen Kettenspaltungszeit τ_b . Die inversen Würmchenmizellen sind selbstorganisierte Gebilde, die in einem dynamischen Gleichgewicht mit ihren Monomeren stehen, sodass die Ketten ständig brechen und neu kombinieren.^[25c] Erwartungsgemäß ist τ_b konzentrationsunabhängig und beträgt $\sim 0.13\text{s}$. Mit Kenntnis von τ_R (vgl. Tabelle Tabelle 3.7) und τ_b kann die Reptationszeit τ_{rep} anhand folgender Gleichung abgeschätzt werden:^[24]

$$\tau_R \approx \sqrt{\tau_b \cdot \tau_{rep}} \quad (3.4)$$

τ_b = Kettenspaltungszeit [s]

τ_{rep} = Reptationszeit [s]

Die Reptationszeit beschreibt die Zeit, die vergeht, bis eine Mizelle sich einmal entlang seiner eigenen Konturlänge \bar{L} bewegt hat. Sie beträgt je nach Konzentration zwischen $\tau_{rep} \sim 123\text{--}241\text{s}$, sodass die Voraussetzung ($\tau_b \ll \tau_{rep}$) für das Maxwell-Verhalten mit einer Relaxationszeit bei niedrigen Frequenzen gegeben ist. Eine weitere Möglichkeit, das viskoelastische Verhalten für wurmartige Mizellen zu verifizieren, ist die Auftragung der dynamischen Module in der Cole-Cole Darstellung.^[27] Das Verlustmodul wird gegen das Speichermodul aufgetragen, sodass die Frequenzinformationen verschwinden. Für ein perfektes Maxwell-Verhalten ergibt sich eine halbkreisförmige Anordnung der Daten. In Abbildung 3.24 ist auf der rechten Seite die Cole-Cole-Auftragung mit normierten Werten für die dynamischen Module (G''/G''_{max} gegen G'/G''_{max}) für Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol bei verschiedenen Konzentrationen gezeigt. Die geringe Abweichung vom Halbkreis kann darauf zurückgeführt werden, dass die Verteilung der Mizellenlängen zu einer Streuung der Relaxationszeiten führt. Für hohe G' -Werte weicht das System stark vom Halbkreis ab, da für hohe Frequenzen, wie bereits beschrieben, kein Maxwell-Verhalten mehr vorliegt.

Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ kann mit Kenntnis der dynamischen Module sowie der Frequenz wie folgt berechnet werden:^[28]

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} \quad (3.5)$$

In Abbildung 3.25 ist die Abhängigkeit der komplexen Viskosität von der Scherfrequenz für die unterschiedlichen Konzentrationen von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol bei 15 °C gezeigt.

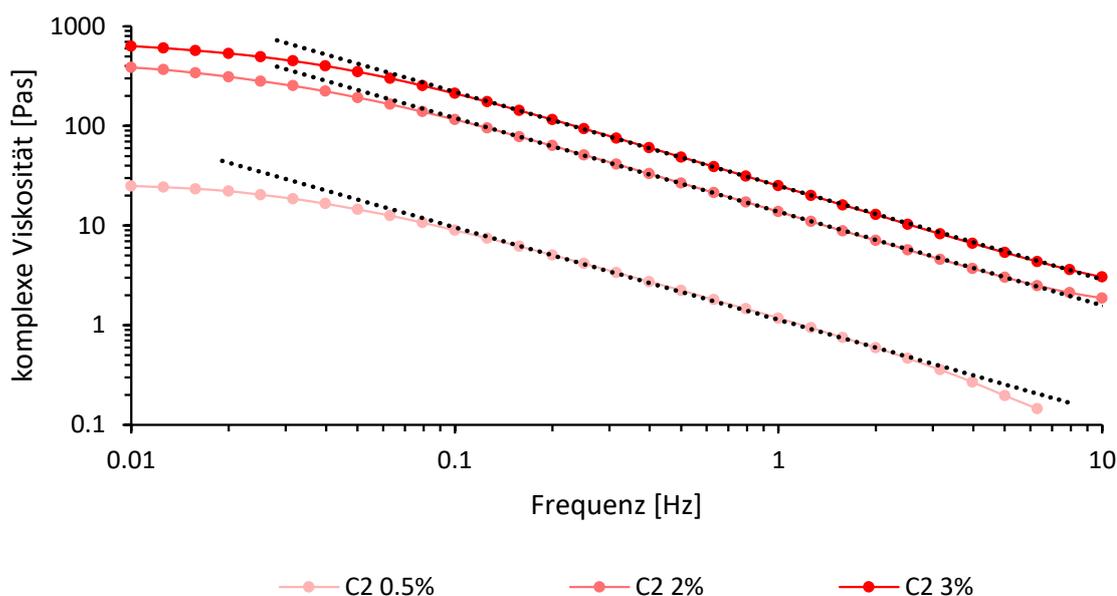


Abbildung 3.25: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit von der Scherfrequenz für die Konzentrationsreihe von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol bei 15°C mit linearem Fit der Werte von 0.1–3 Hz.

Für alle Konzentrationen ist der Effekt der Scherverdünnung einer nichtnewtonschen Flüssigkeit zu beobachten, was ein typisches Verhalten von Stäbchen- und Wurmmizellen ist.^[29] Die Kurven sind entsprechend der Konzentrationen parallel verschoben. Es ist sowohl eine Plateaubildung bei niedriger als auch bei hoher Scherrate angedeutet. Die lineare Abnahme der Viskosität ist mit der Orientierung der Wurmmizellen zu erklären. Mit steigender Frequenz richten sich die Mizellen parallel zur Scherrichtung aus; der Fließwiderstand des Systems sinkt. Sind die Mizellen vollständig orientiert, ändert sich die Viskosität bei hohen Frequenzen nicht weiter. Der lineare Abfall der Viskosität im mittleren Frequenzbereich wurde gefittet und entspricht dem zweiparametrischen Potenzgesetz nach Ostwald und de Waele:^[30]

$$|\eta^*| = k \cdot \omega^{n-1} \quad (3.6)$$

k = Konsistenzindex $[\text{Pa}\cdot\text{s}^n]$
 n = Fließexponent (dimensionslos)

$n < 1$: pseudoplastisch, strukturviskos
 $n = 1$: Newtonsche Flüssigkeit
 $n > 1$: dilatant

Die Werte für die Konsistenzindepes k und die Fließexponenten n für die unterschiedlichen Konzentrationen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Mit einer sehr hohen Bestimm-

heit ($R^2 \geq 0.9985$) verhält sich die komplexe Viskosität annähernd antiproportional zur Scherfrequenz:

$$|\eta^*| \propto \omega^{-1} \quad (3.7)$$

Tabelle 3.6: Werte der Regression von $|\eta^*|$ gegen die Scherfrequenz von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol.

A12 [w/w]	k	n	R^2
0.5%	1.135	0.072	0.9985
2%	13.785	0.060	0.9998
3%	25.127	0.058	0.9997

Für niedrige Frequenzen strebt die Viskosität ebenfalls gegen einen Grenzwert. Dieser Wert für unendlich kleine Frequenzen entspricht der Null-Scher-Viskosität η_0 und kann bei Maxwell-Verhalten aus folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\eta_0 = G_0 \cdot \tau_R \quad (3.8)$$

Die Relaxationszeit τ_R wurde aus den experimentellen Daten bestimmt (Kehrwert der Frequenz, bei der sich die Kurvenverläufe von G' und G'' schneiden). Das Plateau-Modul G_0 ergibt sich aus dem Fit der dynamischen Module in der Cole-Cole-Auftragung. Die Werte für η_0 , τ_R sowie G_0 sind in Tabelle 3.7 angegeben.

Tabelle 3.7: Werte rheologischer Größen von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol.

A12 [w/w]	τ_R [s]	G_0 [Pa]	η_0 [Pa·s]	G''_{min} [Pa]	\bar{L}/l_e	ξ [nm]
0.5%	4.0	6.1	24.4	1.43	4.2	86.7
2%	5.6	70.0	393.0	9.85	7.1	38.4
3%	4.7	148.0	692.8	17.30	8.6	30.0

Abbildung 3.26 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Null-Scher-Viskosität η_0 sowie des Plateau-Moduls G_0 und der Relaxationszeit τ_R für Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol bei 15 °C. Hierbei ist G_0 ein Maß für die Anzahl der Mizellen, während τ_R die Länge der inversen wurmartigen Mizellen widerspiegelt.^[24]

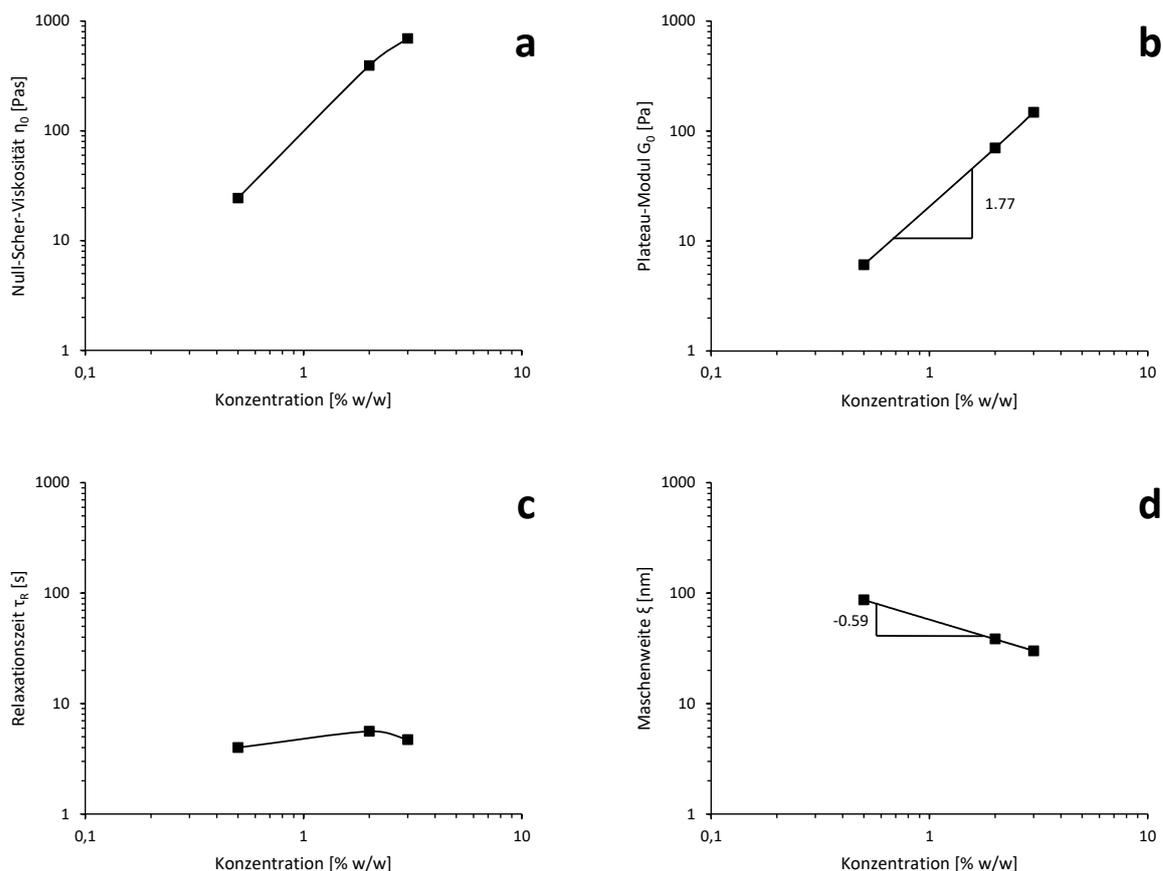


Abbildung 3.26: Doppeltlogarithmische Darstellung der Variation von (a) η_0 , (b) G_0 , (c) τ_R und (d) ξ gegen die Konzentration von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol bei 15 °C.

Mit steigender Konzentration des Dirhamnolipid-C2-esters nimmt auch die Nullscherviskosität η_0 zu. Die steigenden G_0 Werte zeigen, dass die Anzahl der wurmartigen Mizellen bei zunehmender Tensidkonzentration steigt. Der Exponent, der den Zusammenhang von G_0 und der Konzentration beschreibt, beträgt 1.77. Dieser Wert ist kleiner als der von verschränkten linearen wurmartigen Mizellen (~ 2.25)^[24], entspricht aber sehr gut dem Wert von verzweigten wurmartigen Mizellen (~ 1.8).^[31] Interessanterweise ist τ_R im untersuchten Konzentrationsbereich nahezu konstant. Dies bedeutet, dass eine steigende Tensidkonzentration nicht zum eindimensionalen Wachstum der Mizellen führt. Der Anstieg von η_0 bei zunehmender Konzentration ist damit lediglich auf die erhöhte Anzahl von Mizellen im System zurückzuführen, die wie bereits gezeigt zu einem höheren Vernetzungsgrad führt. Jedoch ist es auch möglich, dass es bei erhöhter Tensidkonzentration zu einer stärkeren Verzweigung der Mizellen kommt, ohne dass sich die durchschnittliche Länge der Mizellen stark ändert. Dieses Phänomen wurde bereits in anderen Systemen beobachtet.^[32] Die Anwesenheit von intermizellaren Verzweigungen wurde zuerst von Porte *et al.* vorgeschlagen.^[33] Rheologische Studien^[34] stützten diese Annahme und mit Hilfe von Tieftemperatur-TEM Aufnahmen konnten verzweigte Wurmmizellen nachgewiesen werden.^[35]

Das Plateau-Modul G_0 steht mit der Maschenweite ξ des verschlungenen Netzwerks im Verhältnis und kann durch folgenden Ausdruck bestimmt werden:^[24]

$$G_0 \approx k_B \cdot T \cdot \xi^{-3} \quad (3.9)$$

k_B = Boltzmann-Konstante ($1.38064852 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T = Temperatur [K]

Die in Tabelle 3.7 angegebenen Werte für ξ zeigen, dass mit steigender Konzentration die Maschen des Netzwerks enger werden. Diese dichtere Anordnung der Mizellen spiegelt sich auch in der steigenden Anzahl an Vernetzungspunkten mit zunehmender Konzentration wieder. Die Abhängigkeit der Maschenweite ξ von der Konzentration ist in Abbildung 3.26 gezeigt. Die Beziehung $\xi \sim c^{-0.59}$ ergibt sich aus Gleichung 3.9.

Weiterhin wurde die Temperaturabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der wurmartigen Mizellen untersucht. Bei geringer Konzentration (0.5% w/w Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol) wurden in einem Temperaturbereich von 5–20 °C Schwingungsexperimente für durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Die Werte für die Plateau-Module wurden mit Hilfe der Gleichung $G_0 = 2G''_{max}$ abgeschätzt, wobei G''_{max} dem Verlustmodul bei der Scherfrequenz ω_C entspricht. Diese Abschätzung von G_0 kann bei Maxwell-Verhalten angewendet werden, wenn das Speichermodul für Tensidsysteme keinen konstanten Wert für hohe Frequenzen zeigt.^[36] Dieses Phänomen wird oft bei niedrigen Tensidkonzentrationen beobachtet.

Tabelle 3.8: Werte rheologischer Größen von Dirhamnolipid-C2-ester 0.5% in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temp. [°C]	G_0 [Pa]	τ_R [s]	η_0 [Pa·s]	G''_{min} [Pa]	G''_{min}/G_0
5	3.60	20.1	72.4	0.28	0.078
10	5.18	8.9	46.1	0.77	0.149
15	5.86	4.0	23.4	1.43	0.244
20	3.42	1.4	4.8	1.28	0.374

Die Plateau-Module zeigen ein ungewöhnliches Verhalten. Für niedrige Temperaturen steigen die Werte zunächst an und nehmen bei hohen Temperaturen wieder zu. Wie bereits beschrieben, kann G_0 als Maß für die Anzahl der Mizellen betrachtet werden. Die Zunahme der Mizellenanzahl mit steigender Temperatur könnte dadurch erklärt werden, dass zunächst große verzweigte Mizellen in mehrere kleine Mizellen zerfallen. Die Abnahme der Mizellenanzahl bei höheren Temperaturen könnte durch das Auflösen der Mizellen in ihre Monomere (dynamisches Gleichgewicht) hervorgerufen werden. Die Relaxationszeit

τ_R , welche als ein Maß für die Länge der wurmartigen Mizellen angesehen werden kann, nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. die Mizellen werden kürzer. Die Nullscherviskosität η_0 als das Produkt von G_0 und τ_R (vgl. Gleichung 3.8) nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ab; die Probe wird als Konsequenz aus der Abnahme der durchschnittlichen Mizellenlänge dünnflüssiger.^[27]

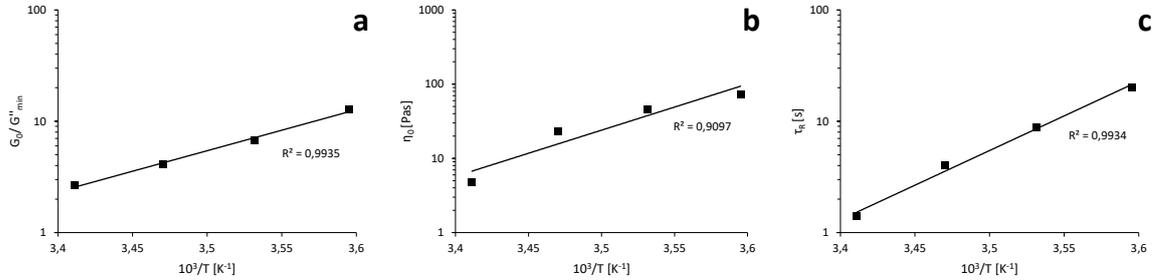


Abbildung 3.27: Halblogarithmische Darstellung der Variation von (a) G''_{min}/G_0 , (b) η_0 und (c) τ_R gegen die inverse Temperatur von Dirhamnolipid-C2-ester 0.5% in Toluol.

In Abbildung 3.27 sind die Auftragungen der logarithmischen Plateau-Module, Nullscherviskositäten und Relaxationszeiten in Abhängigkeit des Kehrwerts der absoluten Temperatur für Dirhamnolipid-C2-ester (0.5% w/w) in Toluol gezeigt. Die linearen Graphen weisen auf ein Arrhenius-Verhalten für alle Parameter hin. Ein Arrhenius-Plot von τ_R und η_0 gegen die inverse absolute Temperatur (Abbildung 3.27 b und c) zeigt die erwartete exponentielle Abnahme der Parameter, beschrieben durch folgende Gleichungen:^[24]

$$\tau_R = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.10)$$

$$\eta_0 = G_0 \cdot A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.11)$$

A = präexponentieller Faktor

E_a = Aktivierungsenergie [J/mol]

R = Gaskonstante (8.31451 J/mol·K)

Nach Gleichung 3.11 sollte G_0 temperaturunabhängig sein. Die experimentellen Daten zeigen jedoch eine Temperaturabhängigkeit, welche auf die intramizellaren Verzweigungen und/oder auf die inverse Struktur der Mizellen zurückgeführt werden kann, da Gleichung 3.10 und 3.11 für normale lineare Mizellen definiert sind. Ähnliche Beobachtungen für inverse Mizellen wurden in der Literatur bereits beschrieben.^[37] Aus den Steigungen der Geraden für η_0 (Abbildung 3.27 b) und τ_R (Abbildung 3.27 c) ergibt sich für die Aktivierungsenergie in beiden Fällen ein Wert von 119 kJ/mol, was in guter Übereinstimmung mit Werten für wurmartige Mizellen aus der Literatur liegt.^[38]

Weiterhin kann die Kettenspaltungsenergie E_K aus den temperaturabhängigen Messungen durch folgende Beziehung bestimmt werden:^[24]

$$\frac{\bar{L}}{l_e} \approx \frac{G_0}{G''_{min}} \sim \exp\left(\frac{E_K}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (3.12)$$

E_K = Kettenspaltungsenergie [J/mol]

Die Kettenspaltungsenergie gibt an, wieviel Energie zur Bildung von zwei neuen mizellaren Kettenenden nötig ist. Aus der Steigung der halblogarithmischen Auftragung von G_0/G''_{min} gegen $1/T$ (Abbildung 3.27 a) ergibt sich ein Wert für die Kettenspaltungsenergie von $E_K = 141$ kJ/mol, was ebenfalls in der Größenordnung von bereits publizierten Ergebnissen liegt.^[39]

3.4.4 Fazit der Auswertung der rheologischen Untersuchungen

Mit den gezeigten Ergebnissen kann die gelierende Eigenschaft der Dirhamnolipidester in aromatischen Kohlenwasserstoffen auf die Bildung inverser wurmartiger Mizellen (RWLM, engl., *Reverse Wormlike Micelles*) und deren Wechselwirkung miteinander zurückgeführt werden. Bei hohen Temperaturen können sich die RWLM frei bewegen. Beim Abkühlen kommt es zu attraktiven Dispersionswechselwirkungen (vgl. DSC) von Alkylketten verschiedener Mizellen. So bildet sich ein Netzwerk verwobener Mizellen aus, welches das Lösungsmittel immobilisiert. In Abbildung 3.28 ist die Bildung von RWLM schematisch dargestellt. Die hydrophilen Zuckerreste lagern sich im inneren der Mizellen zusammen und die lipophilen Alkylketten ragen in das Lösungsmittel.

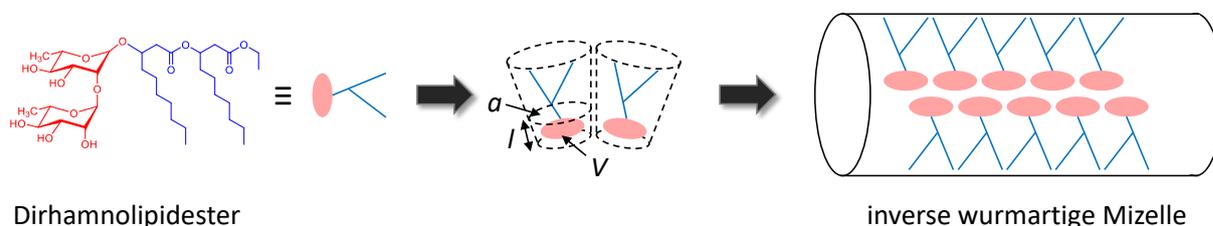


Abbildung 3.28: Schematische Darstellung der Bildung inverser wurmartiger Mizellen.

Die Morphologie der Mizellen (Kugelmizellen, wurmartige Mizellen, Vesikel etc.) ist abhängig vom Packungsfaktor (P) der einzelnen Tensidmoleküle, welcher durch geometrische Größen wie folgt definiert ist (für inverse Mizellen):^[40]

$$P = \frac{V}{a \cdot l} \quad (3.13)$$

V = Volumen des hydrophilen Segments [m^3]

a = Fläche zwischen dem hydrophilen und hydrophoben Segment [m^2]

l = Länge des hydrophilen Segments [m]

Mit Hilfe des Packungsfaktors kann die finale Form der Aggregate vorhergesagt werden.^[41] Die verschiedenen Morphologien mit den zugehörigen Packungsfaktoren sind in Abbildung 3.29 zusammengefasst. Durch Zugabe von Additiven (Primer) kann der Packungsfaktor beeinflusst werden und somit ein Übergang zwischen den verschiedenen Mizellarten erfolgen.

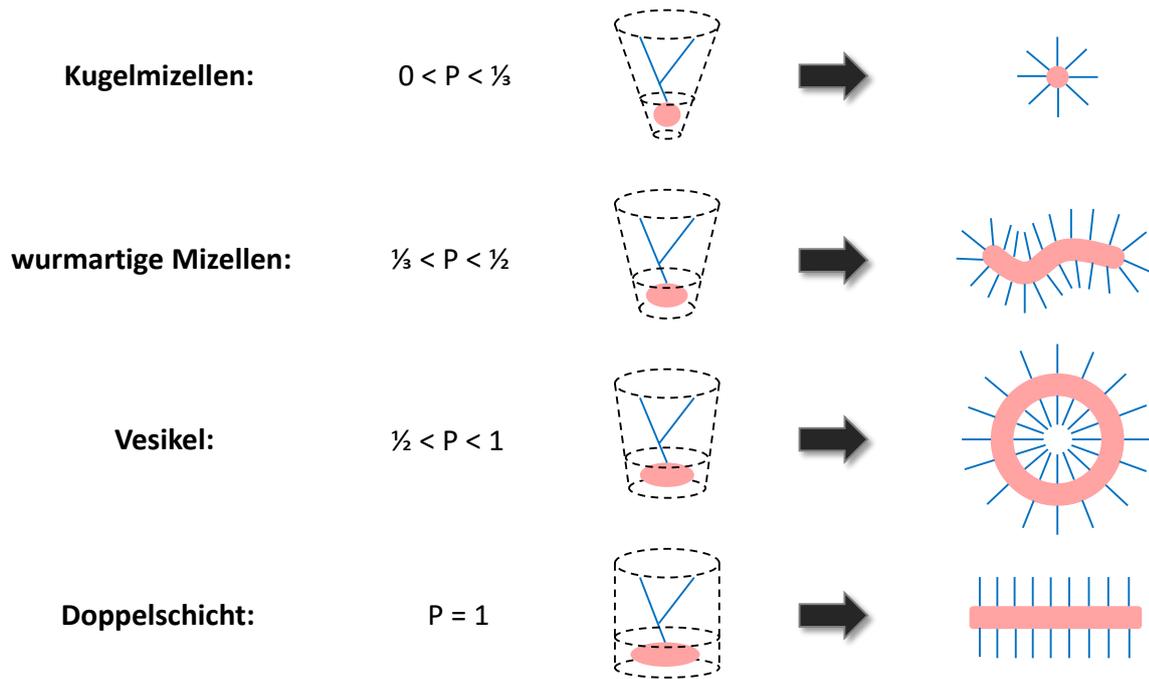


Abbildung 3.29: Morphologie der Mizellen in Abhängigkeit vom Packungsfaktor (P).

Mit dem rheologischen Nachweis von RWLM wurde weiterhin untersucht, ob die Bildung dieser Mizellen auf aromatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel begrenzt ist. Dazu wurden mit der „drop/flow“-Methode die Gelphasendiagramme von Dirhamnolipid-C2-ester in Benzol und Diethylether bestimmt (Abbildung 3.30).

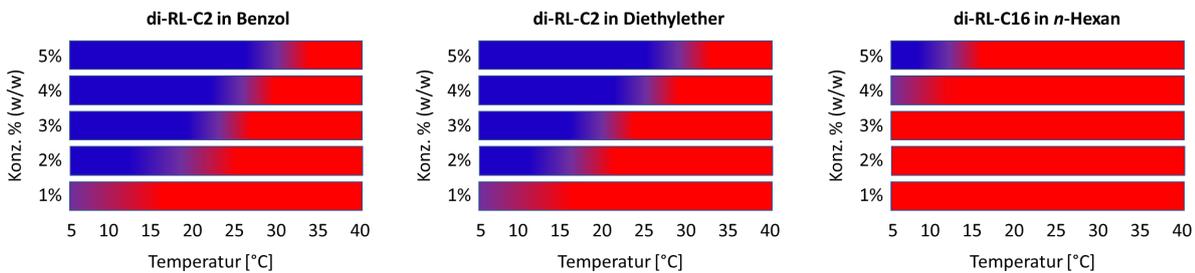


Abbildung 3.30: Gelphasendiagramme von Dirhamnolipid-C2-ester in Benzol und Diethylether sowie von Dirhamnolipid-C16-ester in *n*-Hexan bestimmt mit der „drop/flow“-Methode (Blau = Gel, Rot = Lösung, Violett = Übergangsbereich).

Beim Vergleich dieser Diagramme ist kein qualitativer Unterschied des Verhalten festzustellen. Dies bedeutet, dass auch in Diethylether RWLM gebildet werden, die bei niedrigen Temperaturen das Lösungsmittel immobilisieren. Als weiteres Lösungsmittel wurde *n*-Hexan getestet. Hierbei lässt sich Dirhamnolipid-C2-ester zwar in der Hitze lösen, fällt jedoch beim Abkühlen wieder aus. Aus diesem Grund wurde der weniger polare Dirhamnolipid-C16-ester eingesetzt, welcher ebenfalls RWLM in unpolaren Lösungsmitteln bildet. Im Gelphasendiagramm, welches in Abbildung 3.30 rechts gezeigt ist, ist

nur ein kleiner Bereich zu sehen, in dem die RWLM ein Netzwerk bilden, welches das Lösungsmittel immobilisiert. Dies deckt sich mit den rheologischen Ergebnissen, die gezeigt haben, dass die Gelbildungseigenschaft mit steigender Kettenlänge des Esters abnimmt. Dies könnte auf die bessere Löslichkeit der langkettigeren Ester in unpolaren Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Weiterhin ist denkbar, dass die zusätzliche Alkylkette mit zunehmender Länge zu einer Verkleinerung des Packungsfaktors führt, da der hydrophobe Kegelstumpf aufgrund höheren Platzbedarfs aufgeweitet wird. Dies hat zur Folge, dass ein Übergang der Morphologie von wurmartigen zu Kugelmizellen erfolgt und dadurch der Aufbau einer vernetzten Struktur schlechter möglich ist.

Die Bildung der inversen wurmartigen Mizellen von Rhamnolipiden in unpolaren Lösungsmitteln erfolgt auch ohne die Zugabe eines Primers. So ein Verhalten eines binären Systems wurde in der Literatur bisher erst ein weiteres Mal beschrieben.^[42] Wie bereits beschrieben, haben Primer einen Einfluss auf den Packungsfaktor von amphiphilen Substanzen. Primer im Fall von inversen Mizellen sind polare Substanzen, die sich zwischen die Kopfgruppen setzen und damit deren Abstand leicht erweitern. So wird die Bildung von wurmartigen Mizellen ausgehend von Kugelmizellen induziert. In einem Übersichtsartikel von Palazzo sind eine Vielzahl von Substanzen beschrieben, die erst nach Zugabe eines Primers RWLM bilden.^[43] Das binäre System Dirhamnolipidester/unpolares Lösungsmittel wurde ebenfalls mit geringen Mengen Wasser versetzt. Hierbei war festzustellen, dass sich das hochviskose Gemisch verflüssigte. Der gleiche Effekt war auch bei den rheologischen Untersuchungen zu beobachten. Hierbei kondensierte an Tagen mit hoher Luftfeuchtigkeit Wasser in die Probe und der hochviskose Zustand konnte nicht wieder erreicht werden. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Zugabe von Wasser in diesem Fall destruktiv für die Bildung von RWLM ist.

3.4.5 Mikroskopie der Organogele

Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie (POM, engl., *Polarized Optical Microscopy*) können doppelbrechende Strukturen durch Interferenz sichtbar gemacht werden. Hierfür wird der Analyt mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Wird ein Polarisationsfilter senkrecht zum Polarisator angeordnet, wird das gesamte Licht ausgelöscht (schwarzes Bild), wenn die Strahlen isotrope Medien passieren. Bei optisch anisotropen Substanzen tritt eine Änderung der Polarisations Ebene auf und es werden optische Texturen beobachtet. Je nach Stärke der Polarisationsänderung leuchten auch submikroskopische Strukturen unterschiedlich hell auf. So können Strukturen sichtbar gemacht werden, die unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops liegen.^[44] In Abbildung 3.31 sind Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen des Gels von Dirhamnolipid-C2-ester bei niedrigen und hohen Temperaturen gezeigt.

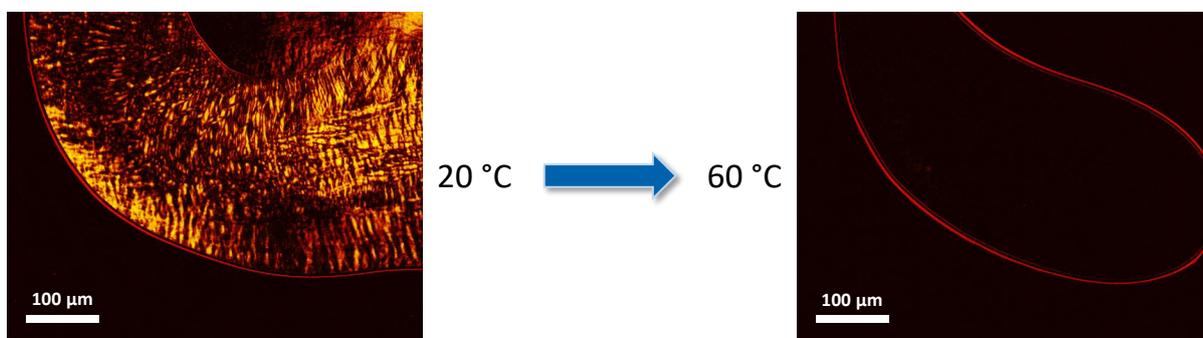


Abbildung 3.31: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (5% w/w) mit gekreuztem Filter (zehnfache Vergrößerung) bei Raumtemperatur und nach dem Erhitzen auf 60 °C.

Auf der linken Seite ist eine Polarisationsaufnahme mit gekreuztem Filter von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (5% w/w) bei 20 °C gezeigt. Bei dieser Temperatur ist das Material gelartig und doppelbrechend. Die Texturen deuten auf eine anisotrope Ordnung der gebildeten Strukturen hin. Wird das Material auf 60 °C erhitzt, verflüssigt es sich. Die Probe ist nun optisch isotrop, d.h. die Ordnung ist weitestgehend aufgehoben.

Ein bildgebendes Verfahren im Nanometerbereich ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl., *Atomic Force Microscopy*). Durch mechanisches Abtasten von Oberflächen kann die Topografie auch von nichtleitenden Proben hochaufgelöst analysiert werden. Für die Messung wurden die Proben im „drop-coating“-Verfahren vorbereitet. Dazu wurden 20 μL einer Lösung von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol (50 μM) auf eine frisch gereinigte Mica Oberfläche getropft und über Nacht stehen gelassen, sodass das Toluol langsam abdampft. Die AFM-Höhenaufnahmen von Dirhamnolipid-C2-ester (Abbildung 3.32) zeigen ein homogenes Netzwerk von verschlungenen faserartigen Strukturen. Von ausgewählten

isolierten Fasern wurden die Höhenprofile (Abbildung 3.32 rechts) bestimmt. Für den Durchmesser dieser Fasern wurden Werte von 20–35 nm erhalten.

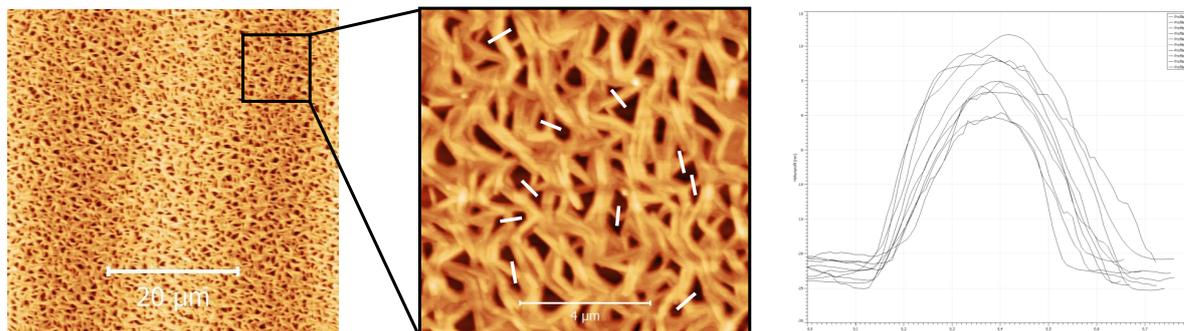


Abbildung 3.32: AFM-Höhen-Aufnahmen und Höhenprofil von Dirhamnolipid-C2-ester ($50\ \mu\text{M}$) in Toluol.

In den Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) von Dirhamnolipid-C2-ester in Toluol ($20\ \mu\text{M}$), gezeigt in Abbildung 3.33, sind runde Strukturen zu erkennen, welche auf Kugelmizellen hindeuten. Dies kann damit erklärt werden, dass die Probe zur Visualisierung mit wässriger Uranylformiat-Lösung behandelt wurde. Die Zugabe von Wasser führt, wie bereits beschrieben, zu einer Störung der wurmartigen Strukturen. Die Größe der Kugelmizellen in den TEM-Aufnahmen variiert von 8–20 nm.

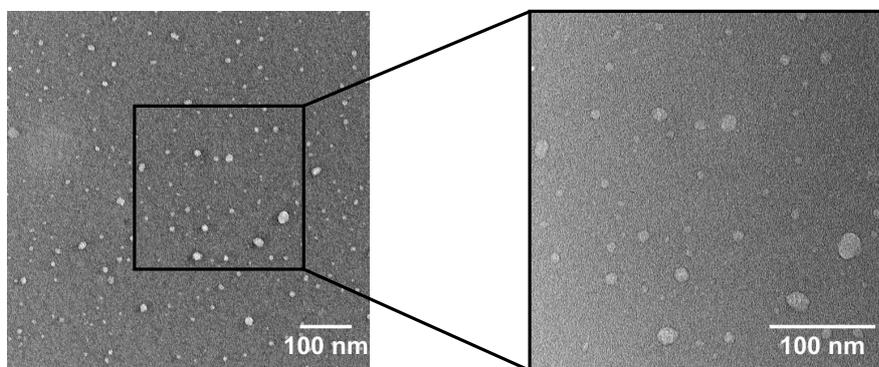


Abbildung 3.33: TEM-Aufnahmen von Dirhamnolipid-C2-ester ($20\ \mu\text{M}$) in Toluol vermischt mit wässriger Uranylformiat-Lösung.

3.5 Untersuchungen der Dirhamnolipidester als Emulgator

Die Dirhamnolipidester gehören zur Klasse der nichtionischen Tenside. In Abbildung 3.34 ist gezeigt, dass die Struktur aus einem hydrophilen Teil (rot), welcher aus den Rhamnoseinheiten besteht, und einem hydrophoben Lipidbereich (blau) mit den Alkylketten aufgebaut ist. Aus diesem Grund wurden die emulgierenden Eigenschaften der Dirhamnolipidester in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge untersucht.

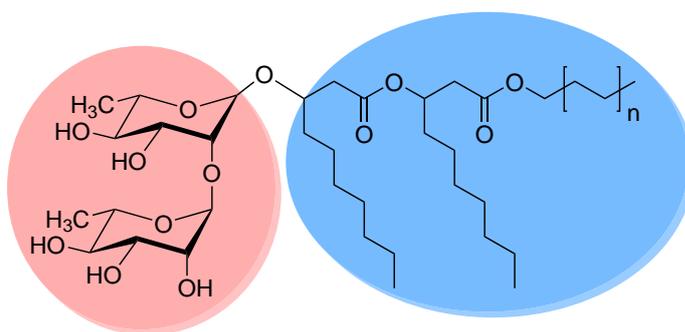


Abbildung 3.34: Struktureller Aufbau der Dirhamnolipidester als nichtionische Tenside (rot = hydrophil, blau = hydrophob).

Zum Vergleich oberflächenaktiver Substanzen unterschiedlicher Stoffklassen und deren Klassifizierung kann das Verhältnis vom hydrophilen zum lipophilen Teil im Molekül herangezogen werden. Für nichtionische Tenside wird hierbei oft die Methode der HLB-Wert-Bestimmung (engl., *hydrophilic-lipophilic balance*) nach Griffin angewendet.^[45] Der dimensionslose HLB-Wert kann wie folgt berechnet werden.

$$\text{HLB} = 20 \cdot \left(1 - \frac{M_{\text{lipophil}}}{M_{\text{gesamt}}} \right) \quad (3.14)$$

M_{lipophil} = molare Masse der lipophilen Anteile [g/mol]

M_{gesamt} = molare Masse des gesamten Moleküls [g/mol]

Emulgatoren mit einem HLB-Wert < 10 sind lipophil, wohingegen bei HLB-Werten > 10 die hydrophilen Anteile dominieren. Das Maximum ist nach Griffin bei einem Wert von 20 erreicht. Anhand des HLB-Werts eines Tensidmoleküls kann der Anwendungsbereich abgeschätzt werden. In Tabelle 3.9 sind die Anwendungsbereiche von Tensiden in Abhängigkeit von ihrem HLB-Wert und deren Mischbarkeit mit Wasser angegeben.

Tabelle 3.9: HLB-Skala mit Anwendungsbereichen der Tensidmoleküle und deren Mischbarkeit mit Wasser.

HLB-Wert	Anwendung	Mischbarkeit mit Wasser
1–3	Entschäumer	unlöslich
3–8	W/O-Emulgatoren	milchig beim Rühren
7–9	Netzmittel	
8–16	O/W-Emulgatoren	stabile (milchige) Emulsion
13–16	Detergentien	klare Emulsion/Lösung
16–19	Solubilisatoren	klare Emulsion/Lösung

Dirhamnolipidester sind wasserunlöslich und damit höchstens als Entschäumer einzusetzen. Um den HLB-Wert zu erhöhen, kann eine Mischung mit einem hydrophileren Tensid eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde zuerst der HLB-Wert der Rohprodukte aus den Estersynthesen, welche noch mit etwa 15–20% Dirhamnolipid verunreinigt sind, experimentell bestimmt. Dazu wurden 5%ige wässrige Lösungen der jeweiligen Substanzen angesetzt und auf 60 °C temperiert. Die Beurteilung erfolgte durch einen visuellen Vergleich der Proben gegen zwei Standardsubstanzen mit bekanntem HLB-Wert bei einer Temperatur von 60 °C. Als Standard wurden TEGO® Care LTP, ein O/W-Emulgator mit einem HLB-Wert von 11, sowie TEGO® Care CG 90, ebenfalls ein O/W-Emulgator mit einem HLB-Wert von 13, eingesetzt. Die Resultate dieser Untersuchungen und die mit Hilfe von Gleichung 3.14 berechneten HLB-Werte für die Reinsubstanzen sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Die theoretischen HLB-Werte beziehen sich auf die Di-RL-C10-C10-C_n-ester der jeweiligen Substanz.

Tabelle 3.10: Experimentell bestimmte HLB-Werte der Rohprodukte und berechnete HLB-Werte der Reinsubstanzen.

Substanz	M _{gesamt} [g/mol]	M _{lipophil} [g/mol]	HLB-Wert _{ber.}	HLB-Wert _{exp.}
Di-RL-C2-ester	678.9	369.6	9.1	13
Di-RL-C8-ester	763.0	453.7	8.1	13
Di-RL-C16-ester	875.2	566.0	7.1	11–12
Di-RL-C18-ester	903.3	594.0	6.8	10–11
Di-RL-C22-ester	959.4	650.1	6.4	10

Die experimentell bestimmten HLB-Werte liegen deutlich über dem berechneten Werten. Dies ist auf die Verunreinigung mit Dirhamnolipid zurückzuführen, welches den HLB-Wert der Mischung erhöht und gleichzeitig als Solubilisator fungiert. Zusätzlich wurde auch der HLB-Wert von dem reinen Dirhamnolipid-C2-ester bestimmt. Dieser stimmte mit einem

Wert von 6–8 in guter Näherung mit dem berechneten Wert von 9.1 überein. Während die reinen Dirhamnolipidester als W/O-Emulgatoren geeignet sein sollten, müssten die Mischungen als O/W-Emulgatoren eingesetzt werden können.

Im Folgenden werden verschiedene Emulsionen mit Additiven aus dem Produkt-Portfolio der Evonik Industries AG hergestellt und untersucht. Diese besitzen eingetragene Markennamen und sind teilweise Mischungen mehrerer Stoffe. Die „Internationale Nomenklatur für kosmetische Inhaltsstoffe“ (INCI, engl., *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) ermöglicht eine bessere Kennzeichnung von kosmetischen Produkten. Die in dieser Arbeit zur Herstellung von Emulsionen verwendeten Inhaltsstoffe sowie deren INCI-Bezeichnungen sind in Tabelle 3.11 aufgelistet.

Tabelle 3.11: Zuordnung der eingetragenen Markennamen der eingesetzten Substanzen und deren INCI-Bezeichnungen.

Markenname	INCI-Bezeichnung (englisch)
TEGO [®] Care LTP	Sorbitan Laurate; Polyglyceryl-4 Laurate; Dilauryl Citrate
TEGO [®] Care PBS 6	Polyglyceryl-6 Stearate (and) Polyglyceryl-6 Behenate
TEGO [®] Care CG 90	Cetearyl Glucoside
Tegin [®] M	Glyceryl Stearate
TEGO [®] Alkanol 18	Stearyl Alkohol
TEGO [®] Alkanol 1618	Cetearyl Alkohol
TEGOSOFT [®] DEC	Diethylhexyl Carbonate
TEGOSOFT [®] TN	C12–15 Alkyl Benzoate
TEGOSOFT [®] CT	Cyprylic / Cypric Triglycerides
TEGOSOFT [®] OP	Ethylhexyl Palmitate
TEGOSOFT [®] OER	Oleyl Erucate
Verstatil [®] PC	Phenoxyethanol; Caprylyl Glycol
TEGO [®] Carbomer 141	Carbomer

Mit dem Ziel, eine stabile O/W-Emulsion mit einem Dirhamnolipidester als Emulgator herzustellen, wurde zunächst der Einfluss der Polarität der Ölphase untersucht. Dazu wurde die in Tabelle 3.12 gezeigte Formulierung einer kosmetischen O/W-Creme verwendet und als Emulgator die Dirhamnolipidester mit den Kettenlängen C8 sowie C22 eingesetzt.

Tabelle 3.12: Rezeptur der kosmetischen O/W-Cremes (Gew.-% = Gewichtsprozent, kosmetische Öle der Marke TEGOSOFT®).

Phase	Zutat	Gew.-%	polar	mittel	unpolar
A	Wasser	64.8			
	Glycerin	3.0			
B	Tegin® M	1.5			
	TEGO® Alkanol 18	3.5			
	Tocopherylacetat	1.0			
	Emulgator (Di-RL-C8/C22-ester)	3.0			
	kosmetisches Öl 1	11.0	DEC	CT	OER
	kosmetisches Öl 2	11.0	TN	OP	Mineralöl
	Xanthan Gum	0.2			
Verstatil® PC	1.0				

Die Formulierung besteht aus einer wässrigen Phase (A) und einer Ölphase (B). Der wässrigen Phase wird aus kosmetischen Gründen das hygroskopische (feuchtigkeitsspendende) Glycerin zugefügt. Die Ölphase besteht aus jeweils zwei kosmetischen Ölen, die Tabelle 3.12 zu entnehmen sind, und weiteren Additiven. Tegin® M sowie TEGO® Alkanol 18 werden aufgrund ihrer viskositätssteigernden und emulsionsstabilisierenden Eigenschaften zugegeben. Tocopherylacetat ist ein Vitamin-E-Derivat, welches als Antioxidant wirkt. Die zu emulgierenden kosmetischen Öle wurden nach ihrer Polarität in drei Gruppen eingeteilt und jeweils zwei Öle für eine Formulierung zu gleichen Mengen eingesetzt. Xanthan Gum ist ein natürliches Polysaccharid, das die Viskosität von wässrigen Medien erhöht. Als Konservierungsmittel mit einer antimikrobiellen Wirkung wurde den Emulsionen noch Verstatil® PC zugegeben.

Zum Herstellen der Cremes wurden die Phasen A und B separat auf 75 °C erhitzt und anschließend die wässrige Phase zur Ölphase gegeben. Mit einem Ultra Turrax wurde das Gemisch 90 s mit einer Scherrate von 20.000 Umdrehungen pro Minute (Upm) homogenisiert. Die Emulsion wurde auf 50 °C abgekühlt, das Xanthan Gum zugegeben und für 30 s erneut bei 20.000 Upm homogenisiert. Nach erneutem Abkühlen auf 40 °C wurde das

Verstabil[®] PC zugegeben und gründlich eingerührt. Zuletzt wurde der pH-Wert mit einer wässrigen Zitronensäurelösung (10%) auf einen Wert von $\text{pH} = 6.5$ eingestellt. Zur Beurteilung der Stabilität der Emulsionen wurden diese bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert sowie deren Viskositäten gemessen. Mit Hilfe von Mikroskopaufnahmen können Aussagen über die Homogenität der Formulierungen getroffen werden.

In Abbildung 3.35 sind die Mikroskopaufnahmen der Cremes mit dem Dirhamnolipid-C8-ester als Emulgator gezeigt. Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield Viskosimeter DV-I Prime mit einer T-Spindel bei 10 Upm sowie einem zugeschalteten Helipath gemessen.

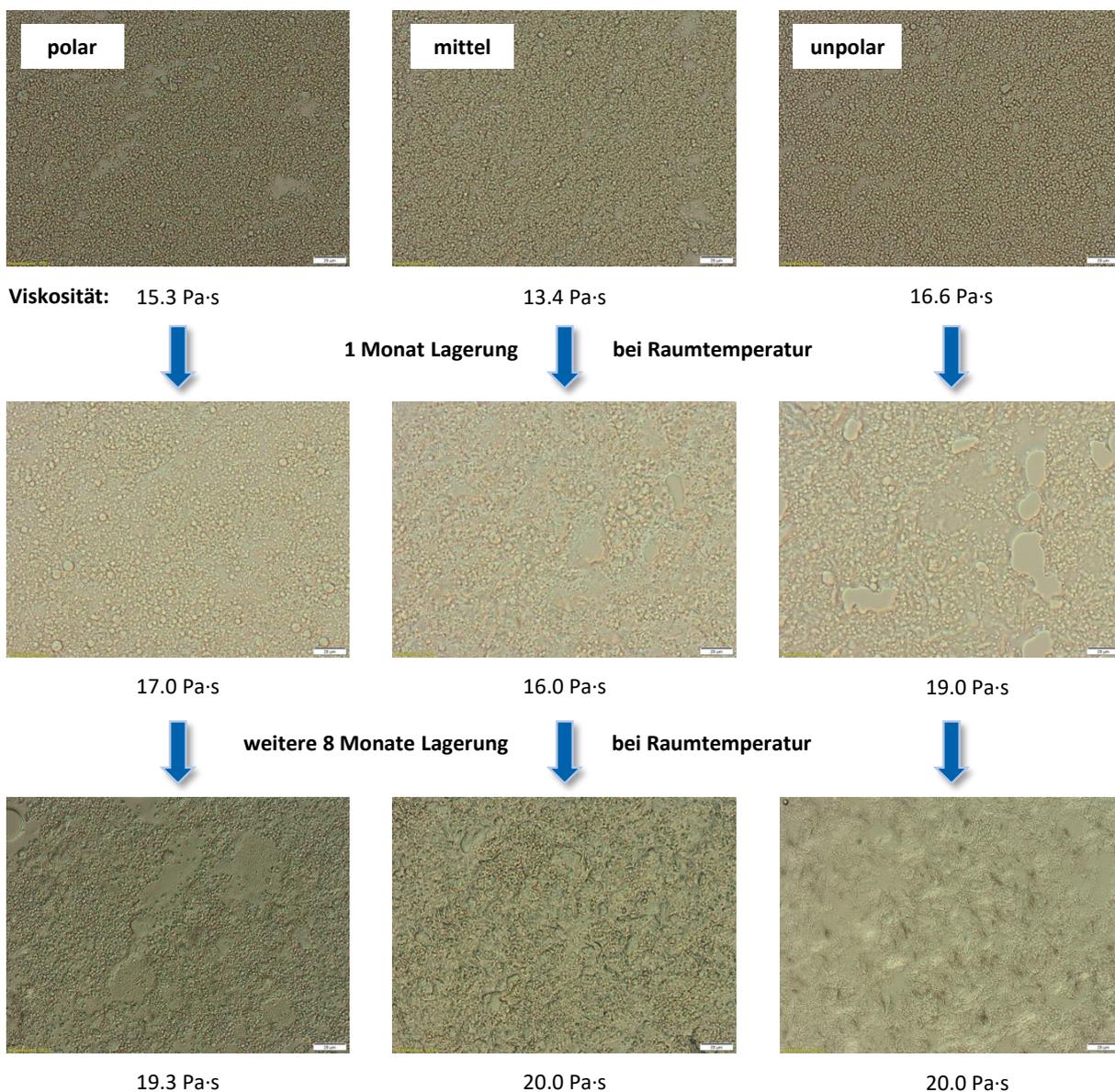


Abbildung 3.35: Mikroskopaufnahmen der Cremes mit Dirhamnolipid-C8-ester als Emulgator unmittelbar nach Herstellung (oben) sowie nach einem Monat Lagerzeit (unten) bei Raumtemperatur.

Direkt nach Herstellung der Cremes (obere Reihe) ergibt sich für alle Ölmischungen ein homogenes Bild einer O/W-Emulsion. Die Öltröpfchen sind in der wässrigen Phase feinverteilt und weisen eine geringe Streuung in ihrer Größe auf, die in etwa 1–3 μm beträgt. Bereits nach einem Monat Lagerzeit ist eine Veränderung der mikroskopischen Erscheinung der Emulsionen festzustellen. Die Verteilung der Tröpfchengröße ist inhomogener. Dies ist damit zu erklären, dass es durch Migration der Öltröpfchen in der wässrigen Phase zu Zusammenschlüssen dieser gekommen ist; dieser Vorgang wird auch als Ostwald-Reifung bezeichnet.^[46] So sind bei den Emulsionen mit den polaren und mittelpolaren Ölgemischen Tropfen mit einer Größe von bis zu 8 μm feststellbar. Weiterhin sind lokale Cluster mit erhöhter Ölkonzentration zu beobachten. Dies führt zu einer Erhöhung des Widerstands gegenüber Scherung und damit zu einem Anstieg der Viskosität. Nach weiteren acht Monaten Lagerung ist das mikroskopische Bild der Emulsionen noch heterogener. Die Zusammenlagerung noch größerer Öltröpfchen ist ausgeprägter und die Viskosität ist dadurch nochmals angestiegen.

Zur Überprüfung der Temperaturstabilität der Emulsionen wurden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Eine Probe wurde drei Gefrierzyklen bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt. Für einen Zyklus wurde die Probe über Nacht eingefroren und wieder aufgetaut. Weitere Proben wurden jeweils bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Raumtemperatur (RT) sowie $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert und deren Stabilität optisch bewertet. In Abbildung 3.36 sind Beispiele von Emulsionen mit unterschiedlichen Instabilitäten gezeigt.

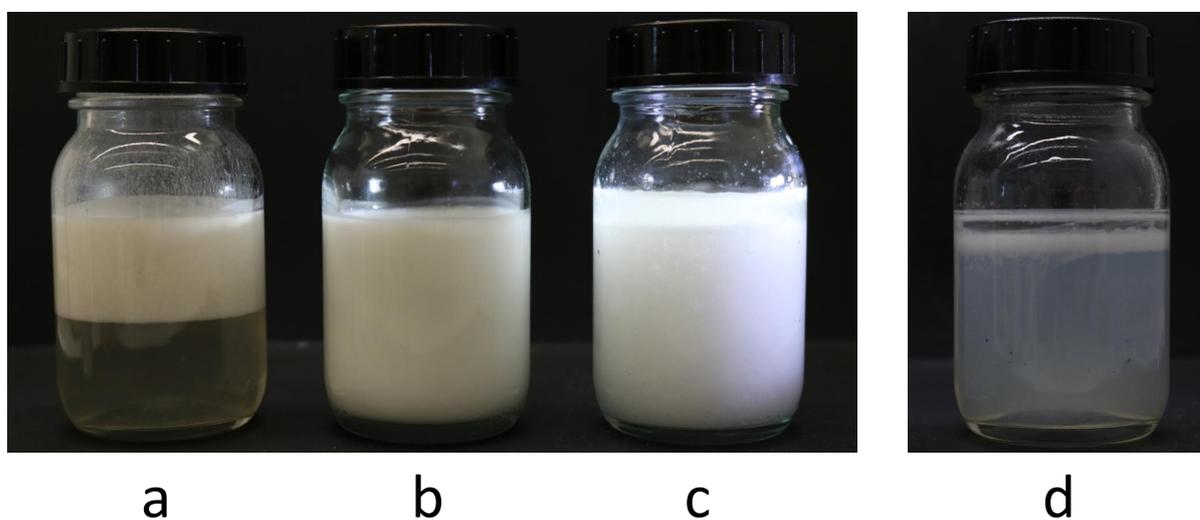


Abbildung 3.36: Beispiele zur optischen Bewertung der Stabilität von Emulsionen: a) Wasserseparation (W), b) stabile Emulsion (S), c) Ölseparation (Öl), d) komplett zersetzte Probe (Z).

Emulsionen sind Gemische nicht mischbarer Flüssigkeiten, die thermodynamisch instabil sind. Durch Koaleszenz ist die disperse Phase dazu bestrebt, sich zu größeren Tropfen zu vereinen. Dies konnte bereits mit Hilfe der Mikroskopie gezeigt werden. Weiterhin

kann aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Dichten beider Phasen eine Trennung dieser aufgrund der Gravitationskraft erfolgen. Aus einer Emulsion kann einerseits Wasser separiert werden, welches sedimentiert (**a**), aber auch der umgekehrte Fall ist möglich, wobei die Ölphase aus der Emulsion separiert und aufrahmt (**c**). Zur Quantifizierung der separierten Menge der jeweiligen Phase werden den Symbolen noch die Zahlen „1“ (wenig) bis „3“ (viel) nachgestellt, wie z.B. „W1“ oder „Ö12“. In Abbildung 3.36 sind auch noch Beispiele einer stabilen Emulsion (**b**) und einer komplett zersetzten Probe (**d**) gezeigt.

Tabelle 3.13: Beurteilung der Temperaturstabilität der Emulsionen (Cremes) mit Dirhamnolipidester als Emulgator in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

		<u>-15 °C</u>	<u>5 °C</u>	<u>RT</u>	<u>40 °C</u>	<u>45 °C</u>
Emulgator	Ölphase	3 Zyklen	1 Monat	9 Monate	1 Monat	1 Monat
Di-RL-C8-ester	polar	S	S	S	W1	W2
	mittel	S	S	S	W2	W2
	unpolar	S	S	S	W2	Ö1W3
		3 Zyklen	1 Monat	1 Monat	1 Monat	1 Monat
Di-RL-C22-ester	polar	S	S	W2	W2	W2
	mittel	S	S	W2	W2	W2
	unpolar	S	S	W2	W2	W2

Der Tabelle 3.13 sind die Stabilitätsdaten der Emulsionen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Kettenlänge des Dirhamnolipidesters (Emulgator) zu entnehmen. Die Emulsionen weisen eine hohe Temperaturinstabilität auf. Bei Temperaturen $> 40\text{ °C}$ findet eine Sedimentierung von Wasser statt. Dies lässt darauf schließen, dass die Emulsionen hauptsächlich viskositätsstabilisiert sind. Weiterhin ist ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der Emulsion und der Kettenlänge des Dirhamnolipidesters festzustellen. Während mit einer C8-Kettenlänge die Emulsion bei Raumtemperatur und einer Lagerzeit von neun Monaten noch stabil ist, trat bei dem Emulgator mit einer Kettenlänge von C22 eine Wasserseparation bereits nach einem Monat auf. Aufgrund des höheren HLB-Werts ist der Dirhamnolipid-C8-ester besser als W/O-Emulgator geeignet. Die Polarität der Ölphase hat nur einen geringen Einfluss auf die Stabilität der Emulsionen. In Abbildung 3.37 sind die Mikroskopaufnahmen der Cremes mit dem Dirhamnolipid-C22-ester als Emulgator gezeigt. Die Emulsionen sind sehr fein und homogen. Eine Größe der Öltropfen ist nicht bestimmbar. Die Viskositäten der Cremes mit dem Dirhamnolipid-C22-ester als Emulgator ($\eta \sim 25\text{ Pa}\cdot\text{s}$) sind deutlich höher als mit dem Dirhamnolipid-C8-ester ($\eta \sim 15\text{ Pa}\cdot\text{s}$).

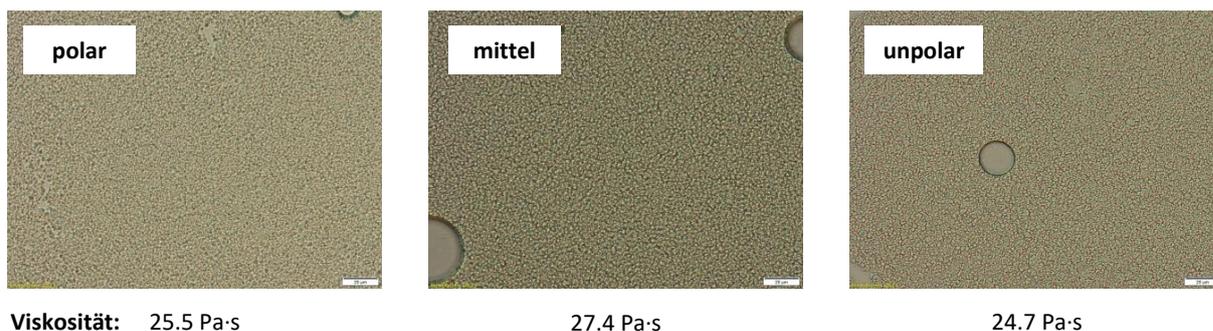


Abbildung 3.37: Mikroskopaufnahmen der Cremes mit Dirhamnolipid-C22-ester als Emulgator unmittelbar nach der Herstellung.

Zum Vergleich wurden noch Cremes mit einem herkömmlichen Emulgator, dem TEGO[®] Care PBS 6, hergestellt und mit den Ergebnissen der Dihamnolipidester verglichen. Außerdem wurde der Einfluss des Dirhamnolipids auf die Emulsionsstabilität untersucht. Hierbei wurde die Ölmischung mittlerer Polarität verwendet. Die Stabilitätsergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst.

Tabelle 3.14: Vergleich der Viskositäten und Stabilitäten der Emulsionen (Cremes) in Abhängigkeit vom Emulgator.

Emulgator	Viskosität	<u>RT</u>	<u>40 °C</u>	<u>45 °C</u>
	[Pa·s]	1 Monat	1 Monat	1 Monat
TEGO [®] Care PBS 6	49.0	S	S	S
TEGO [®] Care PBS 6 (10.0% Di-RL)	27.0	S	S	S
Di-RL-C22-ester (15.8% Di-RL)	27.4	W2	W2	W2
Di-RL-C8-ester (20.7% Di-RL)	13.4	S	W2	W2

Dirhamnolipid wurde erhalten, indem unter Rühren zu einer wässrigen Lösung des Dirhamnolipid-Kaliumsalzes Schwefelsäure gegeben wurde, bis das Dirhamnolipid in seiner protonierten Form ausfällt. Dieses wurde anschließend abfiltriert und getrocknet. Ein Vergleich der Werte mit TEGO[®] Care PBS 6 als Emulgator zeigt, dass eine Beimischung von Dirhamnolipid keinen negativen Einfluss auf die Stabilität der Emulsion hat. Es ist jedoch eine Abnahme der Viskosität festzustellen. Dies ist als negativ zu bewerten, da in dieser Formulierung eine hohe Viskosität erwünscht ist. Damit sind die schlechteren Stabilitätsdaten mit Dirhamnolipidester als Emulgator nicht auf deren Verunreinigung mit Rhamnolipid zurückzuführen, sondern auf ihre emulgierenden Eigenschaften.

Die Strukturabhängigkeit der Emulgatoreigenschaften von Dirhamnolipidestern wurde mit weiteren Emulsionsversuchen untersucht. Um die Abhängigkeit der Emulsionsstabilität von der Viskosität zu verringern, wurde das Verhältnis von der wässrigen Phase zur Ölphase erhöht. Die Zusammensetzung der Formulierung ist in Tabelle 3.15 gegeben.

Tabelle 3.15: Rezeptur der kosmetischen O/W-Lotionen mit Xanthan Gum als Strukturgeber (Gew.-% = Gewichtsprozent).

Phase	Zutat	Gew.-%
A	Wasser	79.7
	Glycerin	3.0
B	TEGOSOFT® OP	6.3
	TEGOSOFT® CT	5.5
	TEGO® Alkanol 1618	0.5
	Tegin® M	0.5
	Emulgator	3.0
	Xanthan Gum	0.5
	Verstatil® PC	1.0

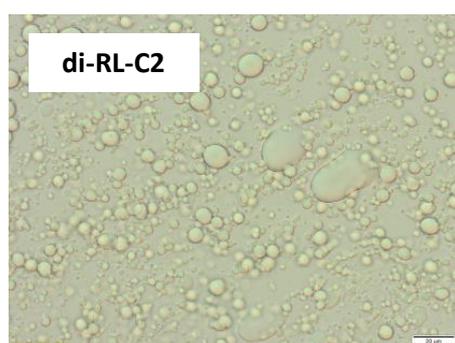
Beim Herstellen der Emulsionen wurden die Phasen A und B auf 75 °C erhitzt und mit einem Ultra Turrax für 90 s bei 20.000 Upm homogenisiert. Die Emulsion wurde auf 60 °C gekühlt und das Xanthan Gum zugegeben. Nach nochmaligen Homogenisieren für 30 s bei 13.500 Upm mit dem Ultra Turrax wurde auf 40 °C gekühlt und anschließend Natronlauge zugegeben. Es wird weiter unter Rühren gekühlt. Bei einer Temperatur von 30 °C wird das Konservierungsmittel Verstatil® PC zugegeben und gut verrührt. Die Viskositäten wurden mit einem Viskosität der Marke Brookfield mit der Spindel 4 bei 5 Upm bestimmt.

Die Stabilitätsdaten der Emulsionen sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass die Dirhamnolipidester bis zu einer Kettenlänge von $n = 18$ als Emulgator für diese Formulierung schlecht geeignet sind. Sie weisen eine sehr ausgeprägte Temperaturinstabilität auf. Bei Temperaturen über 40 °C sind die Emulsionen nach einem Monat komplett zersetzt. Hohe Temperaturen sind störend für die laminaren Strukturen, die der Konsistenzgeber Xanthan Gum aufbaut. Der Dirhamnolipid-C22-ester zeigt die besten emulgierenden Eigenschaften. Die erste Wasserseparation ist bei einer Temperatur von 45 °C erst nach einem Monat zu beobachten.

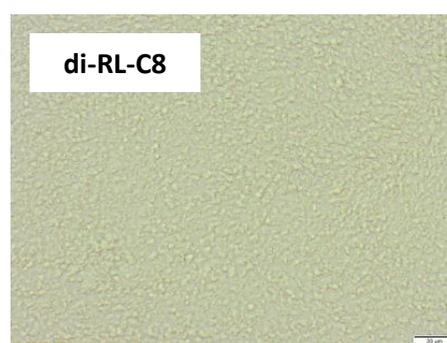
Tabelle 3.16: Beurteilung der Temperaturstabilität der Emulsionen (Lotionen) mit Xanthan Gum als Strukturgeber in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Dirhamnolipidesters als Emulgator.

	<u>-15 °C</u>	<u>5 °C</u>	<u>RT</u>	<u>40 °C</u>	<u>45 °C</u>
Emulgator	3 Zyklen	1 Monat	9 Monate	1 Monat	1 Monat
Di-RL-C2-ester	S	S	Z	Z	Z
Di-RL-C8-ester	S	S	W1	Z	Z
Di-RL-C16-ester	S	S	W1	Z	Z
Di-RL-C18-ester	S	S	W1	Z	Z
Di-RL-C22-ester	S	S	S	S	W1

Die Ergebnisse der visuellen Beurteilung decken sich mit den Resultaten der Mikroskop-aufnahmen. Das Bild der Emulsion für den Dirhamnolipid-C2-ester, welches in Abbil-dung 3.38 links gezeigt ist, ist gekennzeichnet durch eine inhomogene Verteilung der dispersen Phase. Die Tropfengröße variiert stark von 3–20 μm . Mit dem Dirhamnolipid-C8-ester ergibt sich ein homogeneres Bild der Emulsion mit feinverteilten Öltropfen (1.5–3 μm). Auch die höheren Homologe der Dirhamnolipidester zeigen ähnliche Verteilun-gen der dispersen Phase (siehe Abbildung 3.39). Die Viskositäten der Emulsionen liegen mit $\eta = 2.0\text{--}4.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ deutlich niedriger als die der Cremes. Aufgrund des höheren Anteils an Wasser können sich die Öltropfen fast unabhängig voneinander bewegen. Die Eigen-schaften von Emulsionen werden im Wesentlichen von der äußeren Phase bestimmt und um so stärker, je höher deren Anteil ist.



Viskosität: 1.8 Pa·s



4.4 Pa·s

Abbildung 3.38: Mikroskopaufnahmen der Lotionen mit Xanthan Gum als Struktur-geber unmittelbar nach der Herstellung.

Für die Dirhamnolipidester Emulgatoren mit den Kettenlängen $n = 16, 18$ und 22 se-hen die Mikroskopaufnahmen der Emulsionen der von Dirhamnolipid-C8-ester ähnlich

(Abbildung 3.39). Nach einer Lagerzeit von neun Monaten bei Raumtemperatur sind jedoch deutlichere Unterschiede in Abhängigkeit von der Kettenlänge zu sehen. Bei den Dirhamnolipid-C16- und -C18-estern haben sich die Öltröpfchen aufgrund der Ostwald-Reifung zu Tropfen mit Größen von 5–20 μm zusammengeschlossen. Dies begründet die Instabilität dieser Emulsionen. Das beste Ergebnis hinsichtlich der Temperaturstabilität sowie des mikroskopischen Bilds der Emulsion wurde mit dem Dirhamnolipid-C22-ester als Emulgator erhalten. Der Emulgator stabilisiert die Öltröpfchen besser, sodass die Ostwald-Reifung gehemmt ist. Auch nach neun Monaten Lagerzeit ergibt sich noch ein homogenes mikroskopisches Bild der Emulsion mit Tropfengrößen von 1–10 μm . Der leichte Anstieg der Viskosität aller Emulsionen ist ein Resultat der Ostwald-Reifung.

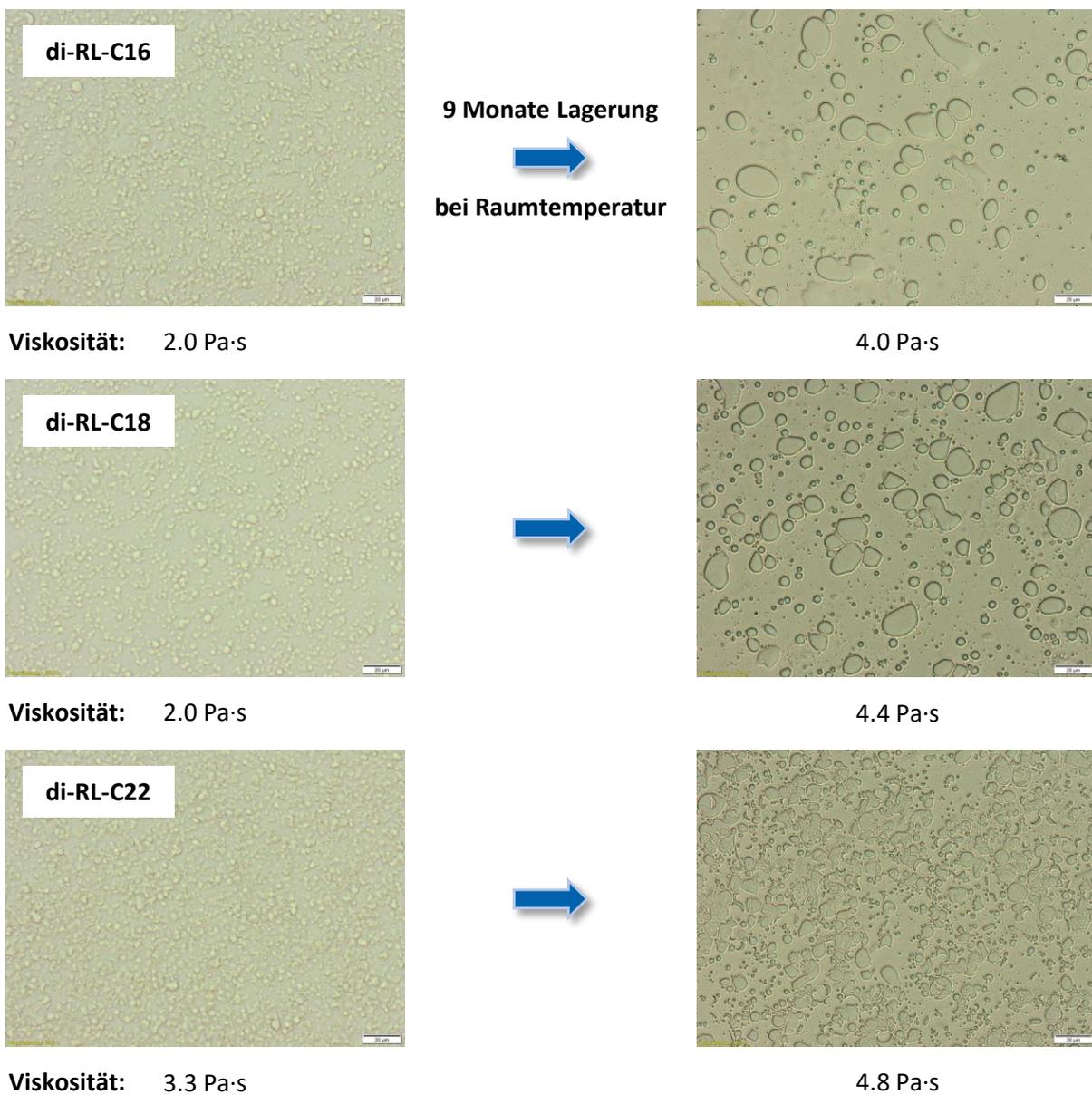


Abbildung 3.39: Mikroskopaufnahmen der Lotionen mit Xanthan Gum als Strukturgeber unmittelbar nach der Herstellung und nach neun Monaten Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Formulierung der Emulsion wurde ein weiteres Mal angepasst. Der Strukturegeber Xanthan Gum wurde durch TEGO[®] Carbomer 141, einem quervernetzten Acrylsäurepolymer, ersetzt. Weiterhin wurde TEGO[®] Alkanol 1618 durch Stearinsäure als emulsionsstabilisierendes Additiv ersetzt und Natronlauge zur Neutralisation der Emulsion verwendet.

Tabelle 3.17: Rezeptur der kosmetischen O/W-Lotionen mit TEGO[®] Carbomer 141 als Strukturegeber (Gew.-% = Gewichtsprozent).

Phase	Zutat	Gew.-%
A	Wasser	79.7
	Glycerin	3.0
B	TEGOSOFT [®] OP	6.3
	TEGOSOFT [®] CT	5.5
	Stearinsäure	0.5
	Tegin [®] M	0.5
	Emulgator	3.0
	TEGO [®] Carbomer 141	0.2
	Natronlauge (10%)	0.6
	Verstatil [®] PC	0.7

Die Herstellung der Emulsionen erfolgte analog zur vorher beschriebenen Vorgehensweise. Die Zugabe des TEGO[®] Carbomer 141 erfolgte bei 60 °C. Bei der Homogenisierung mit dem Ultra Turrax nach der Zugabe des [®] Carbomer 141 war bei Verwendung der Dirhamnolipidester mit Kettenlängen von $n = 16, 18$ und 22 eine Invertierung der initialen O/W- zu einer W/O-Emulsion zu beobachten; die Viskosität der Emulsionen stieg merklich an. Die Annahme einer Invertierung konnte durch einen Verdünnungstest bestätigt werden. Hierbei wird ein dünner Film der Emulsion mit einem schwachen Wasserstrahl überspült. Bei einer O/W-Emulsion wird die äußere Phase durch das Wasser verdünnt und die Emulsion weggespült. Dieser Effekt blieb bei den W/O-Emulsionen aus. Die Bildung der W/O-Emulsionen kann durch den höheren hydrophoben Anteil der Emulgatoren aufgrund der längeren Alkylketten erklärt werden. Wie bereits beschrieben, sind Tenside mit niedrigeren HLB-Werten eher als W/O-Emulgatoren geeignet. Die Neutralisation mit der Natronlauge erfolgte bei 40 °C durch kräftiges Rühren.

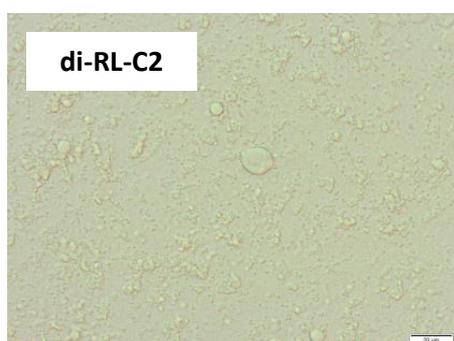
Die Stabilitätsdaten der Emulsionen mit TEGO[®] Carbomer 141 als Strukturegeber sind in Tabelle 3.18 gegeben. Die bei der Herstellung invertierten Emulsionen reinvertierten

bei der Lagerung, sodass wieder O/W-Emulsionen vorlagen. Es ist eine Abhängigkeit der Emulsionsstabilität von der Struktur des eingesetzten Emulgators festzustellen. Der kurzkettige Dirhamnolipid-C2-ester sowie der langkettige Dirhamnolipid-C22-ester sind als Emulgatoren ungeeignet, da bei beiden bereits bei Raumtemperatur eine Separation der Ölphase eintritt. Die Dirhamnolipidester mit den C16 und C18 Alkylketten zeigen sehr gute Stabilitätswerte. Es tritt lediglich eine geringe Wasserseparation bei der 45 °C Lagerung nach neun Monaten auf. Eine Invertierung der Emulsion bei der Prozessierung ist jedoch als negativ zu bewerten. Die besten Ergebnisse konnten mit dem Dirhamnolipid-C8-ester erzielt werden. Es trat keine Invertierung der Emulsion bei der Herstellung auf und die optische Beurteilung zeigt keine Instabilitäten der Emulsionen.

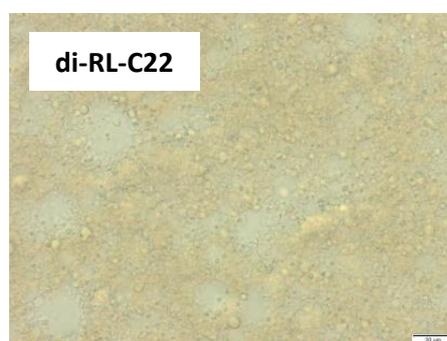
Tabelle 3.18: Beurteilung der Temperaturstabilität der Emulsionen (Lotionen) mit TEGO® Carbomer 141 als Strukturgeber in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Dirhamnolipidesters als Emulgator.

	<u>-15 °C</u>	<u>5 °C</u>	<u>RT</u>	<u>40 °C</u>	<u>45 °C</u>
Emulgator	3 Zyklen	1 Monat	9 Monate	9 Monate	9 Monate
Di-RL-C2-ester	S	S	Ö12	Ö13	Ö13
Di-RL-C8-ester	S	S	S	S	S
Di-RL-C16-ester	S	S	S	S	W1
Di-RL-C18-ester	S	S	S	S	W1
Di-RL-C22-ester	S	S	Ö12	Ö11	Ö11

In Abbildung 3.40 sind die Mikroskopbilder der Emulsionen mit dem Dirhamnolipid-C2- sowie -C22-ester als Emulgator nach der Herstellung gezeigt.



Viskosität: 1.0 Pa·s



10.4 Pa·s

Abbildung 3.40: Mikroskopaufnahmen der Lotionen mit TEGO® Carbomer 141 als Strukturgeber unmittelbar nach der Herstellung.

Wird Dirhamnolipid-C2-ester als Emulgator eingesetzt, ist die Emulsion sehr inhomogen mit einer Größenverteilung der Öltröpfchen von 1–20 μm , wobei eine starke Aggregation der kleineren Tröpfchen zu erkennen ist. Hier ist bereits die beginnende Ostwald-Reifung zu beobachten. Die Viskosität entspricht mit $\eta = 1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ der von Wasser. Die Mikroskopaufnahme mit dem Dirhamnolipid-C22-ester als Emulgator sowie die hohe Viskosität von $\eta = 10.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ der Emulsion bestätigen das Vorliegen einer W/O-Emulsion. Die äußere Phase ist geprägt durch eine starke Aggregation von Öltröpfchen; sie ist nicht kontinuierlich. Das Wasser als disperse Phase ist in Form großer Einschlüsse in der Ölphase verteilt. Diese instabile Zusammensetzung erklärt die erneute Inversion zurück zur O/W-Emulsion während der Lagerung.

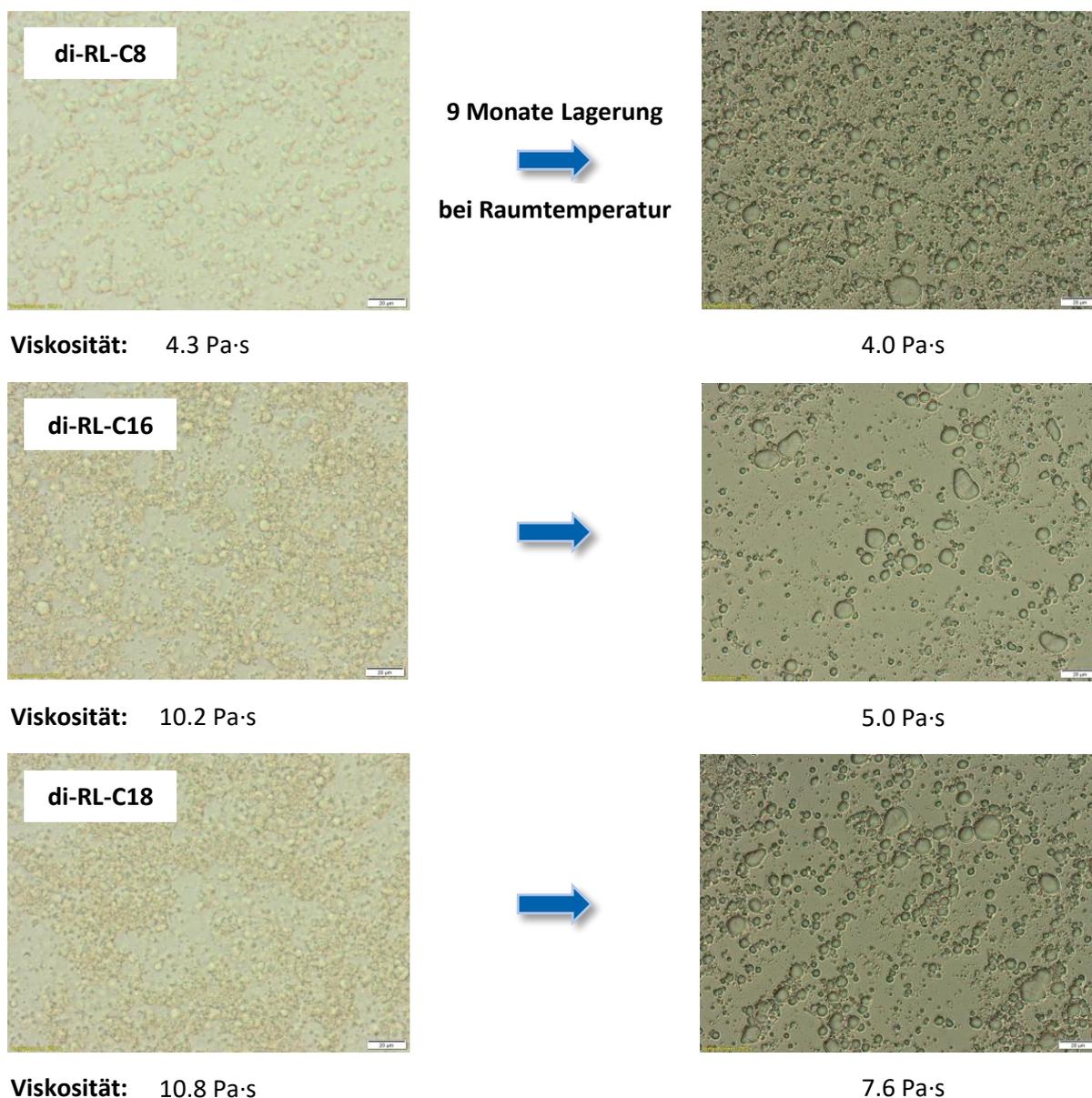


Abbildung 3.41: Mikroskopaufnahmen der Lotionen mit TEGO® Carbomer 141 als Strukturgeber unmittelbar nach der Herstellung und nach neun Monaten Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Mikroskopaufnahmen der Emulsionen mit den Dirhamnolipid-C8-, -C16- sowie -C18-estern als Emulgatoren nach der Herstellung und nach neun Monaten Lagerzeit sind in Abbildung 3.41 gezeigt. Die Emulsion mit dem Dirhamnolipid-C8-ester ist charakterisiert durch eine homogene Verteilung der Öltröpfchen mit einer Größenverteilung von 2.5–7.0 μm . Dieses Bild ändert sich nach einer Lagerzeit von neun Monaten bei Raumtemperatur nicht signifikant; es sind jedoch einige größere Öltropfen (bis 18.5 μm) zu sehen. Die Stabilität der Emulsion verdeutlicht sich auch in der nahezu unveränderten Viskosität von $\eta \sim 4.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Für die Dirhamnolipidester mit den Kettenlängen $n = 16$ und 18 ergeben sich für die Emulsion nach der Herstellung Mikroskopbilder, die der Aufnahme von der Emulsion mit dem Dirhamnolipid-C22-ester ähnlich sind. Größere Öltropfen-Aggregate bilden die äußere Phase der W/O-Emulsionen. Die Viskositäten beider Emulsionen liegen mit $\eta = 10.2$ und $10.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ebenfalls im Bereich einer W/O-Emulsion. Während der Lagerzeit von neun Monaten reinvertierten die Emulsionen, was eine Verringerung der Viskositäten ($\eta = 5.0$ und $7.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) zur Folge hat. In den Mikroskopaufnahmen ist zu erkennen, dass nun das Wasser die äußere Phase bildet und Öltropfen mit Größen bis zu $20 \mu\text{m}$ vorliegen. Die mikroskopischen Bilder dieser Emulsionen sind jedoch heterogener als das der Emulsion mit dem Dirhamnolipid-C8-ester als Emulgator.

3.6 Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass Dirhamnolipidester durch Umsetzung mit einem beliebigen primären Halogenalkan mit Natriumhydrogencarbonat als Deprotonierungsmittel unter milden Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten (85%) synthetisiert werden können. Hierbei ist die Einhaltung der Reaktionszeit, abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur, ein kritischer Punkt, da das gewünschte Produkt basenkatalysiert in einer Eliminierungsreaktion weiterreagiert. Die Bildung der gewünschten Produkte konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Eine Skalierung der Reaktionsführung, hier durchgeführt bis 50 g Edukteinsatz, ist möglich.

Löslichkeitsversuche haben gezeigt, dass die Stoffklasse der Dirhamnolipidester gelierende Eigenschaften in unpolaren Lösungsmitteln haben. Die erhaltenen Gele in Toluol wurden intensiv hinsichtlich der Struktur-, Konzentration- sowie Temperaturabhängigkeit rheologisch untersucht. Bereits bei einer sehr geringen Gelatorkonzentration von 1% (w/w) bilden Dirhamnolipidester Gele in Toluol. Strukturabhängige Bestimmungen der Phasenübergangstemperaturen zeigten, dass die Gelbildungsfähigkeit der Dirhamnolipidester mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. In einer doppeltlogarithmischen Auftragung der dynamischen Module G' (Speichermodul) und G'' (Verlustmodul) gegen die Scherfrequenz zeigt sich ein charakteristisches Bild für wurmartige Mizellen. Verdeutlicht wird dies durch eine halbkreisförmige Anordnung der dynamischen Module in der Cole-Cole-Auftragung. Die Bestimmung charakteristischer Kennzahlen und der Vergleich dieser mit Literaturdaten bestätigt die Bildung von inversen wurmartigen Mizellen der Rhamnolipidester in unpolaren Lösungsmitteln. Die Bildung netzwerkartiger Strukturen zeigte sich auch in bildgebenden Verfahren (POM- und AFM-Mikroskopie). DSC-Untersuchungen zeigten nicht nur die Reversibilität der Gelbildung, sondern bestätigten auch die Annahme, dass die Ursache der Gelbildung die Verschränkung der inversen Wurmmizellen zu einem Netzwerk ist. Hierbei wechselwirken die unpolaren Alkylketten miteinander; es wurde eine Gelbildungsenthalpie von 7.2 kJ/mol bestimmt, was in der Größenordnung von starken Dispersionswechselwirkungen liegt.

Da Dirhamnolipidester den strukturellen Aufbau eines nichtionischen Tensids aufweisen, wurden die emulgierenden Eigenschaften in unterschiedlichen Emulsionsformulierungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass Dirhamnolipidester in der Lage sind, O/W-Emulsionen zu bilden. Die Stabilität dieser Emulsionen ist stark abhängig von den eingesetzten Additiven, insbesondere dem Strukturegeber, sowie der Kettenlänge des Dirhamnolipidesters. Anhand von Mikroskopaufnahmen konnten Prozesse, wie etwa die Inversion von einer W/O- zu einer O/W-Emulsion gezeigt und die Ostwald-Reifung beobachtet werden.

4 Fluoreszenzuntersuchungen an Rotoren

4.1 Einleitung

4.1.1 Elektromagnetische Strahlung

Was verursacht Sonnenbrand? Wie erhitzt eine Mikrowelle Essen und Trinken? Wie wird Energie von der Sonne durch den luftleeren Raum zur Erde transportiert? Wie entstehen Röntgenbilder? Auf welchem Weg kommen die Nachrichten in das Radio? Alle diese Fragen lassen sich mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung beantworten. In Abbildung 4.1 ist das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung schematisch gezeigt. Es erstreckt sich von der harten Gammastrahlung bis zu den langwelligeren Radiowellen. Aus historischen Gründen ist das Spektrum in mehreren Bereichen unterteilt, wobei die Übergänge fließend sind. So entspricht z.B. das für das menschliche Auge sichtbare Licht (VIS, engl., *visible*), welches sich von 380 nm (violett) bis 780 nm (rot) erstreckt, nur einem kleinen Teil des Spektrums. Das sichtbare Licht gehört neben der Ultraviolett- (UV) und Infrarotstrahlung (IR) zum Bereich der optischen Strahlung.

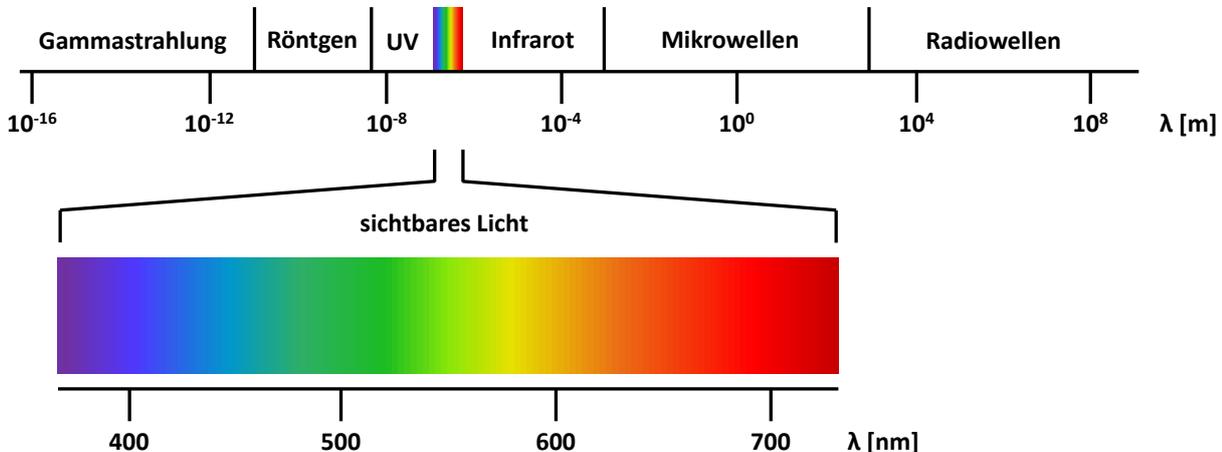


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des elektromagnetischen Spektrums. Der Bereich des sichtbaren Lichts (VIS) ist vergrößert dargestellt.

Elektromagnetische Strahlung besteht aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern, die senkrecht zueinander schwingen und breitet sich senkrecht zu beiden Richtungsschwingungen in Form einer elektromagnetischen Welle aus. Elektromagnetische Wellen haben eine einheitliche Ausbreitungsgeschwindigkeit von etwa 300 000 km/s im Vakuum; der Lichtgeschwindigkeit. Die Energie einer elektromagnetischen Welle ist nach Planck durch Gleichung 4.1 gegeben.^[47] Sie ist proportional zu deren Frequenz bzw. Wellenzahl

und antiproportional zur Wellenlänge.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4.1)$$

E = Energie [J]

h = Plancksches Wirkungsquantum [$6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s]

ν = Frequenz [s^{-1}]

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [m^{-1}]

c = Lichtgeschwindigkeit [$3 \cdot 10^8$ m·s $^{-1}$]

λ = Wellenlänge [m]

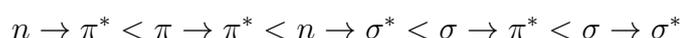
In der Spektroskopie von Atomen und Molekülen ergeben sich aus den unterschiedlichen Energieinhalten elektromagnetischer Strahlen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, welche in Tabelle 4.1 aufgelistet sind.

Tabelle 4.1: Spektroskopische Anwendungsgebiete elektromagnetischer Strahlung.

	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Anwendung
Radiowellen		Kernspins: NMR
Mikrowellen	0.01–10	Molekülrotationen, Elektronenspin: ESR
Infrarot	10–13000	Molekülrotationen, -schwingungen
sichtbares Licht	13000–25000	Anregung Valenzelektronen
Ultraviolett	25000–50000	Anregung Valenzelektronen
Röntgenstrahlen		Anregung Elektronen innerer Schalen
γ-Strahlen		Kernanregung

4.1.2 Elektronische Übergänge in Molekülen

Wird ein Atom, Molekül oder chemisches System mit Licht geeigneter Energie bestrahlt, absorbiert dieses ein Photon und es wird vom Grundzustand in einen angeregten Zustand versetzt. Hierbei wird ein Elektron aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital angehoben. Liegt die Wellenlänge des absorbierten Lichts im VIS-Bereich, entspricht die wahrgenommene Farbe der Substanz der komplementären Farbe der Absorptionswellenlänge. Am Beispiel von Aceton sind in Abbildung 4.2 die unterschiedlichen möglichen Übergänge dargestellt. Entscheidend ist hierbei das Chromophor. Chromophore sind Atomgruppen eines Moleküls, die ultraviolette (UV) oder VIS-Strahlung absorbieren, wie z.B. Doppelbindungen oder π -Systeme. Die Energie der elektronischen Übergänge kann im Allgemeinen in folgender Reihenfolge angegeben werden:



In der Absorptionsspektroskopie sind zwei Orbitale von besonderer Bedeutung; das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl., *highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl., *lowest unoccupied molecular orbital*). Im Fall von Aceton ist z.B. das n-Orbital das HOMO und das π^* -Orbital das LUMO (Abbildung 4.2). Das Elektron, welches sich nach der Anregung in einem Orbital höherer Energie befindet, behält seinen Spin bei, sodass sich der Gesamtspin ($S = \sum s_i$, mit $s_i = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$) des Moleküls nicht ändert. Der Grund- sowie der angeregte Zustand werden als Singlett-Zustände bezeichnet, da die Multiplizität ($M = 2S + 1$) beider Zustände gleich 1 ist. Der resultierende Übergang ist ein Singlett-Singlett-Übergang. Singlett-Zustände werden systematisch mit S_0 für den Grundzustand und $S_1, S_2 \dots$ für die angeregten Zustände nummeriert. Wie später gezeigt, kann der angeregte Singlett-Zustand in einen Zustand konvertieren, in dem das angeregte Elektron seinen Spin ändert. Da nun zwei Elektronen mit parallelem Spin vorhanden sind, ist der Gesamtspin $S = 1$ und die Multiplizität $M = 3$. Dieser Zustand wird als Triplett-Zustand ($T_1, T_2 \dots$) bezeichnet.^[48]

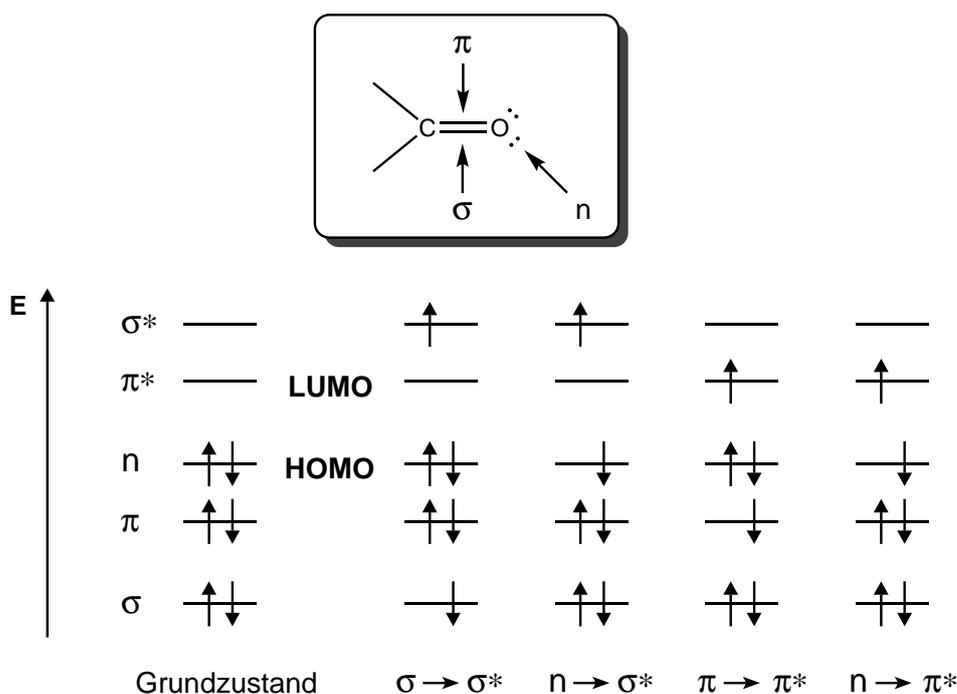


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Energieniveaus der Molekülorbitale von Aceton und mögliche elektronische Anregungen.

Die Effizienz, Licht bei einer bestimmten Wellenlänge λ zu absorbieren, wird in der Spektroskopie durch die Absorption $A(\lambda)$ oder die Transmission $T(\lambda)$ beschrieben, welche wie folgt definiert sind:

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} \quad (4.2)$$

Hierbei ist I_λ^0 die Intensität des Lichtstrahls vor Eintritt in das Probenmedium und I_λ die Intensität des austretenden Lichtstrahls. Ist die Konzentration des Analyten hinreichend gering, die verwendete Strahlung streng monochromatisch und es finden keine Reaktionen des Analyten mit dem Lösungsmittel statt, folgt die Absorption einer Probe dem Lambert-Beerschen-Gesetz:^[49]

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (4.3)$$

ϵ = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c = Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

d = Schichtdicke der Küvette [cm]

4.1.3 Relaxationsvorgänge im angeregten Zustand

Angeregte Moleküle können die aufgenommene Energie in verschiedenen Prozessen wieder abgeben und in den Grundzustand zurückkehren. Prozesse, bei denen die Energieabgabe strahlend, d.h. durch Abgabe eines Photons erfolgt, werden als Lumineszenz bezeichnet. Da die durch die elektromagnetische Strahlung verursachten Übergänge quantitativ nur schwer zu beschreiben sind, wird das Perrin-Jablonski Diagramm (Abbildung 4.3a) als hinreichend qualitatives Bild herangezogen.

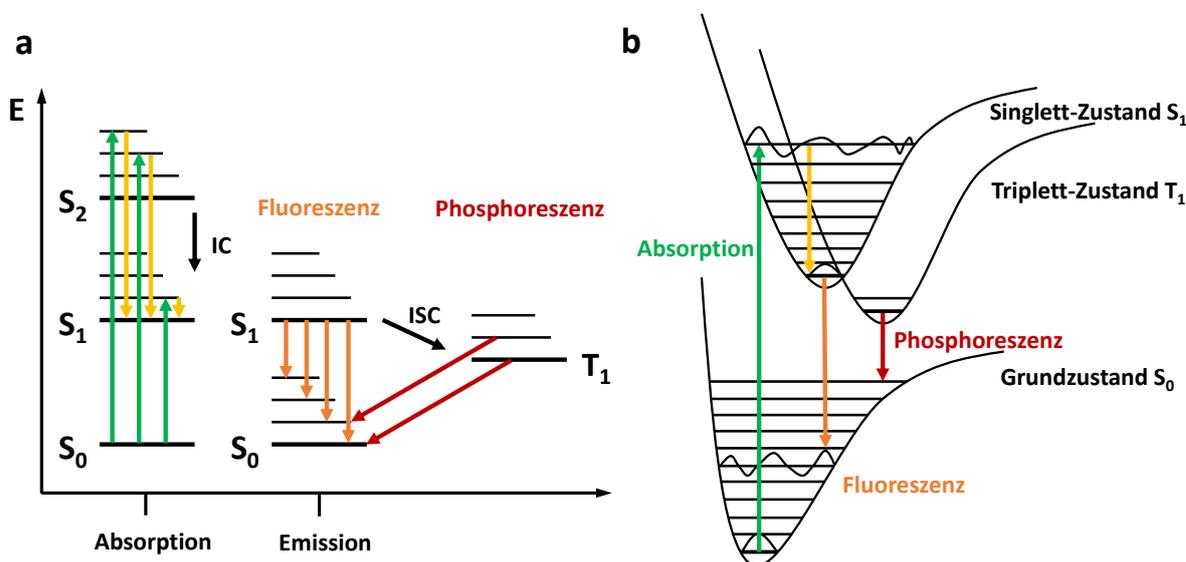


Abbildung 4.3: Perrin-Jablonski Diagramm (a) und Illustration des Franck-Condon-Prinzips (b).

Die Anregung durch elektromagnetische Strahlung erfolgt in unterschiedlich elektronisch als auch schwingungs- und rotationsangeregte Zustände. Die Kopplung dieser Zustände werden als vibronische Zustände bezeichnet. Analog zur Born-Oppenheimer-Näherung beruht das Franck-Condon-Prinzip auf der Tatsache, dass Elektronenbewegungen (10^{-15} s)

im Gegensatz zu Kernbewegungen (10^{-13} s) sehr schnell stattfinden.^[50] Dies wird in Energiediagrammen durch vertikale Übergänge veranschaulicht (Abbildung 4.3b). Das Franck-Condon-Prinzip besagt, dass ein elektronischer Übergang wahrscheinlicher ist, je größer das Überlappintegral der beteiligten Wellenfunktionen ist. Unrelaxierte Zustände, die aus einer Anregung resultieren, werden auch als Franck-Condon-Zustände bezeichnet. Vibronisch angeregte Zustände können die absorbierte Energie auf verschiedenen Wegen wieder abgeben. Durch Stoßprozesse zwischen Molekülen in der Lösung erfolgt die Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des jeweils angeregten elektronischen Zustands strahlungslos (thermische Equilibrierung). Durch interne Umwandlung (IC, engl., *internal conversion*) gehen die Moleküle in weniger energiereiche Elektronenzustände über (z.B. $S_2 \rightarrow S_1$). Bei dem Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau des angeregten Zustands S_1 in ein Schwingungsniveau des Singlett-Grundzustands S_0 kann Fluoreszenz auftreten, welche durch Abgabe von Photonen und damit elektromagnetischer Strahlung gekennzeichnet ist. Da die vibronischen Relaxationsprozesse in der Regel schneller sind als die spontane Emission, erfolgt die Lumineszenz fast immer aus dem Schwingungsgrundzustand des niedrigst elektronisch angeregten Zustands gegebener Multiplizität (Kasha-Regel).^[51] Aufgrund des Energieverlusts bei der Relaxation sowie der internen Umwandlung und verbunden mit der Tatsache, dass die Emission in höhere Schwingungsniveaus des Grundzustandes erfolgt, ist die Emission im Vergleich zur Absorption immer zu höheren Wellenlängen (bathochrom) verschoben. Die Differenz zwischen dem Maximum der Absorption und der Emission wird als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet. Ein weiterer möglicher Prozess ist der Interkombinationsübergang (ISC, engl., *intersystem crossing*). Dieser ebenfalls strahlungslose Vorgang ist ein quantenmechanisch verbotener Spinaustauschprozess, bei dem ein Singlett-Zustand in einen Triplett-Zustand ($S_1 \rightarrow T_1$) übergeht oder umgekehrt. Das Verbot kann jedoch durch Spin-Bahn-Kopplungen insbesondere bei Beteiligung größerer Heteroatome wie Schwefel oder Phosphor aufgehoben werden, sodass sich die Potentialkurven zweier elektronisch angeregter Zustände (z.B. S_1 und T_1) schneiden (Abbildung 4.3b). Aus dem Schwingungsgrundzustand des Triplett-Zustandes T_1 kann wiederum ein Übergang zu Schwingungsniveaus des Singlett-Grundzustands S_0 auftreten, welcher als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Da dieser Übergang paritätsverboten ist, können angeregte Triplett-Zustände Lebenszeiten von einigen Sekunden aufweisen.^[52] Wird die Emission eines Photons als eine unimolekulare Zerfallsreaktion betrachtet, ergibt sich die Lebenszeit τ eines angeregten Zustands aus dem Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante. Elektronische Übergänge sowie charakteristische Lebenszeiten angeregter Zustände sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Ein Prozess im angeregten Zustand, bei der die aufgenommene Energie strahlungslos abgegeben wird, ist die externe Umwandlung (Fluoreszenzlöschung).^[53] Hierbei wird zwischen dem dynamischen und statischen Quenchmechanismus unterschieden. Bei der dynamischen Fluoreszenzlöschung wird die Anregungsenergie durch einen Stoßprozess auf ein anderes Molekül (Quencher) übertra-

gen. Im Fall des statischen Mechanismus beruht die Fluoreszenzlöschung auf der Bildung von Komplexen (Exciplex, engl. *excited complex*). Auch die Abgabe thermischer Energie aufgrund einer photochemisch induzierten Reaktion im angeregten Zustand ist ein möglicher strahlungsfreier Prozess. Die Bestrahlung eines chemischen Systems mit elektromagnetischer Strahlung kann auch destruktiv sein, d.h. der Analyt wird zerstört oder zersetzt sich. Dieser Prozess wird als Photobleichen bezeichnet.^[54]

Tabelle 4.2: Charakteristische Zeiten für elektronische Übergänge und Lebenszeiten angeregter Zustände.^[55]

	Übergang	Zeit [s]
Absorption	$S_0 + h\nu \rightarrow S_n$	10^{-15}
Vibrationsrelaxation	$(S/T)'_n \rightarrow (S/T)_n + k_B T$	$10^{-12} - 10^{-10}$
Fluoreszenz	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$	$10^{-9} - 10^{-6}$
Interkombination (ISC)	$S \leftrightarrow T$	10^{-9}
Interne Konversion (IC)	$(S/T)_n \rightarrow (S/T)_{n-1} + k_B T$	$10^{-12} - 10^{-9}$
Phosphoreszenz	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$	$10^{-2} - 10^2$

4.1.4 Solvatochromie - Lippert-Mataga-Gleichung

Die Solvatochromie beschreibt im Allgemeinen den Einfluss des Lösungsmittels (Solvens) auf die Farbe eines Stoffes. In der Absorptionsspektroskopie zeigen polare Substanzen in der Regel einen negativen solvatochromen Effekt, d.h. das Absorptionsmaximum ist hypsochrom- bzw. blauverschoben, weil das Energieniveau durch polare Lösungsmittel stärker abgesenkt wird. Unpolare Substanzen werden in polaren Lösungsmitteln zunehmend destabilisiert und zeigen daher oft eine positive Solvatochromie, d.h. das Absorptionsmaximum ist bathochrom- bzw. rotverschoben. Auch die Emissionsspektren können einen solvatochromen Effekt aufweisen. Am Beispiel von Indol (**8**), welches als Akzeptor-Donor-System beschrieben werden kann, bei denen beide Einheiten starr miteinander verbunden sind (Abbildung 4.4), soll der solvatochrome Effekt im angeregten Zustand beschrieben werden.

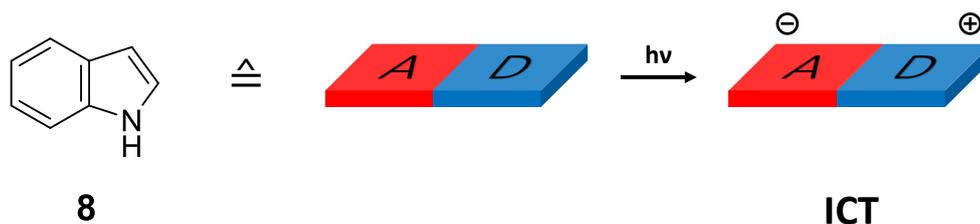


Abbildung 4.4: Indol (**8**) als starres Akzeptor-Donor-System und Bildung des ICT-Zustands.

Im Grundzustand ist Indol (**8**) ein unpolares Molekül, welches nur ein schwaches Dipolmoment aufweist.^[56] Nach der Anregung mit Licht findet ein intramolekularer Ladungstransfer (ICT, engl. *intramolecular charge-transfer*) im angeregten Zustand statt, wodurch das Dipolmoment verstärkt wird. Wie in Abbildung 4.5 gezeigt, erfolgt eine Stabilisierung des polaren angeregten Zustands durch eine Umorientierung von Lösungsmittelmolekülen, was auch als Solvensrelaxation bezeichnet wird. Die Stabilisierungsenergie zwischen dem Franck-Condon- und dem relaxierten Zustand nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittel aufgrund der besseren Solvatisierung zu, sodass die Emissionsbande bathochrom verschoben wird.^[57] Spezifische Wechselwirkungen wie etwa Wasserstoffbrückenbindungen sind in diesem vereinfachten Modell nicht berücksichtigt.

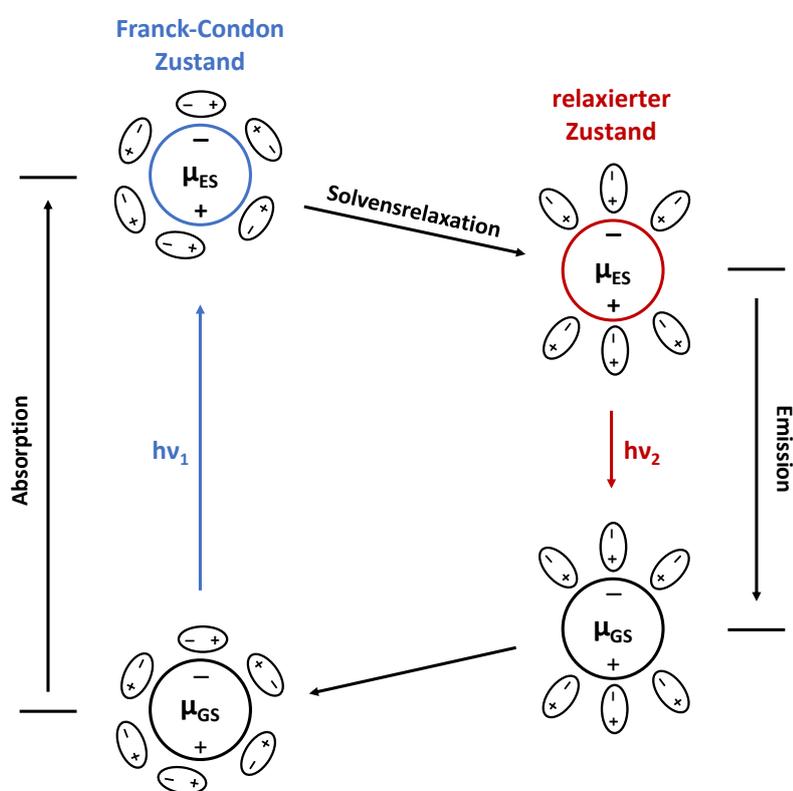


Abbildung 4.5: Stabilisierung eines polaren angeregten Zustands durch eine Umorientierung von Lösungsmittelmolekülen (Solvensrelaxation).

Eine quantitative Beschreibung der Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung eines Fluorophors von der Polarität des Lösungsmittel lieferten Lippert und Mataga.^[58] Sie nutzten eine empirische mathematische Beziehung zur Bestimmung von Dipolmomenten in elektronisch angeregten Zuständen. Hierbei gilt die Näherung, dass der Analyt in einer sphärischen Solvenshülle vorliegt, die isotrop polarisierbar ist. Weiterhin werden Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und dem Lösungsmittel vernachlässigt ebenso wie die Polarisierbarkeit des Chromophors. Die Geometrie des Chromophors wird als Kugel angenommen, beschrieben durch den Onsager-Radius des Moleküls. Zuletzt wird ange-

nommen, dass das Dipolmoments des Grund- und angeregten Zustands in die gleiche Richtung weist. Unter Annahme der genannten Näherungen gilt die Lippert-Mataga-Gleichung:

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_E = \frac{2}{h \cdot c \cdot a^3} \cdot (\mu_G - \mu_E)^2 \cdot \Delta f + const. \quad (4.4)$$

$\tilde{\nu}_A$ = Wellenzahl der Absorption [cm^{-1}]

$\tilde{\nu}_E$ = Wellenzahl der Emission [cm^{-1}]

a = Onsager-Radius des Chromophors [\AA]

μ_G = Dipolmoment des Grundzustands [D]

μ_E = Dipolmoment des angeregten Zustands [D]

Δf = Orientierungs-Polarisierbarkeitsfaktor

Die spektralen Verschiebungen von Fluorophoren in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln basieren auf der Variation der Permittivität ϵ und des Brechungsindex n . Den Orientierungs-Polarisierbarkeitsfaktor Δf , der ein empirisches Maß für die Polarität eines Lösungsmittels darstellt, definierten Lippert und Mataga wie folgt:

$$\Delta f = f(\epsilon) - f(n^2) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (4.5)$$

Der Ausdruck für Δf ergibt sich als beste Näherung mathematischer Gleichungen im Vergleich zu spektroskopischen Beobachtungen. Es existieren weitere Definitionen, die jedoch nur selektiv eingesetzt werden.^[59] In einer linearen Auftragung der Stokes-Verschiebung gegen den Orientierungs-Polarisierbarkeitsfaktor des Lösungsmittels (Lippert-Mataga-Plot) ergibt sich eine Gerade, deren Steigung ein Maß für die Änderung des Dipolmoments zwischen dem Grund- und angeregten Zustand darstellt.

4.1.5 TICT-Zustände

Lippert *et al.* berichteten im Jahr 1962 erstmals von einer dualen Fluoreszenz.^[60] Sie beobachteten dieses Phänomen in den Emissionsspektren von *p*-Dimethylaminobenzonitril (**9**, DMABN), welches als ein Akzeptor-Donor-System aufgefasst werden kann, bei der beide Einheiten durch eine Einfachbindung (Drehbarkeit) miteinander verbunden sind, wie es in Abbildung 4.6 gezeigt ist. Die Akzeptoreinheit **A** entspricht hier einem Benzonitrilrest und die Donoreinheit **D** einem tertiären Amin. An DMABN-Derivaten wurden bereits ausführliche Untersuchungen mit unterschiedlichen Substituenten zur Einschränkung der Rotation durchgeführt.^[61]



Abbildung 4.6: Strukturformel von *p*-Dimethylaminobenzonitril (**9**, DMABN) mit symbolischer Akzeptor-Donor-Darstellung.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von DMABN ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Im Emissionsspektrum sind zwei Banden zu beobachten. Die „normale“ Bande ähnelt denen verwandter Benzolderivate, während die zweite „anomale“ Bande zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Die anomale Bande resultiert aus der Fluoreszenz eines polaren Zustands des ¹L_a-Typs, der durch polare Lösungsmittel bevorzugt solvatisiert und stabilisiert wird. Diese Nomenklatur ist auch heute noch gebräuchlich und die normale, kurzweilige Emission wird dem ¹L_b-Typ zugeordnet.

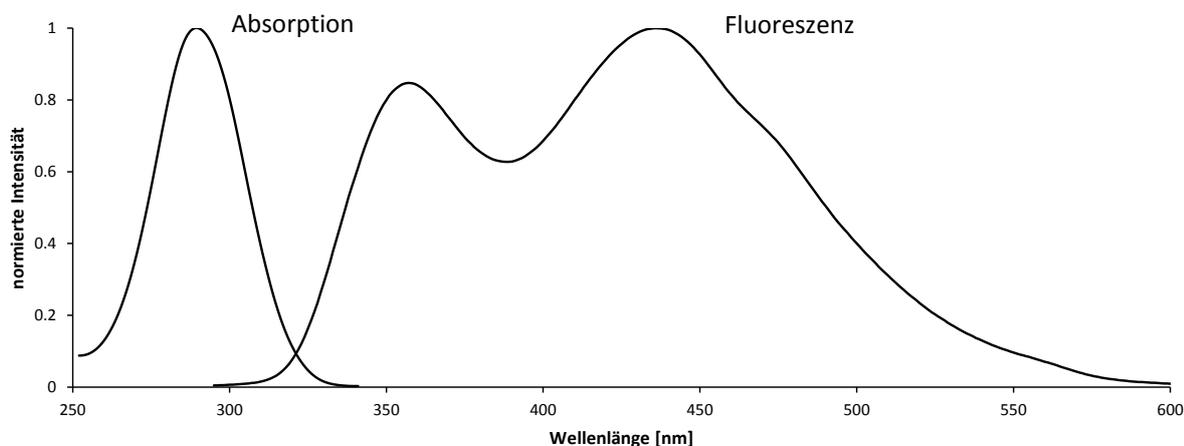


Abbildung 4.7: Absorptions- und Emmissionsspektren (0.1 mM) von DMABN (**9**) in Tetrahydrofuran ($\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$).

Die beiden emittierenden Zustände liegen im thermodynamischen Gleichgewicht vor, sodass beide Fluoreszenzen zu beobachten sind. Weiterhin ist es möglich, dass einer der Zustände strahlungsfrei in den Grundzustand übergeht, sodass dieser im Emissionsspektrum nicht beobachtet werden kann. Auch die Polarität des Lösungsmittels trägt, wie bereits erwähnt, zur Stabilisierung der Zustände bei und hat damit einen Einfluss auf das Gleichgewicht. Auch die Temperatur kann die Lage des Gleichgewichts beeinflussen.^[62]

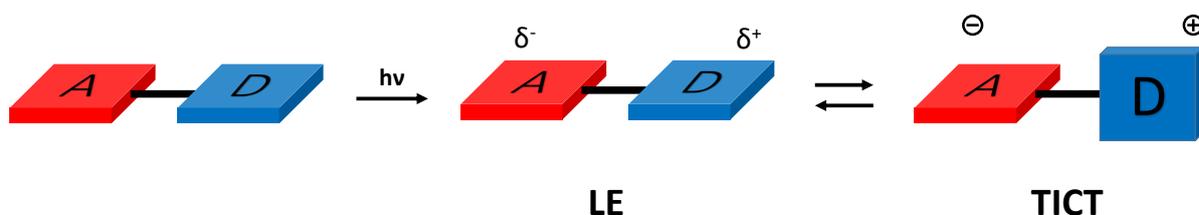


Abbildung 4.8: Grabowski-Modell zur Bildung des TICT-Zustands.^[63]

Die Bildung des verdrehten Zustands ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die stabilisierende Wechselwirkung des π -Systemes der Akzeptoreinheit mit dem freien Elektronenpaar der Donoreinheit führt zu einer planaren Konformation im Grundzustand. Wird durch elektromagnetische Strahlung ein Elektron vom HOMO ins LUMO angeregt, erfolgt eine unvollständige Ladungstrennung im lokal angeregten Zustand (LE, engl., *local excited*). Die Fluoreszenz aus dem planaren LE-Zustand ist erlaubt, da die π -Systeme immer noch gekoppelt sind, sodass eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute zu erwarten ist. Da die geometrische Anordnung im LE-Zustand unverändert bleibt, ist eine geringe Stokes-Verschiebung zu erwarten. Das Singlett-Diradikal des LE-Zustands kann durch Rotation um die Einfachbindung stabilisiert werden. Die Triebkraft dieser Rotation ist hauptsächlich die Coulomb-Abstoßung zwischen den ungepaarten Elektronen des HOMO und LUMO.^[62] Die Änderung der geometrischen Anordnung führt zu einer großen Stokes-Verschiebung der Emission aus der verdrehten Konformation mit einer vollständigen Ladungstrennung (TICT, engl., *twisted intramolecular charge-transfer*). Aufgrund der Entkopplung der π -Systeme der Akzeptor- und Donoreinheit im TICT-Zustand ist die Quantenausbeute nur sehr gering.^[64] Die TICT-Bildung erfolgt, wenn sich die Energiepotentiale des LE- und TICT-Zustands schneiden und die Energie des geringsten TICT-Zustands niedriger liegt als die des planaren LE-Zustands, sodass folgende Ungleichung erfüllt sein muss:

$$E(\text{TICT}) < E(\text{LE}) \quad (4.6)$$

Die Bildung des TICT-Zustands kann durch Modifikationen der Akzeptor- und/oder Donoreinheit beeinflusst werden, da das Ionisierungspotential (IP) und die Aktivierungsenergie (E_A) einen Einfluss auf $E(\text{TICT})$ haben. Die TICT-Bildung kann so durch geschickte Modifikationen ein- und ausgeschaltet werden.^[65]

4.1.6 PLICT-Zustände

Haberhauer *et al.* beschrieben im Jahr 2016 erstmals Systeme mit einem planarisierbaren intramolekularen Ladungstransfer (PLICT, engl. *planarized intramolecular charge-transfer*).^[64] Sie untersuchten ausführlich das 1-Aminoindol (**10**), welches vereinfacht als System angesehen werden kann, bei dem eine Akzeptor- und eine Donoreinheit starr miteinander verbunden sind. Zusätzlich ist eine zweite Donoreinheit **D** über eine Einfachbindung mit der ersten Donoreinheit **D'** verbunden (Abbildung 4.9).

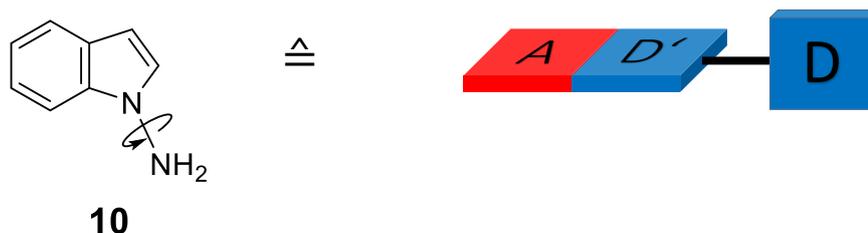


Abbildung 4.9: Strukturformel von 1-Aminoindol (**10**) mit symbolischer Darstellung eines PLICT-Systems.

Im Grundzustand sind die Donoreinheiten aufgrund repulsiver Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare zueinander verdreht und weisen einen Diederwinkel von etwa 90° auf. Durch eine Anregung erfolgt analog zu Indolderivaten ein Ladungstransfer von **D'** nach **A**, sodass die Donoreinheit **D'**, wie in Abbildung 4.10 dargestellt, eine positive Ladung trägt. Die Fluoreszenz aus diesem planaren ICT-Zustand mit intramolekularem Ladungstransfer ist durch eine hohe Quantenausbeute aber einer geringen Stokes-Verschiebung charakterisiert, bei der die Donoreinheit **D** ignoriert werden kann. Die positive Ladung von **D'** kann durch Rotation von **D** um die Einfachbindung stabilisiert werden. Der resultierende Zustand ist planar und die π -Systeme sind gekoppelt. Die Triebkraft der Rotation sind die attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen zwischen der positiven Ladung am indolischen Stickstoff und des freien Elektronenpaares des aminischen Stickstoffs.^[64]

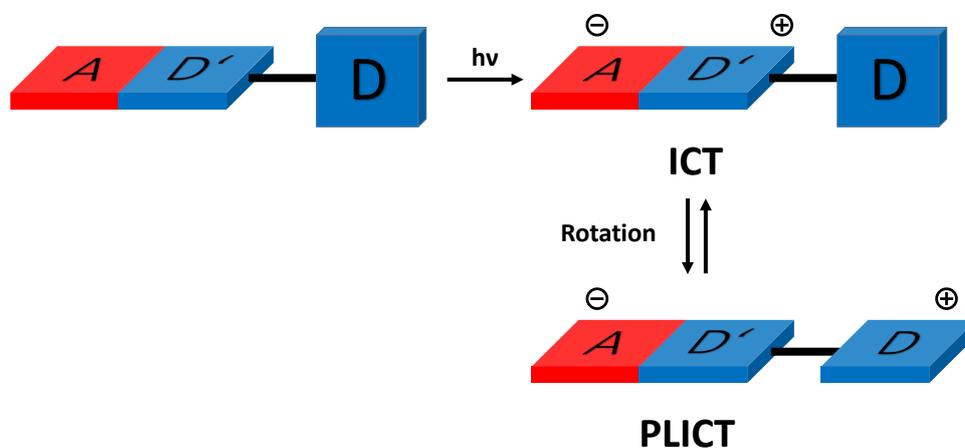


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Bildung des PLICT-Zustands.

Aufgrund der zusätzlichen geometrischen Relaxation ist die Emission aus dem PLICT-Zustand stark bathochrom verschoben (Stokes-Verschiebung: $> 10\,000\text{ cm}^{-1}$). Die planarisierte Anordnung gewährt außerdem eine hohe Quantenausbeute, da die beim Übergang beteiligten π -Orbitale nun parallel zueinander stehen. Damit verbinden PLICT-Systeme die Vorteile von ICT- (hohe Fluoreszenzquantenausbeute) und TICT-Zuständen (große Stokes-Verschiebung). Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass unabhängig vom Diederwinkel bei 1-Aminoindol die Energie des PLICT-Zustands immer niedriger als die des ICT-Zustands ist. Dies erklärt auch, warum keine Fluoreszenz aus dem ICT-Zustand beobachtet wird.^[64] Die hohe Stokes-Verschiebung bedingt zusätzlich eine weitere Erhöhung der Quantenausbeute, da das Absorption- und Emissionsspektrum nicht mehr überlappen. So ist keine Reabsorption emittierter Strahlung möglich, was Quantenausbeuteverluste zur Folge hätte.

4.1.7 PLATICT-Zustände

Die Verschmelzung eines PLICT- mit einem TICT-System gelang Haberhauer 2017.^[66] Die in Abbildung 4.11 gezeigten *N*-arylsubstituierten 1-Aminoindole **11** und **12** sind wie ein PLICT-System aufgebaut mit einer zusätzlichen frei drehbaren Akzeptoreinheit **A** an der Donoreinheit **D**.

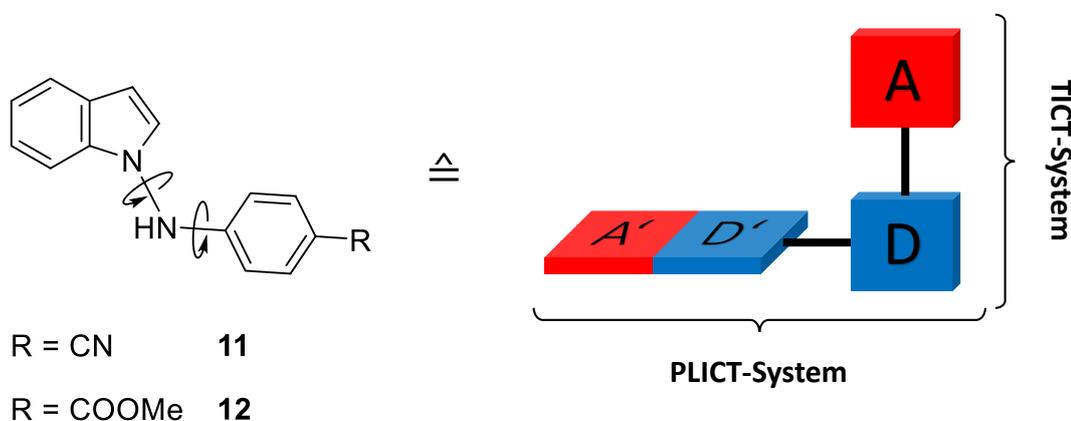


Abbildung 4.11: Strukturformeln der 1-Aminoindole **11** und **12** mit symbolischer Darstellung eines PLATICT-Systems.

Im Grundzustand befinden sich die Akzeptoreinheit **A** und Donoreinheit **D** in einer Ebene, während die Donoreinheit **D'** senkrecht zu **D** ausgerichtet ist. Damit entspricht **A–D** einem TICT- und **A'D'–D** einem PLICT-System. Die Anregung eines solchen Systems führt zu einem Ladungstransfer im angeregten Zustand, wie es in Abbildung 4.12 gezeigt ist. Die Stabilisierung dieses ICT-Zustands kann nun auf mehreren Wegen erfolgen. Einerseits ist eine Verdrehung der TICT-Systems möglich, andererseits ist aber auch eine Planarisierung des PLICT-Systems denkbar. Nun kann eine zweite unabhängige Rotati-

on erfolgen, die zum planarisierten und verdrehten Zustand mit einem intramolekularen Ladungstransfer (PLATICT, engl. *planarized and twisted intramolecular charge-transfer*) führt. Weiterhin ist der direkte Weg vom ICT- in den PLATICT-Zustand in einem konzentrierten Mechanismus möglich. Der Übergang vom angeregten in den Grundzustand kann nun durch Emission oder strahlungslos erfolgen. Aufgrund der zweifachen Rotation sollte die resultierende Fluoreszenz durch eine starke Stokes-Verschiebung gekennzeichnet sein. Im Grundzustand können nun die gleichen Prozesse erfolgen, um in den Ausgangszustand zurückzukehren.

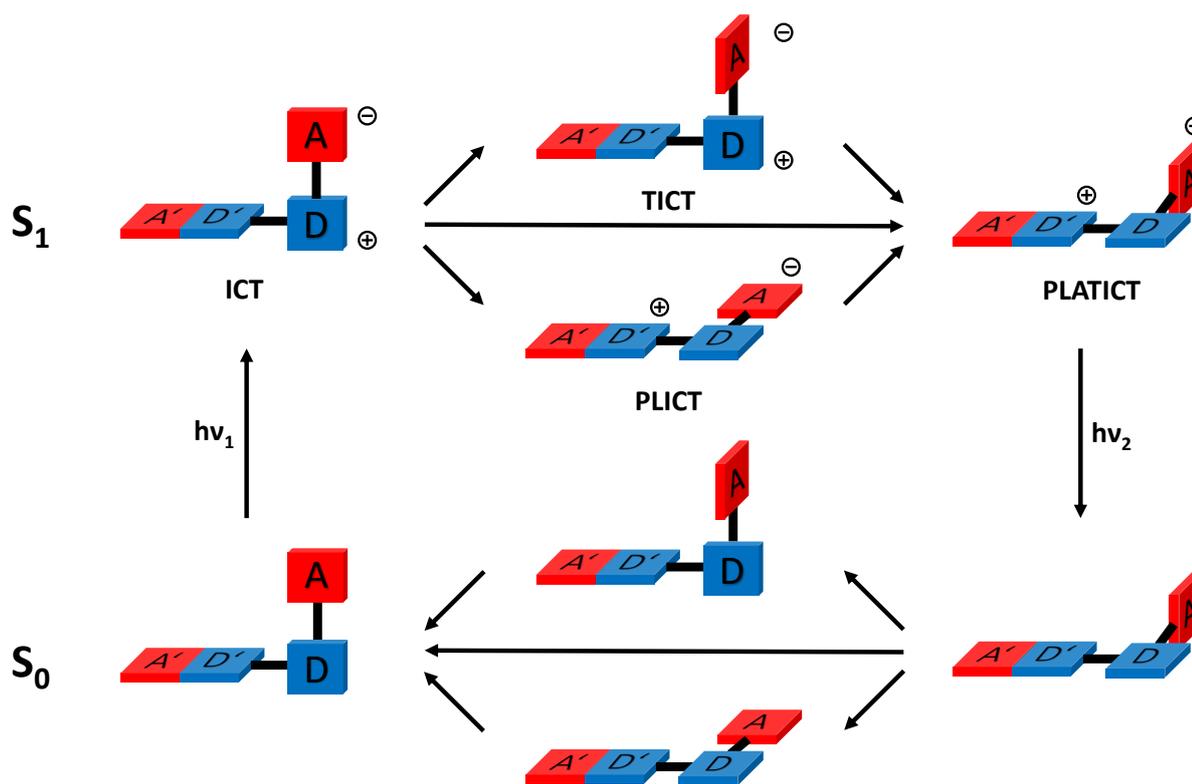


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der möglichen Relaxationsprozesse im angeregten Zustand sowie die Bildung des PLATICT-Zustands.

Die gezeigten Verbindungen **11** und **12** zeigten sehr große Stokes-Verschiebungen von $> 14\,000\text{ cm}^{-1}$ sogar im sehr unpolaren Lösungsmittel *n*-Hexan. Dies spricht für eine geometrische Relaxation im angeregten Zustand. Die experimentell ermittelten geringen Fluoreszenzquantenausbeuten von $< 2\%$ lassen die Vermutung zu, dass zumindest die Verdrehung des TICT-Systems im angeregten Zustand stattfindet, da die Entkopplung der π -Systeme zu einem verbotenen Übergang führt.^[67] Die experimentellen Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen.^[66]

4.2 Allgemeine Anmerkungen zu den spektroskopischen Untersuchungen

4.2.1 Verwendete Lösungsmittel

Die charakteristischen physikalischen Größen der Lösungsmittel, die in dieser Arbeit für die spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt wurden, sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Der optische „cutoff“ des Lösungsmittels λ_c beschreibt die Wellenlänge, unterhalb der das Lösungsmittel so stark absorbiert, dass eine Detektion nicht mehr möglich ist. Weiterhin sind die solvensspezifischen Parameter zur Berechnung des Orientierungs-Polarisierbarkeitsfaktors Δf nach Gleichung 4.5 angegeben.

Tabelle 4.3: Physikalische Größen der eingesetzten Lösungsmittel. λ_c = optischer „cutoff“ des Lösungsmittels, ϵ = Dielektrizitätskonstante (Permittivität); die Temperatur in °C ist als Exponent angegeben, n_D^{20} = Brechungsindex, Δf = Orientierungs-Polarisierbarkeitsfaktor.

Lösungsmittel	λ_c [nm]	$\epsilon^{[68]}$	$n_D^{20[69]}$	$f(\epsilon)$	$f(n^2)$	Δf
Cyclohexan (CH)	210	2.02 ²⁰	1.426	0.2024	0.2040	-0.0016
Toluol (Tol)	286	2.38 ²³	1.497	0.2396	0.2264	0.0132
Ethylacetat (EA)	255	6.08 ²⁰	1.372	0.3860	0.1852	0.2008
Dichlormethan (DCM)	235	8.93 ²⁵	1.424	0.4205	0.2033	0.2172
Dimethylsulfoxid (DMSO)	265	47.24 ²⁰	1.479	0.4843	0.2209	0.2634
Acetonitril (MeCN)	190	36.64 ²⁰	1.344	0.4798	0.1748	0.3050
Methanol (MeOH)	210	33.00 ²⁰	1.329	0.4776	0.1691	0.3086

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die Stokes-Verschiebungen in Toluol stark von der linearen Regression in der Lippert-Mataga-Darstellung abweichen. Dies kann auf zusätzliche π - π -Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Fluorophor zurückgeführt werden, sodass die Werte für Toluol in den Lippert-Mataga-Plots nicht berücksichtigt wurden. Die Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen zeigten keine starken solvatochromen Effekte. Aus diesem Grund ist in den Abbildungen der Übersichtlichkeit halber lediglich das Absorptionsspektrum in Methanol gezeigt. Im Anhang sind alle Werte für die Absorptions- sowie Emissionsmaxima angegeben.

4.2.2 Viskositätsabhängigkeit von Emissionsspektren

Bei spektroskopischen Untersuchungen von Substanzen, bei denen Rotationen im angeregten Zustand vermutet werden, wird oft auch die Abhängigkeit der Emission von der Viskosität des Mediums betrachtet. Für molekulare Rotoren kann die Beziehung zwischen der Fluoreszenzintensität I_f und der Viskosität η des Lösungsmittels quantitativ durch die Förster-Hoffmann Gleichung beschrieben werden:^[70]

$$\log I_f = x \log \eta + C \quad (4.7)$$

Hierbei entspricht x einer farbstoff- und temperaturabhängigen Konstante und C einer konzentrations- und temperaturabhängigen Konstante.

In der Praxis werden z.B. Mischungen von Methanol oder Ethanol mit den hochviskosen Lösungsmitteln Ethylenglycol oder Glycerin verwendet.^[71] Da die Viskosität von Glycerin stark von der Temperatur abhängig ist^[72], können auch temperaturabhängige Emissionsmessungen in Glycerin durchgeführt werden.^[73] Die beschriebenen Methoden sind in dieser Arbeit aufgrund der Beschränkung auf sehr polare Lösungsmittel jedoch nicht anwendbar. Eine weitere Technik in hochviskosen Medien zu arbeiten, ist die Verwendung unterschiedlich konzentrierter Lösungen von Polymethylmethacrylat (PMMA) in Dichlormethan.^[74] Untersuchungen unter Anwendung dieser Technik zeigten widersprüchliche Ergebnisse, die auf eine starke Abhängigkeit der Emissionsintensität auf die Polarität der Mikroumgebung der untersuchten Substanzen zurückgeführt werden können. So waren z.B. deutliche Intensitätsunterschiede der Emissionsbanden in den ähnlich polaren Lösungsmitteln Ethylacetat und Dichlormethan zu beobachten. Eine Hinderung der Rotation konnte in dieser Arbeit durch eine Methode erreicht werden, die dem Mechanismus der aggregationsinduzierten Emission (AIE) ähnelt, welcher erstmals von Luo *et al.* im Jahr 2001 beschrieben wurde.^[75] Hierbei wird die Rotation durch die Bildung von Aggregaten eingeschränkt, was in den meisten Fällen zu einem starken Anstieg der Emissionsintensität führt.^[76] In Lösung zeigen AIE-aktive Substanzen keine Emission, da der Übergang vom angeregten in den Grundzustand aufgrund intramolekularer Rotationen strahlungslos erfolgt. Durch Zugabe eines Lösungsmittels, in dem AIE-aktive Substanzen unlöslich sind, kommt es zur Bildung von Aggregaten und der strahlungslose Pfad wird blockiert. Die starke Emission ist somit eine Folge der Hinderung intramolekularer Rotationen (RIR, engl. *restriction of intramolecular rotation*).^[77] Bei unpolaren Fluorophoren wird die Aggregatbildung oft durch Zugabe von Wasser induziert, während für polare Fluorophore in den meisten Fällen *n*-Hexan verwendet wird.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit von Emissionsspektren

Eine weitere Möglichkeit, Rotationen im angeregten Zustand zu untersuchen, ist der Vergleich von Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine einfache Abhängigkeit der Emissionsintensität von einem Parameter, was bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden muss. So ist z.B. bekannt, dass auch die Permittivität ϵ und der Brechungsindex n des Lösungsmittel temperaturabhängig sind. Die nichtlineare Änderung dieser Parameter von der Temperatur können durch folgende empirische Ausdrücke beschrieben werden:^[78]

$$\epsilon = \epsilon_0 - \alpha(T - T_0) - \beta(T - T_0)^2 - \gamma(T - T_0)^3 \quad (4.8)$$

$$n = n_0 - a(T - T_0) - b(T - T_0)^2 \quad (4.9)$$

Die Gleichungen 4.8 und 4.9 gelten für alle Lösungsmittel, sodass der Orientierungspolarisierbarkeitsfaktors Δf mit steigender Temperatur kleiner wird. Die Abnahme der Polarität bedeutet, dass das Lösungsmittel hydrophober wird und die Emission aus einem angeregten Zustand mit Ladungstransfer hypsochrom verschoben wird. Da ICT-Zustände in unpolaren Lösungsmitteln weniger gut stabilisiert sind, sollte die Fluoreszenzintensität abnehmen. Andererseits sollten erhöhte Temperaturen zu einer Verbesserung der Rotation im angeregten Zustand führen und somit eine Zunahme der Intensität zu beobachten sein. Diese beiden Effekte stehen in Konkurrenz zueinander. Die Viskosität des Lösungsmittels ist ein weiterer Parameter, der sich mit der Temperatur ändert. Weiterhin führen erhöhte Temperaturen zu einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit, sodass die Wahrscheinlichkeit von Stoßereignissen und den damit verbundenen strahlungslosen Übergängen vom angeregten in den Grundzustand („self quenching“) steigt. Es ist somit unklar, ob die Fluoreszenzintensität bei einer Erhöhung Temperatur zu- oder abnimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausführliche Untersuchungen durchgeführt, bei der die Abhängigkeit der Emissionsspektren von der Temperatur bestimmt wurde. Auch hier wurden widersprüchliche Ergebnisse erhalten, die auf die oben diskutierten Effekte zurückzuführen sind. Eine Erhöhung der Temperatur führte in manchen Fällen zu einer Zunahme der Fluoreszenzintensität und in anderen Fällen war eine Abnahme der Intensität zu beobachten. In einigen Fällen nahm die Intensität bis zu einer bestimmten Temperatur erst ab und stieg bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur wieder an. Aus diesen Gründen sind in dieser Arbeit keine temperaturabhängigen Emissionsspektren gezeigt. Ein Detail der hier beschriebenen Effekte war jedoch ausnahmslos in allen Messungen zu beobachten. Alle Emissionsbanden, die aus Zuständen stammen, die durch einen Ladungstransfer gekennzeichnet sind (ICT, PLICT, PLATICT), wiesen eine hypsochrome Verschiebung bei erhöhten Temperaturen auf, was auf den hydrophoberen Charakter des Lösungsmittels zurückzuführen ist.

4.2.4 Fluoreszenzquantenausbeute

Das Verhältnis von emittierten Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen entspricht der Fluoreszenzquantenausbeute Φ und beschreibt damit die Effizienz, die durch absorbierte Photonen aufgenommene Energie in Form von Licht wieder abzugeben:

$$\Phi = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}} \leq 1 \quad (4.10)$$

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute kann in der Praxis auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen gibt es die indirekte Methode, bei der die Intensität der Emission des Analyten mit der Intensität einer Referenzsubstanz (R) bekannter Quantenausbeute verglichen wird. Unter Verwendung identischer experimenteller Messparameter (gleiche Anregungswellenlänge, Spaltbreite (Bandpass), Detektorverstärkung etc.) kann die Quantenausbeute wie folgt berechnet werden:^[79]

$$\Phi = \Phi_R \cdot \frac{\int I}{\int I_R} \cdot \frac{f_R(\lambda_{exc.})}{f(\lambda_{exc.})} \cdot \frac{\eta^2}{\eta_R^2} \quad (4.11)$$

- Φ = Fluoreszenzquantenausbeute
- $\int I$ = integrierte Emissionsintensität
- $f(\lambda_{exc.})$ = Extinktion (optische Dichte) bei der Anregungswellenlänge

Um innere Filtereffekte zu vermeiden und die lineare Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration sicherzustellen, sollte eine Extinktion im Bereich von 0.02–0.05 gewählt werden. Die niedrigsten Absorptionsbanden des Analyten und der Referenz sollten eine möglichst große Überlappung aufweisen. Weiterhin sollten beide Substanzen chemisch ähnlich und deren Quantenausbeuten ungefähr gleich groß sein.

Die in dieser Arbeit angegebenen Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mit einer direkten Methode mit Hilfe einer Integrationssphäre bestimmt.^[80] Hierbei befindet sich die Probe im Inneren einer Hohlkugel, welche mit einem streuenden Material (z.B. MgO, Teflon[®]) ausgekleidet ist. Die Anregung als auch die Detektion erfolgen jeweils durch zwei kleine Öffnungen. Polarisations-, Emissionsanisotropie- und Brechungsindexfehler werden durch die Integration der Emission über den gesamten Raum vermieden. Aufgrund des hohen Reflexionsgrads nimmt die Signalintensität selbst nach mehrfachen Reflexionen innerhalb der Sphäre kaum ab.^[81]

4.3 Variation des Donors

4.3.1 Problemstellung

Haberhauer *et al.* konnten zeigen, dass die Emissionsspektren von 1-Aminoindolen im Vergleich zu den entsprechenden Indolen stark bathochrom verschoben sind.^[64] Im folgenden Kapitel wird zunächst untersucht, ob auch andere Donoreinheiten, hier Methoxy- (**13**), Thiomethoxy- (**14**) und Thiophenylgruppen (**15**, Abbildung 4.13), zu dem beschriebenen Effekt führen.

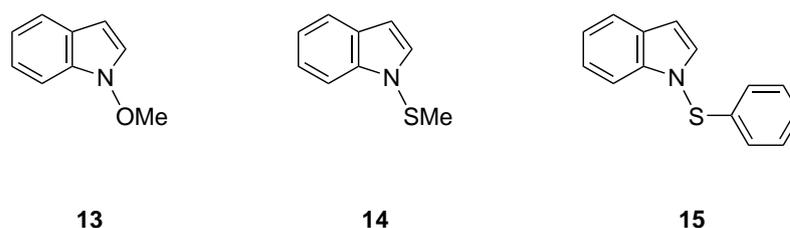
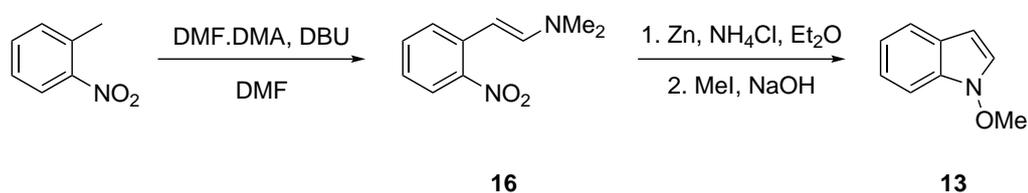


Abbildung 4.13: Übersicht der *N*-substituierten Indole **13**, **14** und **15**, welche synthetisiert und spektroskopisch untersucht werden sollen.

4.3.2 Experimenteller Teil

4.3.2.1 Synthesen der *N*-substituierten Indole

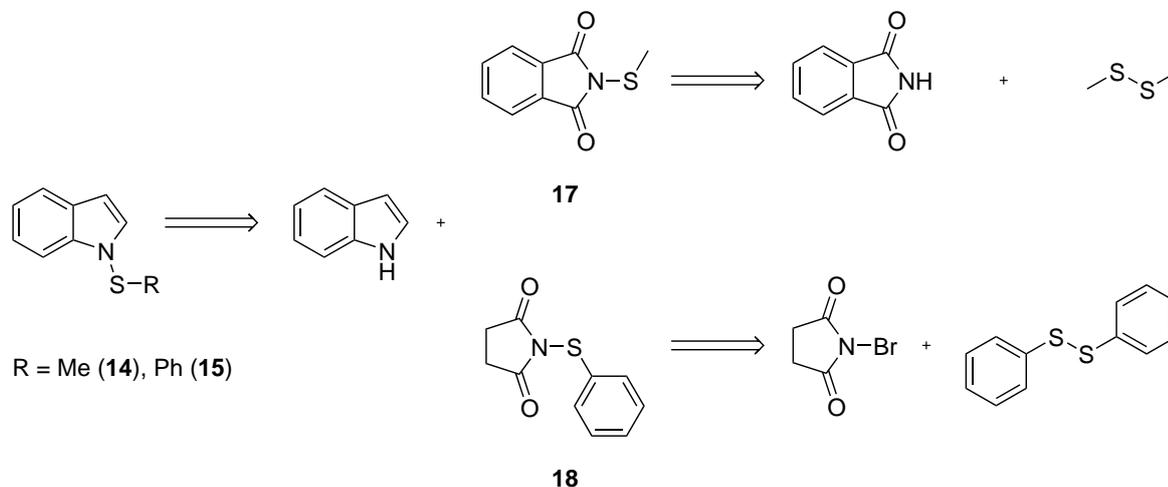
1-Methoxyindol (**13**) wurde mit der von Somei *et al.* beschriebenen Variante^[82] einer Leimgruber-Batcho-Indolsynthese^[83] hergestellt, gezeigt in Schema 4.1. Hierbei wurde 2-Nitrotoluol durch Umsetzung mit *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (DMF.DMA) zunächst in das Enamin **16** überführt. Der Ringschluss zu 1-Hydroxyindol erfolgte reduktiv und durch anschließende Methylierung im basischen Milieu wurde das Produkt **13** mit einer Ausbeute von 20% erhalten.



Schema 4.1: Synthese von 1-Methoxyindol (**13**).

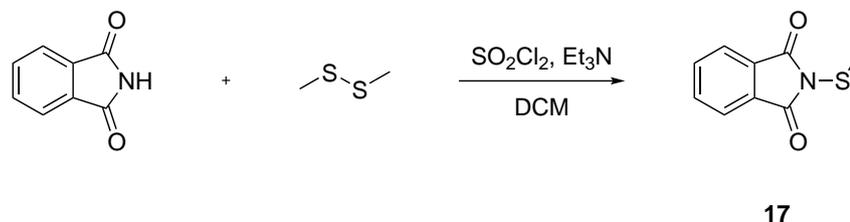
Eine retrosynthetische Betrachtung soll zeigen, auf welchem Weg die Verbindungen 1-Thiomethylindol (**14**) und 1-Thiophenylindol (**15**) synthetisiert werden sollen (Schema 4.2). Beide Substanzen können in einer nukleophilen Substitution durch eine Umsetzung von Indol mit den jeweiligen Thioreagenzien, in denen der Schwefel positiv polarisiert

ist, erhalten werden. *N*-Thiomethylphthalimid (**17**) sowie *N*-Thiophenylsuccinimid (**18**) sind aus den jeweiligen Disulfiden zugänglich, indem diese mit Phthalimid bzw. *N*-Bromsuccinimid (NBS) umgesetzt werden.



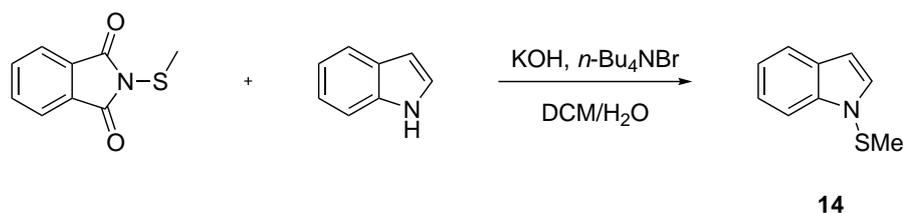
Schema 4.2: Retrosynthese von 1-Thiomethylindol (**14**) und 1-Thiophenylindol (**15**).

N-Thiomethylphthalimid (**17**) konnte durch eine Umsetzung von Phthalimid mit Dimethyldisulfid in Anwesenheit von Sulfurylchlorid mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden (Schema 4.3), analog zu Sheppard *et al.*.^[84]



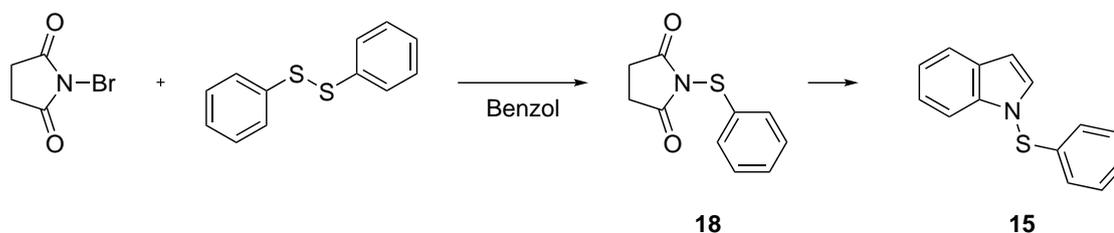
Schema 4.3: Synthese von *N*-Thiomethylphthalimid (**17**).

Die anschließende Reaktion von **17** mit Indol unter Phasentransferkatalyse mit konzentrierter Kalilauge führte mit einer Ausbeute von 71% zum gewünschten Produkt **14**.^[85]



Schema 4.4: Synthese von 1-Thiomethylindol (**14**).

N-Thiophenylsuccinimid (**18**) konnte, wie von Büchel *et al.* beschrieben, durch Umsetzung von NBS mit Diphenyldisulfid mit einer Ausbeute von 31% synthetisiert werden (Schema 4.5).^[86] Die Folgereaktion zum 1-Thiophenylindol (**15**) erfolgte analog zur oben beschriebenen Synthese von **14** und führte mit einer Ausbeute von 86% zum gewünschten Produkt **15**.



Schema 4.5: Synthese von *N*-Thiophenylsuccinimid (**18**) sowie 1-Thiophenylindol (**15**).

Alle gezeigten Verbindungen konnten erfolgreich synthetisiert werden. Die vollständige Charakterisierung der Strukturen erfolgte spektroskopisch (NMR, UV/VIS und IR) sowie anhand von hochauflösten Messenspektren.

4.3.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die spektroskopischen Untersuchungen von 1-Methoxyindol (**13**) haben ergeben, dass die Emission aus dem ICT-Zustand erfolgt. Wie in Abbildung 4.14 gezeigt, sind die Emissionsspektren im Vergleich zum Absorptionsspektrum nicht stark bathochrom verschoben (Tabelle 4.4), sodass eine geometrische Relaxation im angeregten Zustand ausgeschlossen werden kann. Die Emissionsspektren weisen jedoch einen für ICT-Zustände charakteristischen solvatochromen Effekt auf (vgl. Lippert-Mataga-Plot).

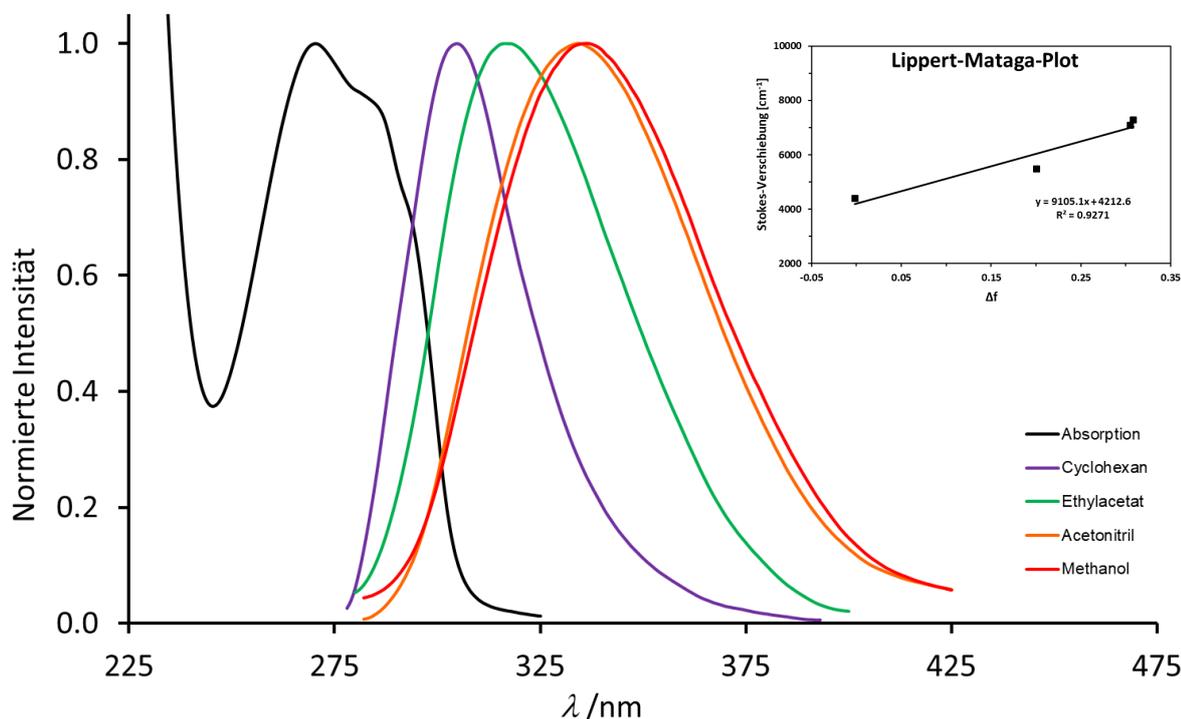


Abbildung 4.14: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-Methoxyindol (**13**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von 1-Methoxyindol (**13**). Abs. = Absorption, Em. = Emission.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	$\log(\epsilon)$	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	Stokes-Ver. [cm^{-1}]
Cyclohexan	269	3.74	305	4388
Ethylacetat	270	3.69	317	5491
Acetonitril	270	3.69	334	7097
Methanol	270	3.73	336	7275

Auch für 1-Thiomethylindol (**14**) konnte lediglich eine ICT-Bande in den Emissionsspektren (Abbildung 4.15) beobachtet werden. Die Stokes-Verschiebungen (Tabelle 4.5) sind nicht besonders groß ($< 10\,000\text{ cm}^{-1}$), sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch hier keine Rotation im angeregten Zustand erfolgt.

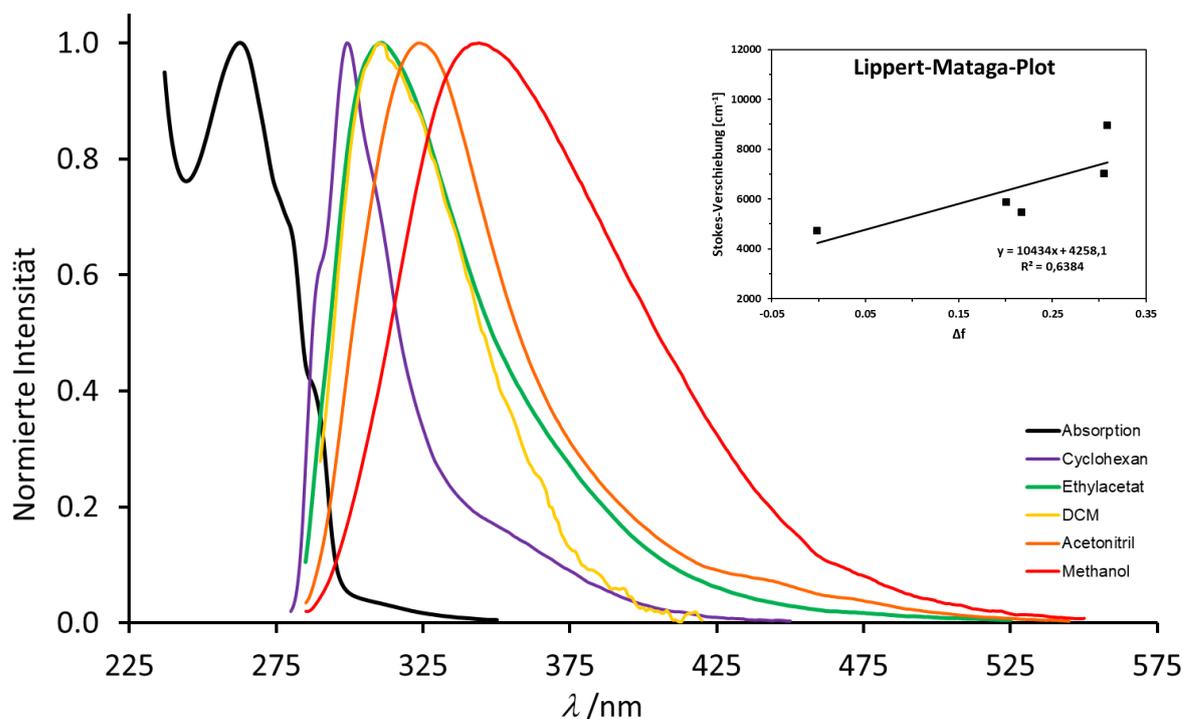


Abbildung 4.15: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-Thiomethylindol (**14**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 280\text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von 1-Thiomethylindol (**14**). Abs. = Absorption, Em. = Emission.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	$\log(\epsilon)$	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	Stokes-Ver. [cm^{-1}]
Cyclohexan	262	3.84	299	4723
Ethylacetat	263	3.80	311	5868
Dichlormethan	265	3.83	310	5478
Acetonitril	264	3.81	324	7015
Methanol	263	3.88	344	8953

Zuletzt wurde noch 1-Thiophenylindol (**15**) spektroskopisch untersucht. Die Emissionsspektren (Abbildung 4.16) weisen auch hier einen für Indolderivate typischen solvatochromen Effekt auf, sind jedoch im Vergleich zum Absorptionsspektrum ebenfalls nicht

stark bathochrom verschoben (Tabelle 4.6). Diese Befunde lassen auch hier den Schluss zu, dass die beobachtete Emission aus dem ICT-Zustand erfolgt.

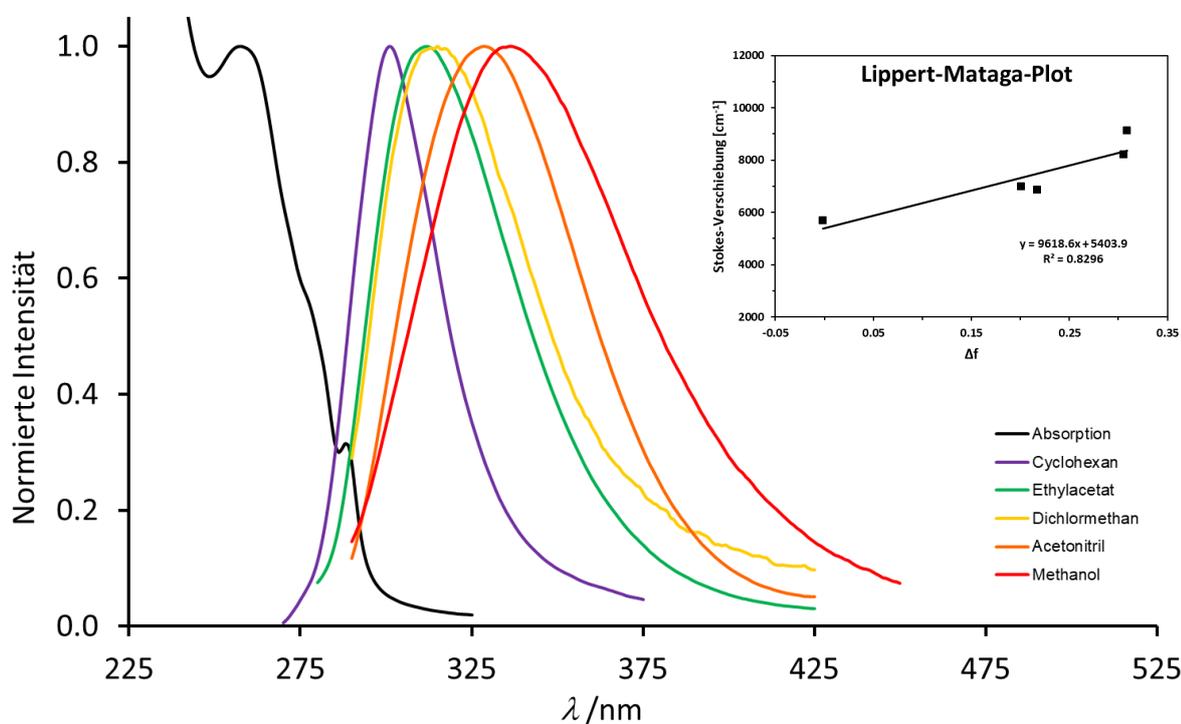


Abbildung 4.16: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-Thiophenylindol (**15**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von 1-Thiophenylindol (**15**). Abs. = Absorption, Em. = Emission.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	$\log(\epsilon)$	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	Stokes-Ver. [cm^{-1}]
Cyclohexan	257	4.05	301	5688
Ethylacetat	256	4.03	312	7011
Dichlormethan	259	4.02	315	6864
Acetonitril	259	4.03	329	8215
Methanol	257	3.99	336	9149

Abschließend kann gesagt werden, dass die hier untersuchten Indolderivate, bei denen im Vergleich zu 1-Aminoindol die zweite Donoreinheit variiert wurde, keine Fluoreszenz aus einem möglichen PLECT-Zustand beobachtet wurde. Ein Vergleich der Emissionsspektren in Ethylacetat der untersuchten Substanzen mit denen von Indol sowie 1-Aminoindol zeigt dies sehr deutlich (Abbildung 4.17). Die Emissionsspektren von **13**, **14** und **15** sind der Emissionsbande von Indol in ihrer Form sowie spektralen Lage ähnlich. Die

Emissionsbande von 1-Aminoindol (**10**) ist jedoch deutlich bathochrom verschoben, was auf eine zusätzliche geometrische Relaxation im angeregten Zustand hindeutet.

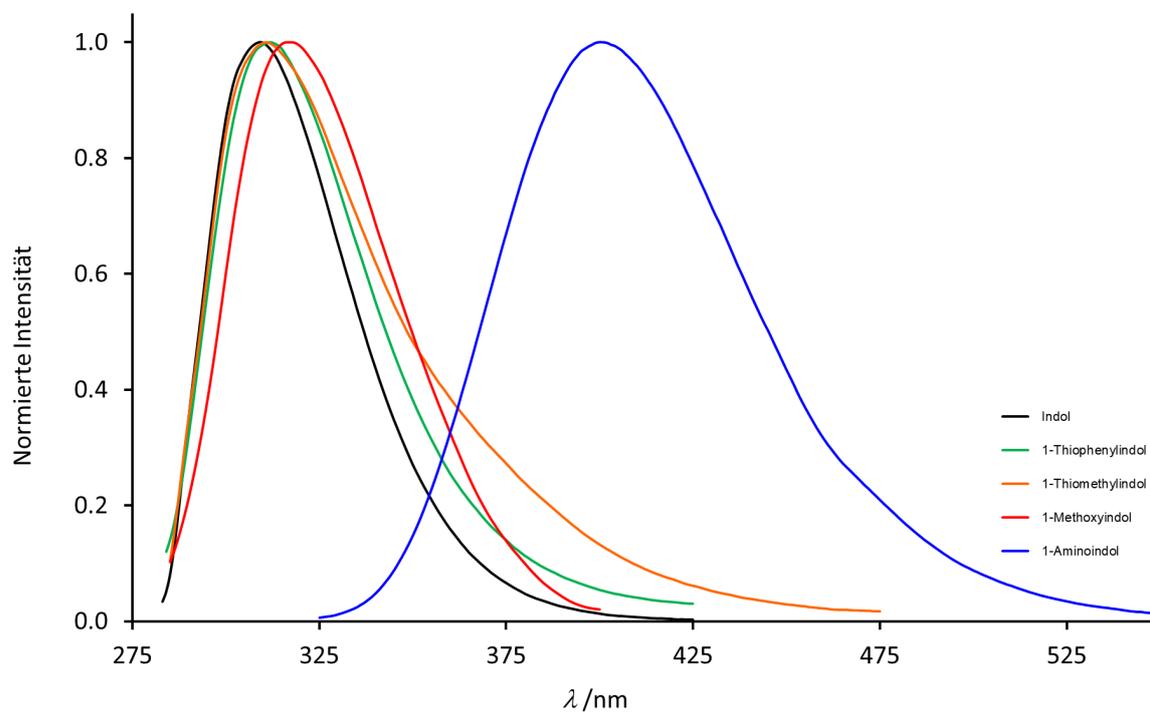


Abbildung 4.17: Vergleich der Emissionsspektren (0.1 mM) der untersuchten Indol-derivate **8**, **10**, **13**, **14** und **15** in Ethylacetat.

4.4 Modifikation der Akzeptor- und Donoreinheit

4.4.1 Problemstellung

Nachdem gezeigt wurde, dass das Emissionsspektrum nur bei 1-Aminoindol (**10**) im Vergleich zur Absorption stark verschoben ist, sollen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um neue Informationen über dieses Phänomen zu erhalten. Eine stark verschobene Emissionsbande kann ein Hinweis auf eine mögliche Rotation oder eine andere geometrische Änderung im angeregten Zustand sein, ist für sich alleine aber kein eindeutiger Nachweis dessen. Aus diesem Grund sollen weitere 1-Aminoindolderivate spektroskopisch untersucht werden, um zusätzliche Hinweise für eine Rotation im angeregten Zustand zu finden. Da die Emission von **10** auch eine stark verschobene ICT-Bande sein kann, sollen sowohl die Akzeptor- als auch die Donoreinheit modifiziert werden, um eine mögliche duale Fluoreszenz analog zu DMABN zu beobachten. Während im Fall von DMABN die duale Fluoreszenz auf das Gleichgewicht zwischen dem LE- und dem TICT-Zustand zurückzuführen ist, wäre eine duale Fluoreszenz bei einem 1-Aminoindolderivat auf des Gleichgewichts zwischen einem ICT- und einem PLECT-Zustand zurückzuführen und damit ein klarer Nachweis der Rotation im angeregten Zustand.

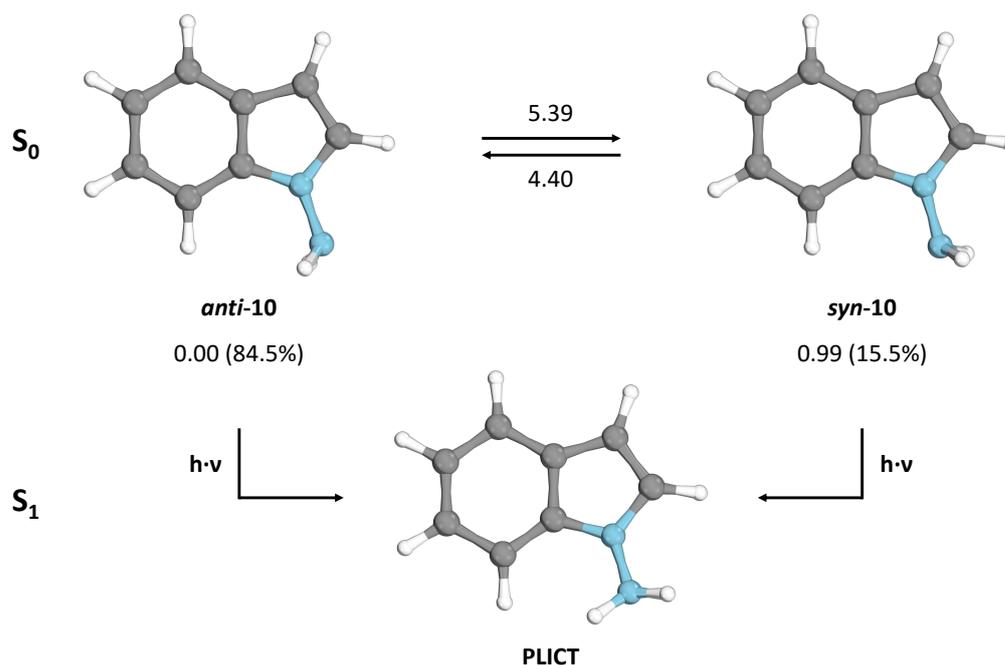


Abbildung 4.18: Ausgewählte optimierte Strukturen (cam-B3LYP/def2-TZVP) von 1-Aminoindol (**10**) im Grundzustand (S_0 , oben) und im angeregten Zustand (S_1 , unten). Die Zahlen unter den Strukturen sind relative Energien in kcal/mol (CC2/def2-TZVP) und die korrespondierende Boltzmann-Verteilung bei 20 °C (in Klammern). Die Werte an den Pfeilen sind die berechneten Inversionsbarrieren der Aminogruppe in kcal/mol (CC2/def2-TZVP), welche die angegebenen Strukturen verbinden.

In Abbildung 4.18 ist eine Übersicht der relevanten Strukturen von **10** während der elektronischen Übergänge gezeigt. Im Grundzustand S_0 existieren zwei Stereoisomere, die in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen, wobei das *anti*-Isomer energetisch bevorzugt ist. Beide Isomere können über eine pyramidale Inversion am aminischen Stickstoff oder durch Rotation um die N-N-Bindung ineinander überführt werden. Die Bezeichnungen *syn* bzw. *anti* beziehen sich hierbei auf die Lage des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in Relation zum Sechsring des Indolgerüsts. Liegt eine Substanz in mehreren Grundzuständen vor, kann das Emissionsspektrum schnell komplex werden. Im Fall von **10** ist jedoch nur eine Emissionsbande zu beobachten (Abbildung 4.19). Dies ist damit zu erklären, dass sowohl beim *anti*- als auch beim *syn*-Isomer eine Rotation der Aminogruppe im angeregten Zustand stattfindet.^[64] Für beide Isomere konnte durch quantenchemische Rechnungen gezeigt werden, dass die korrespondierenden ICT-Zustände nach der Anregung Übergangszustände auf der Potenzial-Energiehyperfläche darstellen mit der jeweils einer imaginären Frequenz, die die entsprechende Rotation um die N-N-Bindung beschreibt. Somit gibt es trotz zweier Grundzustände für **10** nur einen strahlenden angeregten Zustand (PLICT).

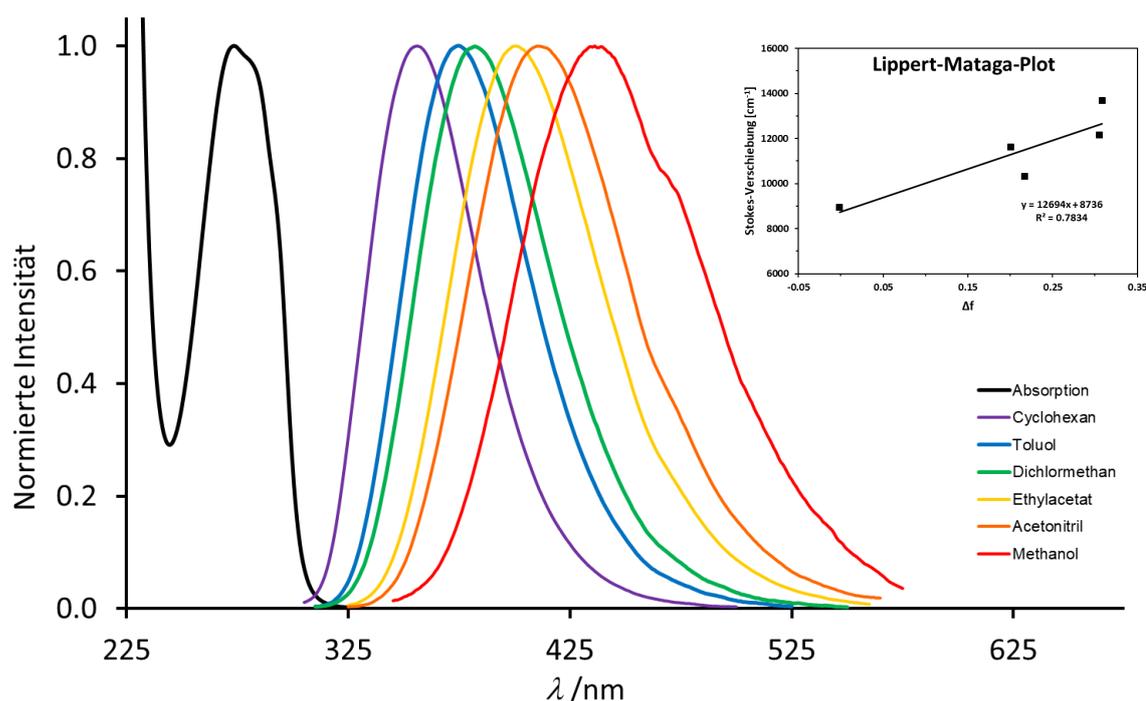


Abbildung 4.19: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-Aminoindol (**10**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 290 \text{ nm}$).

Die in Abbildung 4.19 gezeigten Emissionsspektren von **10** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zeigen einen starken solvatochromen Effekt, der durch den für Indole typischen Ladungstransfer im angeregten Zustand erklärt werden kann. Dieser Ladungs-

transfer ist notwendig, um die Rotation der Aminogruppe zu induzieren. Durch die Rotation ändert sich die geometrische Anordnung im angeregten Zustand stark, was zu einer hohen Stokes-Verschiebung ($9000\text{--}14\,000\text{ cm}^{-1}$) führt. Aus der Steigung der Geraden im Lippert-Mataga-Plot ergibt sich eine Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand von etwa 9.6 Debye. Dieser Wert entspricht einer Ladungstrennung von einer Einheitsladung um 2 \AA ^[87] und beschreibt den Ladungstransfer vom Fünf- zum Sechsring des Indolgerüsts.

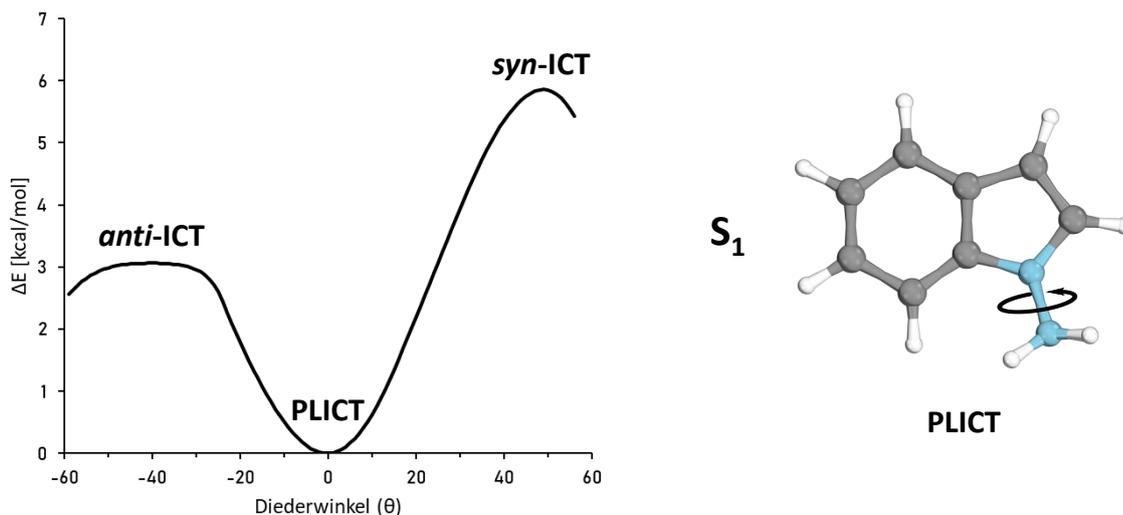


Abbildung 4.20: Rotations-Energie-Profil von 1-Aminoindol (**10**) im angeregten Zustand. Die Änderung des Diederwinkels beschreibt die Rotation um die N-N-Bindung. Der Diederwinkel ist als relativer Wert aufgetragen, wobei $\theta = 0$ dem PLICT-Zustand entspricht.

Das Rotations-Energie-Profil von **10** im angeregten Zustand (Abbildung 4.20) zeigt, dass die ICT-Zustände aus den jeweiligen Isomeren Maxima auf der Potential-Energiehyperfläche darstellen. Eine Minimierung der Energie ist in beiden Fällen durch eine Rotation in den PLICT-Zustand möglich. Beim Vergleich der Maxima der *anti*- und *syn*-ICT-Zustände fällt auf, dass das Maximum des *anti*-ICT-Zustands stark abgeflacht (einem Plateau ähnlich) ist. Eine Modifikation der Akzeptoreinheit (Indolgerüst) und/oder der Donoreinheit (Aminogruppe) soll aufgrund elektronischer aber auch sterischer Effekte zu einer Rotationsbarriere von dem *anti*-ICT- in den PLICT-Zustand führen. So sollte es möglich sein, eine duale Fluoreszenz zu beobachten. Ein Vergleich des spektroskopischen Verhaltens beider Emissionsbanden lässt dann Rückschlüsse auf Prozesse (Ladungstransfer, Rotation) im angeregten Zustand zu.

Eine Übersicht der Substanzen, die im Weiteren untersucht werden sollen, ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Der Sechsring des Indolgerüsts, welcher die Akzeptoreinheit darstellt, soll durch eine elektronenziehende Cyanogruppe modifiziert werden, um die Akceptor-

fähigkeit zu erhöhen. Hierbei wird auch der Einfluss der Position der Cyanogruppe am Indol untersucht. Durch Substitution der 7-Position sollte eine Rotation im angeregten Zustand sterisch gehindert sein, sodass auf diesem Wege aufgrund einer Rotationsbarriere vom *anti*-ICT- in den PLICT-Zustand eine duale Fluoreszenz beobachtet werden könnte. Weiterhin soll die Aminofunktion (Donoreinheit) modifiziert werden. Dafür soll diese zweifach methyliert und auch die jeweiligen Pyrrolidinderivate hergestellt werden. So wird die Donorfähigkeit durch induktive Effekte der Alkylgruppen verstärkt. Auch die Verbindungen, in denen sowohl die Akzeptor- als auch die Donoreinheit modifiziert ist, sollen synthetisiert und spektroskopisch untersucht werden. Zuletzt sollen auch einfach *N*-alkylierte 1-Aminoindole hergestellt und untersucht werden. Hierbei ist der Einfluss der Größe der Donoreinheit (*n*-Propylgruppe) von Interesse. Die experimentellen Befunde werden mit Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen verglichen und diskutiert.

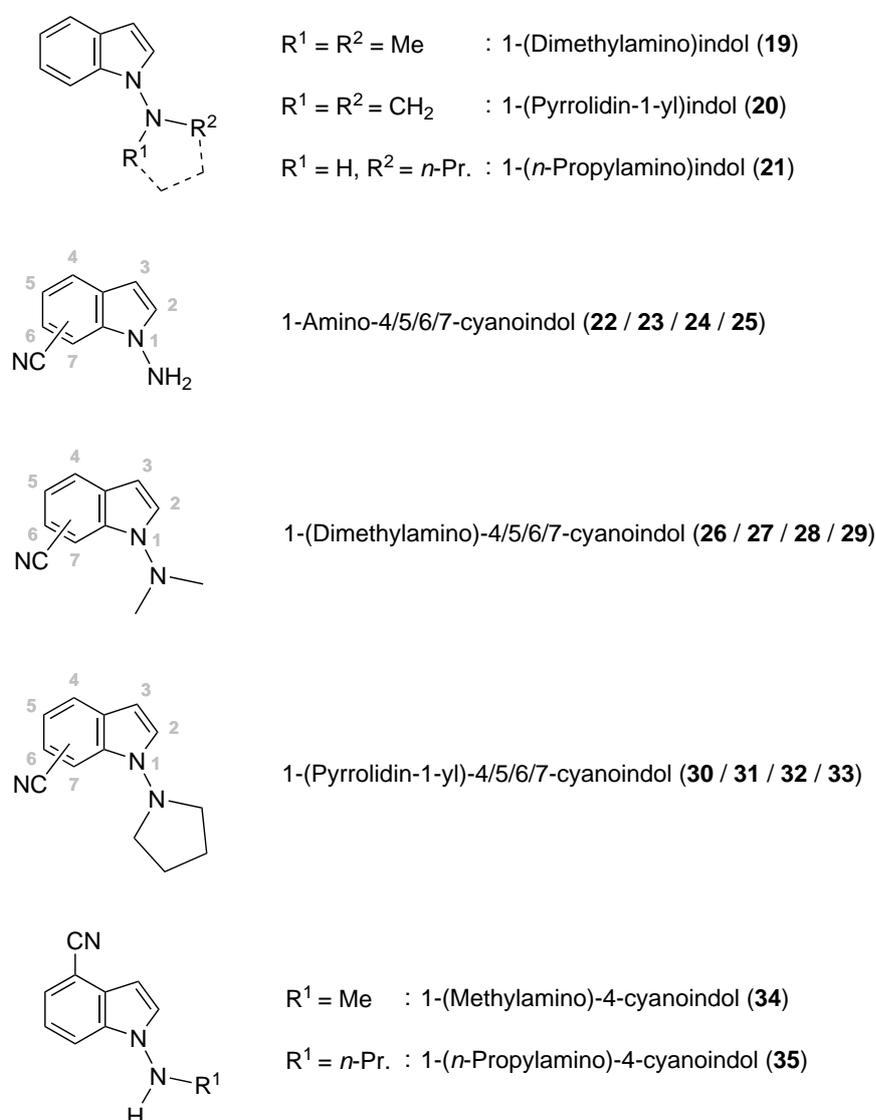
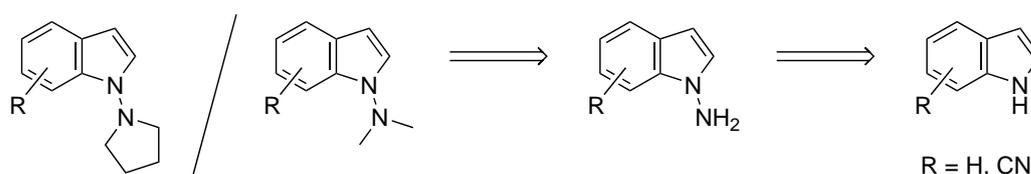


Abbildung 4.21: Übersicht der modifizierten 1-Aminoindole, welche in dieser Arbeit synthetisiert und spektroskopisch untersucht werden sollen.

4.4.2 Experimenteller Teil

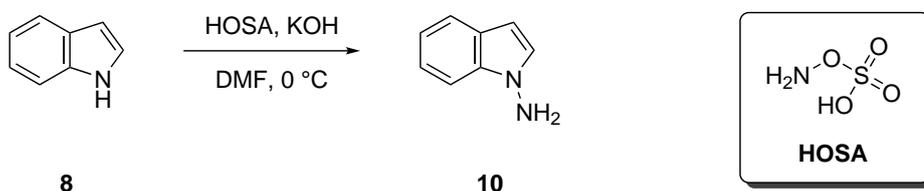
4.4.2.1 Synthesen der 1-Aminoindolderivate

Anhand einer retrosynthetischen Betrachtung, welche in Schema 4.6 gezeigt ist, wird zunächst kurz erläutert, auf welchem Weg die gewünschten Zielmoleküle hergestellt werden sollen. Sowohl die 1-Pyrrolidin-1-ylindole als auch die 1-(Dimethylamino)indole sind durch Alkylierungsreaktionen aus den entsprechenden 1-Aminoindolen zugänglich. Diese wiederum können durch eine Aminierung der entsprechenden Indole erhalten werden.



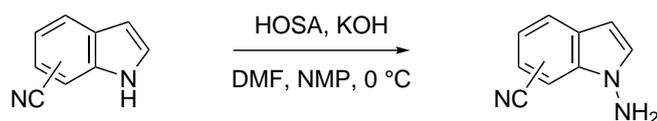
Schema 4.6: Retrosynthese der *N*-alkylierten 1-Aminoindole.

Zur Synthese der 1-Aminoindole wurde Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (HOSA), ein vielseitig einsetzbares Aminierungsreagenz, verwendet.^[88] Die Umsetzung von Indol (**8**) mit HOSA führte mit einer Ausbeute von 39% zum gewünschten Produkt **10** (Schema 4.7). Hierbei wird **8** in DMF vorgelegt, gemörsertes Kaliumhydroxid zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird HOSA, gelöst in DMF, langsam zugetropft. Nach extraktiver und säulenchromatografischer Reinigung wird ein roter Feststoff erhalten, welcher aus *n*-Hexan mit Aktivkohle umkristallisiert wird. Das Produkt ist ein farbloser kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 43 °C.



Schema 4.7: Synthese von 1-Aminoindol (**10**).

Die 1-Aminocyanindole wurden analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise synthetisiert (Schema 4.8). Abweichend wurde HOSA jedoch in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst und zugetropft. Ein Umkristallisieren der 1-Aminocyanindole war nicht notwendig. Die Produkte wurden als weiße Feststoffe mit Ausbeuten von 52–67% erhalten.

**22, 23, 24, 25**

Schema 4.8: Synthese der 1-Aminocyanindole **22**, **23**, **24** und **25**.

Die molekularen Kristallstrukturen der 1-Aminocyanindole, welche in Abbildung 4.22 gezeigt sind, bestätigen deren erfolgreiche Synthese. Während 1-Amino-5-cyanoindol (**23**) als *syn*-Isomer vorliegt, kristallisieren **22**, **24** und **25** als *anti*-Isomer. Quantenchemische Rechnungen haben bei 1-Aminoindol (**10**) bereits gezeigt, dass beide Isomere Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. Somit konnte anhand der Kristallisationsversuche die Existenz beider Isomere abhängig vom Substitutionsmuster bestätigt werden.

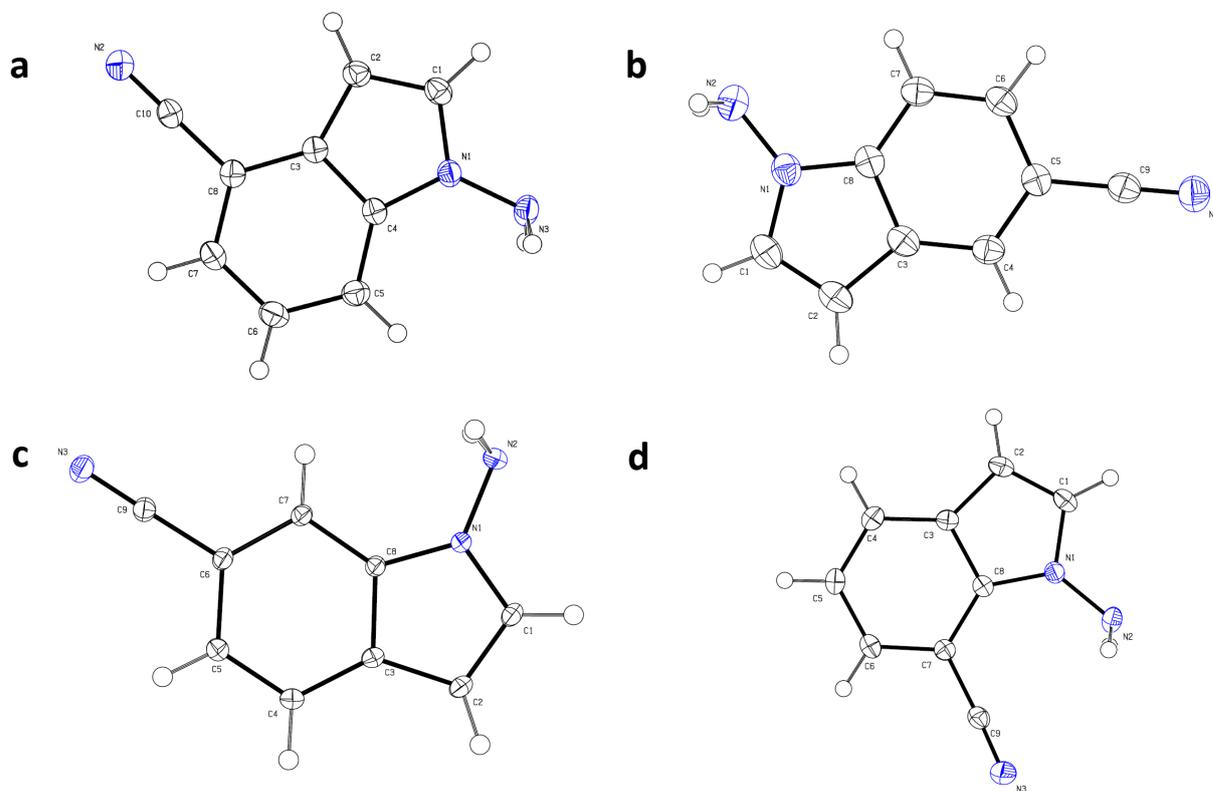
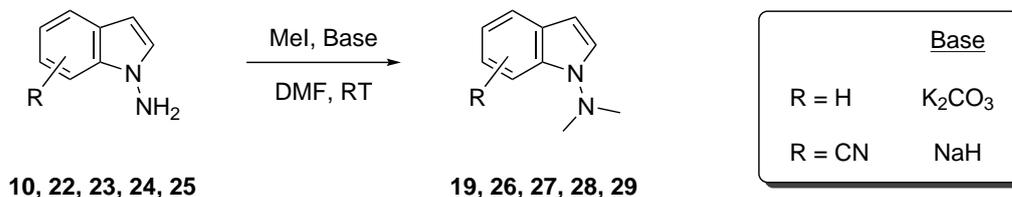


Abbildung 4.22: Molekulare Kristallstrukturen von (a) **22**, (b) **23**, (c) **24** und (d) **25**. Die Auslenkungsellipsoide sind bei einer Wahrscheinlichkeit von 50% angegeben.

Ausgehend von den 1-Aminoindolen konnten die entsprechenden 1-(Dimethylamino)indole durch Umsetzung mit Methyljodid unter basischen Bedingungen synthetisiert werden (Schema 4.9). Während für die Alkylierung von **10** die milde Base Kaliumcarbonat verwendet werden konnte, musste für die Umsetzung der 1-Aminocyanindole Natriumhydrid eingesetzt werden. Das 1-(Dimethylamino)indol konnte mit einer Ausbeute von 36% iso-

liert werden. Bei den 1-(Dimethylamino)cianoindolen konnten Ausbeuten von 59–93% erzielt werden.



Schema 4.9: Synthese der 1-(Dimethylamino)cyanindole **19**, **26**, **27**, **28** und **29**.

Von den 1-(Dimethylamino)cyanindolen konnten lediglich von den Verbindungen **26** und **28** Kristallstrukturen erhalten werden (Abbildung 4.23). Beide Substanzen liegen als *syn*-Isomer vor. Das *anti*-Isomer ist aufgrund sterischer Wechselwirkungen der Methylgruppen mit dem Wasserstoffatom an der 7-Position energetisch ungünstiger.

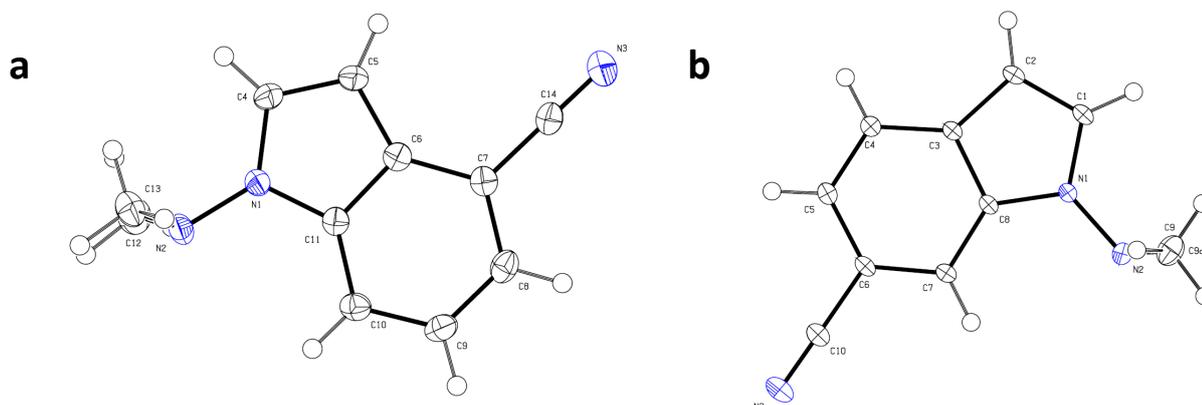
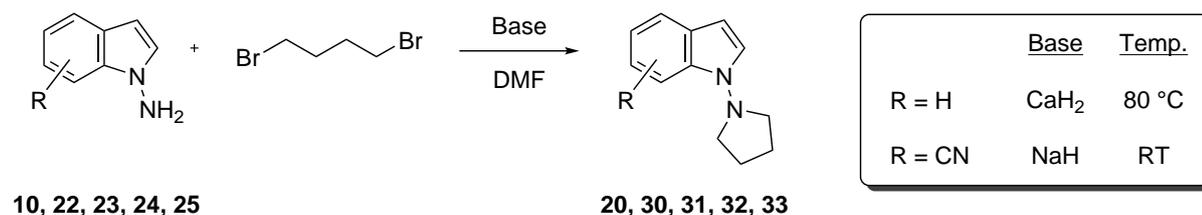


Abbildung 4.23: Molekulare Kristallstrukturen von (a) **26** und (b) **28**. Die Auslenkungsellipsoide sind bei einer Wahrscheinlichkeit von 50% angegeben.

Die 1-(Pyrrolidin-1-yl)indole konnten in einer Cyclisierungsreaktion durch Alkylierung der entsprechenden 1-Aminoindole mit 1,4-Dibrombutan erhalten werden (Schema 4.10). Für die Synthese von **20** wurde Calciumhydrid als Base verwendet und es musste auf 80 °C geheizt werden. Die 1-Aminocyanindole konnten bei Raumtemperatur mit Hilfe von Natriumhydrid umgesetzt werden.



Schema 4.10: Synthese der 1-(Pyrrolidin-1-yl)indole **20**, **30**, **31**, **32** und **33**.

Bei den Umsetzungen der 1-Aminoindole mit 1,4-Dibrombutan entstand jeweils ein Produktgemisch, welches säulenchromatografisch nicht getrennt werden konnte. Mit Hilfe einer präparativen HPLC konnte gezeigt werden, dass das Gemisch aus zwei Substanzen zusammengesetzt ist. In Abbildung 4.24 ist beispielhaft das Chromatogramm des Produktgemisches aus der Reaktion von **23** mit 1,4-Dibrombutan gezeigt. Es sind zwei Peaks zu erkennen, welche chromatografisch separiert wurden. Die Strukturen der so erhaltenen Reinstoffe konnten NMR-spektroskopisch aufgeklärt werden. Das gewünschte Produkt **31** konnte dem Peak bei einer Retentionszeit von $t_R = 12$ min zugeordnet werden. Aufgrund der aufwendigeren Reinigung konnten die 1-(Pyrrolidin-1-yl)indole auch nur mit geringen Ausbeuten von 3–16% isoliert werden.

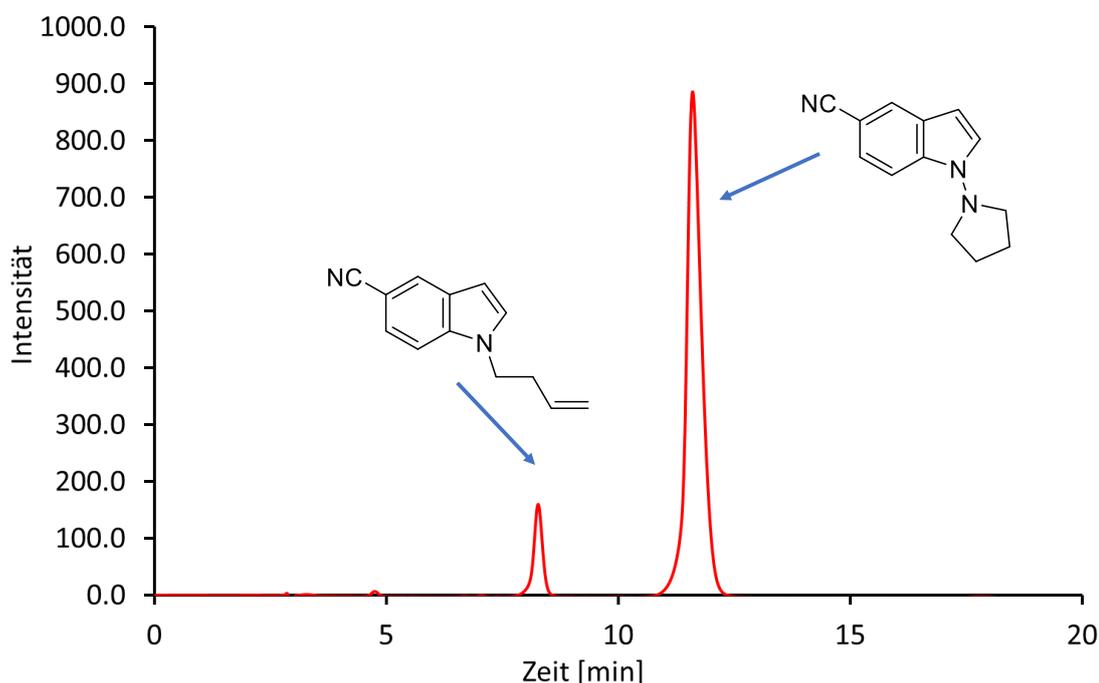


Abbildung 4.24: HPLC-Chromatogramm des Produktgemisches aus der Synthese von **31** (Eluent: Dichlormethan/*n*-Hexan 7:3, UV/VIS-Detektor).

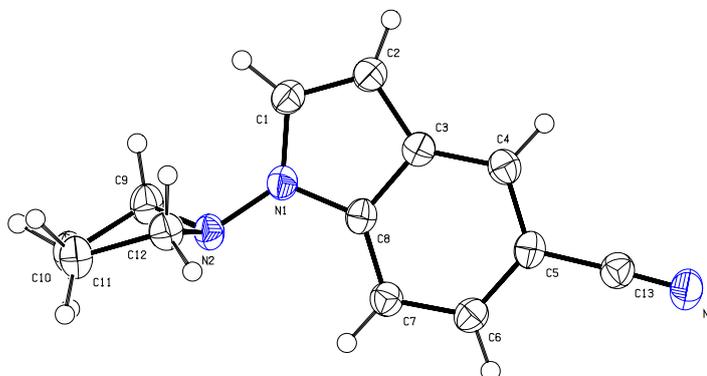
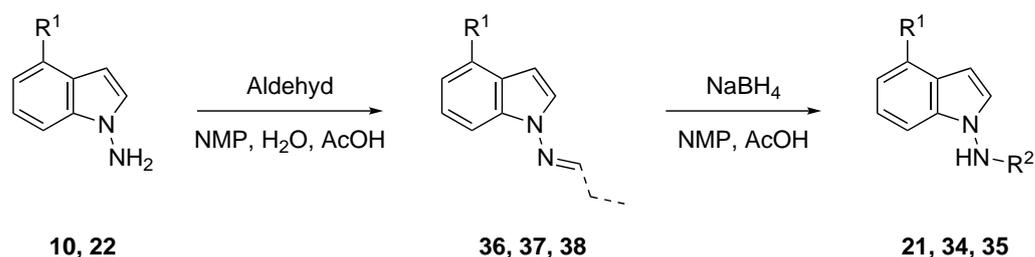


Abbildung 4.25: Molekulare Kristallstruktur von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-5-cyanoindol (**31**). Die Auslenkungsellipsoide sind bei einer Wahrscheinlichkeit von 50% angegeben.

Von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-5-cyanoindol (**31**) konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. Die molekulare Struktur von **31** ist in Abbildung 4.25 gezeigt. Bezüglich der geometrischen Anordnung des Pyrrolidinylrestes liegt das Molekül als das *syn*-Isomer vor.

Die Synthese der mono-*N*-alkylierten 1-Aminoindole erfolgte in einer zweistufigen Reaktion (Schema 4.11). Im ersten Schritt wurden die 1-Aminoindole säurekatalysiert in einer Kondensationsreaktion mit den entsprechenden Aldehyden in die Imine überführt. Bei der Umsetzung mit Paraformaldehyd musste zu dessen Aktivierung auf 80 °C geheizt werden; die Umsetzungen mit Propionaldehyd erfolgten bei Raumtemperatur. Die anschließende Reduktion der Imine zu den gewünschten Produkten erfolgte mit Natriumborhydrid.



$R^1 = \text{H}, R^2 = n\text{-Pr.}$: 1-(*n*-Propylamino)indol (**21**)

$R^1 = \text{CN}, R^2 = \text{Me}$: 1-(Methylamino)-4-cyanoindol (**34**)

$R^1 = \text{CN}, R^2 = n\text{-Pr.}$: 1-(*n*-Propylamino)-4-cyanoindol (**35**)

Schema 4.11: Synthese der mono-*N*-alkylierten 1-Aminoindole **21**, **34** und **35**.

Eine Kristallstrukturanalyse von *N*-(4-Cyanoind-1-yl)propanimin **38**, gezeigt in Abbildung 4.26, bestätigte die Konnektivität und damit die erfolgreiche Synthese.

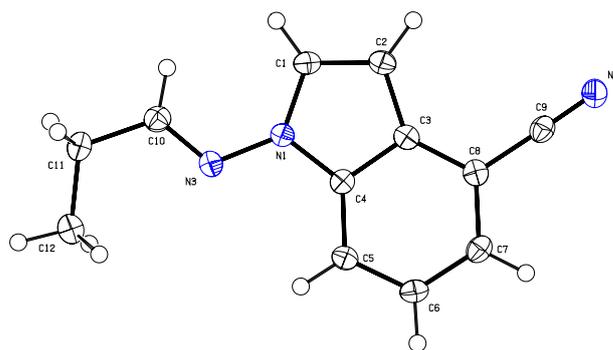


Abbildung 4.26: Molekulare Kristallstruktur von *N*-(4-Cyanoind-1-yl)propanimin (**38**). Die Auslenkungsellipsoide sind bei einer Wahrscheinlichkeit von 50% angegeben.

Alle gezeigten Verbindungen konnten somit erfolgreich synthetisiert werden. Die vollständige Charakterisierung der Strukturen erfolgte spektroskopisch (NMR, UV/VIS und IR) sowie mit Hilfe der hochaufgelösten Massenspektrometrie.

4.4.2.2 Untersuchungen

Zur Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften wurden zunächst jeweils quantenchemische Rechnungen durchgeführt. In Abbildung 4.27 sind die Ergebnisse für 1-(Dimethylamino)indol (**19**) zusammengefasst. Im Grundzustand existieren zwei Strukturen, das *anti*- und *syn*-Isomer, die durch Inversion am aminischen Stickstoff ineinander überführbar sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen beide Isomere vor; im Gegensatz zu 1-Aminoindol (**10**) ist hierbei jedoch das *syn*-Isomer bevorzugt. Dies kann durch sterische Effekte der Methylgruppen erklärt werden. Die Inversionsbarrieren der Aminogruppe sind mit 7.11 kcal/mol (*anti* → *syn*) bzw. 7.96 kcal/mol (*syn* → *anti*) so klein, dass bei Raumtemperatur keine Isomere isoliert werden können. Ein Vergleich der simulierten TD-DFT Absorptionsspektren der beiden Isomere (Abbildung 4.28) zeigt, dass diese durch Bestrahlung mit Licht nicht separat anzuregen sind. Die simulierten Spektren ähneln dem experimentell bestimmten Absorptionsspektrum von **19** qualitativ, sind jedoch leicht hypsochrom verschoben.

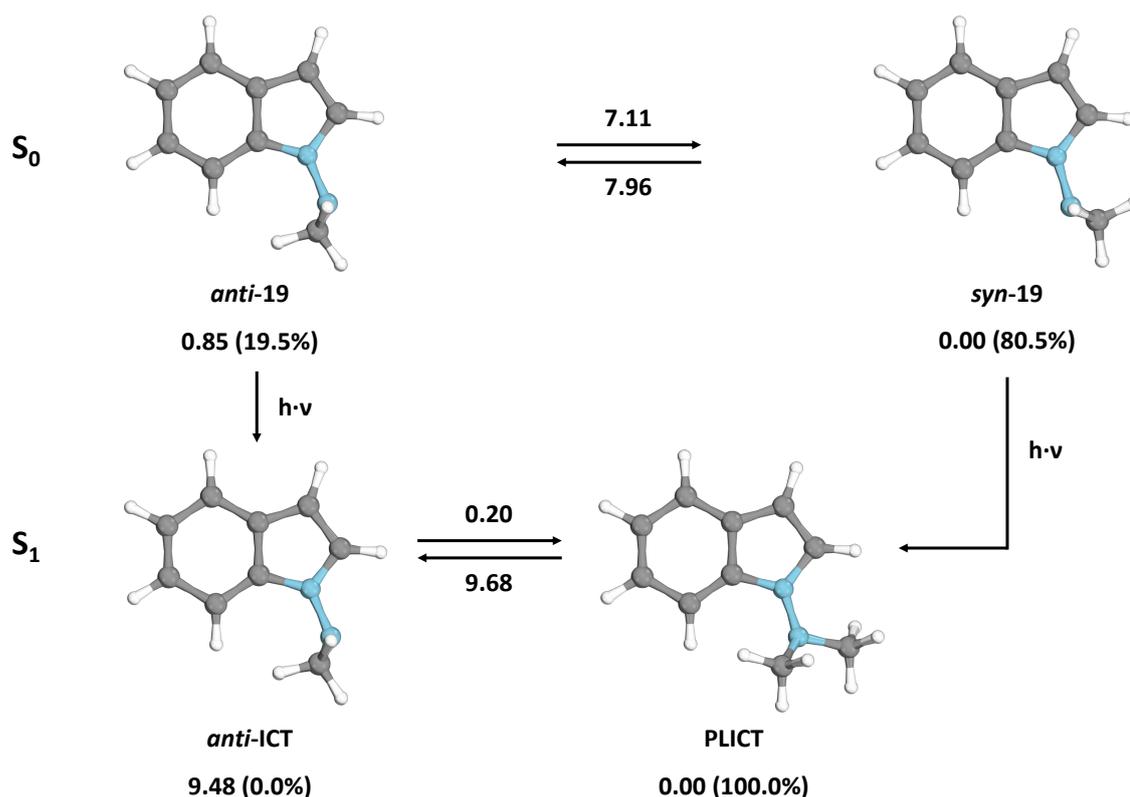


Abbildung 4.27: Ausgewählte optimierte Strukturen (cam-B3LYP/def2-TZVP) von 1-(Dimethylamino)indol (**19**) im Grundzustand (S_0 , oben) und im angeregten Zustand (S_1 , unten). Die Zahlen unter den Strukturen sind relative Energien in kcal/mol (CC2/def2-TZVP) und die korrespondierende Boltzmann-Verteilung bei 20 °C (in Klammern). Die Werte an den Pfeilen sind die berechneten Inversions- (Grundzustand) bzw. Rotationsbarrieren (angeregter Zustand) der Aminogruppe in kcal/mol (CC2/def2-TZVP), welche die angegebenen Strukturen verbinden.

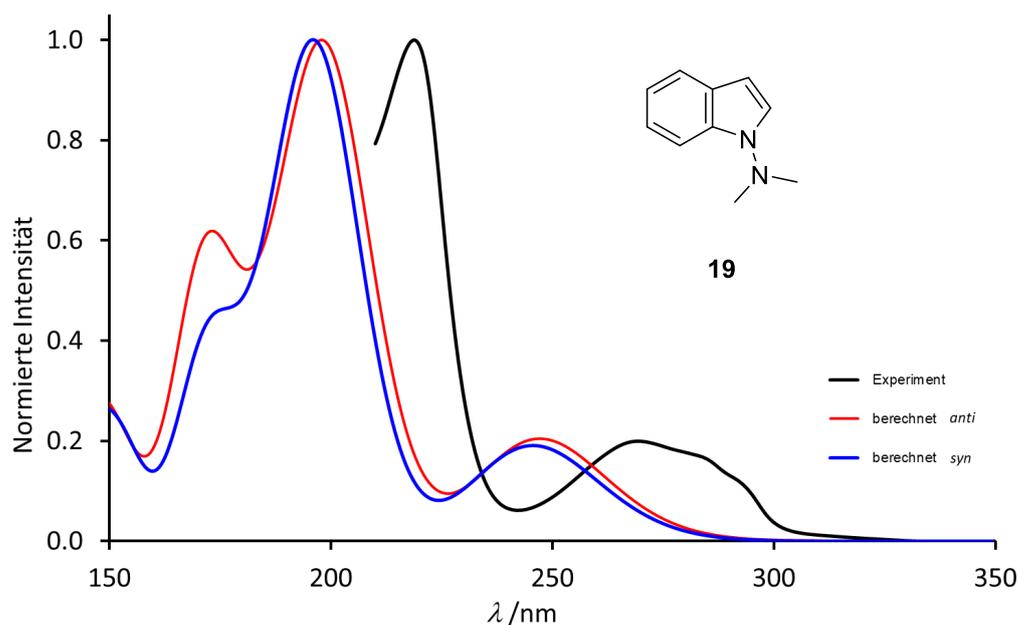


Abbildung 4.28: Vergleich des experimentellen Absorptionsspektrums von **19** in Methanol mit den simulierten TD-DFT (CAM-B3LYP/def2-TZVP/PCM) Absorptionsspektren der *anti*- und *syn*-Isomere.

Im angeregten Zustand existieren, im Gegensatz zu **10**, zwei Strukturen, die Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen. Ausgehend vom *anti*-Isomer konnte eine Struktur gefunden werden, die dem *anti*-ICT-Zustand entspricht. In Abbildung 4.29 ist die Änderung des Dipolmoments vom Grund- in den angeregten Zustand gezeigt. Die Differenz beider Dipolmomente zeigt den Ladungstransfer vom Fünf- zum Sechsring des Indolgerüsts.

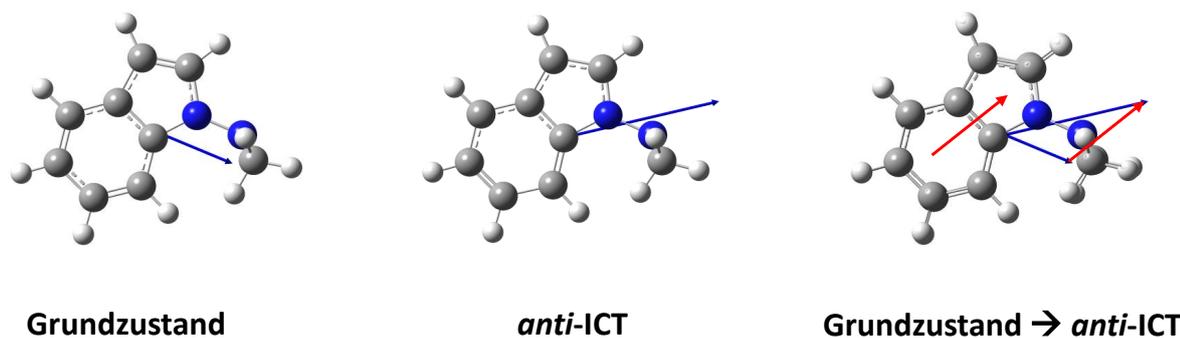


Abbildung 4.29: Dipolmomente von **19** im Grund- (links) und *anti*-ICT-Zustand (Mitte) sowie die Differenz beider (rechts).

Das zweite Minima im angeregten Zustand entspricht dem PLICT-Zustand; aufgrund sterischer Effekte ist dieser nicht perfekt planar. In Abbildung 4.30 ist das berechnete Energie-Rotations-Profil im angeregten Zustand gezeigt. Nach der Anregung in den *anti*-ICT-Zustand ist eine Minimierung der Energie durch eine Rotation in den PLICT-Zustand möglich. Die Rechnungen haben gezeigt, dass anfänglich eine Rotationsbarriere

bei einer Änderung des Diederwinkels von $\Delta\theta \sim 15^\circ$ überwunden werden muss, sodass der *anti*-ICT-Zustand ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt. Damit wäre theoretisch eine ICT-Emission möglich. Die Rotationsbarriere ist mit 0.49 kcal/mol (CAM-B3LYP/def2-TZVP) bzw. 0.20 kcal/mol (CC2/def2-TZVP) jedoch so gering, dass im thermodynamischen Gleichgewicht praktisch nur der PLICT-Zustand (vgl. Boltzmann-Verteilung) vorliegt und somit keine duale Fluoreszenz beobachtet werden sollte. Bei $\Delta\theta = 63^\circ$ erfolgt eine Inversion am aminischen Stickstoff was zu einer weiteren Minimierung der Energie führt.

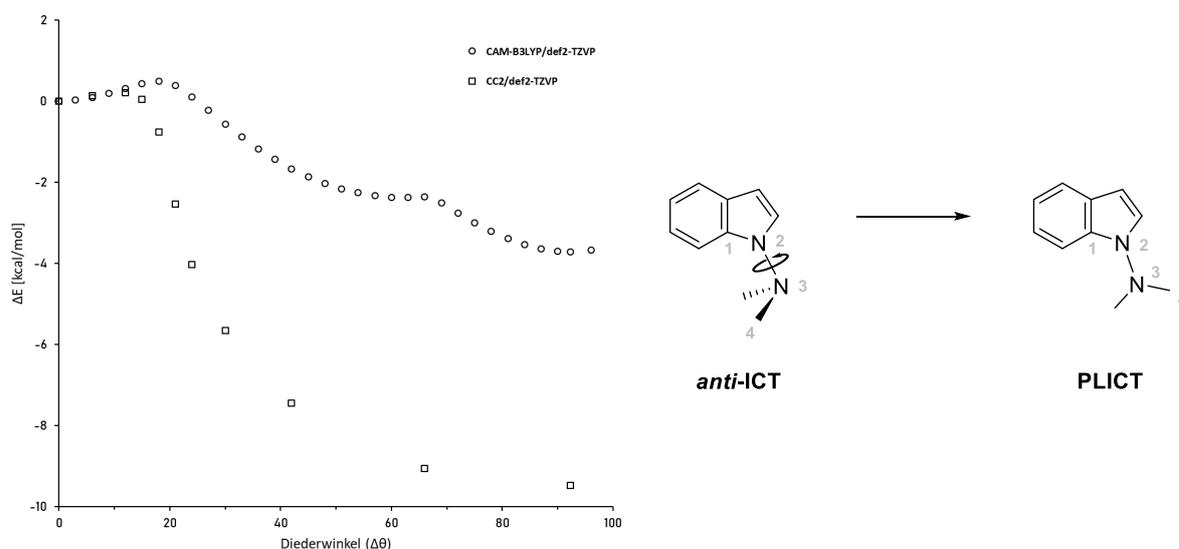


Abbildung 4.30: Berechnetes Energie-Rotations-Profil im angeregten Zustand von 1-(Dimethylamino)indol (**19**). Die Variation des Diederwinkels θ (C1-N2-N3-C4) beschreibt die Rotation um die N-N-Bindung. Der Diederwinkel ist als relativer Wert aufgetragen, wobei $\theta = 0$ dem *anti*-ICT-Zustand entspricht. Die Strukturen wurden mit CAM-B3LYP/def2-TZVP optimiert.

In Abbildung 4.31 sind das Absorptionsspektrum sowie die Emissionsspektren in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln von **19** gezeigt. Es ist keine duale Fluoreszenz zu beobachten. Die Emissionsbanden zeigen einen starken solvatochromen Effekt, was auf einen angeregten Zustand mit Ladungstransfer hindeutet. Aus der Steigung aus dem Lippert-Mataga-Plot ergibt sich bei einem berechneten Onsager-Radius von $a = 4.62 \text{ \AA}$ für das *syn*-Isomer (CAM-B3LYP/def2-TZVP) eine Änderung des Dipolmoments von $\Delta\mu = 10.6 \text{ D}$. Bei einem Dipolmoment des *syn*-Isomers im Grundzustand von 2.92 D (CC2/def2-TZVP) ergibt sich ein starker Ladungstransfer im angeregten Zustand. Weiterhin sind die Emissionsspektren im Vergleich zum Absorptionsspektrum stark bathochrom verschoben, was ein Hinweis für eine geometrische Relaxation (hier Rotation) im angeregten Zustand ist. Die experimentell bestimmte Stokes-Verschiebung von 12400 cm^{-1} in Ethylacetat ist vergleichbar mit dem berechneten Wert für den PLICT-Zustand von

$10\,300\text{ cm}^{-1}$ (CC2/def2-TZVP, vgl. 3800 cm^{-1} für den *anti*-ICT-Zustand). Diese beiden beobachteten Phänomene (starker Ladungstransfer und hohe Stokes-Verschiebung) sind charakteristisch für den PLICT-Zustand.

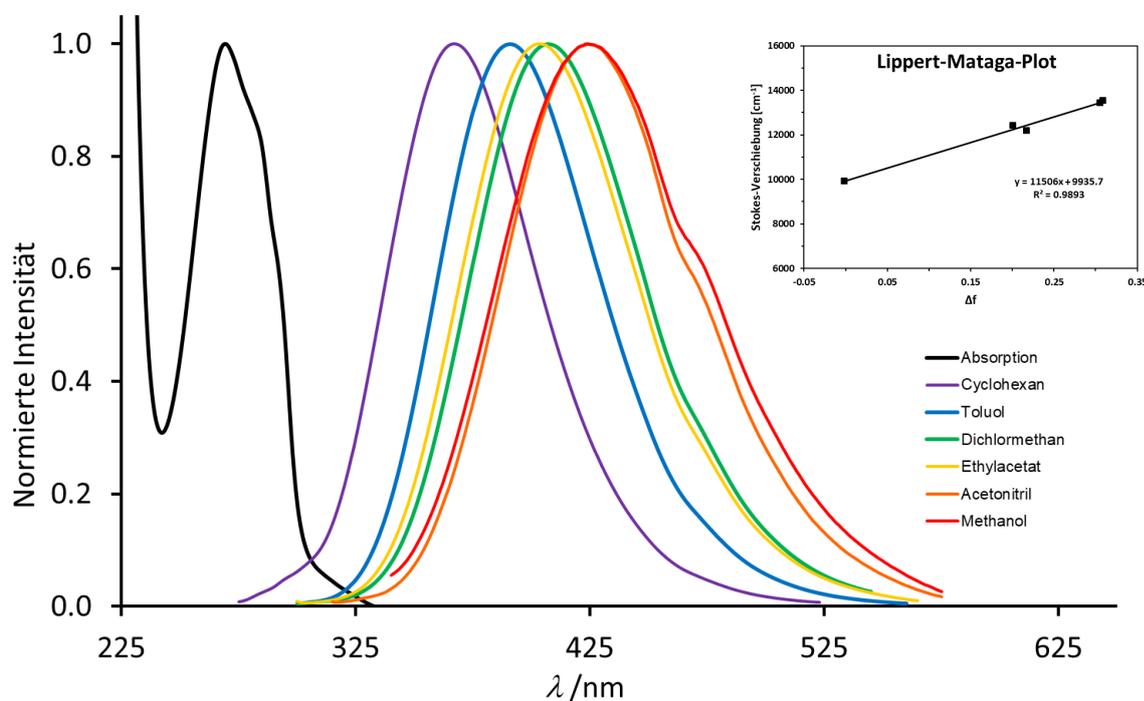


Abbildung 4.31: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-(Dimethylamino)indol (**19**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 290\text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Ein weiteres donormodifiziertes 1-Aminoindol ist das 1-(Pyrrolidin-1-yl)indol (**20**). In Abbildung 4.32 sind die relevanten berechneten Strukturen von **20** im Grund- sowie im angeregten Zustand gezeigt. Im Grundzustand konnten wieder die beiden Isomere gefunden werden, wobei das *anti*-Isomer bei einer Energiedifferenz von nur $\Delta E = 0.52\text{ kcal/mol}$ mit 29.2% in einem signifikanten Anteil vorliegt. Im angeregten Zustand konnten ebenfalls wieder der *anti*-ICT- sowie der PLICT-Zustand gefunden werden. Der *syn*-ICT-Zustand entspricht einem Übergangszustand, sodass eine Relaxation in den PLICT-Zustand barrierefrei erfolgt. Aufgrund der hohen Energiedifferenz zwischen dem *anti*-ICT- und dem PLICT-Zustand von $\Delta E = 11.32\text{ kcal/mol}$ ergibt sich aus der Boltzmann-Verteilung, dass im angeregten Zustand praktisch nur der PLICT-Zustand populierte ist. Die berechnete Rotationsbarriere von 0.12 kcal/mol (CAM-B3LYP/def2-TZVP) ist so gering, dass keine duale Fluoreszenz zu erwarten sein sollte. Berechnungen mit CC2/def2-TZVP zeigten gar keine Rotationsbarriere. Interessanterweise ist die Rotationsbarriere von **20** damit trotz des größeren Rotors geringer als bei **19**. Dies ist damit zu erklären, dass die sterische Wechselwirkung der Methylengruppen am Stickstoff mit dem C⁷-Wasserstoff aufgrund der gespannten Ringform (größerer Rotor-C⁷H-Abstand) im Vergleich zu den Methylgruppen bei **19** geringer ist.

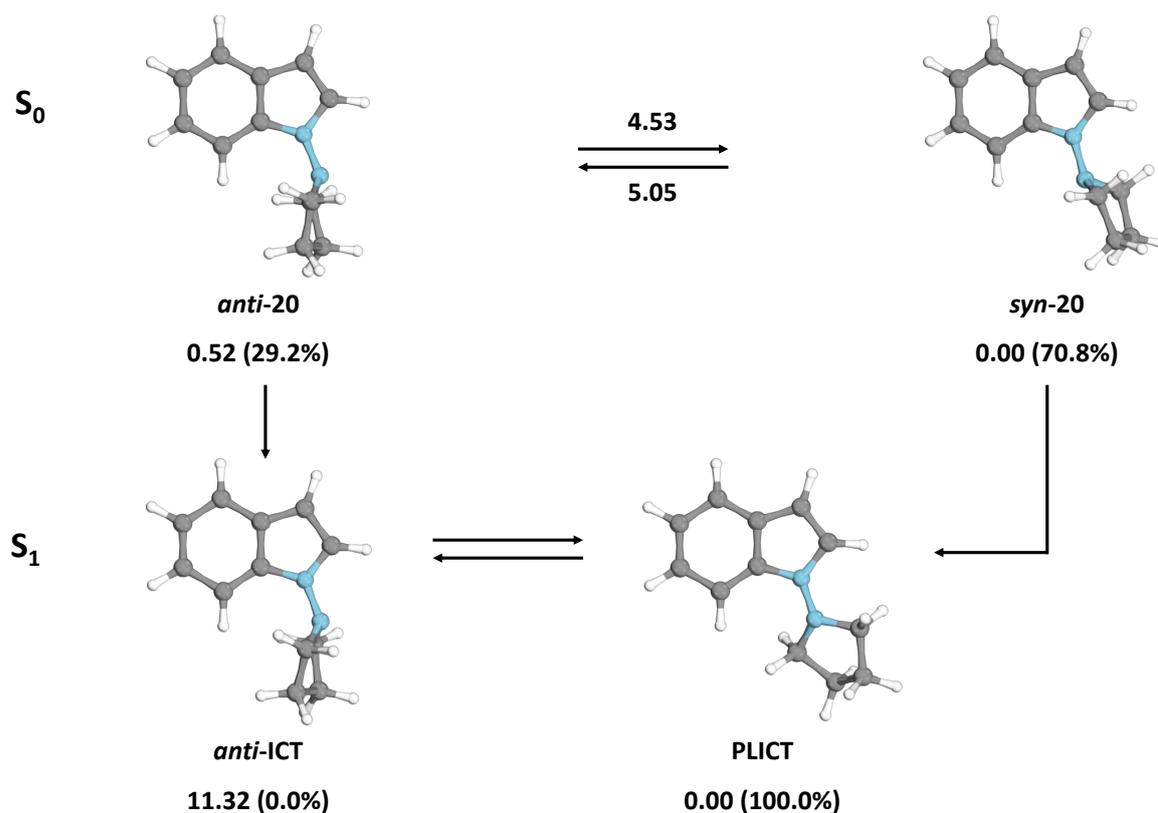


Abbildung 4.32: Ausgewählte optimierte Strukturen (cam-B3LYP/def2-TZVP) von 1-(Pyrrolidin-1-yl)indol (**20**) im Grundzustand (S_0 , oben) und im angeregten Zustand (S_1 , unten). Die Zahlen unter den Strukturen sind relative Energien in kcal/mol (CC2/def2-TZVP) und die korrespondierende Boltzmann-Verteilung bei 20 °C (in Klammern). Die Werte an den Pfeilen sind die berechneten Inversionsbarrieren der Aminogruppe in kcal/mol (CC2/def2-TZVP), welche die angegebenen Strukturen verbinden.

Die spektroskopischen Ergebnisse von **20**, welche in Abbildung 4.33 gezeigt sind, bestätigen die Befunde der quantenchemischen Rechnungen. Die Emissionsbanden weisen einen starken solvatochromen Effekt auf und sind im Vergleich zum Absorptionsspektrum stark bathochrom verschoben (Stokes Verschiebung: $13\,300\text{ cm}^{-1}$ in Ethylacetat, vgl. $12\,100\text{ cm}^{-1}$ für PLICT $\rightarrow S_0$ -*syn* berechnet mit CC2/def2-TZVP). Mit einem berechneten Onsager-Radius von $a = 5.06\text{ \AA}$ für das *syn*-Isomer (CAM-B3LYP/def2-TZVP) ergibt sich aus der Steigung im Lippert-Mataga-Plot eine Änderung des Dipolmoments von $\Delta\mu = 11.1\text{ D}$. Dies ist bei einem Dipolmoment von $\mu = 3.23\text{ D}$ im Grundzustand (*syn*-Isomer, CC2/def2-TZVP) ein hoher Wert und lässt auf einen starken Ladungstransfer im angeregten Zustand schließen. Weiterhin sind in den Emissionsspektren in Dichlormethan sowie Methanol bei $\lambda = 325\text{ nm}$ der Ansatz einer zweiten Bande zu erkennen. Hierbei von einer dualen Fluoreszenz zu sprechen, ist jedoch sehr wage.

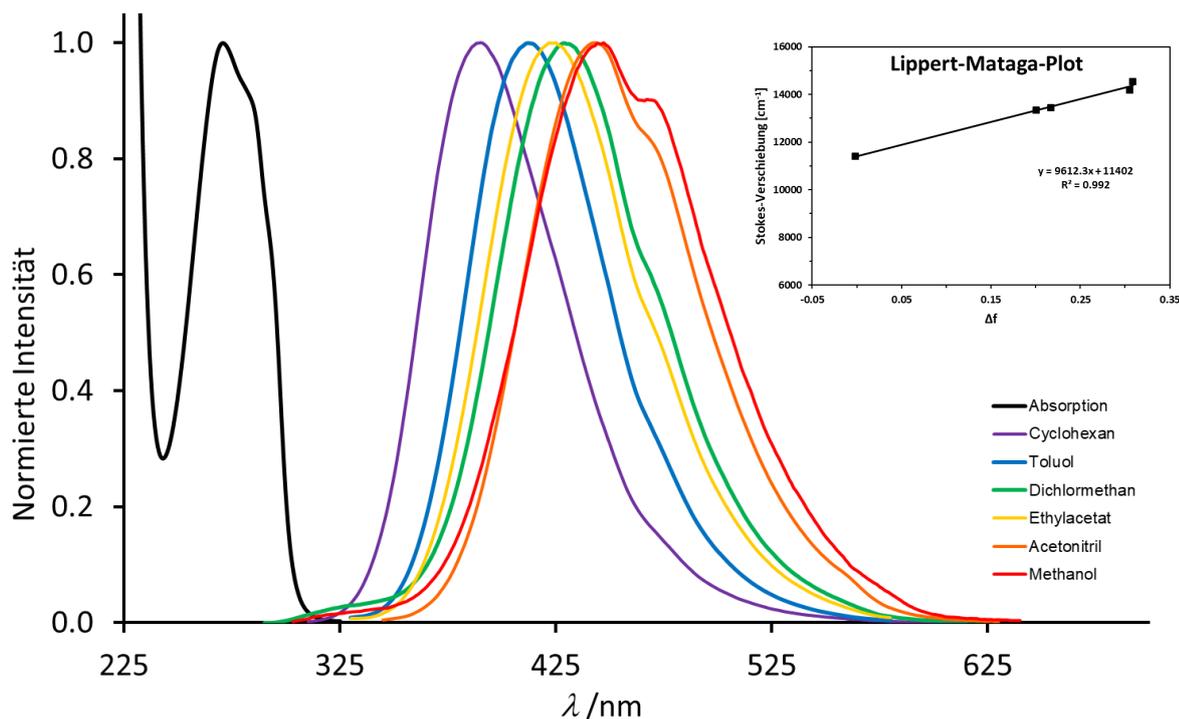


Abbildung 4.33: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-(Pyrrolidin-1-yl)indol (**20**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 290 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Als weiteres donormodifiziertes 1-Aminoindol mit einem etwas größeren Rotor wurde 1-(Propylamino)indol (**21**) spektroskopisch untersucht. In den in Abbildung 4.35 gezeigten Emissionsspektren von **21**, ist analog zu den bisher gezeigten Verbindungen auch hier eine stark bathochrom verschobene Emission (Stokes Verschiebung: $12\,400 \text{ cm}^{-1}$ in Ethylacetat) mit deutlicher Solvatochromie zu beobachten. Außerdem ist ebenfalls in polaren Lösungsmitteln eine zweite sehr schwache Emissionsbande bei niedrigeren Wellenlängen zu erkennen.

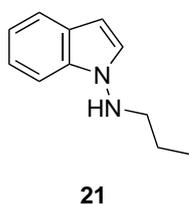


Abbildung 4.34: Strukturformel von 1-(Propylamino)indol (**21**).

Abschließend zu den Untersuchungen der donormodifiziertes 1-Aminoindole ist festzustellen, dass die Variation der Größe des Rotors zu keiner deutlichen dualen Fluoreszenz geführt hat. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass im angeregten Zustand zwei Strukturen existieren, aus denen theoretisch eine Emission erfolgen kann. Jedoch konnte auch gezeigt werden, dass die Rotationsbarriere nur sehr gering, bzw. je nach Me-

thode nicht existent ist. Weiterhin ist die berechnete Energiedifferenz zwischen dem *anti*-ICT- und PLICT-Zustand so groß, dass im thermodynamischen Gleichgewicht praktisch nur der PLICT-Zustand populiert sein sollte. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten in polaren Lösungsmitteln jedoch die Existenz einer zweiten Emissionsbande. Diese ist hypsochrom verschoben und könnte damit möglicherweise aus dem *anti*-ICT-Zustand stammen. Aufgrund der schwachen Ausprägung dieser Emissionsbande, können aber keine weiteren Aussagen hinsichtlich der Herkunft getroffen werden.

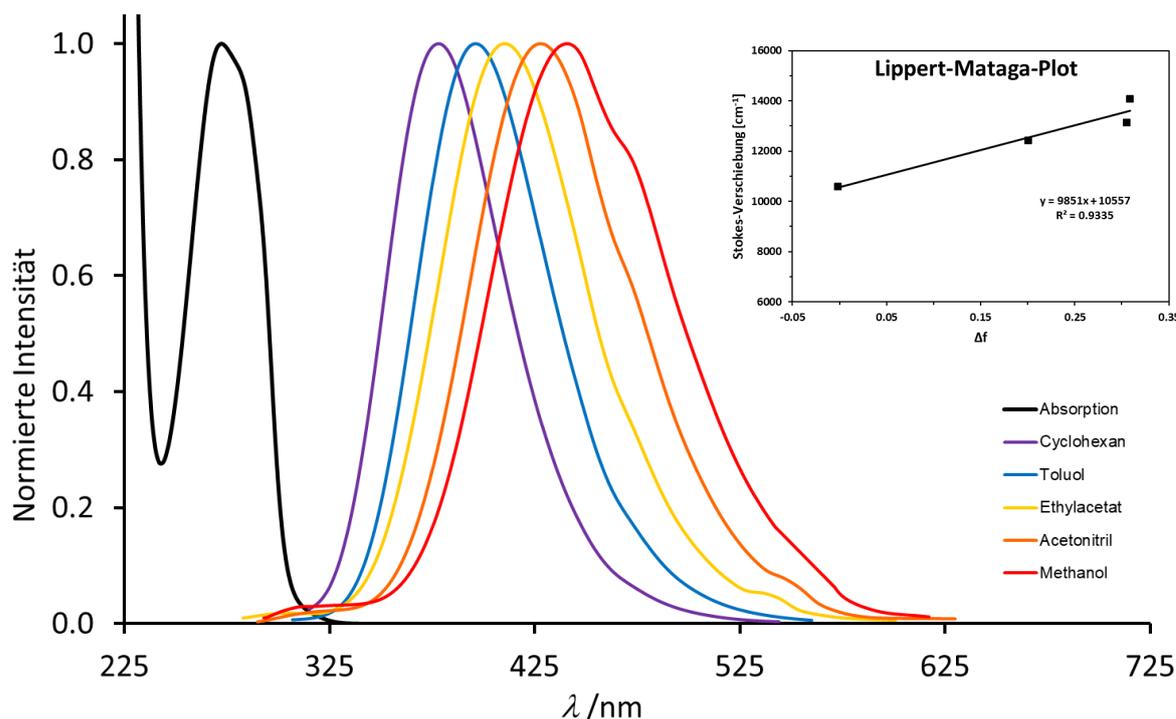


Abbildung 4.35: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-(Propylamino)indol (**21**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 275 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Da die Emissionsspektren der bisher untersuchten Verbindungen gemein haben, dass ihre Banden sowohl eine hohe Stokes-Verschiebung als auch einen starken solvatochromen Effekt aufweisen, soll an dieser Stelle mit Hilfe eines neuartigen Schemas die qualitative Einordnung von Fluorophoren hinsichtlich ihrer Emission (LE, ICT, TICT, PLICT etc.) untersucht werden. Dazu wird eine zweidimensionale Auftragung gewählt, mit der Fluorophore sowohl hinsichtlich ihrer Solvatochromie als auch möglicher geometrischer Relaxationen im angeregten Zustand unterschieden werden können. Als Maß für die Solvatochromie wird auf der Abszisse die Steigung aus dem Lippert-Mataga-Plot aufgetragen. So sollte eine Unterscheidung zwischen der LE-Fluoreszenz und Emissionen mit einem Ladungstransfer im angeregten Zustand (ICT-Fluoreszenz) möglich sein. Relaxationen im angeregten Zustand, die mit einer geometrischen Änderung der Struktur einhergehen, bewirken eine starke Absenkung der Energie und damit zu einer stark bathochrom

verschobenen Bande im Emissionsspektrum. Auf diese Weise sollte es ebenfalls möglich sein, Fluorophore zu unterscheiden, bei denen lediglich ein Ladungstransfer stattfindet mit denen, wo zusätzlich noch eine Rotation im angeregten Zustand zu einer weiteren Energieabsenkung führt (ICT vs. TICT & PLICT). Als Maß für geometrische Relaxationen im angeregten Zustand wird die Stokes-Verschiebung im mittelpolaren Lösungsmittel Ethylacetat auf die Ordinate aufgetragen.

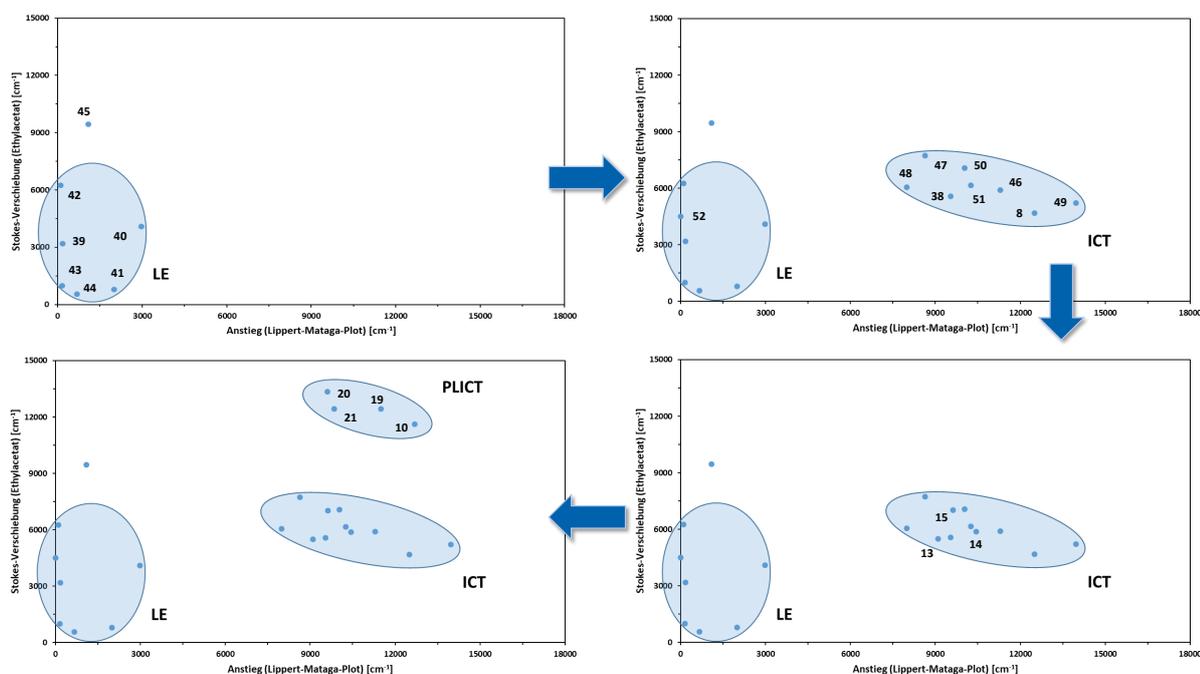


Abbildung 4.36: Qualitative Einteilung von Fluorophoren anhand der Charakteristika ihrer Emissionsspektren (Ladungstransfer vs. Stokes-Verschiebung).

Zuerst wurden Substanzen spektroskopisch untersucht, bei denen weder ein Ladungstransfer noch ein starke geometrische Änderung der Struktur im angeregten Zustand zu erwarten sind. Die in Abbildung 4.37 gezeigten Verbindungen (39–44) enthalten wenig Freiheitsgrade für geometrische Relaxationen. Für 9-Cyanoanthracen (41) kann aufgrund der elektronenziehenden Cyanogruppe ein schwacher Ladungstransfer erwartet werden. 2-Aminobenzoesäuremethylester (40) mit einer elektronenziehenden Esterfunktion als auch einer elektronendonierenden Aminogruppe könnte ebenfalls einen schwachen Ladungstransfer im angeregten Zustand zeigen. Weiterhin sind geometrische Relaxationen bei 9,10-Diphenylanthracen (43) und Biphenyl-4,4'-diol (45) durch Rotationen um eine Einfachbindung möglich, wobei diese bei 43 aus sterischen Gründen gehindert sein sollte. Im Folgenden werden die Emissionsspektren von 41 sowie 45 exemplarisch gezeigt und hinsichtlich der zu untersuchenden Eigenschaften interpretiert.

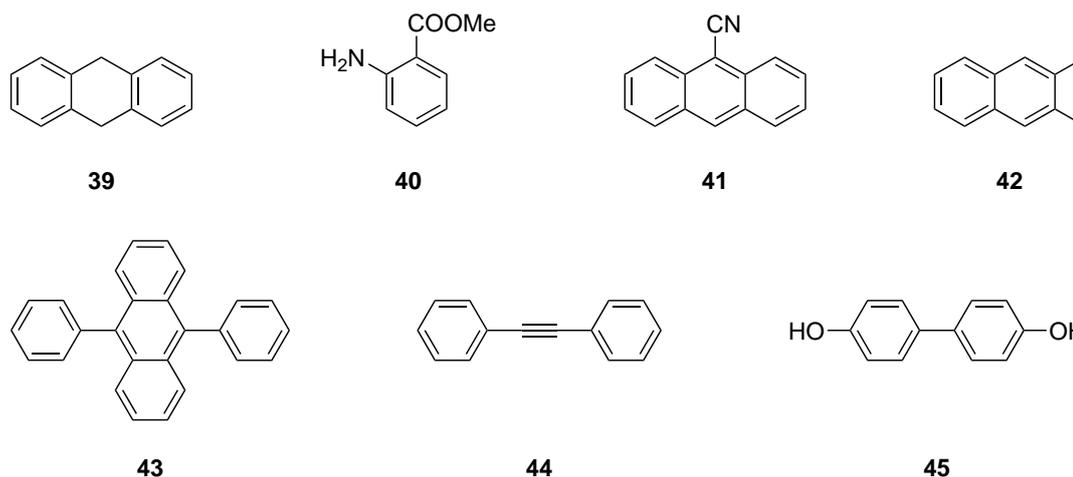


Abbildung 4.37: Spektroskopisch untersuchte Strukturen mit schwachem Ladungstransfer im angeregten Zustand.

In Abbildung 4.38 sind das Absorptions- sowie die Emissionsspektren von **41** gezeigt. Strukturierte Emissionsspektren mit geringen Stokes-Verschiebungen (800 cm^{-1} in Ethylacetat) sind charakteristisch für Fluorophore, bei denen keine geometrische Relaxations möglich ist. Weiterhin verhalten sich die Emissionsspektren spiegelbildlich zur Absorption, was ebenfalls auf eine LE-Fluoreszenz hinweist. Die geringe Steigung im Lippert-Mataga-Plot deutet auf einen schwachen Ladungstransfer im angeregten Zustand hin und kann auf die Cyanogruppe zurückgeführt werden.

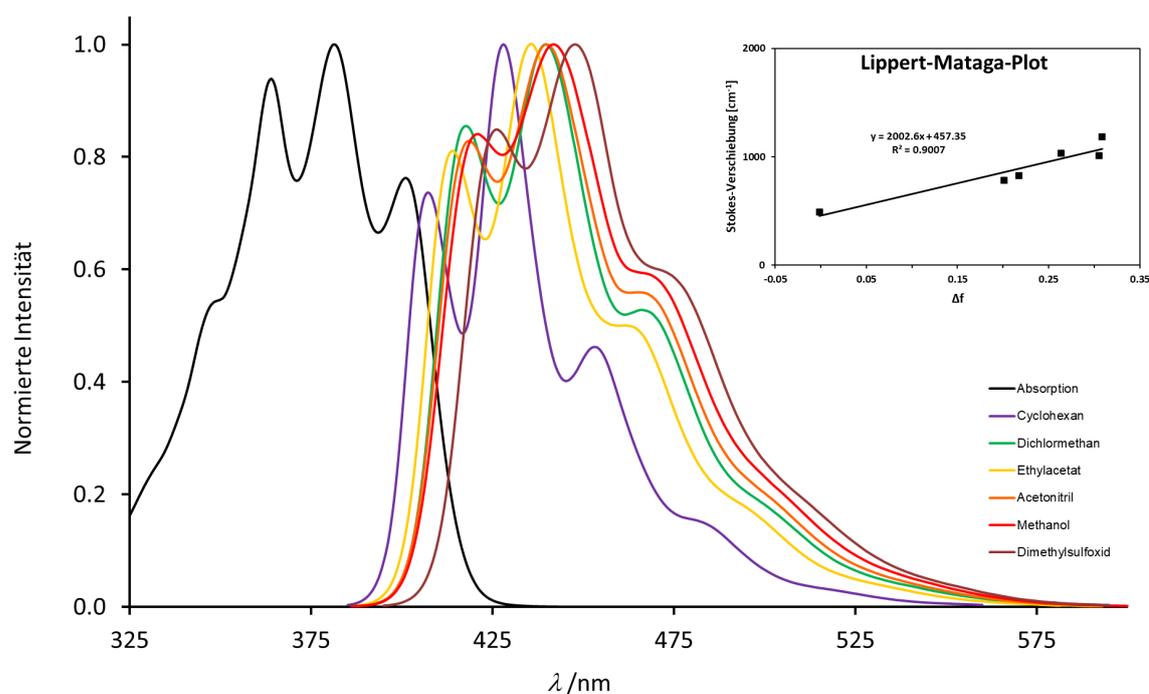


Abbildung 4.38: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 9-Cyanoanthracen (**41**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

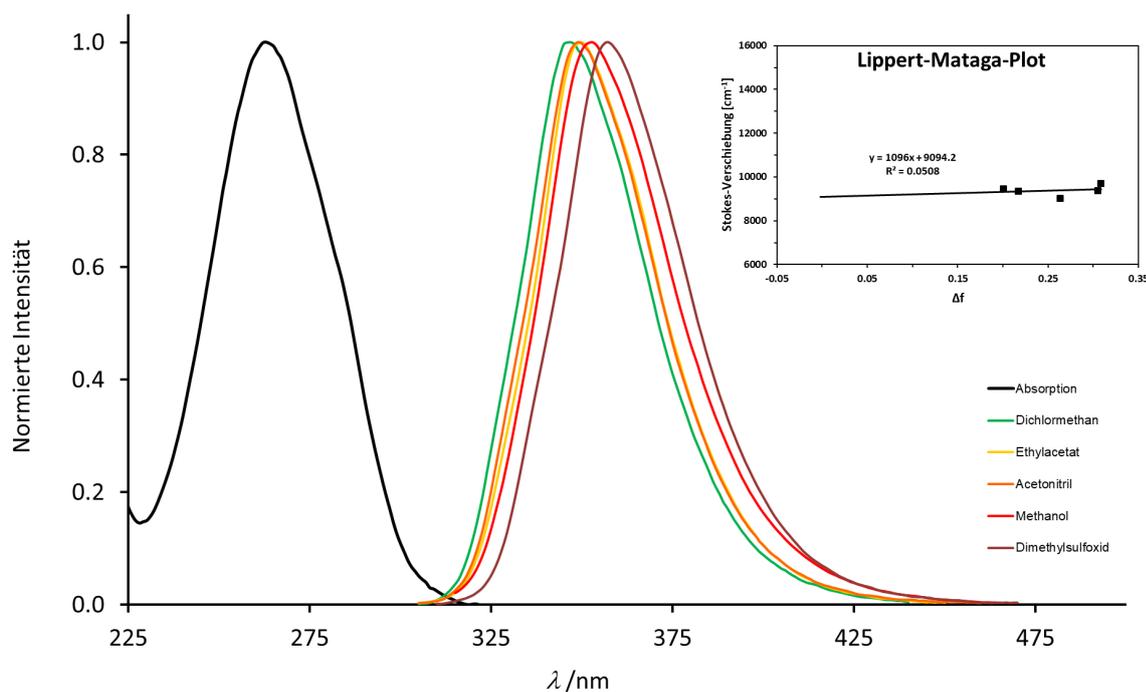


Abbildung 4.39: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von Biphenyl-4,4'-diol (**45**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 265 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Die in Abbildung 4.39 gezeigten Emissionsspektren von **45** weisen so gut wie keinen solvatochromen Effekt auf, was auf die Symmetrie der molekularen Struktur zurückgeführt werden kann. Die Emission ist im Vergleich zur Absorption jedoch stark bathochrom verschoben. Dies kann anhand der optimierten Strukturen von **45**, welche in Abbildung 4.40 gezeigt sind, erklärt werden. Wie bereits beschrieben, ist eine Rotation um die Einfachbindung möglich, welche die beiden Phenylringe miteinander verbindet. Im angeregten Zustand kommt es bei einer Änderung des Diederwinkels von $\Delta\theta = 34.1^\circ$ zu einer Planarisierung des gesamten Moleküls.

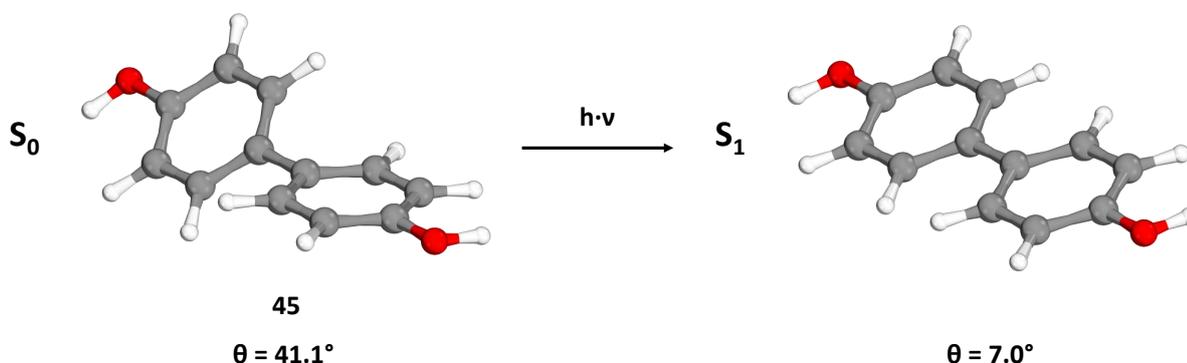


Abbildung 4.40: Optimierte Strukturen (cam-B3LYP/def2-TZVP) von Biphenyl-4,4'-diol (**45**) im Grund- (S_0) sowie im angeregten Zustand (S_1). Der Diederwinkel θ beschreibt die Verdrehung der Phenylringe zueinander.

Die erhaltenen Wertepaare (Steigung des Lippert-Mataga-Plots vs. Stokes-Verschiebung in Ethylacetat) der untersuchten Strukturen wurden in Abbildung 4.36 oben links gegeneinander aufgetragen. Es ist eine Ballung der Datenpunkte in dem für LE-Fluoreszenzen zu erwarteten Bereich festzustellen. Lediglich **45** befindet sich aus den bereits diskutierten Gründen außerhalb dieses Bereichs. Auch die Tendenz zum solvatochromen Effekt aufgrund der Anwesenheit elektronenziehender bzw. -schiebender Substituenten ist innerhalb dieses Bereichs richtig wiedergegeben. So zeigen **40** und **41** die größten Steigungen im Lippert-Mataga-Plot. Weiterhin kann aufgrund der Lage von **43** in diesem Schema vermutet werden, dass im Gegensatz zu **45** im angeregten Zustand keine Rotation stattfindet, da diese wohl sterisch gehindert ist.

Als nächstes wurden Indolderivate (Abbildung 4.41) spektroskopisch untersucht, welche einen starken ICT-Charakter aufweisen. Durch den Ladungstransfer im angeregten Zustand kommt es zu einer weiteren Stabilisierung durch Umordnung von Solvensmolekülen. Der polare ICT-Zustand wird durch polare Lösungsmittel besser stabilisiert, sodass die Energieabsenkung des angeregten Analyten mit steigender Polarität des Lösungsmittel zunimmt. Dies ist die Erklärung für den solvatochromen Effekt. Die zusätzliche Stabilisierung durch das Lösungsmittel führt auch ohne geometrische Relaxation zu einer höheren Stokes-Verschiebung der ICT-Fluoreszenz im Vergleich zur LE-Emission.

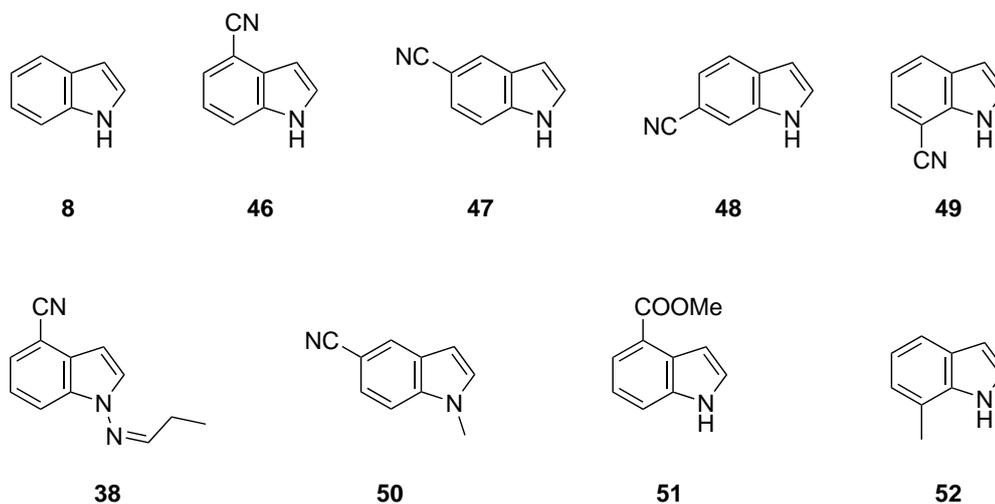


Abbildung 4.41: Strukturformeln der spektroskopisch untersuchten Indolderivate, die einen Ladungstransfer im angeregten Zustand (ICT) zeigen sollten.

Beispielhaft für Indolderivate, deren Emission aus einem ICT-Zustand erfolgt, sind in Abbildung 4.42 das Absorptions- sowie die Emissionsspektren von Methylindol-4-carboxylat (**51**) gezeigt. Der starke solvatochrome Effekt zeigt sich in den Emissionsspektren und anhand des Lippert-Mataga-Plots. Die Emission ist im Vergleich zur Absorption jedoch nicht stark verschoben.

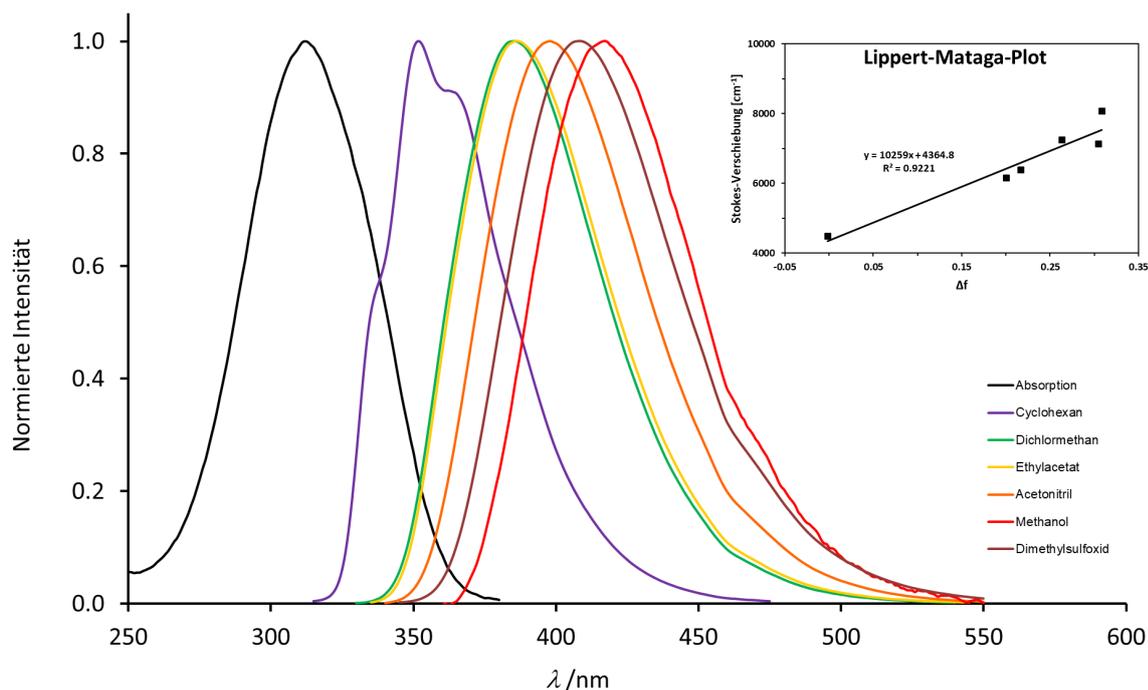


Abbildung 4.42: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von Methylindol-4-carboxylat (**51**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 310 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Die aus den spektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Werte für die Steigung im Lippert-Mataga-Plot sowie der Stokes-Verschiebung für die Indolderivate sind in Abbildung 4.36 oben rechts aufgetragen. Es ist wiederum eine Ansammlung an Datenpunkten in einem Bereich zu erkennen, der den zuvor diskutierten Erwartungen entspricht. Aufgrund des starken Ladungstransfers der ICT-Emission ergeben sich deutlich größere Steigungen im Lippert-Mataga-Plot, sodass der ICT-Bereich im Vergleich zur LE-Emission entlang der Abszisse verschoben ist. Weiterhin ist eine leichte Verschiebung entlang der Ordinate aufgrund der Solvensrelaxation festzustellen. 7-Methylindol (**52**) stellt eine Ausnahme dar. Anhand der Lage des Wertepaares in dem Schema kann gesagt werden, dass im angeregten Zustand kein Ladungstransfer und die Emission aus dem LE-Zustand erfolgt. Lediglich in den sehr polaren Lösungsmitteln DMSO und Methanol konnten ICT-Banden für **52** beobachtet werden. Die zuvor untersuchten Indolderivate **13**, **14** und **15** befinden sich ebenfalls in dem für ICT-Emission ermittelten Bereich (Abbildung 4.36 unten rechts). Dies bestätigt die experimentellen Befunde, dass bei diesen Substanzen keine geometrische Relaxation (PLICT) im angeregten Zustand stattfindet. Zuletzt wurden die donormodifizierten 1-Aminoindole **19**, **20** und **21** sowie das von Haberhauer *et al.* untersuchte **10** in das Schema eingetragen (Abbildung 4.36 unten links). Die Steigungen der Lippert-Mataga-Plots dieser Verbindungen sind vergleichbar mit den Werten der Indolderivate, was auf eine Emission mit ICT-Charakter hinweist. Zusätzlich weisen die PLICT-Systeme aber eine hohe Stokes-Verschiebung ($> 11\,000 \text{ cm}^{-1}$ in Ethylacetat) auf, sodass diese einen neuen Bereich innerhalb des qualitativen Schemas bilden.

Zur Überprüfung der Gültigkeit des qualitativen Schemas werden im Folgenden akzeptor-modifizierte 1-Aminoindole untersucht. Zunächst wird auf die 1-Amino-4-cyanoindole eingegangen (Abbildung 4.43), welche sich lediglich in der Größe ihres Rotors unterscheiden. Zusammenfassend kann vorweg gesagt werden, dass die Größe des Rotors bei den hier untersuchten Substanzen keinen Einfluss auf die qualitativen Resultate der spektroskopischen Untersuchungen hat. Aus diesem Grund werden die spektroskopischen Ergebnisse am Beispiel von **26** mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen ausführlich diskutiert und die Ergebnisse der weiteren Substanzen kurz zusammengefasst.

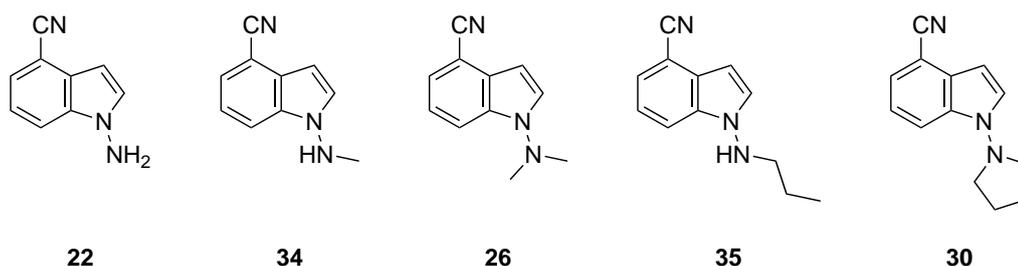


Abbildung 4.43: Strukturformeln der 1-Amino-4-cyanoindole.

In Abbildung 4.44 sind die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für **26** zusammengefasst. Im Grundzustand konnten wieder die beiden Isomere (*anti* sowie *syn*) gefunden werden, wobei das *syn*-Isomer aus sterischen Gründen energetisch bevorzugt ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen 11.1% aller Moleküle als *anti*-Isomer vor, da die Inversion bei Raumtemperatur nicht gehindert ist. Im angeregten Zustand existieren zwei Zustände, aus denen eine Emission erfolgen kann. Ausgehend von *anti*-S₀ konnte wiederum der *anti*-ICT-Zustand gefunden werden, welcher im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem PLICT-Zustand steht. Auch wenn die Energiedifferenz dieser beiden Zustände mit 8.78 kcal/mol geringer ist als bei den bisher gezeigten Substanzen (vgl. **19**: 9.48 kcal/mol und **20**: 11.32 kcal/mol), sollte bei einem schnellen Austausch lediglich der PLICT-Zustand populiert sein und **26** damit keine duale Fluoreszenz zeigen.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von **26** sind in Abbildung 4.45 gezeigt. Erstmals konnte in den Emissionsspektren einer PLICT-Verbindung eine duale Fluoreszenz beobachtet werden, was durch die Existenz von zwei strahlenden Übergängen im angeregten Zustand erklärt werden kann. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen. Die bathochrom verschobene Emissionsbande, welche in unpolaren Lösungsmitteln besonders stark ausgeprägt ist, kann der Emission aus dem PLICT-Zustand zugeordnet werden. Die Stokes-Verschiebungen (Tabelle 4.7) sind ähnlich hoch, wie die der bisher untersuchten PLICT-Verbindungen. Auch der charakteristische starke solvatochrome Effekt ist hier zu beobachten. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittel tritt jedoch eine zweite Bande in den Vordergrund, welche im Gegensatz

zur PLICT-Bande hypsochrom verschoben ist. Während in den mittelpolaren Lösungsmitteln Dichlormethan und Ethylacetat die Anwesenheit beider Banden zu einer dualen Fluoreszenz führt, ist in DMSO, MeCN sowie MeOH die PLICT-Bande nur sehr schwach ausgeprägt. Die zweite (hypsochrom verschobene) Bande weist ebenfalls einen solvatochromen Effekt auf (siehe Lippert-Mataga-Plot), sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Emission hierbei ebenfalls aus einem Zustand mit einem starken Ladungstransfer (ICT-Zustand) erfolgt. Den Rechnungen zu Folge handelt es sich hierbei um den *anti*-ICT-Zustand.

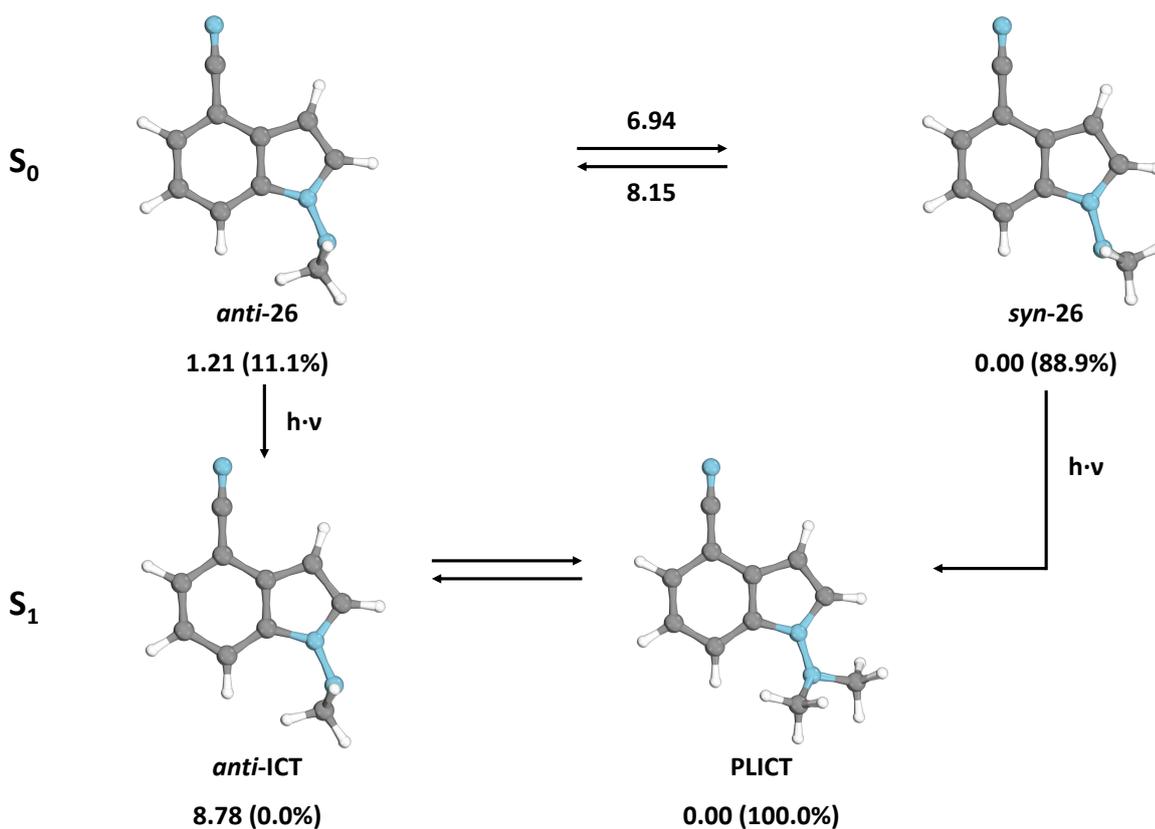


Abbildung 4.44: Ausgewählte optimierte Strukturen (cam-B3LYP/def2-TZVP) von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (**26**) im Grundzustand (S_0 , oben) und im angeregten Zustand (S_1 , unten). Die Zahlen unter den Strukturen sind relative Energien in kcal/mol (CC2/def2-TZVP) und die korrespondierende Boltzmann-Verteilung bei 20 °C (in Klammern). Die Werte an den Pfeilen sind die berechneten Inversionsbarrieren der Aminogruppe in kcal/mol (CC2/def2-TZVP), welche die angegebenen Strukturen verbinden.

Zeigen Emissionsspektren eine duale Fluoreszenz, können die Anregungsspektren beider Banden einen Aufschluss über deren Ursprung geben. Das Anregungsspektrum beschreibt die relative Effizienz, ein Fluorophor bei unterschiedlichen Wellenlängen anzuregen, wobei die Emissionswellenlänge konstant gehalten wird. Dementsprechend sollte das Anregungsspektrum dem Absorptionsspektrum einer Substanz ähnlich sein. Ist eine duale Fluoreszenz

zenz die Folge aus einem photochemischen Vorgang im angeregten Zustand (analog der LE-TICT-Gleichgewichtseinstellung von DMABN), d.h. beide Emissionsbanden stammen aus dem selben Grundzustand, sind die Anregungsspektren beider Banden identisch. Existieren für eine Substanz jedoch verschiedene Anordnungen im Grundzustand, welche beide zu unterschiedlich strahlenden angeregten Zuständen führen, sind die Anregungsspektren der Emissionsbanden ebenfalls verschieden. Die Anregungsspektren beider Banden von **26** in DCM sowie das entsprechende Absorptionsspektrum sind in Abbildung 4.46 gezeigt. Die spektrale Lage der Banden der Anregungsspektren ist erwartungsgemäß identisch mit der des Absorptionsspektrum, jedoch sind die Anregungsspektren etwas breiter. Weiterhin zeigt sich, dass die Anregungsspektren beider Banden nicht identisch sind, was auf zwei Strukturen im Grundzustand hindeutet; dem *anti*- sowie *syn*-Isomer. Interessanterweise ist die ICT-Bande ($\lambda = 380$ nm) im Vergleich zur PLICT-Bande besser mit längerwelligem Licht anzuregen. Dies deckt sich mit den Rechnungen, die gezeigt haben, dass das Absorptionsmaximum des *anti*-Isomers mit $\lambda_{\text{Abs.}} = 280$ nm (CC2/def2-TZVP) im Vergleich zum *syn*-Isomer ($\lambda_{\text{Abs.}} = 275$ nm) ebenfalls im längerwelligeren Bereich liegt.

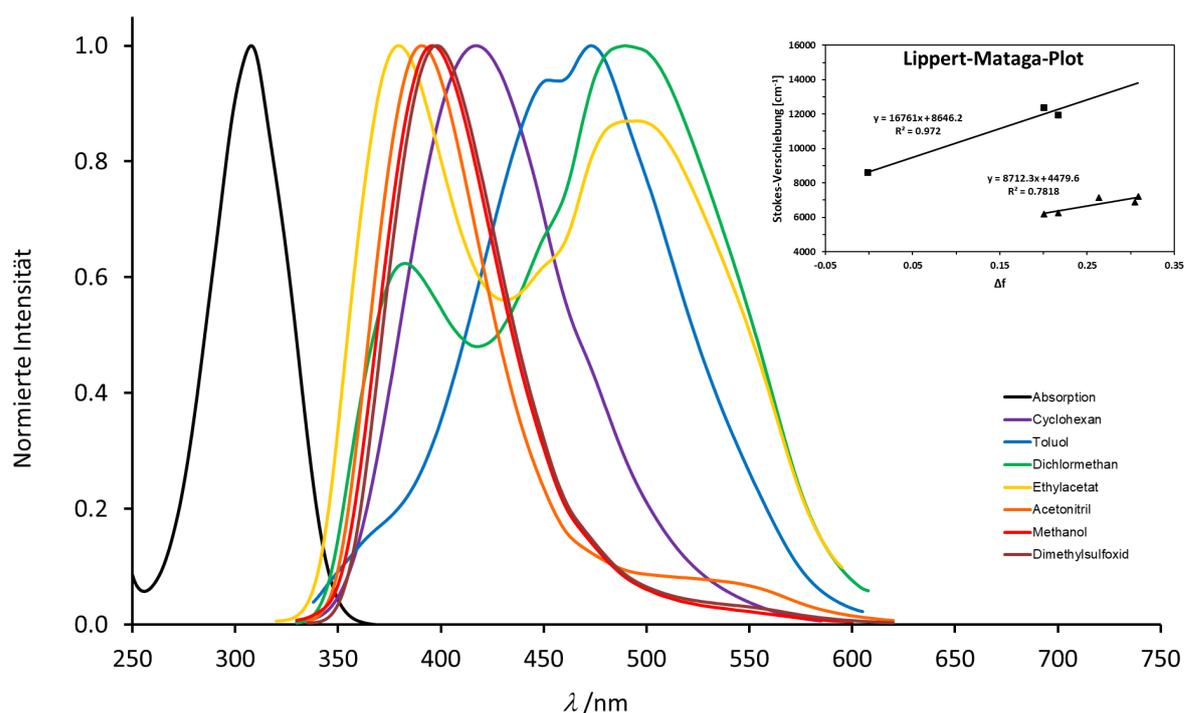


Abbildung 4.45: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (**26**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 310$ nm) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot beider Emissionsbanden.

Eine weitere Beobachtung, die aus dem Lippert-Mataga-Plot hervorgeht, ist der stärkere solvatochrome Effekt der PLICT-Bande im Gegensatz zur ICT-Bande. Die Steigung der linearen Regression ist ein Maß für die Änderung des Dipolmoments zwischen dem Grund- und angeregten Zustand. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass die Dipol-

momente im Grundzustand ähnlich groß sind ($\mu_{GS,anti} = 6.92$ D und $\mu_{GS,syn} = 7.13$ D berechnet mit CC2/def2-TZVP). Im angeregten Zustand sind die Unterschiede deutlicher ($\mu_{anti-ICT} = 10.22$ D und $\mu_{PLICT} = 14.57$ D). Es ist also zu erwarten, dass die PLICT-Bande einen stärkeren solvatochromen Effekt aufweist, da die Dipolmomentsdifferenz zwischen dem Grund- und PLICT-Zustand immer größer ist als die zwischen dem Grund- und ICT-Zustand. Somit zeigt sich auch hier eine Übereinstimmung der spektroskopischen Ergebnisse mit den quantenchemischen Rechnungen.

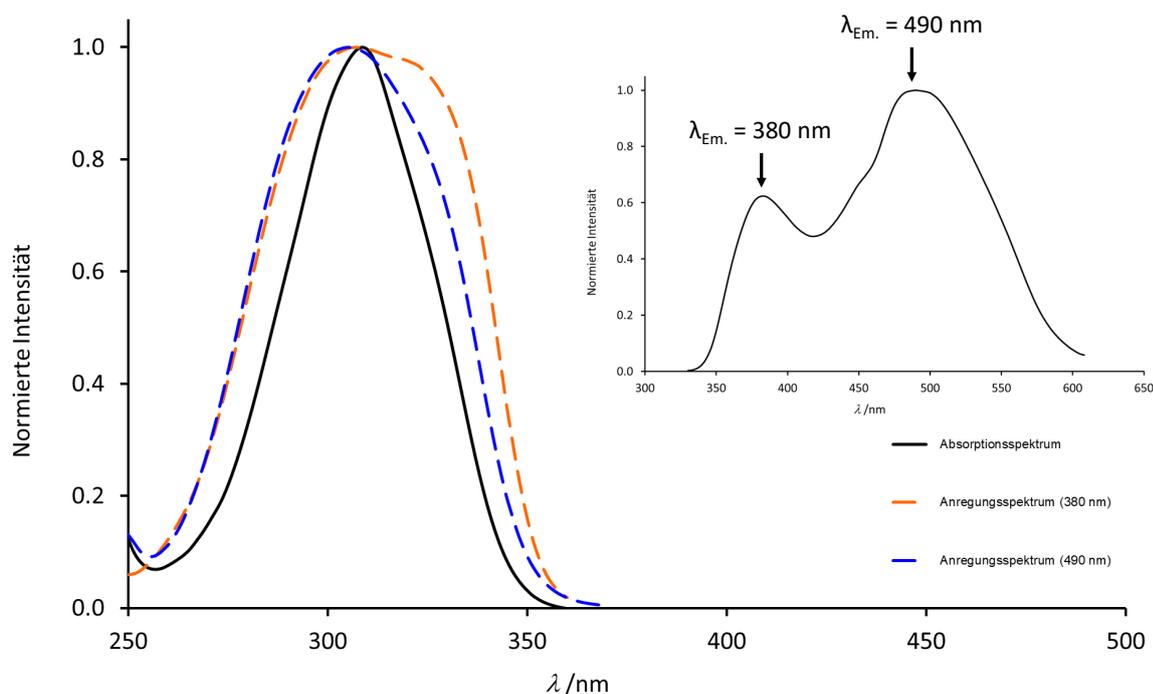


Abbildung 4.46: Normierte Absorptions- und Anregungsspektren (0.1 mM) von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (**26**) in Dichlormethan.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (**26**). Abs. = Absorption, Em. = Emission, Stokes-Ver. = Stokes Verschiebung, n.b. = nicht bestimmbar.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Em.}}^1$ [nm]	$\lambda_{\text{Em.}}^2$ [nm]	Stokes-Ver. ¹ [cm ⁻¹]	Stokes-Ver. ² [cm ⁻¹]	Φ [%]
Cyclohexan	307		417		8592	51
Toluol	308		473		11326	19
Dichlormethan	309	383	490	6253	11954	5
Ethylacetat	307	379	495	6188	12371	2
Dimethylsulfoxid	310	398		7132		1
Acetonitril	308	391		6892		n.b.
Methanol	308	396		7215		n.b.

Anhand von Abbildung 4.47 sollen Mechanismen diskutiert werden, die die Polaritätsabhängigkeit der dualen Fluoreszenz erklären können. Im Fall von DMABN ist der polare TICT-Zustand im Gegensatz zum unpolaren LE-Zustand in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert, sodass die TICT-Emission mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stärker zu beobachten ist. Diese Argumentation ist bei der dualen Fluoreszenz von PLICT-Verbindungen nicht anwendbar, da beide Banden einen ICT-Charakter aufweisen.

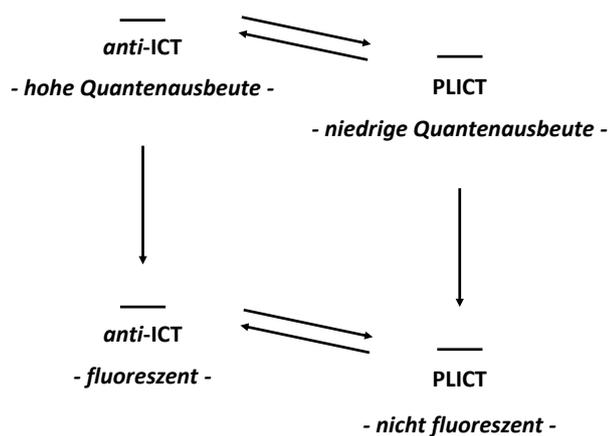


Abbildung 4.47: Mögliche Mechanismen zur Erklärung der Polaritätsabhängigkeit der dualen Fluoreszenz.

Die Polarität des Lösungsmittels kann, wie in Abbildung 4.47 gezeigt, einen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen dem *anti-ICT*- und PLICT-Zustand haben. Sollten polare Lösungsmittel den *anti-ICT*- besser als den PLICT-Zustand stabilisieren, führe das zu einer höheren Population des *anti-ICT*-Zustands und damit zu einer sichtbaren Emission. Der *anti-ICT*-Zustand weist aufgrund fehlender geometrischer Relaxation im angeregten Zustand eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute auf. Wäre die Beobachtung der ICT-Bande in polaren Lösungsmitteln auf den Mechanismus der Verschiebung des Gleichgewichts zurückzuführen, wäre dies mit einer zunehmenden Fluoreszenzquantenausbeute nachweisbar. Der zweite Mechanismus basiert auf dem stabilisierenden Effekt des Lösungsmittels. Beide angeregten Zustände werden in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert, was eine Absenkung beider Energieniveaus zur Folge hat. Wird der PLICT-Zustand jedoch so stark stabilisiert, dass ein strahlungsloser Übergang vom angeregten in den Grundzustand erfolgen kann, ist in polaren Lösungsmitteln nur noch die ICT-Fluoreszenz zu beobachten. Dieser Mechanismus führt also zu einer Abnahme der Gesamtquantenausbeute mit steigender Polarität des Lösungsmittels und sollte daher leicht vom ersten Mechanismus unterscheidbar sein.

Die quantitative Beschreibung der strahlungslosen Deaktivierung angeregter Zustände, welche eine interne Umwandlung (IC) im Perrin-Jablonski Diagramm darstellt, erfolgte

durch Englman *et al.*^[89] Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{IC} von dem energetischen Abstand ΔE zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand wird durch folgende Gleichung beschrieben:^[90]

$$k_{\text{IC}} = \frac{C^2 \cdot (2\pi)^{1/2}}{h \cdot (\Delta E \cdot h \cdot \omega_{\text{M}})^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma \cdot \Delta E}{h \cdot \omega_{\text{M}}}\right) \quad (4.12)$$

Hierbei entspricht C dem Matrixelement der elektronischen Kopplung, ω_{M} ist die molekulare Vibrationsfrequenz des strahlungslosen Übergangs (sehr niedrig im Fall von Systemen mit einem Ladungstransfer) und γ ist eine Konstante.

Die in Tabelle 4.7 gezeigten Werte für die Fluoreszenzquantenausbeute zeigen eine starke Abnahme mit steigender Polarität des Lösungsmittels, was durch den zweiten beschriebenen Mechanismus erklärt werden kann. Die Quantenausbeute ist in den sehr polaren Lösungsmitteln so gering, dass sie nicht mehr bestimmt werden kann. Dies bestätigt die quantenchemischen Rechnungen, die gezeigt haben, dass der *anti*-ICT-Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht praktisch gar nicht besetzt sein sollte (Abbildung 4.44). Bei Methanol ist noch ein weiterer Effekt zu beachten. Als protisches Lösungsmittel ist Methanol in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen mit dem aminischen Stickstoff auszubilden. Auf diese Weise wird die donierende Eigenschaft deaktiviert und die PLICT-Emission gequenchet.

Der Stabilisierungseffekt, welcher von der Polarität des Lösungsmittel abhängig ist, zeigt sich auch in den quantenchemischen Rechnungen (Abbildung 4.48). Beide angeregten Zustände (*anti*-ICT sowie PLICT) sind in polarerem Lösungsmittel besser stabilisiert, wobei der Betrag der Stabilisierung beim PLICT-Zustand größer ist. Eine Folge dessen ist eine höhere Population des PLICT-Zustands in polaren Lösungsmitteln. Dies bedeutet wiederum, dass eine mögliche ICT-Emission in unpolaren Lösungsmitteln ausgeprägter sein sollte. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zeigen das Gegenteil; die ICT-Bande ist mit zunehmender Polarität des Lösungsmittel ausgeprägter. Die niedrigen Quantenausbeuten bestätigen jedoch die niedrige Population dieses Zustands. Dies lässt nur den Rückschluss zu, dass die Deaktivierung des PLICT-Zustands in polaren Lösungsmitteln aufgrund der starken Stabilisierung strahlungslos erfolgt und die schwache *anti*-ICT-Bande dadurch im Emissionsspektrum sichtbar wird. Somit unterstützen sowohl die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit steigender Polarität des Lösungsmittels als auch die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen den Mechanismus der strahlungslosen Deaktivierung des PLICT-Zustands in polaren Lösungsmitteln.

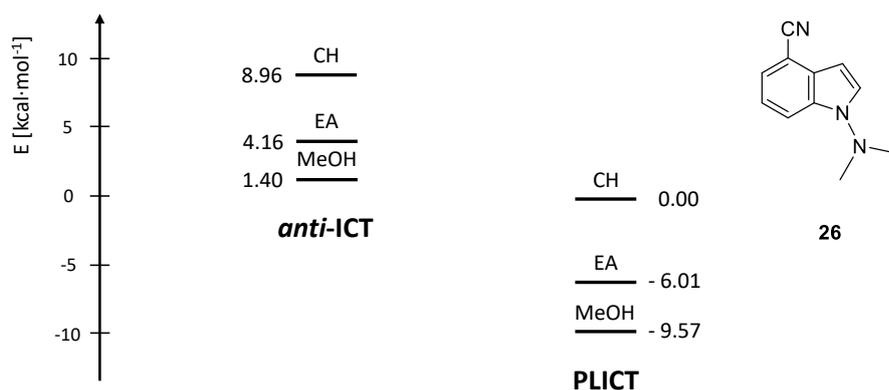


Abbildung 4.48: Energieprofil der Stabilisierung der angeregten Zustände *anti*-ICT sowie PLICT von **26** in verschiedenen Lösungsmitteln. Relative Energien in kcal/mol (CC2/def2-TZVP).

Da temperatur- und viskositätsabhängige Emissionsmessungen aus bereits diskutierten Gründen zu widersprüchlichen Ergebnissen führten, wurde ein Experiment durchgeführt, welches frei von Temperatur- und Polaritätseinflüssen ist. Ein optischer Vergleich der Emission von **26** im flüssigen (überwiegend *syn* vgl. Rechnungen) sowie im festen Zustand (ausschließlich *syn* vgl. Kristallstruktur) gibt Rückschlüsse auf eine mögliche Rotation im angeregten Zustand. Fotoaufnahmen von **26**-Kristallen unter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) sind in Abbildung 4.49 a und b gezeigt.

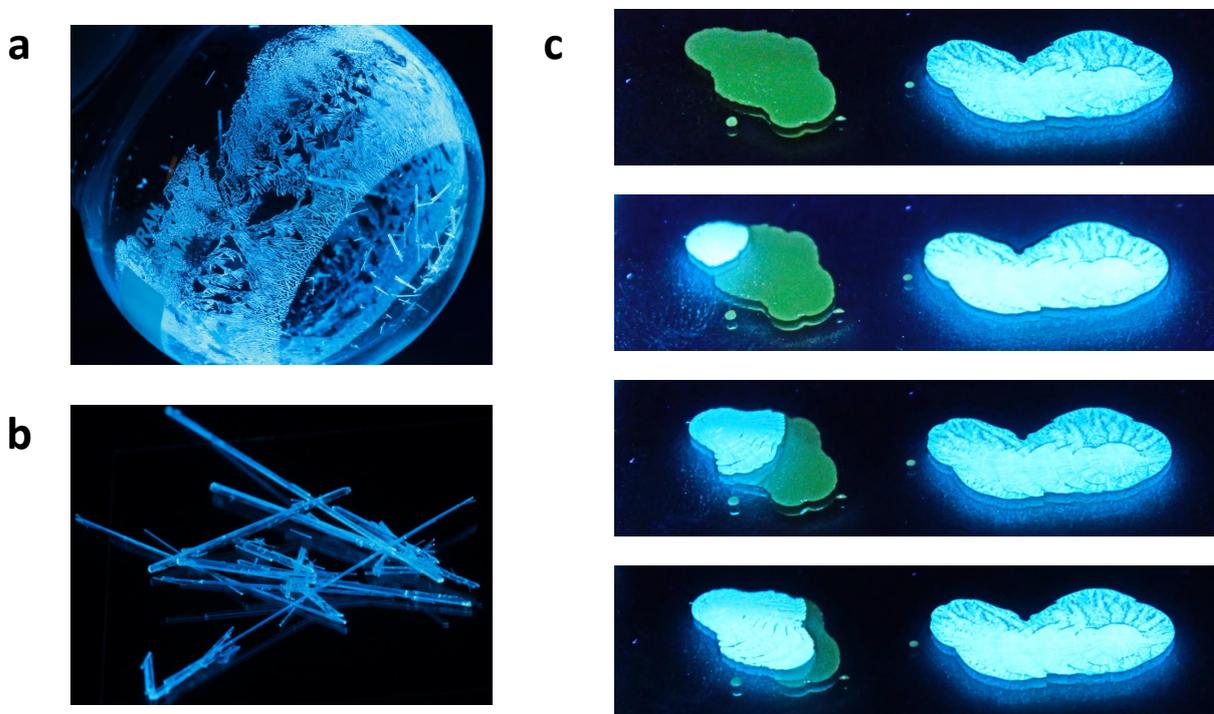


Abbildung 4.49: Fotoaufnahmen von **26**-Kristallen (a) und (b) sowie **26** als Flüssigkeit und Feststoff (c) bei Raumtemperatur mit fortschreitender Kristallisation. Während der Aufnahmen wurden die Proben mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bestrahlt.

Interessant ist ein Vergleich der Emission zwischen dem flüssigen und festen Zustand. Hierfür wurde **26** in der Hitze geschmolzen und etwas Flüssigkeit auf einen Objektivträger aufgetragen. Durch das Fehlen von Kristallisationskeimen blieb die Substanz auch bei Raumtemperatur noch flüssig. Auf diese Weise kann die Emission von **26** als Flüssigkeit (Rotation möglich) mit der des Feststoffs (keine Rotation möglich) direkt verglichen werden. Die Emission im flüssigen Zustand ist durch längerwelliges Licht (Rotation) geringer Intensität (niedrige Quantenausbeute) gekennzeichnet. Diese beiden Merkmale sind charakteristisch für die PLICT-Emission. Kristallisiert die Substanz, richten sich die Moleküle periodisch in einem Gitter aus, sodass keine Rotation mehr möglich ist. Eine Emission ist nun nur noch aus dem ICT-Zustand möglich, die durch eine bathochrome Verschiebung und einem Intensitätsanstieg gekennzeichnet ist, was sich mit den Beobachtungen deckt.

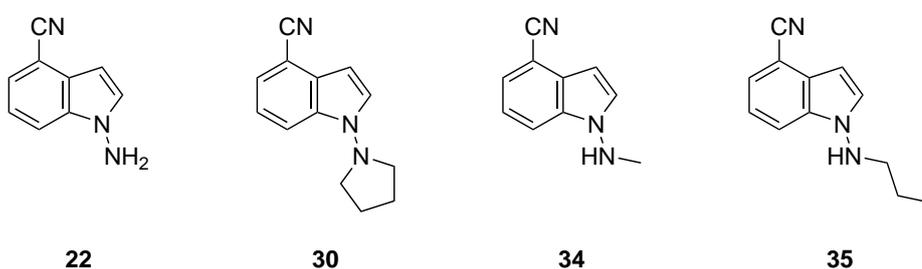


Abbildung 4.50: Strukturformeln der 1-Amino-4-cyanoindole **22**, **30**, **34** und **35**.

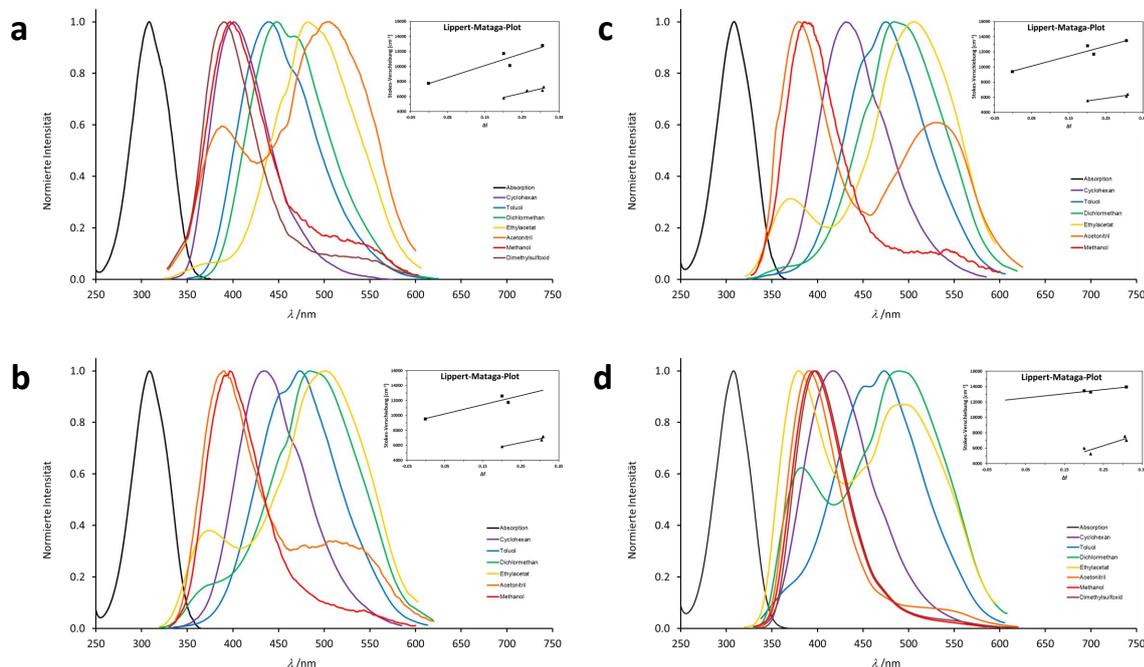


Abbildung 4.51: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von (a) 1-Amino-4-cyanoindol (**22**), (b) 1-(Propylamino)-4-cyanoindol (**35**), (c) 1-(Methylamino)-4-cyanoindol (**34**) und (d) 1-(Pyrrolidin-1-yl)-4-cyanoindol (**30**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 310$ nm) sowie die entsprechenden Lippert-Mataga-Plots.

In Abbildung 4.51 sind die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen für die weiteren 1-Amino-4-cyanoindole **22**, **30**, **34** und **35** gezeigt. Alle Substanzen zeigen polariitätsabhängig eine duale Fluoreszenz. Weiterhin kann aufgrund der solvatochromen Effekte beider Banden auch hier bei allen Substanzen von Emissionen aus dem ICT- sowie PLICT-Zustand ausgegangen werden.

Das zuvor erarbeitete qualitative Schema zur Einteilung der Emissionsbanden hinsichtlich ihrer Charakteristika kann nun um die 1-Amino-4-cyanoindole ergänzt werden. In Abbildung 4.52 zeigt sich die zu erwartende Unterscheidung der ICT- und PLICT-Emission hinsichtlich der Stokes-Verschiebung. Entlang der Abszisse müssen die Bereiche jedoch erweitert werden, um der zusätzlichen chemischen Varianz gerecht zu werden. Besonders der PLICT-Bereich deckt bisher aufgrund mangelnder Varianz der zuvor untersuchten Substanzen (*N*-alkylierte 1-Aminoindole) nicht die komplett mögliche Bandbreite an Ladungstransferstärken im angeregten Zustand ab. Es ist jedoch festzuhalten, dass weiterhin eine deutliche Abgrenzung aller Bereiche zueinander besteht und dadurch die Charakterisierung einer Emissionsbande eines Indolderivats anhand von zwei Parametern (Steigung des Lippert-Mataga-Plots und Stokes-Verschiebung) möglich ist. Als Anmerkung kann an dieser Stelle gesagt werden, dass Ethylacetat auch deshalb für den Wert der Stokes-Verschiebung gewählt wurde, weil in Ethylacetat bei einer dualen Fluoreszenz immer beide Banden beobachtet wurden und somit ein Wert sowohl für die ICT- als auch die PLICT-Bande berechnet werden konnte.

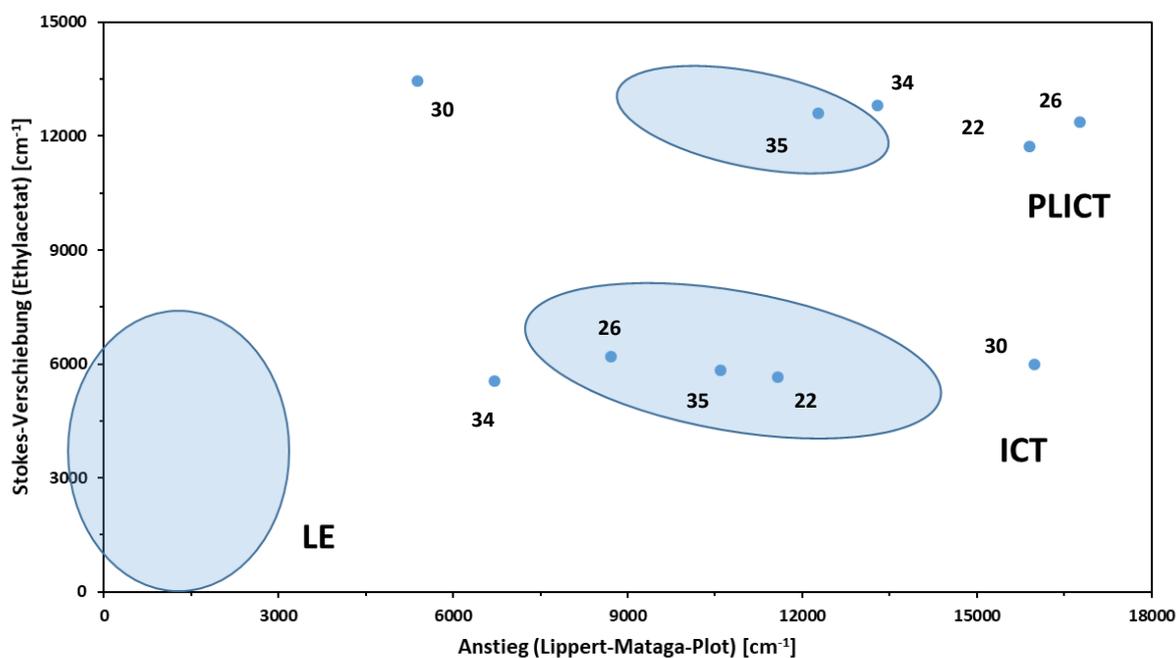


Abbildung 4.52: Ergänzung der Emissionsbanden der 1-Amino-4-cyanoindole **22**, **26**, **30**, **34** und **35** in das qualitative Schema zur Beurteilung ihrer Einordnung.

Die spektroskopischen Ergebnisse der 1-Amino-5-cyanoindole **23**, **27** und **31** sind in Abbildung 4.54 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den äquivalenten Substanzen mit der Cyanogruppe an der 4-Position, ist die duale Fluoreszenz hier nur sehr schwach ausgeprägt. Lediglich für das Pyrrolidinderivat konnte ein Lippert-Mataga-Plot für die ICT-Bande erstellt werden. Die Wertepaare für das qualitative Schema liegen in den angepassten Bereichen, sodass gesagt werden kann, dass es sich bei den beobachteten Emissionen bei **23** und **27** um die PLICT-Bande handelt.

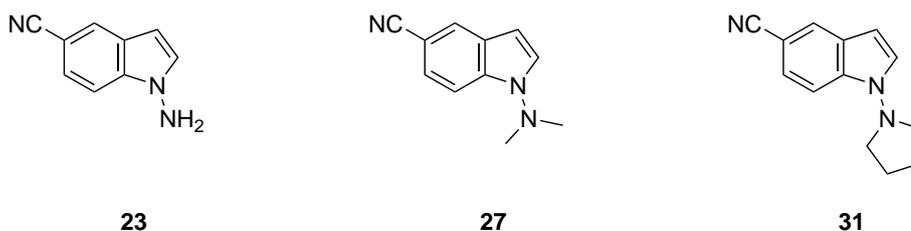


Abbildung 4.53: Strukturformeln der 1-Amino-5-cyanoindole **23**, **27** und **31**.

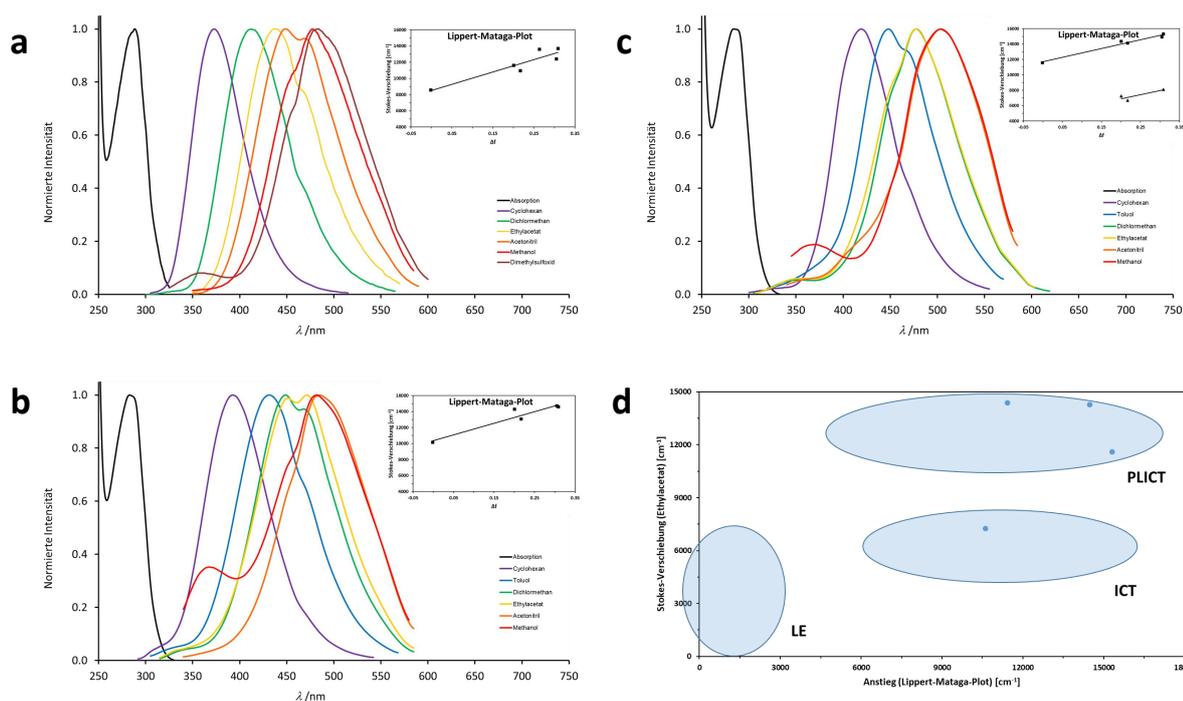


Abbildung 4.54: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von (a) **23**, (b) **27** und (c) **31** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 285$ nm) sowie die entsprechenden Lippert-Mataga-Plots. In (d) sind die Wertepaare in das qualitative Schema eingetragen.

In Abbildung 4.56 sind die Ergebnisse der 1-Amino-6-cyanoindole **24**, **28** und **32** gezeigt. Während bei **24** die duale Fluoreszenz deutlich ausgeprägt ist, kann für **28** nur in DCM eine zweite Bande beobachtet werden. Eine schwache Ausprägung der dualen Fluoreszenz zeigt sich für **32**. Die Werte für das qualitative Schema liegen in den zu erwarteten Berei-

chen, sodass auch hier von zwei strahlenden Übergängen aus angeregten Zuständen mit Ladungstransfer ausgegangen werden kann. Für die 1-Amino-7-cyanoindole **25**, **29** und **33** sind die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen in Abbildung 4.57 gezeigt. Eine deutliche duale Fluoreszenz konnte nur bei **33** beobachtet werden. **25** zeigt lediglich in DMSO eine ICT-Bande und **29** in Methanol, sodass in diesen Fällen kein Lippert-Mataga-Plot für die ICT-Emission erstellt werden konnte. Im qualitativen Schema liegen die Werte auch hier in den zu erwartenden Bereichen.

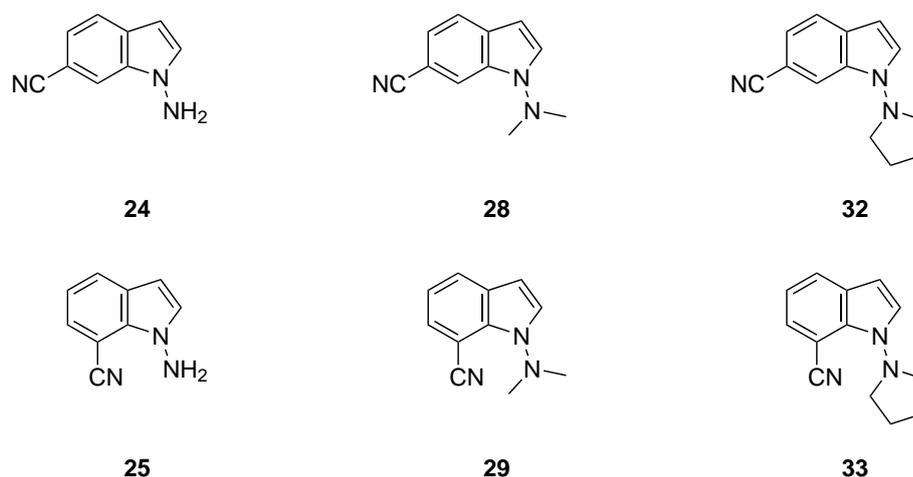


Abbildung 4.55: Strukturformeln der 1-Aminocyanindole **24**, **28**, **32**, **25**, **29** und **33**.

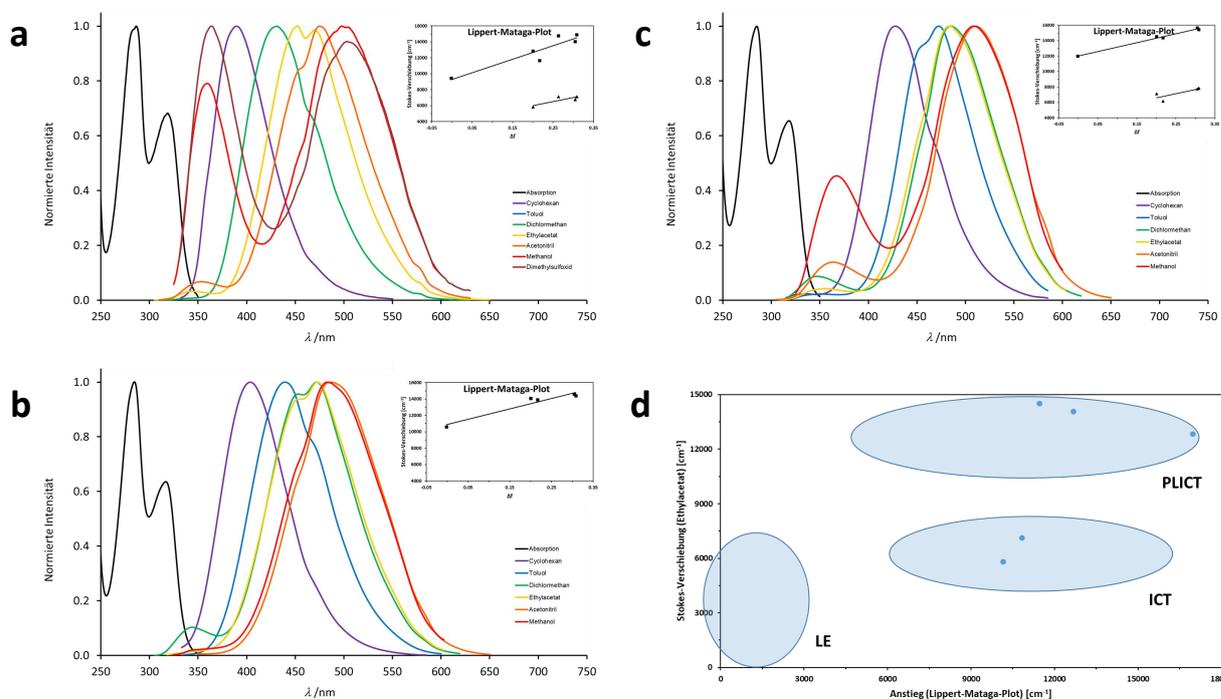


Abbildung 4.56: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von (a) **24**, (b) **28** und (c) **32** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 290 \text{ nm}$) sowie die entsprechenden Lippert-Mataga-Plots. In (d) sind die Wertepaare in das qualitative Schema eingetragen.

Die sterische Hinderung auf die rotierende Einheit ist mit einem Substituenten an der 7-Position am größten. Im Vergleich zu den 5- und 6-substituierten 1-Aminoindolen zeigen sich aber keine signifikanten Unterschiede in den Emissionsspektren. Lediglich bei den 4-cyanosubstituierten 1-Aminocyanindolen wurde bei allen Substanzen eine ausgeprägte duale Fluoreszenz beobachtet. Dies macht die Vertreter dieser Stoffklasse zu interessanten Kandidaten für molekulare Sonden, da die duale Fluoreszenz sehr sensitiv von der Mikroumgebung (Polarität) des Fluorophors abhängt.

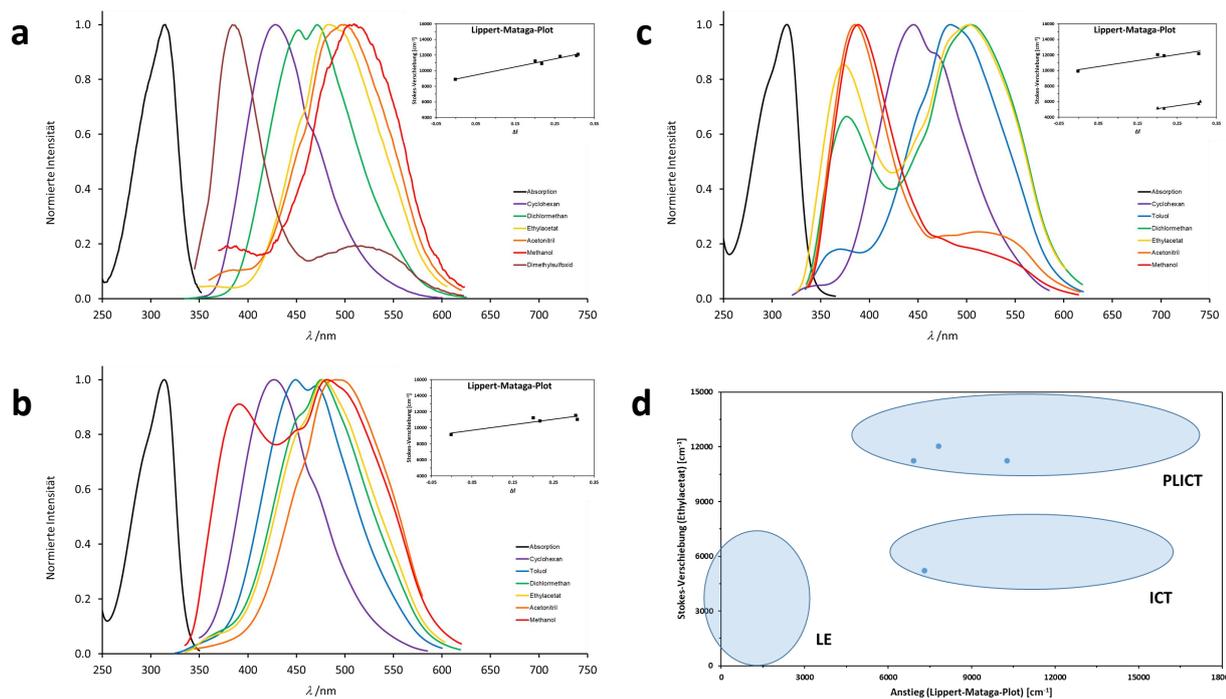


Abbildung 4.57: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von (a) **25**, (b) **29** und (c) **33** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 315 \text{ nm}$) sowie die entsprechenden Lippert-Mataga-Plots. In (d) sind die Wertepaare in das qualitative Schema eingetragen.

Die in Tabelle 4.8 gezeigten Werte für die Fluoreszenzquantenausbeute der *N*-alkylierten Cyanoindole zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Wie bereits beschrieben, nehmen die Quantenausbeute mit steigender Polarität ab. Weiterhin ist festzustellen, dass die Systeme, bei denen die duale Fluoreszenz am schwächsten ausgeprägt ist, die höchsten Quantenausbeuten haben. So konnte z.B. für **28**, das so gut wie keine duale Fluoreszenz zeigt, die höchsten Werte bestimmt werden. Die niedrigsten Werte für die Quantenausbeute wurden für **33** erhalten, die Substanz mit der deutlichsten dualen Fluoreszenz. Die Werte in Cyclohexan bestätigen die Theorie von Haberhauer *et al.*, dass PLICT-Systeme aufgrund der gekoppelten π -Systeme im planarisierten Zustand eine hohe Quantenausbeute zeigen sollten.^[64]

Tabelle 4.8: Fluoreszenzquantenausbeuten Φ [%] der Substanzen **27**, **31**, **28**, **32**, **29** und **33**. n.b. = nicht bestimmbar.

Lösungsmittel	27	31	28	32	29	33
Cyclohexan	31	49	44	48	41	25
Dichlormethan	32	10	42	12	10	n.b.
Ethylacetat	10	6	18	7	5	n.b.
Acetonitril	7	2	6	2	n.b.	n.b.
Methanol	n.b.	n.b.	3	n.b.	n.b.	n.b.

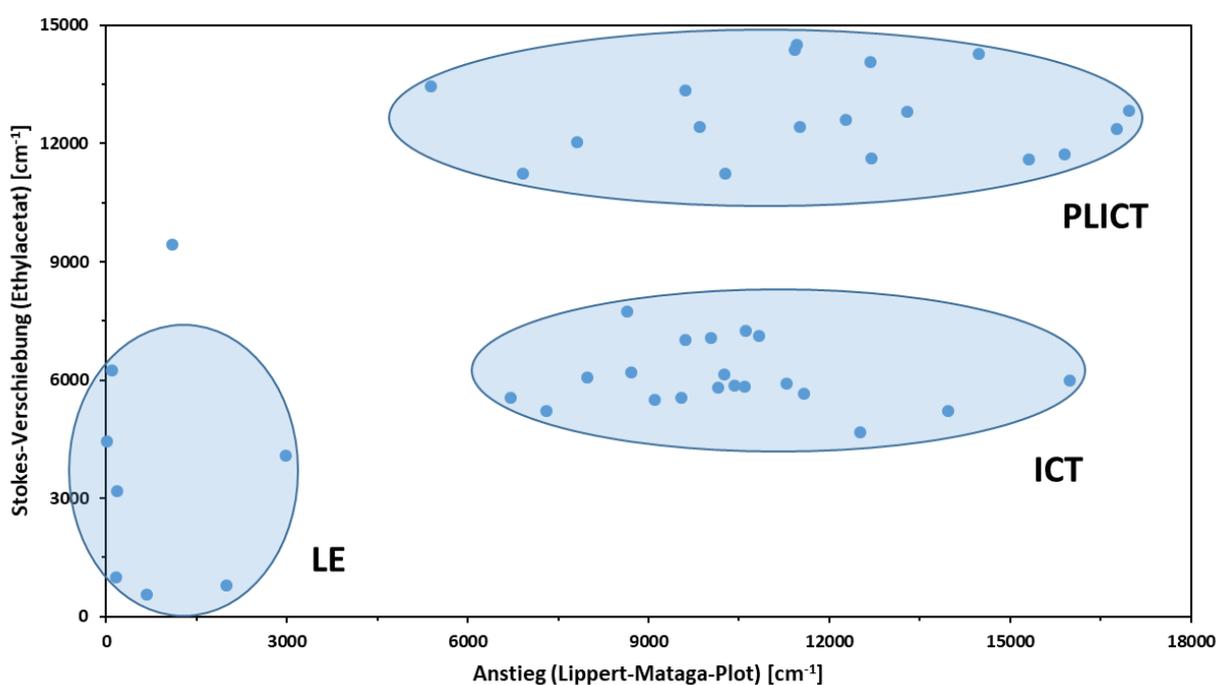


Abbildung 4.58: Qualitatives Schema zur Einordnung von Emissionsbanden von Indolderivaten mit den Wertepaaren aller in dieser Arbeit untersuchten Substanzen.

Abschließend ist in Abbildung 4.58 das qualitative Schema mit den Wertepaaren aller in dieser Arbeit untersuchten Substanzen gezeigt. Mit Hilfe dieses Schemas ist es möglich, Emissionsbanden den verschiedenen emittierenden Zuständen zuzuordnen, indem ihre Stokes-Verschiebung gegen die Steigung im Lippert-Mataga-Plot aufgetragen wird. Es zeigt sich eine deutliche Abgrenzung der jeweiligen Bereiche, welche innerhalb des Schemas an den Positionen zu finden sind, an der sie den theoretischen Überlegungen zu Folge sein sollten.

4.4.2.3 Schlussfolgerung

Anhand von 1-Aminoindolderivaten konnten mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen sowie der Auswertung spektroskopischer Daten neue Erkenntnisse über die Emission aus dem PLICT-Zustand erhalten werden. So wurde erstmalig eine duale Fluoreszenz bei einem PLICT-System beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass beide Emissionsbanden aus einem angeregten Zustand mit Ladungstransfer (ICT) stammen. Weiterhin konnte aus den spektroskopischen Ergebnissen abgeleitet werden, dass die duale Fluoreszenz auf zwei unterschiedliche Strukturen (*anti*- und *syn*-Isomer) im Grundzustand zurückzuführen ist. Während eine Emissionsbande dieselben Charakteristika (solvatochromer Effekt und spektrale Lage) aufweist wie die gewöhnlicher Indolderivate, ist die zweite Bande deutlich bathochrom verschoben (Stokes-Verschiebung $> 11\,000\text{ cm}^{-1}$ in Ethylacetat). Quantenchemische Rechnungen legen die Vermutung nahe, dass es sich bei den Banden um Emissionen aus dem *anti*-ICT- sowie PLICT-Zustand handelt. Spektroskopische Experimente, in denen die Emission im flüssigen Aggregatzustand mit der im Feststoff verglichen wurde, bestätigten diese Annahme. Weiterhin konnte die Ursache des Auftretens der dualen Fluoreszenz anhand der Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Polarität des Lösungsmittels plausibel erklärt werden: In polaren Lösungsmitteln wird der PLICT-Zustand so stark stabilisiert, dass ein strahlungsfreier Übergang in den Grundzustand erfolgen kann. Folglich wird die ICT-Emission sichtbar und die Gesamtquantenausbeute nimmt ab.

Zur Einteilung von Emissionen aus unterschiedlichen Zuständen (LE, ICT, TICT, PLICT etc.) wurde ein neues qualitatives Schema erarbeitet. Diese Zustände unterscheiden sich in zwei Parametern. Einerseits kann die Emission aus einem Zustand erfolgen, bei der eine geometrische Relaxation im angeregten Zustand zu einer hohen Stokes-Verschiebung führt (TICT und PLICT), andererseits kann ein Ladungstransfer im angeregten Zustand erfolgen (ICT, TICT und PLICT). Ein Maß für die Stärke des Ladungstransfers liefert hierbei die Steigung des Lippert-Mataga-Plots, aus dem die Dipolmomentsdifferenz zwischen dem angeregten und Grundzustand bestimmt werden kann. Mit Hilfe einer zweidimensionalen Auftragung der Stokes-Verschiebung gegen die Steigung des Lippert-Mataga-Plots war es möglich, die beiden Emissionsbanden der dualen Fluoreszenz von 1-Aminocyanoindolderivaten dem ICT- bzw. PLICT-Zustand zuzuordnen.

4.5 LE-, ICT-, TICT-, PLICT- und PLATICT-Zustände bei *N*-substituierten *p*-Cyanoanilinderivaten

4.5.1 Problemstellung

Nachdem anhand von 1-Aminoindolderivaten die Natur der strahlenden Emissionsübergänge mit Hilfe qualitativer Auswertung spektroskopischer Daten bestimmt werden konnte, soll im folgenden Kapitel untersucht werden, ob diese Methodik auch auf *p*-Cyanoanilinderivate anwendbar ist. Dazu sollen Substanzen synthetisiert und spektroskopisch untersucht werden, deren gemeinsames strukturelles Merkmal eine *p*-Cyanoanilin-Einheit ist (Abbildung 4.59).

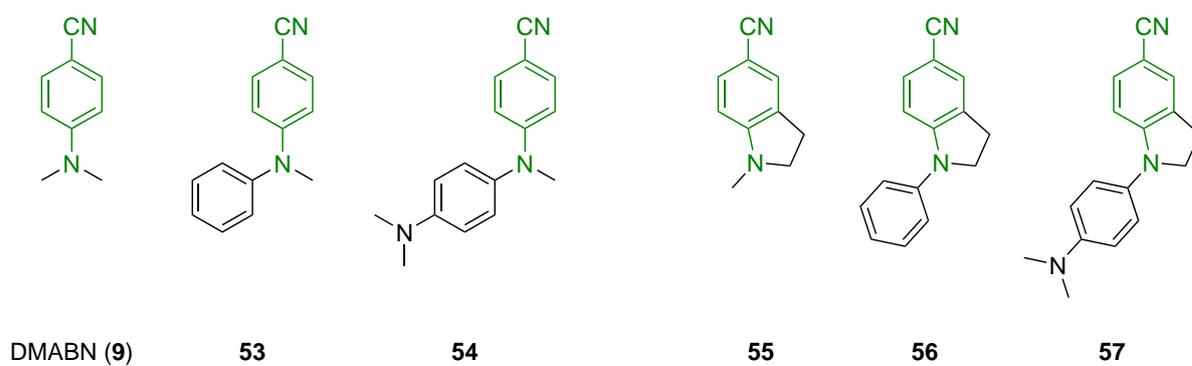


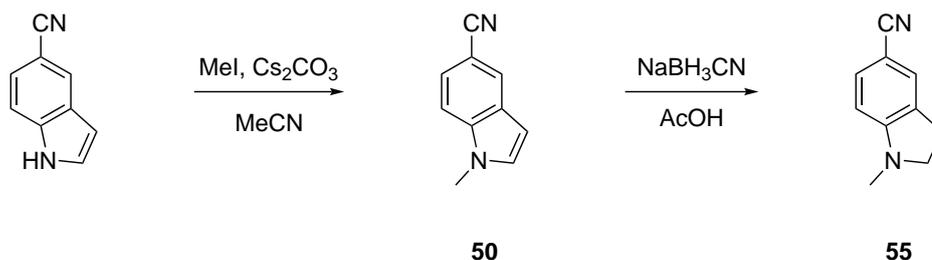
Abbildung 4.59: Übersicht der *p*-Cyanoanilinderivate, welche hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden sollen.

Die Wahl der Substituenten am anilinischem Stickstoff soll hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Prozesse im angeregten Zustand haben, sodass die Emission strukturabhängig aus den unterschiedlichen (LE, ICT, TICT, PLICT und PLATICT) Zuständen erfolgen sollte.

4.5.2 Experimenteller Teil

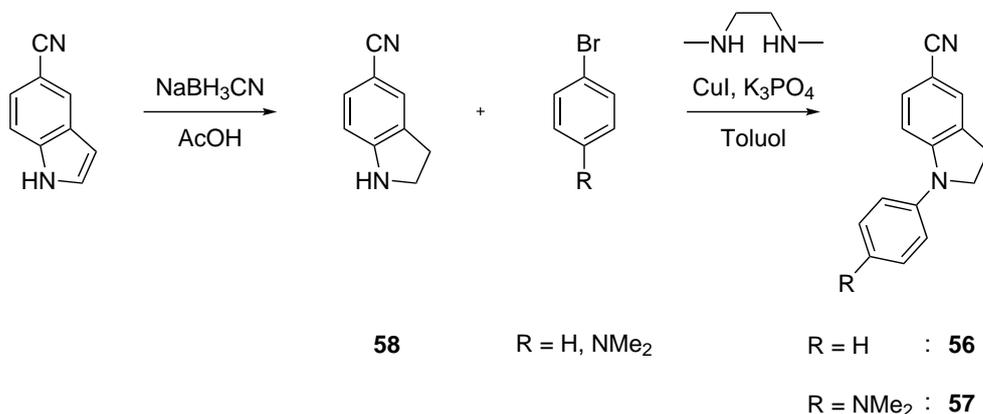
4.5.2.1 Synthesen der *p*-Cyanoanilinderivate

Für die Synthese von 1-Methyl-5-cyanoindolin (**55**) wurde 5-Cyanoindol zunächst mit Methyljodid zu 1-Methyl-5-cyanoindol (**50**) umgesetzt. Anschließend wurde **50** mit Hilfe von Natriumcyanoborhydrid in Eisessig, wie von Liu *et al.* beschrieben, zum Indolin **55** reduziert (Schema 4.12).^[91]



Schema 4.12: Synthese von 1-Methyl-5-cyanoindolin (**55**).

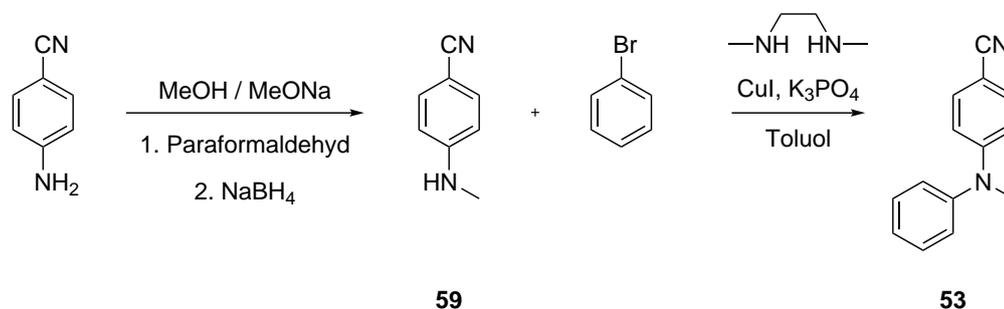
1-Phenyl-5-cyanoindolin (**56**) und 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**) wurden auf gleichem Weg synthetisiert (Schema 4.13). Zuerst wurde 5-Cyanoindol, wie oben beschrieben, zu 5-Cyanoindolin (**58**) reduziert und dieses anschließend mit dem entsprechenden Arylbromid in einer Kupfer-katalysierten *N*-Arylierung nach Antilla *et al.* zu den gewünschten Produkten **56** und **57** umgesetzt.^[92]



Schema 4.13: Synthese von 1-Phenyl-5-cyanoindolin (**56**) und 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**).

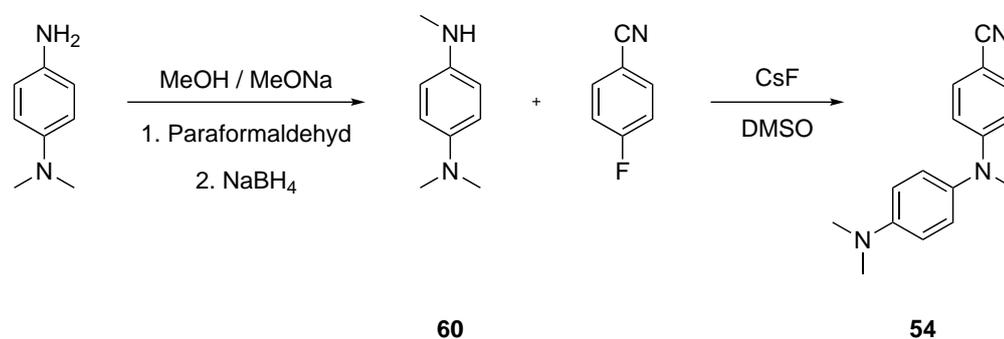
Zur Synthese von *N*-Methyl-*N*-phenyl-*p*-aminobenzonitril (**53**) wurde *p*-Aminobenzonitril im ersten Schritt am anilinischem Stickstoff einfach methyliert. Dazu wurde analog zu der von Satheesh *et al.* beschriebenen Methode zunächst in einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung das Amin durch Umsetzung mit Paraformaldehyd in das Imin überführt. Die anschließende Reduktion durch Zugabe von Natriumborhydrid führte mit

einer Ausbeute von 87% zum gewünschten Produkt **59** (Schema 4.14).^[93] Die Kuppelung von **59** mit Brombenzol zum gewünschten Produkt **53** erfolgte wiederum Kupferkatalysiert.



Schema 4.14: Synthese von *N*-Methyl-*N*-phenyl-*p*-aminobenzonitril (**53**).

Auch für die Synthese von *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**) musste zuerst *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit der bereits beschriebenen Reaktionsführung einfach methyliert werden. Das gewünschte Produkt **54** konnte anschließend nach Feng *et al.* durch Umsetzung von *N,N,N'*-Trimethyl-*p*-phenylendiamin (**60**) mit 4-Fluorobenzonitril mit einer Ausbeute von 12% erhalten werden (Schema 4.15).^[94]



Schema 4.15: Synthese von *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**).

Die gezeigten Verbindungen konnten somit erfolgreich synthetisiert werden. Die vollständige Charakterisierung der Strukturen erfolgte auch hier spektroskopisch (NMR, UV/VIS und IR) sowie anhand von hochaufgelösten Massenspektren.

4.5.2.2 Untersuchungen

Zuerst wurden literaturbekannte Substanzen (Abbildung 4.60) hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse für DMABN, die am intensivsten untersuchte TICT-Verbindung, sind bereits in Kapitel 4.1.5 gezeigt. Da **59**^[95] und **55**^[96] auch bereits hinreichend untersucht wurden, sind von den Strukturen keine Spektren gezeigt. Für **59** konnte kein duale Fluoreszenz beobachtet werden. Die Emission erfolgt aus dem LE-Zustand. Auch **55** emittiert ausschließlich aus dem unpolaren LE-Zustand. Dies kann auf die eingeschränkte Rotation zurückgeführt werden, wodurch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in der parallelen Anordnung zum π -System des Benzolrings fixiert ist.

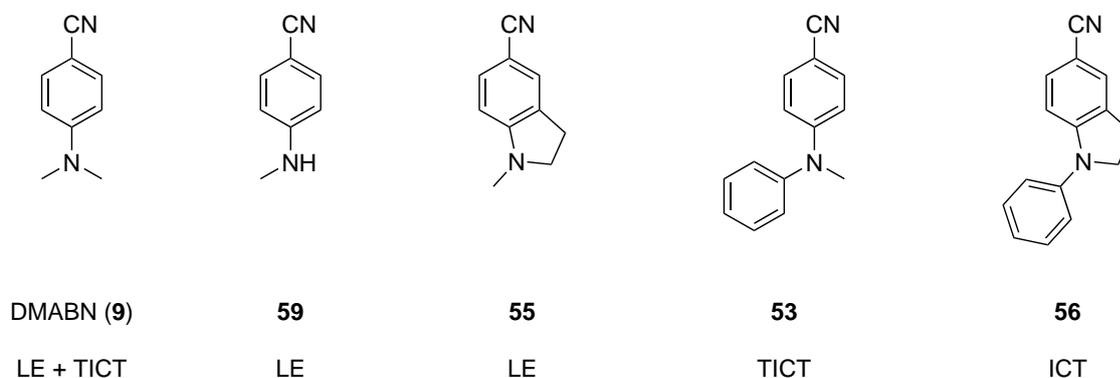


Abbildung 4.60: Strukturformeln der spektroskopisch untersuchten *N*-substituierten *p*-Cyanoaniline DMABN (**9**), **59**, **55**, **53** und **56**.

In Abbildung 4.61 sind die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von **53** zusammengefasst. Die Emissionsbanden zeigen einen starken solvatochromen Effekt und sind deutlich bathochrom verschoben (Stokes-Verschiebung in Ethylacetat: $10\,900\text{ cm}^{-1}$), was auf eine Emission aus dem TICT-Zustand hindeutet. Anhand der Fotoaufnahmen ohne und mit Bestrahlung von UV-Licht ($\lambda = 365\text{ nm}$) ist nicht nur die Solvatochromie zu sehen, sondern auch die Abnahme der Emissionsintensität mit steigender Polarität des Lösungsmittels. Diese Abnahme der Intensität kann auf Verluste der Fluoreszenzquantenausbeute aufgrund der Verdrehung im angeregten Zustand zurückzuführen sein. Es ist nicht zweifelsfrei zu sagen, ob die Emissionsbande von **53** in Cyclohexan aus dem LE- oder TICT-Zustand stammt. Der Lippert-Mataga-Plot zeigt einen annähernd perfekten linearen Zusammenhang der Stokes-Verschiebung vom Orientierungs-Polarisierbarkeitsfaktor Δf . Aus der Steigung des Lippert-Mataga-Plots ergibt sich bei einem berechneten Onsager-Radius von $a = 5.01\text{ \AA}$ (CAM-B3LYP/def2-TZVP) eine Änderung des Dipolmoments von $\Delta\mu = 14.6\text{ D}$ zwischen dem Grund- und angeregten Zustand.

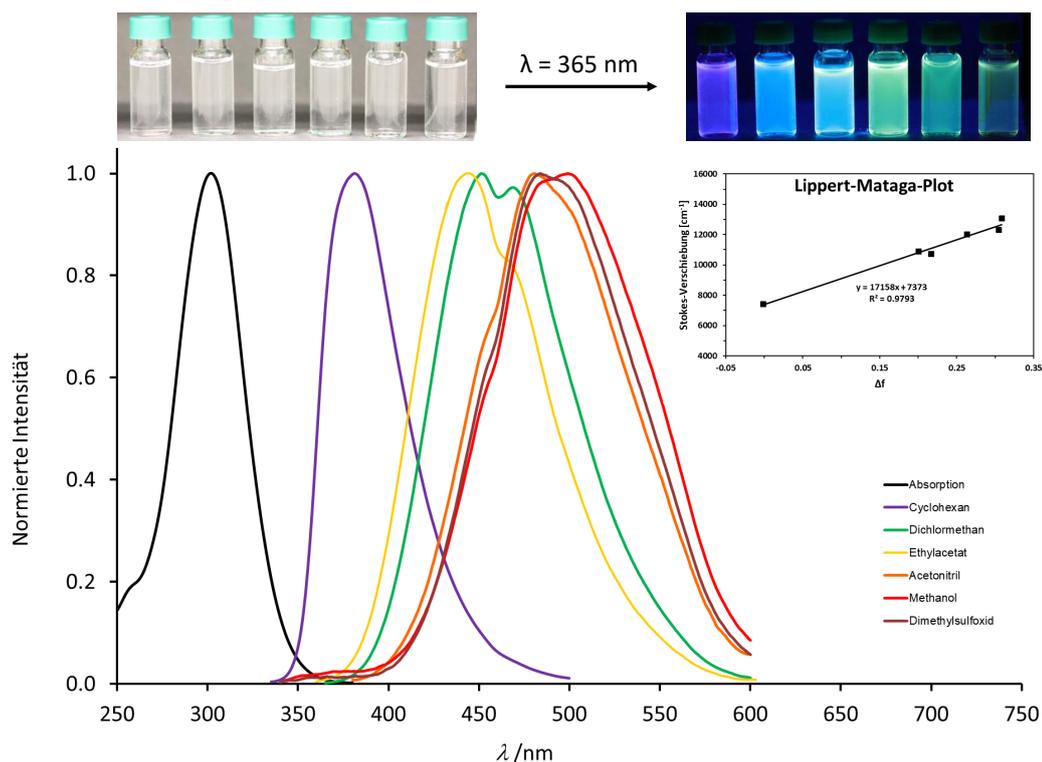


Abbildung 4.61: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von *N*-Methyl-*N*-phenyl-*p*-aminobenzonitril (**53**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 303 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot. Oben sind Aufnahmen der Lösungen ohne und mit Bestrahlung von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) gezeigt, Lösungsmittel von links: CH, EA, DCM, DMSO, MeCN, MeOH.

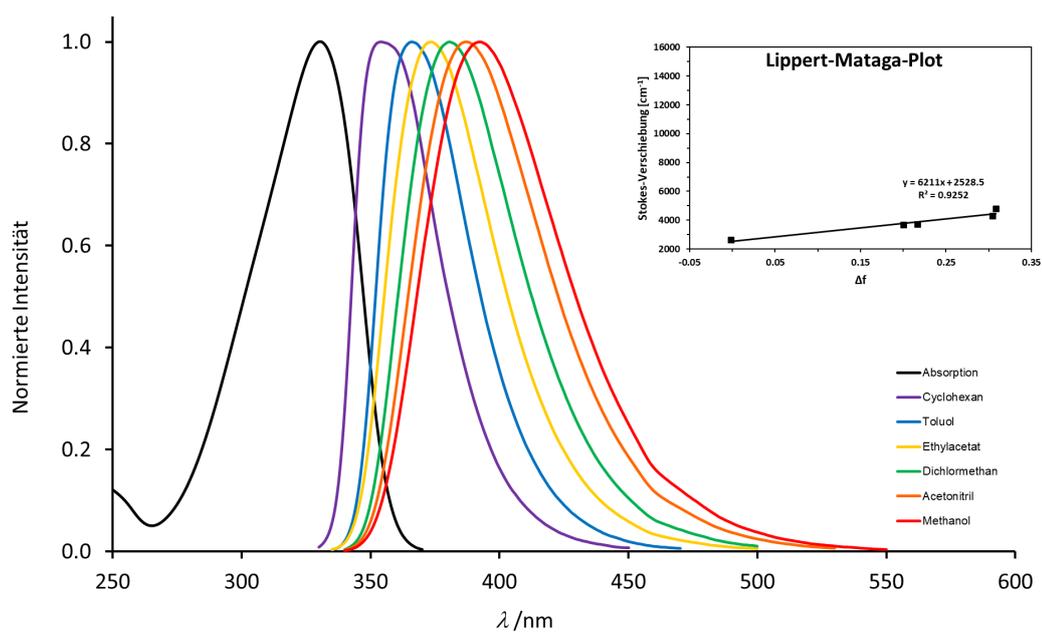


Abbildung 4.62: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-Phenyl-5-cyanoindolin (**56**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 330 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Die spektroskopischen Ergebnisse der Verbindung **56** (Abbildung 4.62) zeigen die Charakteristika einer Emission aus dem ICT-Zustand. Die Emissionsbande zeigt einen deutlichen solvatochromen Effekt (vgl. Lippert-Mataga-Plot), ist jedoch im Vergleich zum Absorptionsmaximum nicht stark bathochrom verschoben (Stokes-Verschiebung in Ethylacetat: 3700 cm^{-1}).

Die als nächstes untersuchte Substanz 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**) weist die strukturellen Merkmale einer PLICT-fähigen Verbindung auf (Abbildung 4.63). Die Akzeptor- und Donoreinheit des *p*-Cyanoanilingerüsts sind star miteinander verbunden. An der Donoreinheit ist eine weitere frei drehbare Donoreinheit angebracht.

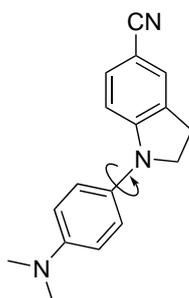
**57**

Abbildung 4.63: Strukturformel von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**).

Zunächst wurde das spektroskopische Verhalten von **57** mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.64 zusammengefasst. Im Grundzustand existieren zwei Konfigurationen (**57** und **57***), welche Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. Der Energieunterschied dieser Strukturen sowie die Rotationsbarrieren sind so gering, dass im thermodynamischen Gleichgewicht beide Isomere in signifikanten Anteilen vorliegen. Im angeregten Zustand konnte lediglich ein Zustand gefunden werden, bei der die Donoreinheiten eine planarisierte Anordnung (PLICT) zueinander aufweisen. Die berechneten Stokes-Verschiebungen (CC2/def2-TZVP) des PLICT-Zustands betragen ausgehend von **57** $11\,013\text{ cm}^{-1}$ bzw. 9445 cm^{-1} für **57***.

Im Gegensatz zu den quantenchemischen Rechnungen zeigen die Emissionsspektren von **57** eine duale Fluoreszenz (Abbildung 4.65). In den unpolaren Lösungsmitteln Cyclohexan und Toluol ist nur eine Emissionsbande zu beobachten, die aufgrund der stark bathochromen Verschiebung dem PLICT-Zustand zugeordnet werden kann. Die PLICT-Bande zeigt den typischen solvatochromen Effekt (vgl. Lippert-Mataga-Plot) aufgrund des Ladungstransfers im angeregten Zustand. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels tritt eine zweite, hypsochrom verschobene Emissionsbande auf, welche ebenfalls eine ausgeprägte Solvatochromie aufweist. Hierbei handelt es sich um eine ICT-Bande (Stokes-Verschiebung: 2900 cm^{-1} in Dichlormethan bis 5000 cm^{-1} in Methanol).

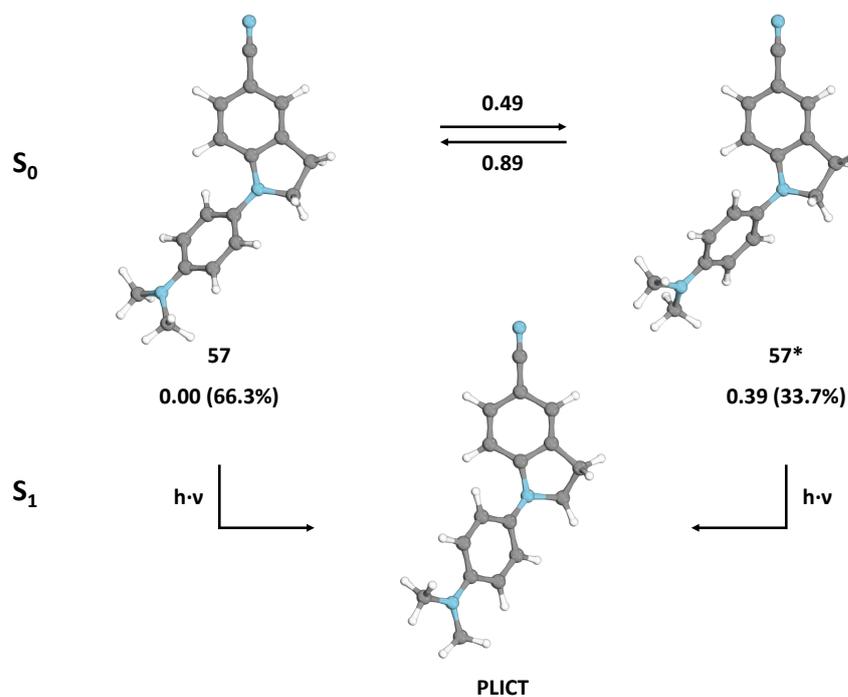


Abbildung 4.64: Ausgewählte optimierte Strukturen (cam-B3LYP/def2-TZVP) von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**) im Grundzustand (S_0 , oben) und im angeregten Zustand (S_1 , unten). Die Zahlen unter den Strukturen sind relative Energien in kcal/mol (CC2/def2-TZVP) und die korrespondierende Boltzmann-Verteilung bei 20 °C (in Klammern). Die Werte an den Pfeilen sind die berechneten Rotationsbarrieren der Phenylgruppe in kcal/mol (CC2/def2-TZVP), welche die angegebenen Strukturen verbinden.

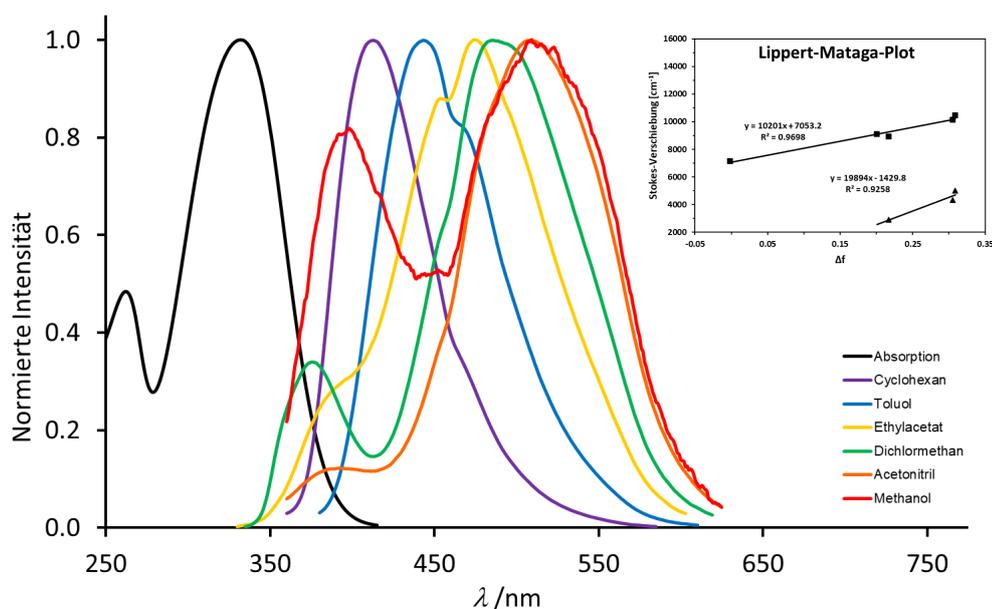


Abbildung 4.65: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 320 \text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

Die duale Fluoreszenz von **57** kann wie folgt erklärt werden. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird der polare PLICT-Zustand immer besser stabilisiert. Der Energieunterschied vom angeregten zum Grundzustand wird so gering, dass der Übergang strahlungslos erfolgt und die Emission aus dem ICT-Zustand sichtbar wird. Die Annahme, dass der Übergang vom PLICT- in den Grundzustand mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels strahlungslos erfolgt, wird durch die starke Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute (Tabelle 4.9) bestätigt.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**). Abs. = Absorption, Em. = Emission, Stokes-Ver. = Stokes Verschiebung.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Em.}}^1$ [nm]	$\lambda_{\text{Em.}}^2$ [nm]	Stokes-Ver. ¹ [cm ⁻¹]	Stokes-Ver. ² [cm ⁻¹]	Φ [%]
Cyclohexan	319		413		7135	67
Toluol	336		443		7189	65
Dichlormethan	339	376	486	2903	8922	32
Ethylacetat	331		474		9114	36
Acetonitril	335	392	507	4341	10127	8
Methanol	332	398	509	4995	10474	1

N-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**) (Abbildung 4.66) ist eine Substanz mit dem molekularen Aufbau einer PLATICT-Verbindung. Eine Besonderheit stellt hierbei die Donoreinheit D' dar, welche durch einen weiteren Freiheitsgrad (Rotation der Dimethylaminogruppe) gekennzeichnet ist.

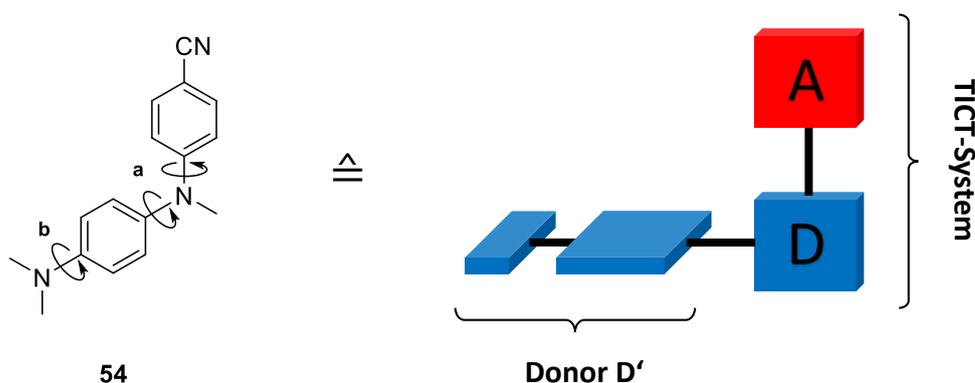


Abbildung 4.66: Strukturformel von *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**) mit symbolischer Darstellung des PLATICT-Systems.

Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen wurden die Struktur von **54** im Grundzustand sowie zwei Strukturen im angeregten Zustand ermittelt (Abbildung 4.67). Durch

Berechnung der Rotationsprofile aller Freiheitsgrade können weitere Minima im Grundzustand ausgeschlossen werden. Im angeregten Zustand existieren zwei Relaxationspfade, die zu einem Minimum auf der Energiehyperfläche führen. Eine Rotation der Dimethylaminogruppe (**b** in Abbildung 4.66) resultiert in einem TICT-Zustand mit einer berechneten Stokes-Verschiebung von $10\,300\text{ cm}^{-1}$ (CC2/def2-TZVP). Weiterhin ist eine Relaxation in einen PLATICT-Zustand möglich. Zwei unabhängige Rotationen (**a** in Abbildung 4.66) führen hierbei einerseits zu einer Verdrehung der Benzonitrileinheit (Akzeptor) sowie zu einer Planarisierung der (Dimethylamino)-phenyleinheit (Donor). Die berechnete Stokes-Verschiebung beträgt $15\,100\text{ cm}^{-1}$, was mit der starken geometrischen Änderung der Struktur des PLATICT-Zustands zu erklären ist. Der PLATICT-Zustand ist mit 28.0 kcal/mol gegenüber dem TICT-Zustand so stark energetisch bevorzugt, dass im thermodynamischen Gleichgewicht praktisch nur der PLATICT-Zustand populiert sein sollte. Zur Überführung des TICT- in den PLATICT-Zustand sind drei unabhängige Rotationen nötig; der Übergangszustand könnte eine Barriere darstellen, die bei Raumtemperatur nicht zu überwinden ist.

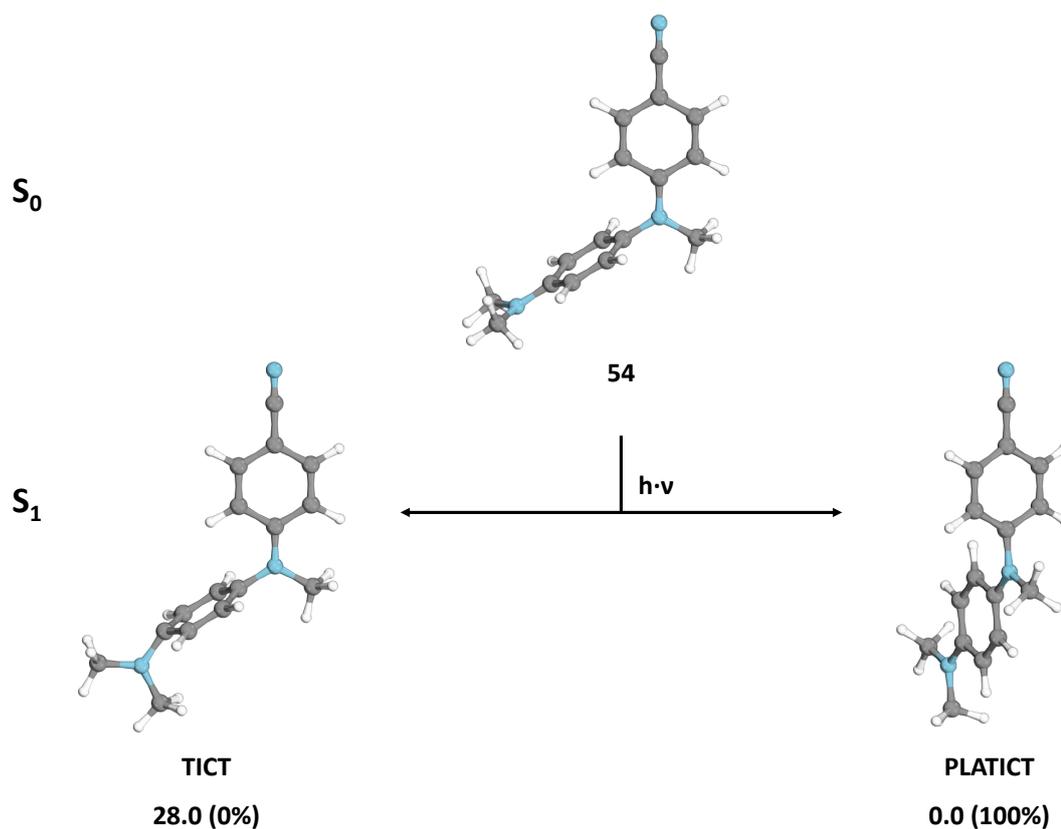


Abbildung 4.67: Ausgewählte optimierte Strukturen (cam-B3LYP/def2-TZVP) von *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**) im Grundzustand (S_0 , oben) und im angeregten Zustand (S_1 , unten). Die Zahlen unter den Strukturen sind relative Energien in kcal/mol (CC2/def2-TZVP) und die korrespondierende Boltzmann-Verteilung bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ (in Klammern).

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von **54** sind in Abbildung 4.68 zusammengefasst. Es ist eine starke Abhängigkeit der Emission von der Polarität des Lösungsmittels festzustellen. In unpolaren Lösungsmitteln ist eine sehr stark bathochrom verschobene Emissionsbande (Cyclohexan: $13\,400\text{ cm}^{-1}$, Toluol: $14\,600\text{ cm}^{-1}$) zu beobachten, während in polaren Lösungsmitteln die Emission weniger stark bathochrom verschoben ist (Stokes-Verschiebung: $7000\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$). Beide Banden weisen einen solvatochromen Effekt auf, sodass in beiden Fällen der angeregte Zustand durch einen Ladungstransfer charakterisiert ist. Die Bande in unpolaren Lösungsmitteln kann dem PLATICT-Zustand zugeordnet werden, da diese aufgrund von zwei Rotationen im angeregten Zustand sehr stark bathochrom verschoben ist. Eine Zuordnung der Emissionsbande, welche in polaren Lösungsmitteln zu beobachten ist, kann mit Hilfe der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse nicht zweifelsfrei erfolgen. Für einen ICT-Zustand ist die Emission zu stark bathochrom verschoben; für einen TICT-Zustand nicht stark genug. Das Auftreten der ICT/TICT-Emission in polaren Lösungsmitteln kann damit erklärt werden, dass der PLATICT-Zustand in polaren Lösungsmitteln so stark stabilisiert wird, dass ein strahlungsloser Übergang vom angeregten in den Grundzustand erfolgt. Diese Phänomen wird als dunkler PLATICT-Zustand bezeichnet und wurde für TICT-Verbindungen bereits beschrieben.^[97]

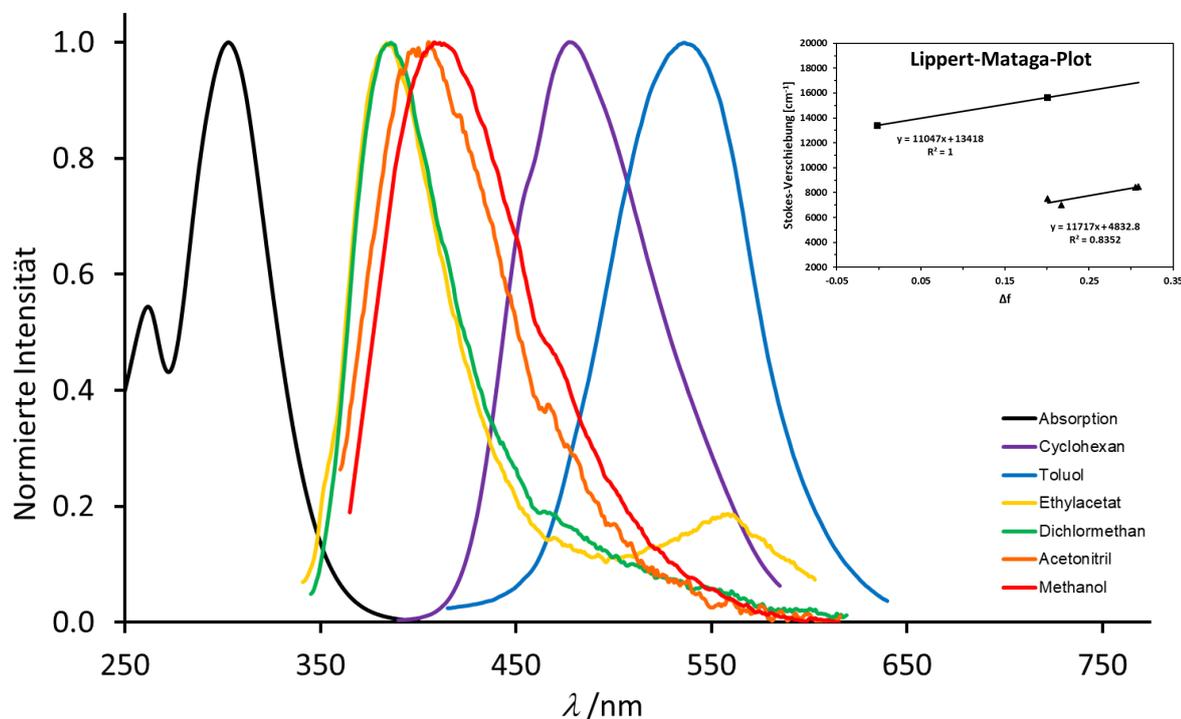


Abbildung 4.68: Normierte Absorptions- (Methanol) und Emissionsspektren (0.1 mM) von *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**) in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 320\text{ nm}$) sowie der entsprechende Lippert-Mataga-Plot.

4.5.2.3 Schlussfolgerung

Es konnten neue *N*-substituierte *p*-Cyanoanilinderivate, welche interessante Vertreter von Akzeptor-Donor-Systemen mit möglichen Rotationen im angeregten Zustand darstellen, synthetisiert werden. Weiterhin wurde mit Hilfe spektroskopischer Messungen sowie quantenchemischer Rechnungen das Emissionsverhalten dieser Fluorophore untersucht. Von besonderem Interesse waren hierbei die Verbindungen 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (**57**) und *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (**54**). Beide Substanzen zeigen eine ausgeprägte duale Fluoreszenz mit einer stark bathochrom verschobenen Emissionsbande in unpolaren Lösungsmitteln. Diese verschwindet mit steigender Polarität des Lösungsmittels und es tritt zunehmend eine neue hypsochrom verschobene Bande auf. Anhand von Lippert-Mataga-Plots konnte gezeigt werden, dass beide Banden einen starken solvatochromen Effekt aufweisen. Dies schließt eine mögliche LE-Emission, wie sie bei TICT-Verbindungen beobachtet wird, aus. Der solvatochrome Effekt ist das Resultat eines für Akzeptor-Donor-Systeme typischen Ladungstransfers im angeregten Zustand.

Im Fall von **57** kann die stark bathochrom verschobene Bande der Emission aus dem PLICT-Zustand zugeordnet werden. Die quantenchemischen Rechnungen bestätigen diese Annahme. Die zweite Bande mit geringerer Stokes-Verschiebung zeigt die Charakteristika einer ICT-Emission und ist vergleichbar mit der ICT-Bande, die für die strukturverwandte Substanz 1-Phenyl-5-cyanoindolin (**56**) beobachtet wurde. **57** ist damit eine neuartige PLICT-Verbindung mit einer lösungsmittelabhängigen dualen Fluoreszenz.

Eine weitere neue Akzeptor-Donor-Verbindung mit einer dualen Fluoreszenz ist **54**. Die quantenchemischen Rechnungen haben gezeigt, dass im angeregten Zustand zwei Strukturen existieren, die Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. Es handelt sich hierbei um einen TICT- sowie einen PLATICT-Zustand. In den Emissionsspektren sind lösungsmittelabhängig ebenfalls zwei Banden zu beobachten. Eine Bande zeigt eine für unpolare Lösungsmittel ungewöhnlich hohe Stokes-Verschiebung (Cyclohexan: $13\,400\text{ cm}^{-1}$), was auf eine starke Änderung der geometrischen Anordnung im angeregten Zustand hindeutet. Zu erklären ist dies mit den zwei Rotationen, die zu dem PLATICT-Zustand führen. Eine zweite Bande mit einer geringeren Stokes-Verschiebung ist in polaren Lösungsmitteln zu beobachten. Diese weist einen solvatochromen Effekt auf, sodass von einem Ladungstransfer im angeregten Zustand ausgegangen werden kann. Ob es sich hierbei jedoch um eine sehr stark bathochrom verschobene ICT-Bande oder eine TICT-Bande mit sehr geringer Stokes-Verschiebung handelt, kann nicht abschließend beantwortet werden.

5 Präparativer Teil

5.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *abcr*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *carbolution chemicals*, *Fisher Scientific*, *Fluka*, *Sigma-Aldrich* und *TCI Chemicals* bezogen. Lösungsmittel technischer Qualität wurden vor der Verwendung destilliert und wenn nötig nach den gängigen Verfahren getrocknet.^[98]

5.2 Verwendete Methoden

Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM®-DC-Mikroplatten der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) oder mit Hilfe einer Kaliumpermanganat(KMnO_4)-Lösung als Färbemittel.

Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (40–63 μm , 230–400 mesh) der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Als Trägermaterial der Rohprodukte diente Celite® der Firma *Fluka*. Die Zusammensetzungen der Eluentengemische sind als Volumenverhältnis angegeben. Eluentengradienten sind durch einen Pfeil (\rightarrow) gekennzeichnet.

Infrarot-Spektroskopie

Die ATR-Infrarotspektren wurden mit einem Varian 3100 FT-IR-Spektrometer (Excalibur Series) aufgenommen. Angegeben sind die charakteristischen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} .

Verwendete Abkürzungen zur Beschreibung der Banden:

IR: **w** weak (schwach) **m** medium (mittel)
 s strong (stark) **b** broad (breit)

Massenspektrometrie

Die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit einem *Bruker BioTOF III* Flugzeit-Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisation (ESI) gemessen.

UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem *Jasco V-550* Spektrophotometer gemessen. Die Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] der Absorptionsmaxima sind als dekadischer Logarithmus ($\log \epsilon$) angegeben.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Emissionsspektren wurden mit einem FP-6500 Spektrofluorometer der Firma *Jasco* aufgenommen. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten wurden an einem RF-6000 Spektrofluorometer der Firma *Shimadzu* mit integrierter Sphäre bestimmt.

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren (^1H und ^{13}C) wurden mit Geräten der Marke *Bruker* (Typen: Avance DMX300, Avance NEO 400, Avance DRX500, Avance III HD 600) aufgenommen. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -breitbandentkoppelt. Als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittelsignal. Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben.

Verwendete Abkürzungen zur Beschreibung der Signale:

^1H -NMR:	s	Singulett	dt	Dublett von Triplett
	d	Dublett	dq	Dublett von Quartett
	dd	Dublett von Dublett	t	Triplett
	tr	Triplett von Dublett	s	Sextett
	bs	breites Singulett	m	Multiplett
^{13}C -NMR:	p	primär	s	sekundär
	t	tertiär	q	quartär

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Auswertung von ^1H - ^{13}C -HSQC- (engl. Heteronuclear Single Quantum Coherence) und ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektren (engl. Heteronuclear Multiple Bond Correlation).

HPLC-Chromatographie

Die Trennungen von Produktgemischen erfolgte mit einem HPLC-Chromatographen der Firma *Jasco* bestehend aus den Elementen *DG-2080-53*, *LG-2080-02S*, *PU-2080*, *UV-2075* und *LC-NetII/ADC*. Als Trennsäule wurde eine NUCLEOSIL[®] 100-7 C₁₈ der Firma *Macherey-Nagel* mit einer Partikelgröße von 7 μm und einer Porengröße von 100 Å eingesetzt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur Melting Point B-540 der Firma *Büchi* in einer offenen Kapillare gemessen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC Messung erfolgte an einem *Perkin Elmer* STA 6000 mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 K/min.

Rheologie

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit einem MCR 301 Rheometer der Firma *Anton Paar* durchgeführt. Als System wurde eine zylindrische Geometrie mit einem CC27-Messzylinder verwendet. Mit einer Peltier-Element wurde die Temperatur kontrolliert und eingestellt.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Bilder wurden im intermittierenden Modus mit einem Gerät der Marke *Bruker* (Innova) aufgenommen. Es wurde ein n-Typ Silizium Cantilever (Olympus AC 160TS) verwendet. Die AFM-Daten wurden mit Hilfe der Gwyddion-2.53 Software ausgewertet.

Polarisationsmikroskopie (POM)

Für die POM-Aufnahmen wurde ein *Olympus* BX41 Mikroskop mit gekreuzten Polarisationsfiltern, einer Heizeinheit und einer OptixCam Summit KZ OCS-SK2-52X Mikroskopie-Kamera verwendet.

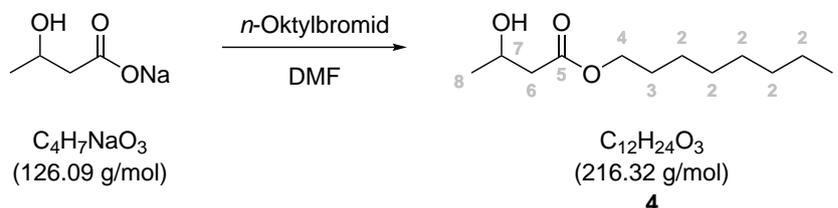
Quantenchemische Rechnungen

Die Geometrien der Strukturen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 16 optimiert.^[99] Berechnungen im angeregten Zustand wurden mit Hilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) durchgeführt.^[100] Für die Optimierungen der Strukturen wurde das drei-Parameter Hybridfunktional CAM-B3LYP verwendet.^[101] Als Basissatz diente def2-TZVP.^[102] Eigenschaften der optimierten Strukturen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE berechnet.^[103] Die Berechnungen erfolgten mit dem implementierten *Coupled-Cluster Singles-and-Doubles Model* (CC2).^[104] Verwendet wurde ebenfalls der Basissatz def2-TZVP.

Für die Visualisierung der Ergebnisse wurden die Programme GaussView 6.0 und IboView verwendet.

5.3 Synthesevorschriften

β -Hydroxybutansäureoktylester (4)



Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Natrium- β -hydroxybutanoat	2.16	272	126.09	1.07	
<i>n</i> -Oktylbromid	2.01	389	193.13	1.00	0.35
<i>N,N</i> -Dimethylformamid					10

Durchführung:

Natrium- β -hydroxybutanoat wird in DMF gelöst und anschließend *n*-Oktylbromid zugegeben. Die Reaktionslösung wird 20 Stunden bei 100 °C gerührt und anschließend mit 150 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit jeweils 40 mL Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen fünfmal mit jeweils 30 mL wässriger Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 2:1, R_f -Wert: ~ 0.35) wird das Produkt erhalten.

Auswaage: 404 mg, 1.87 mmol \cong 93% Ausbeute

Habitus: farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

4.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 1 H, OH), 3.99 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2 H, C⁴H₂), 3.99 (m, 1 H, C⁷H), 2.32 (m, 2 H, C⁶H₂), 1.54 (m, 2 H, C³H₂), 1.25 (m, 10 H, C²H₂), 1.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 3 H, C⁸H₃), 0.86 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3 H, C¹H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

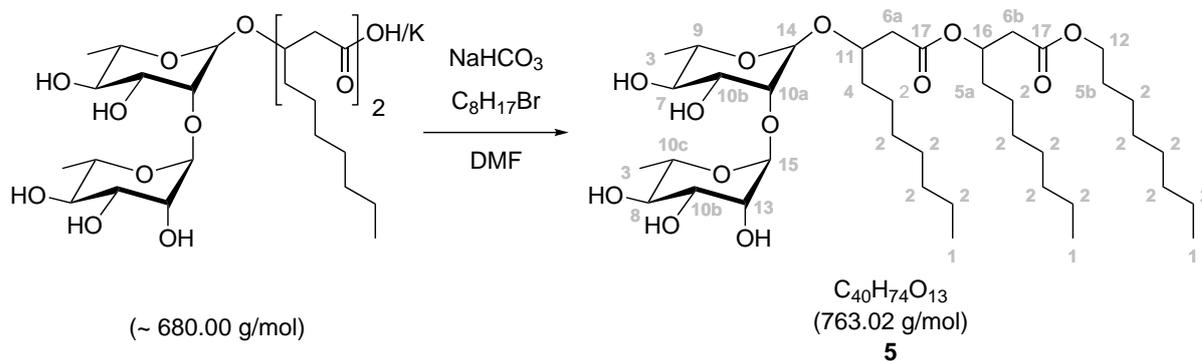
171.18 (q, C⁵), 63.61 (s, C⁴), 63.42 (t, C⁷), 44.02 (s, C⁶), 31.20 (s, C²), 28.60 (s, C²), 28.58 (s, C²), 28.12 (s, C³), 25.36 (s, C²), 23.37 (p, C⁸), 22.07 (s, C²), 13.95 (p, C¹).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₂H₂₄O₃+Na]⁺: 239.1618, gefunden: 239.1622.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3447 (b), 2957 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1734 (s), 1717 (s), 1458 (w), 1289 (w), 1173 (m), 1069 (w), 945 (w).

Dirhamnolipidoktylester (5)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Dirhamnolipid	~ 0.98	664	~ 680.00	1.00	
<i>n</i> -Oktylbromid	0.98	189	193.13	1.00	
Natriumhydrogencarbonat	1.23	103	84.01	1.25	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid					5

Durchführung:

Das Dirhamnolipid und Natriumhydrogencarbonat werden vorgelegt und anschließend DMF und *n*-Oktylbromid zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei 100 °C eine Stunde gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und viermal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden viermal mit jeweils 15 mL wässriger Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatografischer Reinigung (Eluent: Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 9:1, R_f -Wert: ~ 0.1) wird das Produkt erhalten.

Diese Reaktionsführung ist auf beliebige primäre Halogenalkane übertragbar und skalierbar.

Auswaage: 424 mg, ~ 0.55 mmol $\hat{=}$ 56% Ausbeute

Habitus: sehr viskose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

5.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$, 1 H, C^{16}H), 4.92 (s, 1 H, C^{15}H), 4.90 (s, 1 H, C^{14}H), 4.63 (bs, 5 H, OH), 4.18 (m, 1 H, C^{13}H), 4.05 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H, C^{12}H_2), 4.05 (m, 1 H, C^{11}H), 3.77 (m, 4 H, C^{10}H), 3.63 (m, 1 H, C^9H), 3.50 (m, 1 H, C^8H), 3.38 (m, 1 H, C^7H), 2.53 (m, 4 H, C^6H_2), 1.61 (m, 4 H, C^5H_2), 1.50 (m, 2 H, C^4H_2), 1.26 (m, 38 H, C^2H_2 , C^3H_3), 0.87 (m, 9 H, C^1H_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

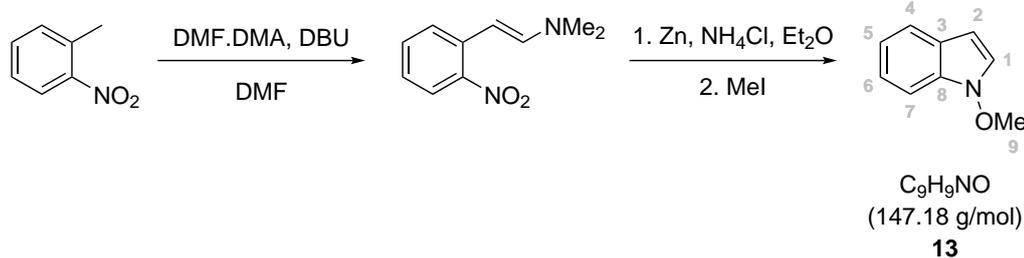
171.16 (q, C^{17}), 170.99 (q, C^{17}), 102.70 (t, C^{15}), 97.32 (t, C^{14}), 79.77 (t, $\text{C}^{10\text{a}}$), 73.79 (t, C^{11}), 73.16 (t, C^7), 72.63 (t, C^8), 71.44 (t, $\text{C}^{10\text{b}}$), 70.99 (t, C^{16}), 70.70 (t, C^{13}), 69.04 (t, $\text{C}^{10\text{c}}$), 68.69 (t, C^9), 65.32 (s, C^{12}), 40.25 (s, $\text{C}^{6\text{a}}$), 39.27 (s, $\text{C}^{6\text{b}}$), 34.06 (s, $\text{C}^{5\text{a}}$), 33.18 (s, C^4), 31.93 (s, C^2), 29.81 (s, C^2), 29.34 (s, C^2), 28.66 (s, $\text{C}^{5\text{b}}$), 26.09 (s, C^2), 25.23 (s, C^2), 24.87 (s, C^2), 22.76 (s, C^2), 17.77 (p, C^3), 17.68 (p, C^3), 14.23 (p, C^1).

LR-MS (ESI-pos.), m/z:

Berechnet für Di-RL-C8-C8-C8: $[\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_{13}+\text{NH}_4]^+$: 725.0, gefunden: 726.1, berechnet für Di-RL-C8-C10-C8: $[\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{O}_{13}+\text{NH}_4]^+$: 753.0, gefunden: 753.2, berechnet für Di-RL-C10-C10-C8: $[\text{C}_{40}\text{H}_{74}\text{O}_{13}+\text{NH}_4]^+$: 781.1, gefunden: 780.9, berechnet für Di-RL-C10-C12:1-C8: $[\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{O}_{13}+\text{NH}_4]^+$: 807.1, gefunden: 807.9, berechnet für Di-RL-C10-C12-C8: $[\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{O}_{13}+\text{NH}_4]^+$: 809.1, gefunden: 810.1.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3379 (b), 2955 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1736 (s), 1456 (w), 1379 (w), 1283 (w), 1260 (w), 1163 (w), 1126 (m), 1032 (s), 982 (m), 918 (w), 837 (w), 808 (m), 721 (w), 706 (w).

1-Methoxyindol (13)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [g]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
2-Nitrotoluol	21.88	3.000		137.14	1.0	
DMF.DMA	45.92	5.470	0.90	119.16	2.1	6.10
DBU	2.21	0.337	1.02	152.24	2.1	0.33
abs. DMF						25
Diethylether						150
Zink-Pulver	242.00	15.812		65.38	11.0	
Ammoniumchlorid	80.50	4.304		53.49	3.7	
Methyliodid	116.00	16.460	2.27	141.94	5.3	7.25
NaOH _{aq} 10%						150
Aliquat [®] 336	2.48	1.003		404.16	0.1	150

Durchführung:

2-Nitrotoluol wird in absolutem Dimethylformamid vorgelegt und DMF.DMA sowie DBU zugegeben. Die Reaktionslösung wird 45 Stunden bei 160 °C unter Rückfluss und weitere 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 150 mL Diethylether aufgenommen. Der Lösung werden unter starkem Rühren Zinkpulver und Ammoniumchlorid, gelöst in 30 mL Wasser, zugegeben. Die Suspension wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und mit etwas Diethylether nachgewaschen. Das Filtrat wird in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase dreimal mit jeweils 25 mL gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Zur Etherlösung werden Methyliodid, 150 mL 10%ige Natronlauge und Aliquat[®]336 gegeben und 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20 mL gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im

Vakuum entfernt und der Rückstand anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 7:3, R_f -Wert ~ 0.4).

Auswaage: 650 mg, 4.42 mmol $\hat{=}$ 20% Ausbeute

Habitus: leicht gelbe Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, C¹H), 7.56 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.46 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.20 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.20 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.36 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 4.06 (s, 3 H, OC⁹H₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

131.29 (q, C⁸), 123.96 (t, C¹), 123.72 (q, C³), 122.04 (t, C⁶), 120.90 (t, C⁴), 119.70 (t, C⁵), 108.08 (t, C⁷), 97.58 (t, C²), 65.87 (p, C⁹).

HR-MS (APCI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₉H₉NO+H]⁺: 148.0757, gefunden: 148.0765.

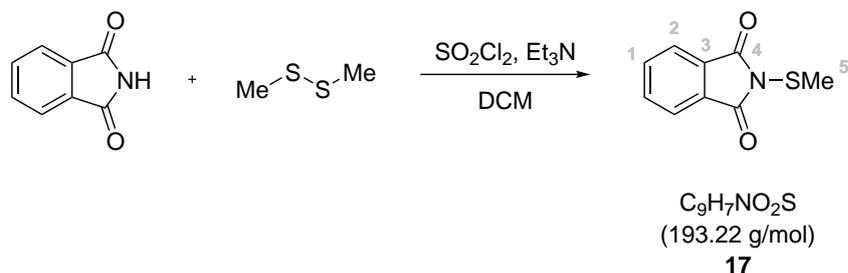
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3129 (w), 3106 (w), 3053 (w), 2974 (w), 2936 (w), 2820 (w), 1451 (w), 1321 (m), 1221 (m), 1076 (w), 1036 (m), 959 (m), 756 (m), 735 (s), 706 (m), 694 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

270 (3.69).

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Acheson *et al.*^[105]

N-Thiomethylphthalimid (17)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Phthalimid	2.51	369		147.13	2.0	
Dimethyldisulfid	1.25	118	1.06	94.19	1.0	0.11
Sulfurylchlorid	2.50	335	1.67	134.13	2.0	0.20
Triethylamin	3.30	334	0.73	101.19	2.6	0.46
DCM (abs.)						6.50

Durchführung:

In 2.5 mL absolutem Dichlormethan wird Dimethylsulfid vorgelegt, 10 μL Triethylamin zugegeben und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Das Sulfurylchlorid wird separat in 1 mL absolutem Dichlormethan gelöst und innerhalb von 5 min bei 0 °C zur Dimethylsulfidlösung getropft. Die Reaktionslösung wird 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das Phthalimid wird in 3 mL absolutem Dichlormethan suspendiert, auf 0 °C gekühlt und anschließend Triethylamin zugegeben. Innerhalb von 45 min wird die zuvor zubereitete Lösung bei 0 °C zum Phthalimid getropft. Nach beendeter Zugabe wird zunächst 90 min bei 0 °C weitergerührt und anschließend weitere 30 min bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird filtriert, mit Wasser und mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit wenig Dichlormethan aufgenommen und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mit leichten Verunreinigungen weiter umgesetzt.

Auswaage: 320 mg, 1.66 mmol $\hat{=}$ 66% Ausbeute

Habitus: weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.92 (m, 2 H, C^2H), 7.78 (m, 2 H, C^1H), 2.54 (s, 3 H, SC^5H_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

168.23 (q, C^4), 134.73 (t, C^1), 132.27 (q, C^3), 124.01 (t, C^2), 22.58 (p, C^5).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}+\text{H}]^+$: 194.0270, gefunden: 194.0266.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

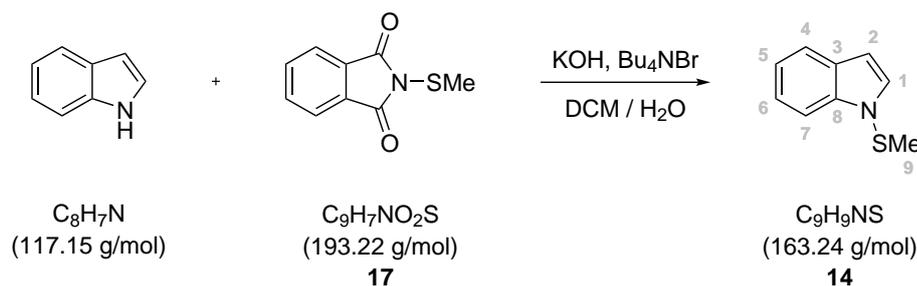
3094 (w), 2992 (w), 2922 (w), 1784 (m), 1736 (m), 1711 (m), 1609 (m), 1466 (m), 1341 (m), 1283 (s), 1053 (m), 964 (m), 866 (m), 800 (m), 710 (s), 685 (s).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

294 (3.17).

Schmelzpunkt: 178.8 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Cesario *et al.*^[106]

1-Thiomethylindol (14)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Indol	1.03	121	117.15	1.0	
<i>N</i> -Thiomethylphthalimid (17)	1.99	384	193.22	2.0	
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid	0.21	68	322.38	0.2	
KOH (50%ige wässrige Lösung)					1
Dichlormethan					24

Durchführung:

Indol und die Hälfte des Tetra-*n*-butylammoniumbromids werden vorgelegt, 4 mL Dichlormethan und 50%ige wässrige Kaliumhydroxidlösung zugegeben. Unter starkem Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von *N*-Thiomethylphthalimid in 20 mL Dichlormethan zugetropft. Nach zehn Minuten wird die zweite Hälfte Tetra-*n*-butylammoniumbromid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch mit 15 mL Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird einmal mit Wasser gewaschen und einmal mit einer Mischung aus 15 mL Wasser mit 2 mL Essigsäure. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.8).

Auswaage: 120 mg, 0.73 mmol \cong 71% Ausbeute

Habitus: gelbe Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.58 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, C¹H), 7.26 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.12 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.59 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 2.58 (s, 3 H, SC⁹H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

139.35 (q, C⁸), 134.50 (t, C¹), 129.14 (q, C³), 122.55 (t, C⁶), 120.90 (t, C⁴), 120.59 (t, C⁵), 110.67 (t, C⁷), 104.63 (t, C²), 23.52 (p, C⁹).

HR-MS (APCI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₉H₉NS+H]⁺: 164.0528, gefunden: 164.0570.

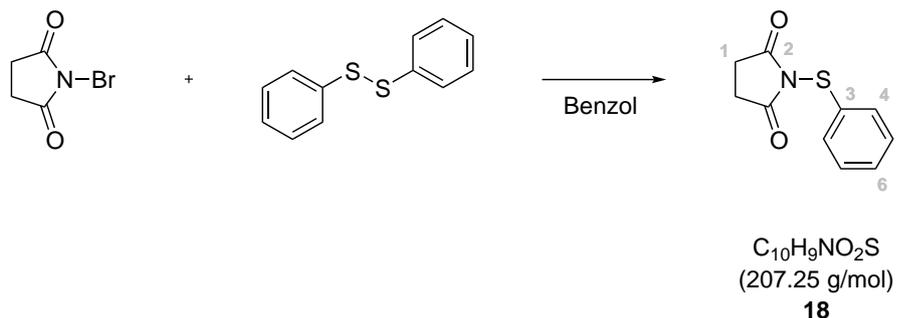
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3102 (w), 3048 (w), 2984 (w), 2913 (w), 2807 (w), 1441 (m), 1296 (m), 1267 (m), 1204 (m), 1159 (m), 1140 (m), 955 (m), 762 (m), 739 (s), 718 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

265 (3.83).

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Gilow *et al.*^[85]

***N*-Thiophenylsuccinimid (18)****Chemikalien:**

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
<i>N</i> -Bromsuccinimid	10	1.78	177.99	2	
Diphenyldisulfid	5	1.09	218.33	1	
Benzol (absolut)					10

Durchführung:

Das *N*-Bromsuccinimid und Diphenyldisulfid werden in absolutem Benzol vorgelegt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL *n*-Hexan versetzt und die Suspension 30 min gerührt. Es wird filtriert und der Rückstand mit eiskaltem *n*-Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert, filtriert und mit eiskaltem Ethanol gewaschen.

Auswaage: 632 mg, 3.05 mmol $\hat{=}$ 31% Ausbeute

Habitus: weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, C^4H), 7.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H, C^5H), 7.35 (m, 1 H, C^6H), 2.83 (s, 4 H, C^1H_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

176.51 (q, C^2), 134.04 (q, C^3), 132.61 (t, C^4), 130.14 (t, C^6), 129.52 (t, C^5), 28.74 (s, C^1).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}+\text{H}]^+$: 208.0427, gefunden: 208.0424, berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}+\text{Na}]^+$: 230.0246, gefunden: 230.0246.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

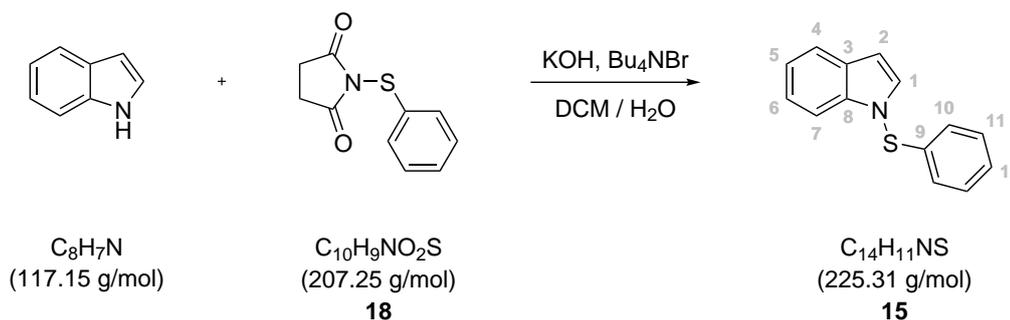
3061 (w), 2996 (w), 2940 (w), 1723 (s), 1713 (s), 1582 (w), 1481 (m), 1441 (m), 1427 (m), 1294 (s), 1244 (m), 1225 (m), 1134 (s), 1007 (m), 818 (m), 741 (s), 689 (m), 644 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

263 (3.37).

Schmelzpunkt: 110.0 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Lei *et al.*^[107]

1-Thiophenylindol (15)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Indol	0.97	114	117.15	1.0	
<i>N</i> -Thiophenylsuccinimid (18)	2.01	417	207.25	2.0	
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid	0.20	66	322.38	0.2	
KOH (50%ige wässrige Lösung)					1
Dichlormethan					18

Durchführung:

Indol und die Hälfte des Tetra-*n*-butylammoniumbromids werden vorgelegt, 3 mL Dichlormethan und 50%ige wässrige Kaliumhydroxidlösung zugegeben. Unter starkem Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von *N*-Thiophenylsuccinimid in 20 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 10 min wird die zweite Hälfte Tetra-*n*-butylammoniumbromid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch mit 15 mL Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird einmal mit Wasser gewaschen und einmal mit einer Mischung aus 15 mL Wasser mit 2 mL Essigsäure. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.8).

Auswaage: 187 mg, 0.83 mmol $\hat{=}$ 86% Ausbeute

Habitus: farbloser kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.64 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.56 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.56 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C¹H), 7.32 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2 H, C¹¹H), 7.20–7.28 (m, 2 H, C⁶H, C¹²H), 7.16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, C⁵H), 7.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 2 H, C¹⁰H), 6.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C²H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

139.49 (q, C⁸), 137.99 (q, C⁹), 134.80 (t, C¹), 129.46 (t, C¹¹), 129.21 (q, C³), 127.35 (t, C¹²), 124.57 (t, C¹⁰), 123.12 (t, C⁶), 121.19 (t, C⁵), 121.10 (t, C⁴), 110.76 (t, C⁷), 105.78 (t, C²).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

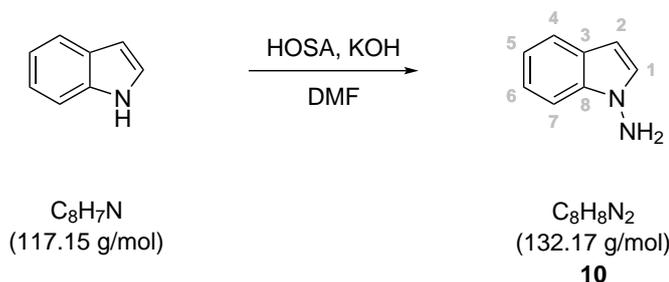
Berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NS}+\text{H}]^+$: 226.0685, gefunden: 226.0702.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3113 (w), 3048 (w), 1576 (w), 1478 (m), 1437 (m), 1206 (m), 1157 (m), 1144 (m), 762 (m), 729 (s), 685 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

259 (4.02).

1-Aminoindol (10)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Indol	9.13	1.07	117.15	1.0	
Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure	43.07	3.85	113.09	4.7	
Kaliumhydroxid		10.82	56.10		
<i>N,N</i> -Dimethylformamid					30

Durchführung:

Indol wird in 15 mL DMF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Der Lösung wird gemörseretes Kaliumhydroxid zugegeben und anschließend eine Lösung von HOSA in 15 mL DMF innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und eine weitere Stunde gerührt. Es werden 200 mL Wasser und 70 mL Toluol zugegeben. Nach der Trennung der Phasen wird die wässrige Phase viermal mit jeweils 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.4). Das Produkt wird anschließend aus *n*-Hexan unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert.

Auswaage: 466 mg, 3.53 mmol \cong 39% Ausbeute

Habitus: farbloser kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.49 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.45 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, 1 H, C¹H), 7.12 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1 H, C⁶H), 6.98 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.28 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 5.91 (bs, 2 H, NH₂).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

136.38 (q, C⁸), 129.89 (t, C¹), 125.77 (q, C³), 120.71 (t, C⁶), 120.11 (t, C⁴), 118.70 (t, C⁵), 109.51 (t, C⁷), 97.39 (t, C²).

HR-MS (ESI-pos., MeOH), m/z:

Berechnet für [C₈H₈N₂+H]⁺: 133.0760, gefunden: 133.0805.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

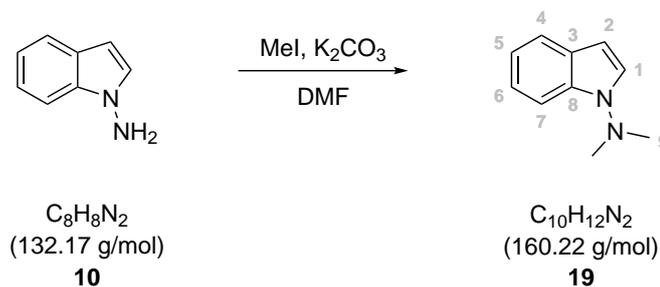
3322 (m), 3277 (w), 3212 (w), 3123 (w), 3102 (w), 3048 (w), 2118 (w), 1620 (m), 1505 (w), 1474 (m), 1458 (m), 1319 (m), 1234 (s), 1082 (w), 937 (m), 926 (m), 768 (s), 737 (s).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

275 (3.76).

Schmelzpunkt: 43.0 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Haberhauer *et al.*^[64]

1-(Dimethylamino)indol (19)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
1-Aminoindol (10)	0.7	95		132.17	1.0	
Iodmethan	4.6	648	2.28	141.94	6.3	0.28
Kaliumcarbonat		293		138.21		
DMF						3

Durchführung:

1-Aminoindol wird in DMF gelöst und Kaliumcarbonat sowie Iodmethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 20 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 20 mL wässriger Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.7).

Auswaage: 40 mg, 0.25 mmol $\hat{=}$ 36% Ausbeute

Habitus: farbloser kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, C¹H), 7.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.46 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.13 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.00 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1 H, C²H), 2.85 (s, 6 H, C⁹H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

134.39 (q, C⁸), 125.06 (q, C³), 122.50 (t, C¹), 121.41 (t, C⁶), 120.44 (t, C⁴), 119.31 (t, C⁵), 109.42 (t, C⁷), 100.04 (t, C²), 46.77 (p, C⁹).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

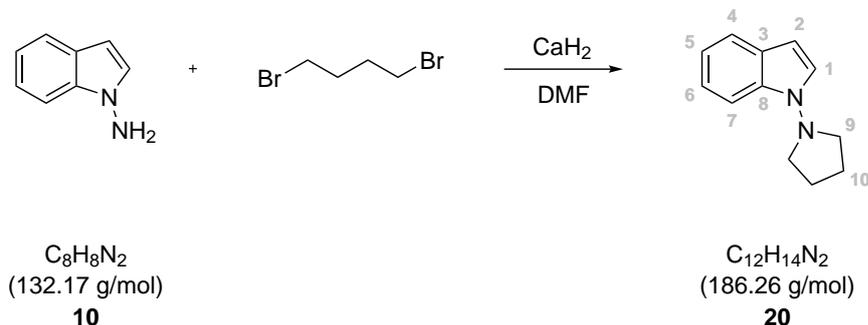
Berechnet für [C₁₀H₁₂N₂+H]⁺: 161.1073, gefunden: 161.1105.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3113 (w), 2998 (w), 2986 (w), 2953 (w), 2911 (w), 2859 (w), 2828 (w), 2791 (w), 2328 (w), 2118 (w), 1898 (w), 1786 (w), 1703 (m), 1614 (w), 1576 (w), 1476 (w), 1452 (m), 1331 (m), 1157 (m), 1080 (m), 1040 (m), 901 (m), 764 (m), 739 (s), 723 (s), 667 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

272 (3.68).

1-(Pyrrolidin-1-yl)indol (20)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
1-Aminoindol (10)	1.4	182		132.17	1.0	
1,4-Dibrombutan	5.6	1213	1.83	215.92	4.1	0.67
Calciumhydrid		441		42.09		
DMF						13.5

Durchführung:

1-Aminoindol wird in DMF gelöst und Calciumhydrid sowie 1,4-Dibrombutan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird drei Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend werden 80 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit jeweils 30 mL wässriger Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.7). Anschließend erfolgt eine weitere Reinigung des Produktgemisches mit Hilfe einer präparativen HPLC (Eluent: Dichlormethan/*n*-Hexan 9:1).

Auswaage: 42 mg, 0.23 mmol \cong 16% Ausbeute

Habitus: farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.73 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, C¹H), 7.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.45 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.12 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.00 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 3.21 (m, 4 H, C⁹H₂), 1.96 (m, 4 H, C¹⁰H₂),

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

135.24 (q, C⁸), 125.18 (q, C³), 123.56 (t, C¹), 121.36 (t, C⁶), 120.46 (t, C⁴), 119.27 (t, C⁵), 109.57 (t, C⁷), 100.05 (t, C²), 54.17 (s, C⁹), 22.23 (s, C¹⁰).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

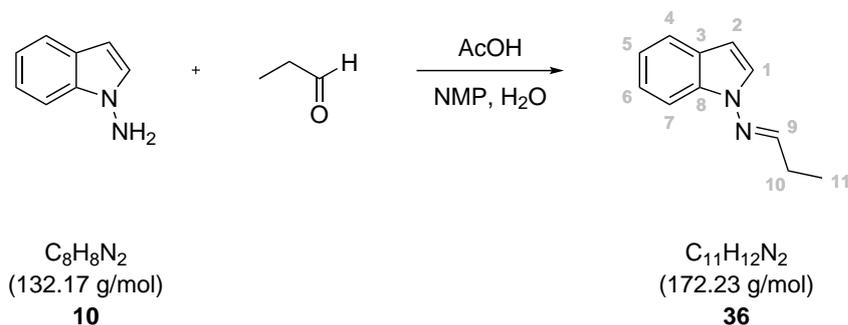
Berechnet für [C₁₂H₁₄N₂+H]⁺: 187.1230, gefunden: 187.1240.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3127 (w), 3102 (w), 3050 (w), 2967 (w), 2872 (w), 2837 (w), 2091 (w), 1478 (w), 1452 (m), 1327 (w), 1296 (w), 1213 (m), 1123 (w), 1090 (w), 1053 (w), 1007 (w), 880 (w), 760 (m), 737 (s), 708 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

272 (3.71).

***N*-(Ind-1-yl)propanimin (36)****Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
1-Aminoindol (10)	2.4	317		132.17	1.00	
Propanal	4.2	244	0.81	58.08	1.75	0.3
Eisessig						0.4
Wasser						0.2
NMP						20

Durchführung:

1-Aminoindol wird in NMP gelöst und Wasser, Eisessig sowie Propanal zugegeben. Die Reaktionslösung wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 70 mL Wasser zugegeben und zweimal mit jeweils 50 mL *n*-Hexan und zweimal mit jeweils 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.8).

Auswaage: 300 mg, 1.74 mmol \cong 73% Ausbeute

Habitus: gelbe Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

8.20 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 1 H, C⁹H), 8.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 1 H, C¹H), 7.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.20 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.07 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 1 H, C²H), 2.48 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 2 H, C¹⁰H₂), 1.18 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 3 H, C¹¹H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

152.49 (t, C⁹), 135.10 (q, C⁸), 126.14 (q, C³), 122.49 (t, C⁶), 120.60 (t, C⁴), 120.20 (t, C⁵), 118.53 (t, C¹), 109.90 (t, C⁷), 102.20 (t, C²), 25.62 (s, C¹⁰), 10.47 (p, C¹¹).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₁H₁₂N₂+H]⁺: 173.1073, gefunden: 173.1105.

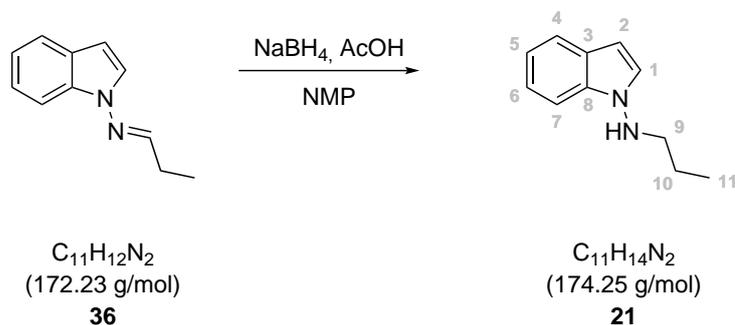
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3134 (w), 3106 (w), 3053 (w), 2971 (w), 2932 (w), 2874 (w), 2328 (w), 2116 (w), 1613 (w), 1478 (m), 1451 (s), 1316 (m), 1287 (s), 1209 (s), 1192 (s), 1007 (m), 880 (m), 739 (s), 702 (s).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

309 (3.98), 260 (4.11).

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Weiberth *et al.*^[108]

1-(Propylamino)indol (21)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
<i>N</i> -(Ind-1-yl)propanimin (36)	1.7	290	172.23	1.0	
Natriumborhydrid	1.5	55	37.83	0.9	
Eisessig					0.1
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon					15.5

Durchführung:

N-(Ind-1-yl)propanimin wird in 10 mL NMP gelöst und Natriumborhydrid zugegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von Eisessig in 5.5 mL NMP zugetropft. Es wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 40 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 25 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 mL gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung sowie 25 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 7:1, R_f -Wert ~ 0.3).

Auswaage: 279 mg, 1.6 mmol \cong 95% Ausbeute

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.60 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, C⁴H), 7.46 (dd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.7 Hz, 1 H, C⁷H), 7.22 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, C⁶H), 7.21 (d, ³J_{H,H} = 3.3 Hz, 1 H, C¹H), 7.10 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, C⁵H), 6.41 (dd, ³J_{H,H} = 3.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.8 Hz, 1 H, C²H), 4.84 (bs, 1 H, NH), 3.18 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2 H, C⁹H₂), 1.51 (sex, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, C¹⁰H₂), 0.98 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3 H, C¹¹H₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

135.51 (q, C⁸), 127.64 (t, C¹), 126.38 (q, C³), 121.64 (t, C⁶), 120.92 (t, C⁴), 119.52 (t, C⁵), 109.07 (t, C⁷), 99.21 (t, C²), 53.78 (s, C⁹), 21.27 (s, C¹⁰), 11.36 (p, C¹¹).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₁H₁₄N₂+H]⁺: 175.1230, gefunden: 175.1245.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

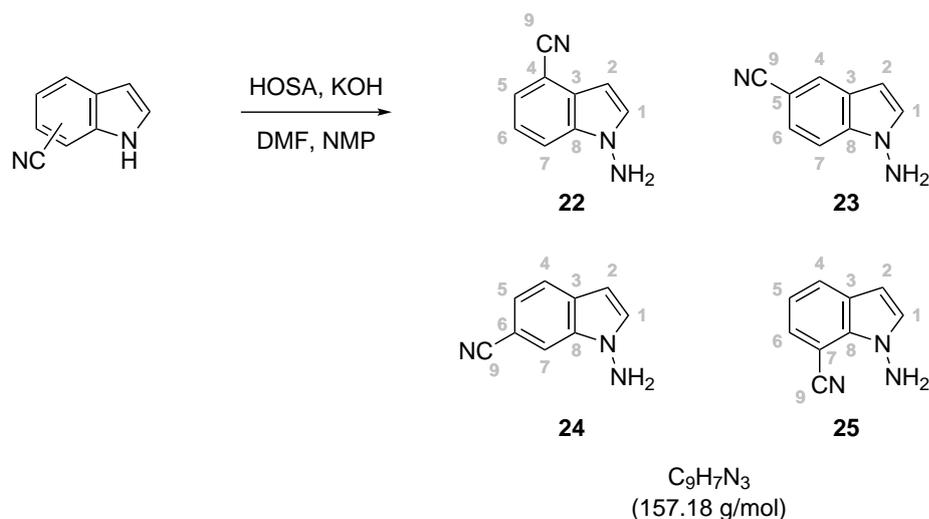
3300 (m), 3053 (w), 2961 (w), 2932 (w), 2870 (w), 1692 (m), 1614 (m), 1510 (m), 1448 (m), 1355 (m), 1322 (m), 1218 (m), 1123 (m), 1088 (m), 976 (m), 898 (m), 815 (m), 737 (s), 711 (s), 598 (m), 569 (m).

UV-VIS, 100 μmol/L in MeCN, λ[nm] (log ε):

274 (3.75).

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Frontana *et al.*^[109]

Allgemeine Synthesevorschrift für 1-Aminocyanoindeole



Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Cyanoindol	10	1.42	142.16	1.0	
Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure	80	9.05	113.09	8.0	
Kaliumhydroxid		10.00	56.10		
<i>N,N</i> -Dimethylformamid					15
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon					20

Durchführung:

Cyanoindol wird in DMF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Der Lösung wird gemörstertes Kaliumhydroxid zugegeben und anschließend eine Lösung von HOSA in NMP innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und zwei weitere Stunden gerührt. Es werden 150 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 60 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 70 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.3).

Ausbeute: 22: 66%, 23: 61%, 24: 52%, 25: 67%

Habitus: farblose Feststoffe

Charakterisierung von 1-Amino-4-cyanoindol (22) **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:**

7.81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, 1 H, C¹H), 7.53 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C⁵H), 7.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, C⁶H), 6.46 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 6.17 (bs, 2 H, NH₂).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

136.10 (q, C⁸), 133.27 (t, C¹), 126.39 (q, C³), 124.62 (t, C⁵), 120.80 (t, C⁶), 118.59 (q, C⁹), 115.14 (t, C⁷), 101.19 (q, C⁴), 97.39 (t, C²).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₉H₇N₃+H]⁺: 158.0713, gefunden: 158.0735.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3335 (m), 3285 (w), 3219 (w), 3125 (w), 2336 (w), 2220 (m), 2116 (w), 1622 (w), 1499 (m), 1437 (m), 1294 (m), 1165 (m), 1132 (m), 980 (m), 941 (m), 785 (m), 741 (s), 608 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

308 (3.74).

Schmelzpunkt: 142.6 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Aldous *et al.*^[110]

Charakterisierung von 1-Amino-5-cyanoindol (23) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:**

8.05 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.48 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C¹H), 6.48 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 6.14 (bs, 2 H, NH₂).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

137.83 (q, C⁸), 132.74 (t, C¹), 125.97 (t, C⁴), 125.43 (q, C³), 123.56 (t, C⁶), 120.78 (q, C⁹), 110.88 (t, C⁷), 100.79 (q, C⁵), 98.98 (t, C²).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₉H₇N₃+H]⁺: 158.0713, gefunden: 158.0726.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3352 (m), 3283 (w), 3125 (w), 3107 (w), 2216 (m), 2102 (w), 1626 (m), 1339 (m), 1277 (m), 1209 (m), 1088 (m), 1047 (m), 918 (m), 876 (s), 804 (s), 758 (m), 725 (s), 621 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

288 (3.65).

Schmelzpunkt: 136.1 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Hynes *et al.*^[111]

Charakterisierung von 1-Amino-6-cyanoindol (24) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:**

7.91 (m, 1 H, C⁷H), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.56 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, 1 H, C¹H), 7.32 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 6.14 (bs, 2 H, NH₂).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

135.24 (q, C⁸), 134.18 (t, C¹), 128.91 (q, C³), 121.44 (t, C⁴), 121.29 (t, C⁵), 120.66 (q, C⁹), 114.70 (t, C⁷), 102.10 (q, C⁶), 98.71 (t, C²).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₉H₇N₃+H]⁺: 158.0713, gefunden: 158.0756.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3337 (m), 3129 (w), 3106 (w), 2214 (m), 1613 (m), 1497 (m), 1458 (m), 1398 (w), 1333 (m), 1298 (w), 1233 (m), 1169 (w), 980 (m), 928 (m), 860 (s), 810 (s), 725 (s), 619 (s).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

285 (3.96), 318 (3.80).

Schmelzpunkt: 136.5 °C

Charakterisierung von 1-Amino-7-cyanoindol (25) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:**

7.85 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.58 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, 1 H, C¹H), 7.12 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1 H, C⁵H), 6.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C²H), 6.22 (bs, 2 H, NH₂).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

134.38 (q, C⁸), 132.59 (t, C¹), 128.17 (t, C⁶), 127.08 (q, C³), 125.95 (t, C⁴), 118.79 (t, C⁵), 117.96 (q, C⁹), 99.40 (t, C²), 93.16 (q, C⁷).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₉H₇N₃+H]⁺: 158.0713, gefunden: 158.0750.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

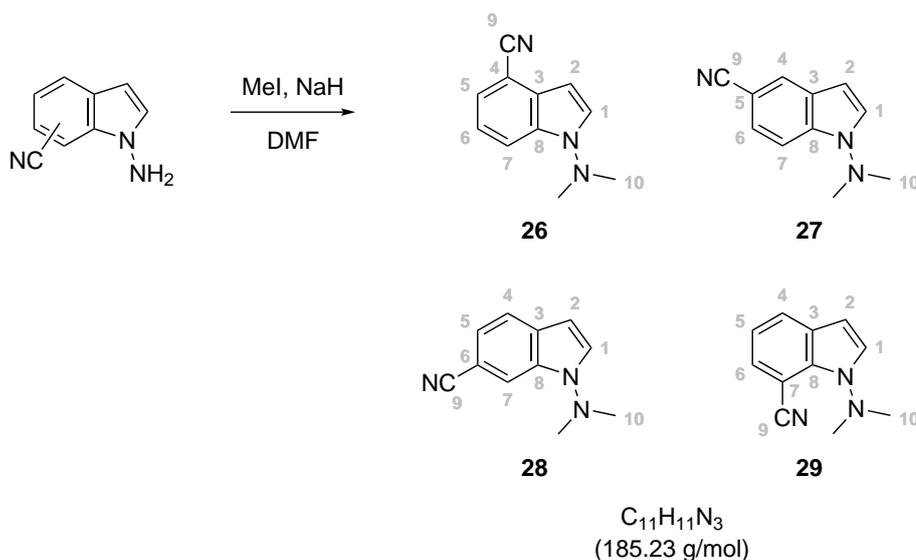
3356 (m), 3140 (w), 3104 (w), 3061 (w), 2216 (m), 1618 (m), 1443 (m), 1346 (m), 1323 (m), 1300 (m), 1279 (m), 1206 (m), 1042 (m), 882 (m), 841 (m), 797 (s), 716 (s), 640 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

311 (3.79).

Schmelzpunkt: 98.7 °C

Allgemeine Synthesevorschrift für 1-(Dimethylamino)cyanoindeole



Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	ρ [g/mL]	eq	V [mL]
1-Aminocyanoindol	2	0.314	157.18		1.0	
Iodmethan	20	2.839	141.94	2.28	10.0	1.25
Natriumhydrid		1.000	23.99			
DMF						20

Durchführung:

1-Aminocyanoindol wird in DMF gelöst und Iodmethan sowie Natriumhydrid zugegeben. Es wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 120 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit jeweils 40 mL wässriger Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.6).

Ausbeute: 26: 93%, 27: 59%, 28: 62%, 29: 68%

Habitus: 26, 28, 29: gelbliche Feststoffe, 27: gelbes Öl

Charakterisierung von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (26) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:**

8.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, C¹H), 7.82 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.56 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C⁵H), 7.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, C⁶H), 6.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1 H, C²H), 2.88 (s, 6 H, C¹⁰H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

134.23 (q, C⁸), 126.38 (t, C¹), 125.65 (q, C³), 125.16 (t, C⁵), 121.60 (t, C⁶), 118.38 (q, C⁹), 114.81 (t, C⁷), 101.62 (q, C⁴), 98.43 (t, C²), 46.95 (p, C¹⁰).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₁H₁₁N₃+H]⁺: 186.1026, gefunden: 186.1046.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3127 (w), 3073 (w), 2998 (w), 2862 (w), 2828 (w), 2795 (w), 2220 (m), 1699 (w), 1452 (m), 1425 (m), 1339 (m), 1273 (m), 1152 (m), 1126 (m), 1040 (m), 963 (m), 793 (s), 749 (s), 712 (s), 656 (m), 619 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

309 (3.89).

Schmelzpunkt: 81.8 °C

Charakterisierung von 1-(Dimethylamino)-5-cyanoindol (27) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:**

8.08 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1 H, C⁴H), 8.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, C¹H), 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.48 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1 H, C⁶H), 6.64 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, 1 H, C²H), 2.86 (s, 6 H, C¹⁰H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

136.06 (q, C⁸), 126.25 (t, C⁴), 125.44 (t, C¹), 124.70 (q, C³), 124.34 (t, C⁶), 120.56 (q, C⁹), 110.60 (t, C⁷), 101.51 (q, C⁵), 101.47 (t, C²), 46.84 (p, C¹⁰).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₁H₁₁N₃+H]⁺: 186.1026, gefunden: 186.1037.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3106 (w), 2994 (w), 2957 (w), 2915 (w), 2861 (w), 2828 (w), 2787 (w), 2216 (m), 1161 (m), 1472 (m), 1452 (m), 1337 (s), 1223 (m), 1161 (m), 1084 (m), 1040 (m), 1017 (m), 887 (m), 810 (s), 791 (m), 760 (m), 718 (s), 652 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

283 (3.63).

Charakterisierung von 1-(Dimethylamino)-6-cyanoindol (28)**¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ[ppm]:**

8.15 (d, ³*J*_{H,H} = 3.4 Hz, 1 H, C¹H), 7.90 (m, 1 H, C⁷H), 7.71 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.2 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 0.6 Hz, 1 H, C⁴H), 7.36 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, C⁵H), 6.63 (dd, ³*J*_{H,H} = 3.4 Hz, ³*J*_{H,H} = 0.8 Hz, 1 H, C²H), 2.88 (s, 6 H, C¹⁰H₃).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ[ppm]:

133.33 (q, C⁸), 128.09 (q, C³), 127.29 (t, C¹), 122.05 (t, C⁵), 121.73 (t, C⁴), 120.41 (q, C⁹), 114.23 (t, C⁷), 103.07 (q, C⁶), 101.17 (t, C²), 46.90 (p, C¹⁰).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₁H₁₁N₃+H]⁺: 186.1026, gefunden: 186.1027, berechnet für [C₁₁H₁₁N₃+Na]⁺: 208.0845, gefunden: 208.0844.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3102 (m), 2999 (w), 2963 (w), 2866 (w), 2216 (m), 1757 (w), 1499 (m), 1456 (s), 1341 (m), 1289 (m), 1190 (m), 1173 (m), 1022 (m), 932 (m), 855 (s), 808 (s), 729 (s), 629 (s).

UV-VIS, 50 μmol/L in DCM, λ[nm] (log ε):

285 (4.00), 317 (3.80).

Schmelzpunkt: 88.9 °C

Charakterisierung von 1-(Dimethylamino)-7-cyanoindol (29)**¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ[ppm]:**

8.06 (d, ⁴*J*_{H,H} = 3.5 Hz, 1 H, C¹H), 7.87 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.0 Hz, 1 H, C⁴H), 7.60 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 0.9 Hz, 1 H, C⁶H), 7.16 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz, ³*J*_{H,H} = 7.6 Hz, 1 H, C⁵H), 6.67 (dd, ³*J*_{H,H} = 3.4 Hz, ³*J*_{H,H} = 3.5 Hz, 1 H, C²H), 2.88 (s, 6 H, C¹⁰H₃).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ[ppm]:

132.75 (q, C⁸), 128.57 (t, C⁶), 126.09 (t, C⁴), 126.07 (q, C³), 124.39 (t, C¹), 119.58 (t, C⁵), 117.42 (q, C⁹), 101.89 (t, C²), 93.11 (q, C⁷), 46.94 (p, C¹⁰).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₁H₁₁N₃+H]⁺: 186.1026, gefunden: 186.1048, berechnet für [C₁₁H₁₁N₃+Na]⁺: 208.0845, gefunden: 208.0865.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

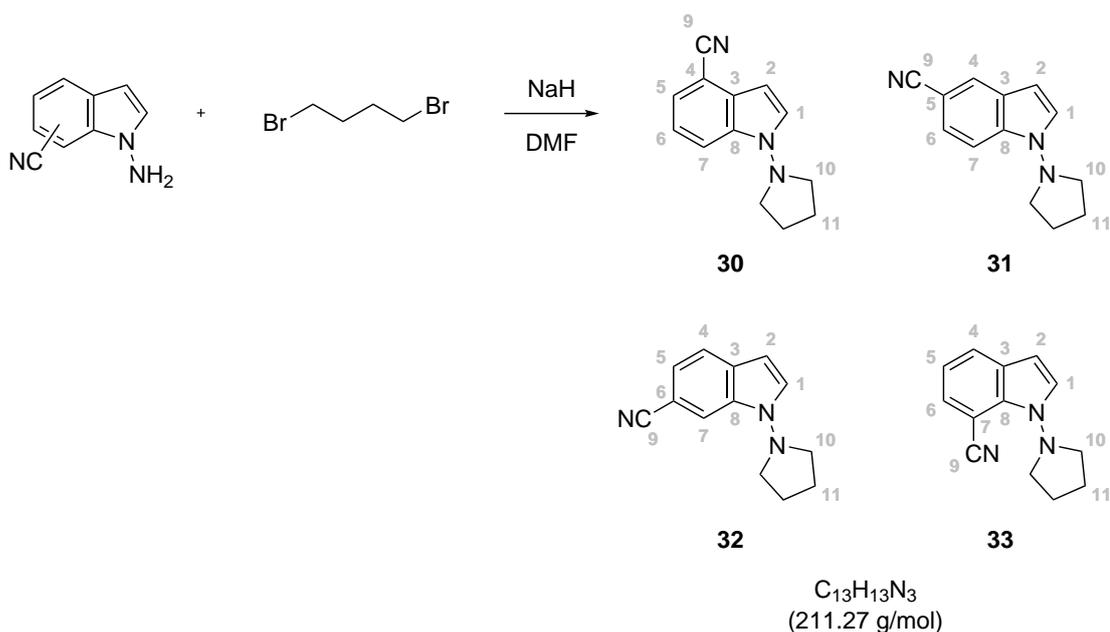
3127 (w), 3104 (w), 2992 (w), 2963 (w), 2909 (w), 2216 (m), 1479 (m), 1441 (m), 1314 (m), 1275 (m), 1153 (m), 1042 (m), 1015 (m), 964 (m), 845 (m), 789 (s), 729 (s).

UV-VIS, 100 μmol/L in MeCN, λ[nm] (log ε):

313 (3.80).

Schmelzpunkt: 42.8 °C

Allgemeine Synthesevorschrift für 1-(Pyrrolidin-1-yl)cyanoindeole



Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	ρ [g/mL]	eq	V [mL]
1-Aminocyanindol	3.0	472	157.18		1.0	
1,4-Dibrombutan	4.5	972	215.92	1.81	1.5	0.54
Natriumhydrid		500	23.99			
DMF						25

Durchführung:

1-Aminocyanindol wird in DMF gelöst und 1,4-Dibrombutan sowie Natriumhydrid zugegeben. Es wird vier Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 70 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 30 mL wässriger Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R_f -Wert \sim 0.6). Anschließend erfolgt eine weitere Reinigung des Produktgemisches mit Hilfe einer präparativen HPLC (Eluent: Dichlormethan/*n*-Hexan 4:1).

Ausbeute: 30: 7%, 31: 10%, 32: 3%, 33: 5%

Habitus: 30, 32, 33: gelbes Öl, 31: gelber Feststoff

Charakterisierung von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-4-cyanoindol (30) **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:**

7.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, C^7H), 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 1 H, C^1H), 7.45 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C^5H), 7.23 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, C^6H), 6.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1 H, C^2H), 3.27 (m, 4 H, C^{10}H_2), 2.04 (m, 4 H, C^{11}H_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

135.89 (q, C^8), 126.64 (q, C^3), 125.42 (t, C^5), 125.12 (t, C^1), 121.51 (t, C^6), 118.85 (q, C^9), 114.85 (t, C^7), 103.19 (q, C^4), 99.74 (t, C^2), 55.15 (s, C^{10}), 22.86 (s, C^{11}).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3+\text{H}]^+$: 212.1182, gefunden: 212.1201.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3127 (w), 3104 (w), 2971 (w), 2876 (w), 2839 (w), 2222 (m), 1483 (m), 1429 (m), 1333 (m), 1267 (m), 1215 (m), 1134 (m), 1053 (m), 970 (m), 791 (m), 746 (s), 716 (m), 665 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

308 (3.93).

Charakterisierung von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-5-cyanoindol (31) **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:**

7.92 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1 H, C^4H), 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1 H, C^7H), 7.49 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 1 H, C^1H), 7.42 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, C^6H), 6.57 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1 H, C^2H), 3.26 (m, 4 H, C^{10}H_2), 2.04 (m, 4 H, C^{11}H_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

137.52 (q, C^8), 126.36 (t, C^4), 124.94 (q, C^3), 124.64 (t, C^6), 124.30 (t, C^1), 120.81 (q, C^9), 110.69 (t, C^7), 102.56 (q, C^5), 101.67 (t, C^2), 54.80 (s, C^{10}), 22.62 (s, C^{11}).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3+\text{H}]^+$: 212.1182, gefunden: 212.1196.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3127 (w), 3102 (w), 2974 (w), 2874 (w), 2214 (m), 1609 (m), 1476 (m), 1451 (m), 1337 (m), 1098 (m), 878 (m), 808 (s), 758 (m), 718 (s), 623 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

285 (3.62).

Schmelzpunkt: 94.6 °C

Charakterisierung von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-6-cyanoindol (32) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:**

7.90 (s, 1 H, C^7H), 7.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, C^4H), 7.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, C^1H), 7.31 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, C^5H), 6.56 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C^2H), 3.27 (m, 4 H, C^{10}H_2), 2.05 (m, 4 H, C^{11}H_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

134.97 (q, C^8), 128.51 (q, C^3), 126.17 (t, C^1), 122.62 (t, C^5), 121.68 (t, C^4), 120.93 (q, C^9), 115.13 (t, C^7), 104.46 (q, C^6), 101.60 (t, C^2), 55.12 (s, C^{10}), 22.84 (s, C^{11}).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3+\text{H}]^+$: 212.1182, gefunden: 212.1186, berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3+\text{Na}]^+$: 234.1002, gefunden: 234.1003.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3119 (w), 3063 (w), 2971 (w), 2926 (w), 2849 (w), 2216 (m), 1721 (m), 1614 (m), 1462 (s), 1337 (m), 1213 (m), 936 (m), 882 (m), 816 (s), 760 (m), 725 (s), 629 (s).

UV-VIS, 50 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

284 (3.98), 318 (3.81).

Charakterisierung von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-7-cyanoindol (33) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:**

7.77 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, C^4H), 7.55 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C^6H), 7.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 1 H, C^1H), 7.11 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1 H, C^5H), 6.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 1 H, C^2H), 3.11–3.49 (m, 4 H, C^{10}H_2), 2.06 (m, 4 H, C^{11}H_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

135.28 (q, C^8), 129.14 (t, C^6), 126.35 (q, C^3), 125.93 (t, C^4), 123.28 (t, C^1), 119.60 (t, C^5), 117.99 (q, C^9), 102.33 (t, C^2), 94.40 (q, C^7), 55.24 (s, C^{10}), 22.78 (s, C^{11}).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

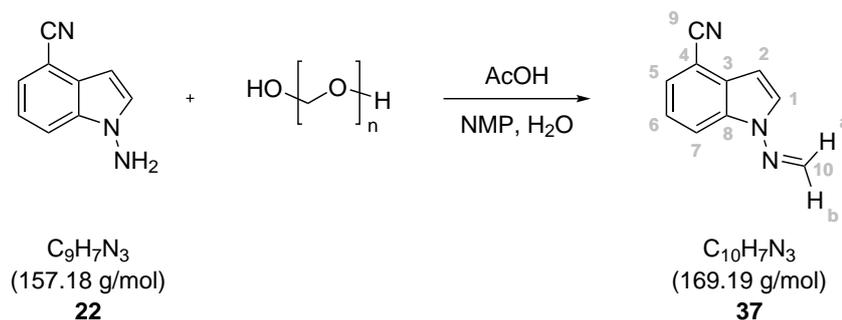
Berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3+\text{H}]^+$: 212.1182, gefunden: 212.1183, berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3+\text{Na}]^+$: 234.1002, gefunden: 234.1001.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3125 (w), 3102 (w), 2957 (w), 2920 (w), 2835 (w), 2214 (m), 1478 (w), 1443 (m), 1346 (w), 1319 (m), 1269 (m), 1115 (w), 1055 (m), 968 (w), 795 (s), 743 (m), 718 (s).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

315 (3.75).

N-(4-Cyanoindol-1-yl)methanimin (37)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
1-Amino-4-cyanoindol (22)	3.4	531	157.18	1.0	
Paraformaldehyd	7.0	209	30.03	2.1	0.3
Eisessig					0.5
Wasser					0.5
NMP					33

Durchführung:

1-Amino-4-cyanoindol wird in NMP gelöst und Wasser, Eisessig sowie Paraformaldehyd zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird vier Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend auf 800 mL Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in Dichlormethan gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Auswaage: 418 mg, 2.47 mmol $\hat{=}$ 73% Ausbeute

Habitus: weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$, 1 H, C^7H), 7.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7 \text{ Hz}$, 1 H, C^1H), 7.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H, C^5H), 7.47 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.2 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}^{10}\text{H}^{\text{a}}$), 7.33 (m, 1 H, C^6H), 6.96 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}^{10}\text{H}^{\text{b}}$), 6.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6 \text{ Hz}$, 1 H, C^2H).

Zur Zuordnung der olefinischen Wasserstoffatome wurde ein 1D-NOESY-Experiment durchgeführt.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

136.08 (s, C^{10}), 136.06 (q, C^8), 128.09 (q, C^3), 126.53 (t, C^5), 123.26 (t, C^6), 118.28 (q, C^9), 117.83 (t, C^1), 115.49 (t, C^7), 103.56 (q, C^4), 102.69 (t, C^2).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3+\text{H}]^+$: 170.0713, gefunden: 170.0741.

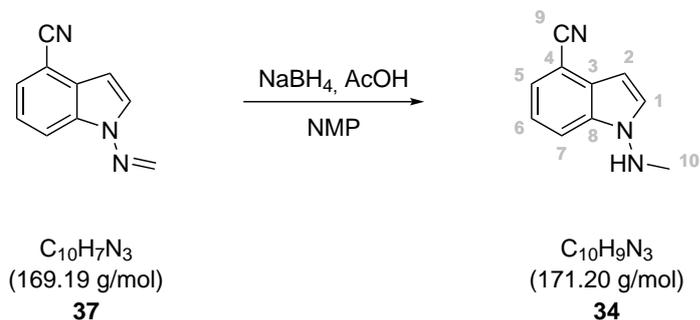
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3134 (w), 3117 (w), 3046 (w), 2951 (w), 2218 (m), 1614 (m), 1506 (m), 1487 (m), 1425 (s), 1387 (m), 1335 (m), 1261 (s), 1213 (m), 1155 (m), 1138 (m), 961 (m), 787 (m), 743 (s), 700 (s), 669 (m), 610 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

269 (4.18), 311 (4.06).

Schmelzpunkt: 94.5 °C

1-(Methylamino)-4-cyanoindol (34)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
<i>N</i> -(4-Cyanoindol-1-yl)methanimin	3.3	551	169.19	1.0	
Natriumborhydrid	3.1	117	37.83	0.9	
Eisessig					0.2
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon					35

Durchführung:

N-(4-Cyanoindol-1-yl)methanimin wird in 20 mL NMP gelöst und Natriumborhydrid zugegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur innerhalb von 40 Minuten eine Lösung von Eisessig in 15 mL NMP zugetropft. Es wird weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 30 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 25 mL wässriger Lithiumchloridlösung (w/w = 5%) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.5).

Auswaage: 274 mg, 1.6 mmol $\hat{=}$ 49% Ausbeute

Habitus: leicht gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, C⁷H), 7.73 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3 \text{ Hz}$, 1 H, C¹H),
7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$, 1 H, C⁵H), 7.30 (m, 1 H, C⁶H), 6.60 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7 \text{ Hz}$, 1 H, NH),
6.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, C²H), 2.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7 \text{ Hz}$, 3 H, C¹⁰H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

134.53 (q, C⁸), 131.04 (t, C¹), 126.41 (q, C³), 124.86 (t, C⁵), 121.17 (t, C⁶), 118.46 (q, C⁹),
114.90 (t, C⁷), 101.60 (q, C⁴), 97.03 (t, C²), 39.23 (p, C¹⁰).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3+\text{H}]^+$: 172.0869, gefunden: 172.0901.

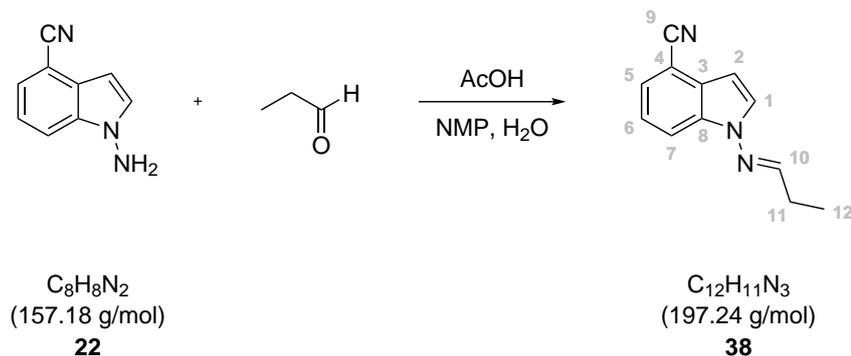
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3306 (m), 3111 (w), 2984 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2870 (w), 2218 (m), 1505 (m), 1489 (m),
1445 (m), 1429 (m), 1354 (m), 1327 (m), 1283 (m), 1125 (m), 1059 (w), 1045 (m), 943 (m),
864 (m), 833 (m), 787 (s), 745 (s), 706 (s), 610 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

309 (3.95).

Schmelzpunkt: 78.0 °C

N-(4-Cyanoind-1-yl)propanimin (38)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
22	5.0	782		157.18	1.00	
Propanal	8.8	510	0.81	58.08	1.75	0.63
Eisessig						0.80
Wasser						0.50
NMP						30

Durchführung:

1-Amino-4-cyanoindol wird in NMP gelöst und Wasser, Eisessig sowie Propanal zugegeben. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 200 mL Wasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen.

Auswaage: 929 mg, 4.71 mmol \cong 94% Ausbeute

Habitus: weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 1 H, C^{10}H), 7.93 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, C^7H), 7.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 1 H, C^1H), 7.50 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C^5H), 7.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, C^6H), 6.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 1 H, C^2H), 2.57 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2 H, C^{11}H), 1.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 3 H, C^{12}H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

152.94 (t, C^{10}), 135.53 (q, C^8), 127.76 (q, C^3), 126.13 (t, C^5), 122.65 (t, C^6), 119.20 (t, C^1), 118.56 (q, C^9), 115.47 (t, C^7), 103.38 (q, C^4), 101.47 (t, C^2), 26.41 (s, C^{11}), 10.67 (p, C^{12}).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3+\text{H}]^+$: 198.1026, gefunden: 198.1049.

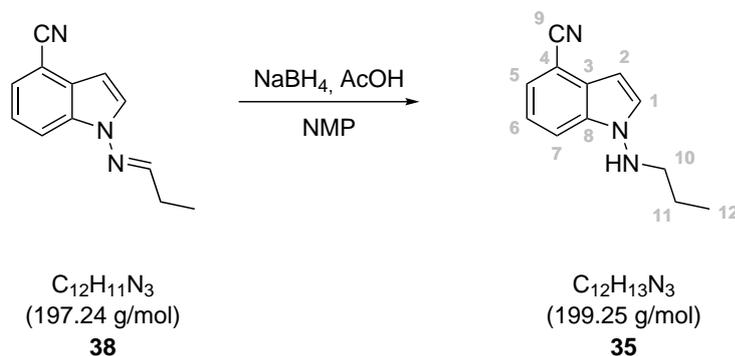
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3133 (w), 3111 (w), 3080 (w), 2971 (w), 2936 (w), 2878 (w), 2832 (w), 2222 (m), 1501 (m), 1487 (m), 1431 (m), 1395 (m), 1323 (m), 1256 (s), 1161 (m), 1098 (m), 905 (w), 789 (m), 770 (m), 748 (s), 712 (s), 667 (m), 608 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

265 (4.32), 315 (4.04).

Schmelzpunkt: 107.0 °C

1-(Propylamino)-4-cyanoindol (35)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
<i>N</i> -(4-Cyanoindol-1-yl)propanimin	3.8	759	197.24	1.0	
Natriumborhydrid	4.2	158	37.83	1.1	
Eisessig					0.3
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon					35

Durchführung:

N-(4-Cyanoindol-1-yl)propanimin wird in 20 mL NMP gelöst und Natriumborhydrid zugegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von Eisessig in 15 mL NMP zugetropft. Es wird weitere vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 150 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 50 mL *n*-Hexan und zweimal mit jeweils 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung sowie 50 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.5).

Auswaage: 505 mg, 2.53 mmol $\hat{=}$ 66% Ausbeute

Habitus: leicht gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.82 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C⁷H), 7.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C¹H), 7.54 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1 H, C⁵H), 7.29 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, C⁶H), 6.69 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, 1 H, NH), 6.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C²H), 3.02 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 2 H, C¹⁰H₂), 1.34 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2 H, C¹¹H₂), 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3 H, C¹²H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

135.26 (q, C⁸), 131.59 (t, C¹), 126.33 (q, C³), 124.83 (t, C⁵), 121.17 (t, C⁶), 118.47 (q, C⁹), 115.08 (t, C⁷), 101.54 (q, C⁴), 96.94 (t, C²), 53.49 (s, C¹⁰), 20.79 (s, C¹¹), 11.37 (p, C¹²).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₂H₁₃N₃+H]⁺: 200.1182, gefunden: 200.1197.

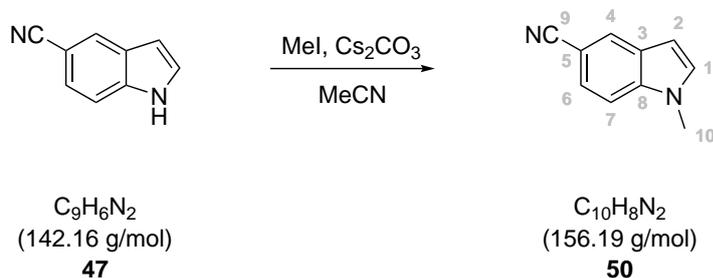
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3304 (m), 3125 (w), 3113 (w), 2955 (m), 2870 (w), 2218 (m), 1694 (w), 1508 (m), 1468 (m), 1429 (m), 1327 (m), 1130 (m), 1055 (m), 951 (w), 901 (m), 837 (m), 787 (s), 745 (s), 708 (s), 692 (m), 667 (m), 617 (m), 610 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

321 (3.87).

Schmelzpunkt: 37.9 °C

1-Methyl-5-cyanoindol (50)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
5-Cyanoindol (47)	1.7	241		142.16	1.0	
Iodmethan	6.4	912	2.28	141.94	3.8	0.4
Cäsiumcarbonat		959		325.82		
Acetonitril						15

Durchführung:

5-Cyanoindol wird in Acetonitril gelöst und Cäsiumcarbonat sowie Iodmethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 50 °C gerührt und anschließend mit 25 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit jeweils 20 mL Cyclohexan, einmal mit 20 mL Dichlormethan sowie zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 25 mL Wasser gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Auswaage: 219 mg, 1.40 mmol $\hat{=}$ 82% Ausbeute

Habitus: orangefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.97 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1 H, C^4H), 7.45 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1 H, C^6H), 7.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1 H, C^7H), 7.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, 1 H, C^1H), 6.57 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1 H, C^2H), 3.84 (s, 3 H, C^{10}H_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

138.27 (q, C^8), 131.23 (t, C^1), 128.28 (q, C^3), 126.63 (t, C^4), 124.60 (t, C^6), 121.00 (q, C^9), 110.18 (t, C^7), 102.52 (q, C^5), 102.29 (t, C^2), 33.21 (p, C^{10}).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2+\text{H}]^+$: 157.0760, gefunden: 157.0751.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

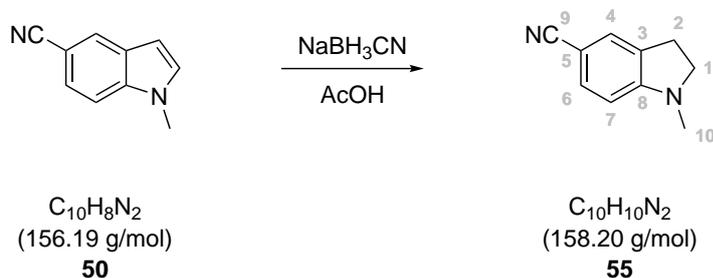
3123 (w), 3104 (m), 2889 (w), 2824 (w), 2216 (m), 1611 (m), 1512 (m), 1487 (m), 1451 (m), 1422 (m), 1341 (m), 1292 (m), 1248 (s), 1152 (m), 1101 (m), 1090 (m), 899 (m), 812 (s), 766 (m), 733 (s), 627 (m), 619 (m).

UV-VIS, 50 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

288 (3.69).

Schmelzpunkt: 65.0 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Ueda *et al.*^[112]

1-Methyl-5-cyanoindolin (55)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
1-Methyl-5-cyanoindol (50)	4.9	764	156.19	1.0	
Natriumcyanoborhydrid	8.0	500	62.84	1.6	
Eisessig					20

Durchführung:

1-Methyl-5-cyanoindol wird in Eisessig gelöst, auf 10 °C gekühlt und Natriumcyanoborhydrid portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Tage gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 100 mL Wasser versetzt und zweimal mit jeweils 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL 1 M Natronlauge sowie 50 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 mL 2 M Natronlauge aufgenommen. Es wird zweimal mit jeweils 25 mL Diethylether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand in Dichlormethan gelöst, über Silicagel filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt.

Auswaage: 480 mg, 3.03 mmol $\hat{=}$ 62% Ausbeute

Habitus: gelblicher Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.34 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, C^6H), 7.20 (m, 1 H, C^4H), 6.33 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, C^7H), 3.49 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2 H, C^1H_2), 2.99 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2 H, C^2H_2), 2.82 (s, 3 H, C^{10}H_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

156.19 (q, C^8), 133.61 (t, C^6), 130.54 (q, C^3), 127.35 (t, C^4), 121.13 (q, C^9), 105.51 (t, C^7), 98.32 (q, C^5), 54.91 (s, C^1), 34.34 (p, C^{10}), 27.82 (s, C^2).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2+\text{H}]^+$: 159.0917, gefunden: 159.0923.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

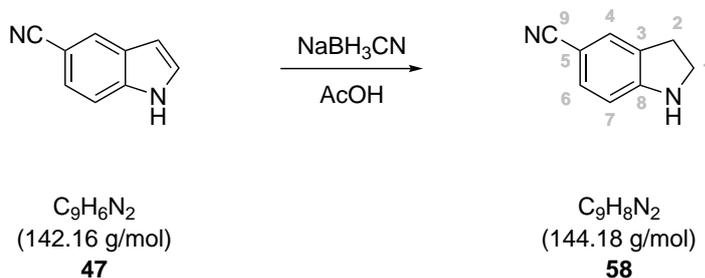
3057 (w), 2882 (w), 2837 (w), 2207 (m), 1859 (w), 1623 (s), 1503 (m), 1387 (m), 1275 (m), 1223 (m), 1125 (m), 990 (m), 895 (m), 808 (s), 731 (m).

UV-VIS, 50 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

300 (4.26).

Schmelzpunkt: 42.0 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Ueda *et al.*^[112]

5-Cyanoindolin (58)**Chemikalien:**

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
5-Cyanoindol (47)	10.9	1.55	142.16	1.0	
Natriumcyanoborhydrid	28.6	1.80	62.84	2.6	
Eisessig					15

Durchführung:

5-Cyanoindol wird in Eisessig gelöst und Natriumcyanoborhydrid portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 17 Stunden gerührt und anschließend mit 2 mL Wasser versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 mL Wasser aufgenommen und der pH-Wert mit 5 M Natronlauge auf $\text{pH} > 8$ eingestellt. Es wird dreimal mit jeweils 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 40 mL 1 M Salzsäure extrahiert und die vereinigten wässrigen Lösungen mit 5 M Natronlauge basisch ($\text{pH} > 8$) eingestellt. Es wird dreimal mit jeweils 40 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 40 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 40 mL Chloroform aufgenommen. Anschließend wird die organische Phase zweimal mit jeweils 20 mL 1 M Natronlauge gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Auswaage: 483 mg, 3.35 mmol $\hat{=}$ 31% Ausbeute

Habitus: gelblicher Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.29 (m, 2 H, C⁴H, C⁶H), 6.55 (bs, 1 H, NH), 6.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1 H, C⁷H), 3.53 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2 H, C¹H₂), 2.96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2 H, C²H₂).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

156.37 (q, C⁸), 132.98 (t, C⁶), 129.52 (q, C³), 127.37 (t, C⁴), 120.91 (q, C⁹), 107.08 (t, C⁷), 96.17 (q, C⁵), 46.01 (s, C¹), 28.02 (s, C²).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₉H₈N₂+H]⁺: 145.0760, gefunden: 145.0765.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3410 (m), 3073 (w), 2969 (w), 2876 (w), 2205 (m), 1609 (s), 1501 (s), 1416 (m), 1319 (m), 1265 (m), 1099 (m), 901 (m), 829 (s), 613 (m).

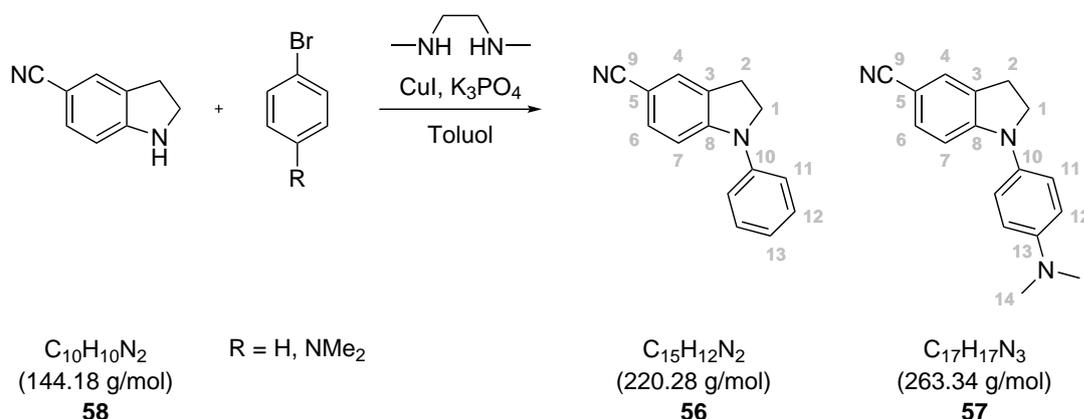
UV-VIS, 50 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

289 (4.21).

Schmelzpunkt: 92.0 °C

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Rocaboy *et al.*^[113]

Allgemeine Synthesevorschrift: *N*-Arylierung von Indolinen



Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
5-Cyanoindolin (58)	2.25	0.32		144.18	1.0	
Brombenzolderivat	2.39				1.1	
Kupferiodid		0.21		190.44		
Kaliumphosphat		1.47		212.28		
DMEDA		0.49	0.82	88.15		0.6
Toluol						12

Durchführung:

Es werden 5-Cyanoindolin, Kupferiodid und Kaliumphosphat vorgelegt und die Apparatur in vier Zyklen abwechselnd mit Argon gespült und unter Vakuum gesetzt. Anschließend werden durch ein Septum das entsprechende Brombenzol, *N,N'*-Dimethylethylendiamin (DMEDA) und Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17 Stunden bei 120 °C gerührt und nach dem Abkühlen mit 30 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit jeweils 30 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen mit 25 mL Wasser und 25 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (**56**: Eluent: Dichlormethan/*n*-Hexan 9:1, R_F -Wert ~ 0.5 , **57**: Eluent: Dichlormethan, R_F -Wert ~ 0.3).

Ausbeute: **56**: 5%, **57**: 18%

Habitus: **56**, **57**: gelbliche Feststoffe

Charakterisierung von 1-Phenyl-5-cyanoindolin (56) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:**

7.34–7.41 (m, 4 H, $\text{C}^{4/6/12}\text{H}$), 7.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, C^{11}H), 7.09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 1 H, C^{13}H), 6.99 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, C^7H), 4.06 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6 \text{ Hz}$, 2 H, C^1H_2), 3.10 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6 \text{ Hz}$, 2 H, C^2H_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

151.17 (q, C^8), 142.41 (q, C^{10}), 133.22 (t, C^6), 131.89 (q, C^3), 129.58 (t, C^{12}), 128.25 (t, C^4), 123.41 (t, C^{13}), 120.62 (q, C^9), 119.36 (t, C^{11}), 107.49 (t, C^7), 100.30 (q, C^5), 52.66 (s, C^1), 27.53 (s, C^2).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2+\text{H}]^+$: 221.1073, gefunden: 221.1087, berechnet für $[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2+\text{Na}]^+$: 243.0893, gefunden: 243.0896.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3042 (w), 2953 (w), 2853 (w), 2212 (m), 1613 (m), 1591 (s), 1493 (s), 1474 (s), 1389 (m), 1323 (m), 1263 (m), 1242 (m), 1103 (m), 808 (m), 758 (s), 700 (m).

UV-VIS, 25 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

334 (4.35).

Schmelzpunkt: 90.0 °C

Charakterisierung von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (57) **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:**

7.41 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1 H, C⁴H), 7.37 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, C⁶H), 7.16 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 2 H, C¹¹H), 6.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 2 H, C¹²H), 6.65 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, C⁷H), 3.96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2 H, C¹H₂), 3.10 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2 H, C²H₂), 2.88 (s, 6 H, C¹⁴H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

152.38 (q, C⁸), 147.56 (q, C¹³), 133.18 (t, C⁶), 131.44 (q, C³), 131.29 (q, C¹⁰), 127.59 (t, C⁴), 121.90 (t, C¹¹), 120.57 (q, C⁹), 113.25 (t, C¹²), 105.95 (t, C⁷), 97.28 (q, C⁵), 52.90 (s, C¹), 40.41 (p, C¹⁴), 26.75 (s, C²).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₇H₁₇N₃+H]⁺: 264.1495, gefunden: 264.1500.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

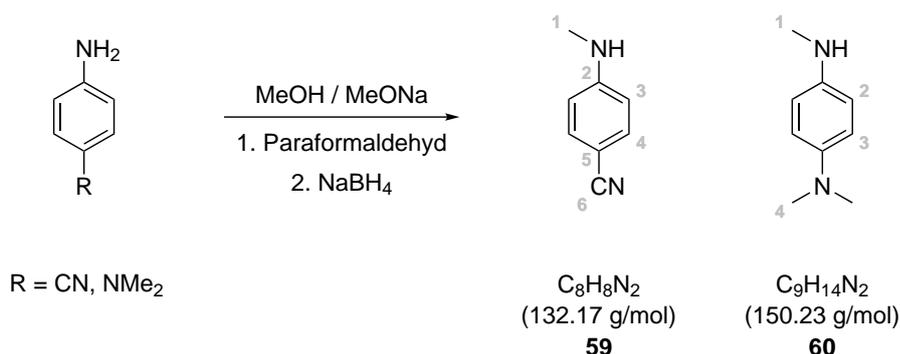
3053 (w), 2893 (w), 2807 (w), 2203 (m), 1746 (m), 1611 (s), 1518 (s), 1354 (m), 1306 (m), 1223 (m), 1169 (m), 1130 (m), 1096 (m), 1063 (m), 947 (m), 885 (m), 810 (s), 725 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

263 (3.98), 335 (4.28).

Schmelzpunkt: 133.0 °C

Allgemeine Synthesevorschrift: Monoalkylierung von Anilinen



Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
Anilinderivat	10			1.0	
Natrium	50	1.15	22.99	5.0	
Paraformaldehyd	25	0.75	30.03	2.5	
Natriumborhydrid	15	0.57	37.83	1.5	
Methanol					80

Durchführung:

Zur Herstellung der Natriummethanolat-Lösung wird Natrium portionsweise zu 10 °C kaltem Methanol gegeben. Bei Raumtemperatur werden das jeweilige Anilin sowie Paraformaldehyd zugegeben und anschließend zwei Stunden bei 90 °C gerührt. Es wird auf 0 °C gekühlt, Natriumborhydrid zugegeben und erneut auf 90 °C geheizt. Nach zwei Stunden Rühren wird auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 70 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit jeweils 40 mL Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Auswaage: **59:** 1.15 g, 8.70 mmol $\hat{=}$ 87% Ausbeute

60: 1.28 g, 8.51 mmol $\hat{=}$ 85% Ausbeute

Habitus: **59:** weißer Feststoff

60: schwarzer Feststoff

N,N,N'-Trimethyl-*p*-phenyldiamin (**60**) wurde leicht verunreinigt weiter umgesetzt.

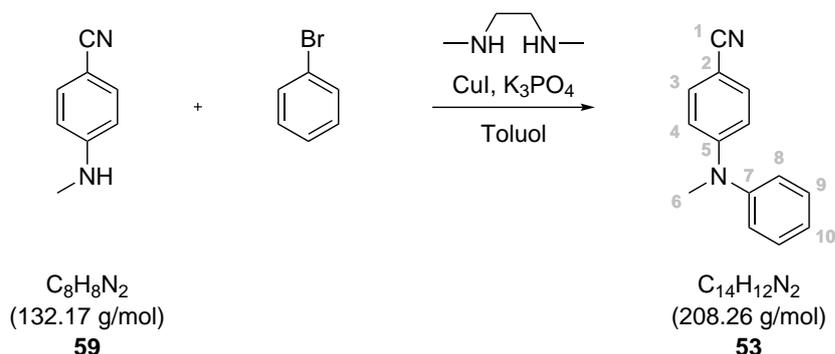
Charakterisierung von *N*-Methyl-*p*-aminobenzonitril (59)**¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ[ppm]:**7.24 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2 H, C⁴H), 6.49 (q, ³*J*_{H,H} = 4.7 Hz, 1 H, NH), 6.38 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2 H, C³H), 2.51 (d, ⁴*J*_{H,H} = 4.9 Hz, 3 H, C¹H₃).**¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ[ppm]:**153.06 (q, C²), 133.33 (t, C⁴), 120.70 (q, C⁶), 111.43 (t, C³), 95.38 (q, C⁵), 28.99 (p, C¹).**HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:**Berechnet für [C₈H₈N₂+H]⁺: 133.0760, gefunden: 133.0763.**IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:**

3354 (m), 3077 (w), 3048 (w), 2936 (w), 2911 (w), 2212 (m), 1607 (s), 1535 (m), 1346 (s), 1161 (s), 1063 (m), 831 (s), 816 (s), 600 (m).

UV-VIS, 100 μmol/L in DCM, λ[nm] (log ε):

280 (4.21).

Schmelzpunkt: 88.3 °CAnalysen übereinstimmend mit den Daten von Roscales *et al.*^[114]**Charakterisierung von *N,N,N'*-Trimethyl-*p*-phenylendiamin (60)****¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ[ppm]:**6.62 (m, 2 H, C^{2/3}H), 6.46 (m, 2 H, C^{2/3}H), 4.93 (bs, 1 H, NH), 2.69 (s, 6 H, C⁴H₃), 2.60 (s, 3 H, C¹H₃).

***N*-Methyl-*N*-phenyl-*p*-aminobenzonitril (53)****Chemikalien:**

	n [mmol]	m [g]	ρ [g/mL]	M [g/mol]	eq	V [mL]
59	2.72	0.36		132.17	1.0	
Brombenzol	3.15	0.49	1.50	157.01	1.2	0.33
Kupferiodid		0.30		190.44		
Kaliumphosphat		1.50		212.28		
DMEDA		0.57	0.82	88.15		0.7
Toluol						12

Durchführung:

Es werden *N*-Methyl-*p*-aminobenzonitril, Kupferiodid und Kaliumphosphat vorgelegt und die Apparatur in vier Zyklen abwechselnd mit Argon gespült und unter Vakuum gesetzt. Anschließend werden durch ein Septum Brombenzol, *N,N'*-Dimethylethylenediamin und Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17 Stunden bei 120 °C gerührt und nach dem Abkühlen mit 30 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit jeweils 30 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen mit 25 mL Wasser und 25 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan/*n*-Hexan 2:1, R_f -Wert ~ 0.3).

Auswaage: 72 mg, 0.35 mmol $\hat{=}$ 13% Ausbeute

Habitus: gelbliche Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.40–7.44 (m, 4 H, C^3H , C^9H), 7.26 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, C^{10}H), 7.20 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 2 H, C^8H), 6.72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, 2 H, C^4H), 3.35 (s, 3 H, C^6H_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

152.01 (q, C^5), 146.93 (q, C^7), 133.39 (t, C^3), 130.20 (t, C^9), 126.59 (t, C^8), 126.33 (q, C^{10}), 120.48 (q, C^1), 113.97 (t, C^4), 99.52 (q, C^2), 40.29 (p, C^6).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2+\text{H}]^+$: 209.1073, gefunden: 209.1080.

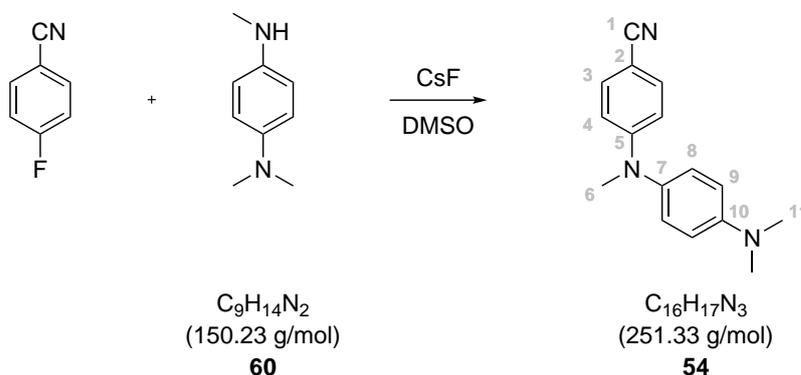
IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3059 (w), 2886 (w), 2818 (w), 2212 (m), 1607 (s), 1589 (s), 1508 (s), 1491 (s), 1350 (m), 1254 (w), 1175 (m), 1117 (m), 1024 (w), 868 (m), 820 (s), 772 (m), 698 (s).

UV-VIS, 50 $\mu\text{mol/L}$ in MeCN, λ [nm] ($\log \epsilon$):

302 (4.18).

Analysen übereinstimmend mit den Daten von Choy *et al.*^[115]

***N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (54)****Chemikalien:**

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
<i>N,N,N'</i> -Trimethyl- <i>p</i> -phenyldiamin	10.0	1.51	150.23	1.0	
4-Fluorbenzonitril	29.6	3.58	121.11	3.0	
Cäsiumfluorid		3.88	151.90		
Dimethylsulfoxid					30

Durchführung:

N,N,N'-Trimethyl-*p*-phenyldiamin, 4-Fluorbenzonitril und Cäsiumfluorid werden vorgelegt und Dimethylsulfoxid zugegeben. Die Apparatur wird mit Argon gespült und die Reaktionslösung 20 Stunden bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in eine eiskalte Mischung aus Wasser/Ethanol (100 mL, 50% v/v) getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und in 30 mL Eisessig aufgenommen. Es wird 30 Minuten bei 50 °C gerührt und anschließend 80 mL Wasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird erneut abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert ~ 0.3).

Auswaage: 291 mg, 1.16 mmol \cong 12% Ausbeute

Habitus: leicht gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]:

7.49 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, C³H), 7.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, C⁸H), 6.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, C⁹H), 6.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, C⁴H), 3.23 (s, 3 H, C⁶H₃), 2.92 (s, 6 H, C¹¹H₃).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl₃), δ [ppm]:

152.57 (q, C⁵), 148.97 (q, C¹⁰), 135.06 (q, C⁷), 133.09 (t, C³), 127.46 (t, C⁸), 120.35 (q, C¹), 113.46 (t, C⁹), 112.70 (t, C⁴), 96.57 (q, C²), 40.22 (p, C¹¹), 40.14 (p, C⁶).

HR-MS (ESI-pos., MeCN), m/z:

Berechnet für [C₁₆H₁₇N₃+H]⁺: 252.1495, gefunden: 252.1507.

IR (ATR), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3003 (w), 2891 (w), 2807 (w), 2207 (m), 1603 (m), 1510 (s), 1350 (m), 1227 (m), 1190 (m), 1177 (m), 1113 (m), 1001 (m), 947 (m), 870 (m), 818 (s), 781 (m), 727 (m), 716 (m).

UV-VIS, 100 $\mu\text{mol/L}$ in DCM, λ [nm] ($\log \epsilon$):

265 (4.15), 304 (4.41).

Schmelzpunkt: 156.0 °C

6 Literatur

- [1] M. Kaiser, B. Burg, R. Köster, B. Schreck, *Chem. Ing. Tech.* **1993**, *65*, 1214–1220.
- [2] H. Lange, C.-P. Kurzendörfer, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1974**, *76*, 120–126.
- [3] (a) W. Barthlott, C. Neinhuis, *Biol. unserer Zeit* **1998**, *28*, 314–321; (b) R. Fürstner, C. Neinhuis, W. Barthlott, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 24–28.
- [4] G. Kume, M. Gallotti, G. Nunes, *J. Surfactants Deterg.* **2008**, *11*, 1–11.
- [5] J. Salager, M. Minana-Perez, M. Perez-Sanchez, M. Ramfrez-Gouveia, C. Rojas, *J. Disper. Sci. Technol.* **1983**, *4*, 313–329.
- [6] (a) F. Jarvis, M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 4124–4126; (b) M. K. Johnson, D. Boese-Marazzo, *Infect. Immunol.* **1980**, *29*, 1028–1033; (c) T. Hirayama, I. Kato, *FEBS Let.* **1982**, *139*, 81–85; (d) C. Sylđatk, S. Lang, F. Wagner, V. Wray, L. Witte, *Z. Naturforsch., C: Biosci.* **1985**, *40*, 51–60.
- [7] T. Leisinger, R. Margraff, *Microbiol. Rev.* **1979**, *43*, 422.
- [8] G. Piljac, V. Piljac, *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 106658.
- [9] (a) Y. Zhang, R. M. Miller, *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, *58*, 3276–3282; (b) M. E. Davey, N. C. Caiazza, G. A. O’Toole, *J. Bacteriol.* **2003**, *185*, 1027–1036.
- [10] R. M. Maier, G. Soberon-Chavez, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2000**, *54*, 625–633.
- [11] S. Miao, N. Callow, S. S. Dashtbozorg, J.-L. Salager, L.-K. Ju, *J. Surfactants Deterg.* **2014**, *17*, 1069–1080.
- [12] L. Zhang, P. Somasundaran, S. K. Singh, A. P. Felse, R. Gross, *Colloids Surf., A* **2004**, *240*, 75–82.
- [13] K. S. Bisht, R. A. Gross, D. L. Kaplan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 780–789.
- [14] E. Delbeke, M. Movsisyan, K. Van Geem, C. Stevens, *Green Chem.* **2016**, *18*, 76–104.
- [15] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.
- [16] (a) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602–615; (b) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 569–583.
- [17] X. Lu, S. Nattland, M. D. Van Logchem, H. H. Wenk, F. Cabirol, V. Dahl, R. Scheuermann, K. D. Brandt, J. Kleinen, „*Rhamnolipid esters as nonionic surfactants for cosmetic use*“, Patent WO2017144317A1, **2017**.
- [18] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1532.
- [19] W. A. Bubbs, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2003**, *19*, 1–19.

- [20] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397–407.
- [21] (a) S. Basak, J. Nanda, A. Banerjee, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11658–11664; (b) M. Shirakawa, N. Fujita, A. Takada, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1330–1332; (c) J. H. Lee, J. Park, J.-W. Park, H.-J. Ahn, J. Jaworski, J. H. Jung, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6650; (d) M. Externbrink, S. Riebe, C. Schmuck, J. Voskuhl, *Soft Matter* **2018**, *14*, 6166–6170; (e) D. Aschmann, S. Riebe, T. Neumann, D. Killa, J.-E. Ostwaldt, C. Wölper, C. Schmuck, J. Voskuhl, *Soft Matter* **2019**, *15*, 7117–7121.
- [22] (a) R. G. Weiss, P. Terech, *Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer Verlag, Dordrecht, **2006**; (b) A. B. Marco, D. Gindre, K. Iliopoulos, S. Franco, R. Andreu, D. Canevet, M. Sallé, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 2470–2478; (c) W. Chu, C. Chen, *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 4278–4283.
- [23] (a) S. Basak, J. Nanda, A. Banerjee, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11658–11664; (b) H. Shaikh, J. Y. Rho, L. J. Macdougall, P. Gurnani, A. M. Lunn, J. Yang, S. Huband, E. D. Mansfield, R. Peltier, S. Perrier, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 19066–19074; (c) L. He, X. Ran, J. Li, Q. Gao, Y. Kuang, L. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 16600–16609; (d) S. Mondal, P. Bairi, S. Das, A. K. Nandi, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 381–392.
- [24] M. Cates, S. Candau, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 6869–6892.
- [25] (a) P. E. Rouse Jr, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272–1280; (b) P. E. Rouse Jr, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4628–4633; (c) R. Granek, M. Cates, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4758–4767.
- [26] D. P. Acharya, H. Kunieda, Y. Shiba, K.-i. Aratani, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1790–1797.
- [27] P. Hassan, S. Candau, F. Kern, C. Manohar, *Langmuir* **1998**, *14*, 6025–6029.
- [28] Y. A. Shchipunov, H. Hoffmann, *Rheol. Acta* **2000**, *39*, 542–553.
- [29] H. Rehage, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4712–4719.
- [30] W. Ostwald, *Colloid. Polym. Sci.* **1929**, *47*, 176–187.
- [31] (a) Z. Chu, Y. Feng, X. Su, Y. Han, *Langmuir* **2010**, *26*, 7783–7791; (b) A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S. Candau, *Langmuir* **1993**, *9*, 1456–1464.
- [32] (a) Q. Li, X. Wang, X. Yue, X. Chen, *Soft Matter* **2013**, *9*, 9667–9674; (b) X. Pei, J. Zhao, Y. Ye, Y. You, X. Wei, *Soft Matter* **2011**, *7*, 2953–2960.
- [33] G. Porte, R. Gomati, O. El Haitamy, J. Appell, J. Marignan, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5746–5751.

-
- [34] J. Appell, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, S. Candau, *J. Phys. II* **1992**, *2*, 1045–1052.
- [35] D. Danino, Y. Talmon, H. Levy, G. Beinert, R. Zana, *Science* **1995**, *269*, 1420–1421.
- [36] R. Oda, J. Narayanan, P. Hassan, C. Manohar, R. Salkar, F. Kern, S. Candau, *Langmuir* **1998**, *14*, 4364–4372.
- [37] (a) S.-H. Tung, Y.-E. Huang, S. R. Raghavan, *Langmuir* **2007**, *23*, 372–376;
(b) L. K. Shrestha, M. Yamamoto, S. Arima, K. Aramaki, *Langmuir* **2011**, *27*, 2340–2348.
- [38] (a) Y. Han, Z. Chu, H. Sun, Z. Li, Y. Feng, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3396–3402; (b) V. Croce, T. Cosgrove, G. Maitland, T. Hughes, G. Karlsson, *Langmuir* **2003**, *19*, 8536–8541; (c) J. Soltero, J. Puig, O. Manero, *Langmuir* **1996**, *12*, 2654–2662; (d) R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K. Aramaki, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 596–604; (e) R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, K. Aramaki, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311*, 276–284.
- [39] (a) I. Couillet, T. Hughes, G. Maitland, F. Candau, S. J. Candau, *Langmuir* **2004**, *20*, 9541–9550; (b) N. Willenbacher, C. Oelschlaeger, M. Schopferer, P. Fischer, F. Cardinaux, F. Scheffold, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 068302; (c) W. Siritwatwechakul, T. LaFleur, R. K. Prud'homme, P. Sullivan, *Langmuir* **2004**, *20*, 8970–8974.
- [40] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525–1568.
- [41] (a) C. Manohar, J. Narayanan, *Colloids Surf., A* **2012**, *403*, 129–132; (b) V. Lutz-Bueno, S. Isabettini, F. Walker, S. Kuster, M. Liebi, P. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 21869–21877.
- [42] Z.-J. Yu, R. D. Neuman, *Langmuir* **1994**, *10*, 2553–2558.
- [43] G. Palazzo, *Soft Matter* **2013**, *9*, 10668–10677.
- [44] R. Oldenbourg, *Nature* **1996**, *381*, 811–812.
- [45] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311–326.
- [46] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495–503.
- [47] M. Planck, *Ann. Phys.* **1901**, *309*, 553–563.
- [48] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**, 20–22.
- [49] (a) A. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78–88; (b) J. H. Lambert, *Photometrie* **1892**, 31.

- [50] (a) J. Franck, E. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536–542; (b) E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182.
- [51] M. Kasha, *Spec. Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [52] S. J. Yi, K. C. Kim, *J. Visualization* **2014**, *17*, 253–273.
- [53] H. Boaz, G. Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3435–3443.
- [54] A. P. Demchenko, *Method. Appl. Fluoresc.* **2020**, *8*, 1–25.
- [55] U. Noomnarm, R. M. Clegg, *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 181–194.
- [56] L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 185–195.
- [57] P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol., A* **1990**, *50*, 293–330.
- [58] (a) E. Lippert, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 962–975; (b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465–470.
- [59] A. Kawski, *Z. Naturforsch., A* **2002**, *57*, 255–262.
- [60] E. Lippert, W. Lüder, H. Boos, *Adv. Mol. Spectrosc.* **1962**, *73*, 695.
- [61] (a) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, *J. Lumin.* **1979**, *18*, 420–424; (b) K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *J. Lumin.* **1982**, *27*, 221–230; (c) W. Rettig, G. Wermuth, *J. Photochem.* **1985**, *28*, 351–366; (d) C. Rullière, Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 408–413; (e) D. Gormin, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 574–576.
- [62] (a) W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969–986; (b) W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971–988.
- [63] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. Cowley, W. Baumann, *New J. Chem.* **1979**, *3*, 443–454.
- [64] G. Haberhauer, R. Gleiter, C. Burkhardt, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 971–978.
- [65] O. S. Wolfbeis, *Fluorescence Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**, 31–39.
- [66] G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9288–9296.
- [67] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4032.
- [68] T. J. Bruno, P. D. N. Svoronos, *CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis*, CRC Press, Boca Raton, **1998**, 64–65.
- [69] F. W. Küster, A. Thiel, *Rechentafeln für die chemische Analytik*, Walter de Gruyter, Berlin, **2008**, 368–369.
- [70] T. Förster, G. Hoffmann, *Z. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 63–76.
- [71] (a) A. Vyšniauskas, M. Qurashi, N. Gallop, M. Balaz, H. L. Anderson, M. K. Kuimova, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5773–5778; (b) M. A. Haidekker, T. P. Brady, D. Lichlyter, E. A. Theodorakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 398–399.

- [72] M. L. Sheely, *Ind. Eng. Chem.* **1932**, *24*, 1060–1064.
- [73] (a) S. Sharafy, K. Muszkat, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4119–4125; (b) G. Oster, Y. Nishijima, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1581–1584.
- [74] V. Thiagarajan, C. Selvaraju, E. P. Malar, P. Ramamurthy, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1200–1209.
- [75] (a) J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu u. a., *Chem. Commun.* **2001**, 1740–1741; (b) B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974–2978.
- [76] (a) J. Mei, N. L. Leung, R. T. Kwok, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718–11940; (b) J. Wu, W. Liu, J. Ge, H. Zhang, P. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3483–3495; (c) Y. Hong, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353.
- [77] N. L. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, Q. Miao, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15349–15353.
- [78] (a) I. Gryczyński, A. Kawski, *Z. Naturforsch., A* **1975**, *30*, 287–291; (b) A. Kawski, B. Kukliński, P. Bojarski, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 52–54.
- [79] (a) C. A. Parker, W. Rees, *Analyst* **1960**, *85*, 587–600; (b) A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067–1071.
- [80] K. D. Mielenz, R. Mavrodineanu, E. D. Cehelnik, *Appl. Opt.* **1975**, *14*, 1940–1947.
- [81] L. Porres, A. Holland, L.-O. Pålsson, A. P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 267–273.
- [82] M. Somei, T. Shoda, *Heterocycles* **1981**, *16*, 1523–1525.
- [83] A. D. Batcho, W. Leimgruber, *Org. Synth.* **1985**, *63*, 214–220.
- [84] J. G. Sheppard, T. E. Long, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 5545–5549.
- [85] H. M. Gilow, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4689–4692.
- [86] K. H. Büchel, A. Conte, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1248–1251.
- [87] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, New York, **2010**, 208–216.
- [88] (a) R. G. Wallace, *Aldrichimica Acta* **1980**, *13*, 3–11; (b) R. Keller, P. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1122–1124; (c) P. Kovacic, R. P. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 221–224; (d) M. Somei, M. Matsubara, Y. Kanda, M. Natsume, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 2522–2534.
- [89] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.

- [90] (a) A. Morimoto, T. Yatsunami, T. Shimada, L. Biczok, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10488–10496; (b) J. Prochorow, E. Bernard, *J. Lumin.* **1974**, *8*, 471–487.
- [91] H. Liu, J.-G. Chen, C. Wang, Z.-T. Liu, Y. Li, Z.-W. Liu, J. Xiao, J. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 11413–11421.
- [92] J. C. Antilla, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11684–11688.
- [93] V. Satheesh, S. V. Kumar, T. Punniyamurthy, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11813–11816.
- [94] F. Feng, N. Sun, D. Wang, H. Zhou, C. Chen, *High Perform. Polym.* **2017**, *29*, 922–930.
- [95] (a) S. I. Druzhinin, A. Demeter, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 421–428; (b) K. A. Zachariasse, M. Grobys, E. Tauer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 372–382; (c) S. I. Druzhinin, A. Demeter, V. A. Galievsky, T. Yoshihara, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8075–8085.
- [96] T. Okada, M. Uesugi, G. Köhler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, W. Rettig, G. Grabner, *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 327–337.
- [97] (a) J. Liu, C. Zhang, J. Dong, J. Zhu, C. Shen, G. Yang, X. Zhang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 14511–14515; (b) J. Li, Y. Qian, L. Xie, Y. Yi, W. Li, W. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2133–2141.
- [98] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Oxford, **1996**.
- [99] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, J. L. Sonnenberg, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

- [100] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447.
- [101] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; (c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206; (d) T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [102] (a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; (b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; (c) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- [103] TURBOMOLE V6.6 2014, A development of the University of Karlsruhe and the Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, **1989–2007**, TURBOMOLE GmbH, since 2007, available from <http://www.turbomole.com>, **2014**.
- [104] (a) O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409–418; (b) C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154–5161; (c) C. Hättig, A. Köhn, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6939–6951; (d) D. H. Friese, N. O. Winter, P. Balzerowski, R. Schwan, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 174106.
- [105] R. M. Acheson, P. G. Hunt, D. M. Littlewood, B. A. Murrer, H. E. Rosenberg, *J. Chem. Soc.* **1978**, 1117–1125.
- [106] C. Cesario, M. J. Miller, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5730–5733.
- [107] X. Lei, Y. Wang, E. Fan, Z. Sun, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1484–1487.
- [108] F. Weiberth, G. E. Lee, R. G. Hanna, J. Mueller-Lehar, S. Dubberke, R. Utz, „*Process for the preparation of N-amino substituted heterocyclic compounds*“, Patent US20050101654A1, **2006**.
- [109] B. Frontana-Urbe, C. Moinet, L. Toupet, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 419–430.
- [110] S. C. Aldous, M. W. Fennie, J. Z. Jiang, S. John, L. Mu, B. Pedgrift, J. R. Pribish, B. S. Rauckman, J. S. Sabol, G. T. Stoklosa, S. Thuraiatnam, C. L. van-Deusen, „*Pyrimidine hydrazide compounds as PGDS inhibitors*“, Patent WO2008121670A1, **2008**.
- [111] J. Hynes, W. W. Doubleday, A. J. Dyckman, J. D. Godfrey, J. A. Grosso, S. Kiau, K. Leftheris, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1368–1371.
- [112] Y. Ueda, N. Tsujimoto, T. Yurino, H. Tsurugi, K. Mashima, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 994–999.
- [113] (a) R. Rocaboy, I. Anastasiou, O. Baudoin, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 14767–14770; (b) R. Rocaboy, I. Anastasiou, O. Baudoin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14625–14628.
- [114] S. Roscales, A. G. Csáký, *ACS Omega* **2019**, *4*, 13943–13953.

- [115] P. Y. Choy, K. H. Chung, Q. Yang, C. M. So, R. W.-Y. Sun, F. Y. Kwong, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 2465–2474.

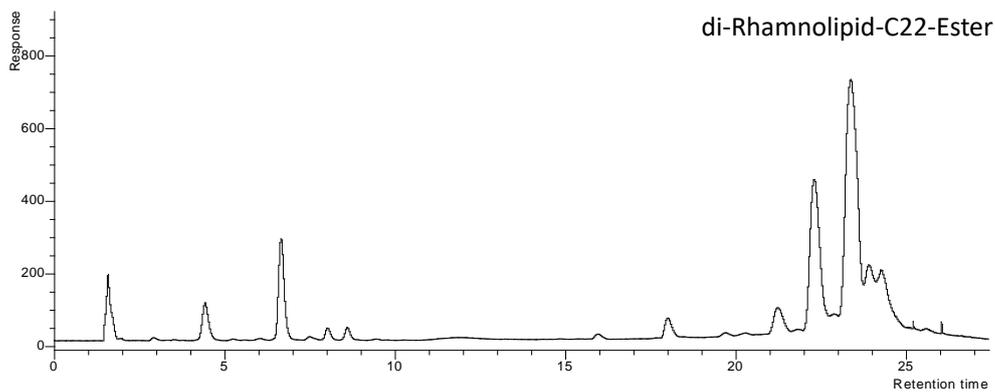
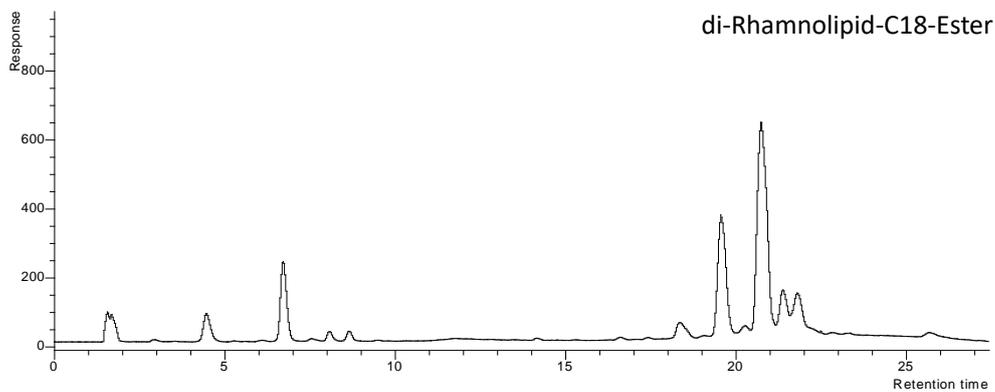
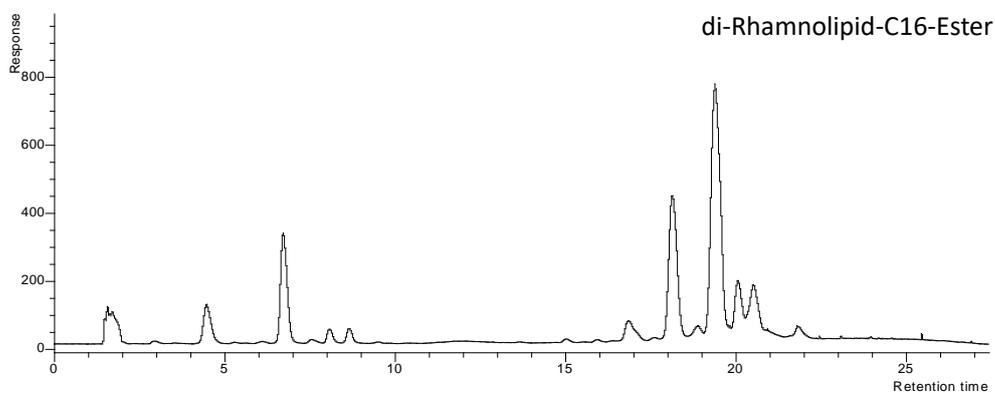
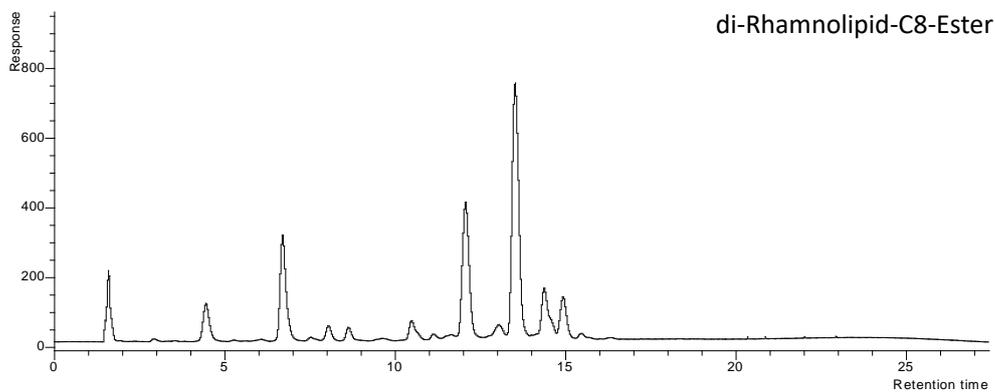
7 Anhang

7.1 Abkürzungen und Symbole

AFM	Atomic Force Microscopy
AIE	Aggregation-Induced Emission
ATR	Attenuated Total Reflection
CAM-B3LYP	Coulomb-Attenuating Method - Becke, 3 Parameter, Lee-Yang-Parr
CT	Charge Transfer
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
def2-TZVP	second-generation default Tripel-Zeta Valence Polarized
DMABN	Dimethylaminobenzonitril
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMF.DMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamid-dimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EA	Ethylacetat
E_A	Aktivierungsenergie
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektronensprayionisation
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOSA	Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IC	Internal Conversion
ICT	Intramolecular Charge Transfer
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
LE	Locally Excited

LED	Light Emitting Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
n.b.	nicht bestimmbar
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
O/W	Oil in Water (Öl in Wasser)
PLATICT	PLanarized And Twisted Intramolecular Charge Transfer
PLICT	PLanarized Intramolecular Charge Transfer
POM	Polarized-light Optical Microscopy
ppm	parts per million
<i>p</i>-TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
R_f	Ratio of Front (Retentionsfaktor)
RL	Rhamnolipid
RT	Raumtemperatur
TD-DFT	Time-dependent Density Functional Theory
THF	Tetrahydrofuran
TIC	Total Ion Current
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
UV/VIS	Ultraviolett/sichtbar
W/O	Water in Oil (Wasser in Öl)

7.2 HPLC-Chromatogramme der Dirhamnolipidester (Rohprodukte)



7.3 Spektroskopische Daten ausgewählter Verbindungen

		CH	Tol	DCM	EA	MeCN	MeOH	DMSO
8	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	267		267	270	269	269	281
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	286	303	310	309	320	331	330
9	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	282		294	288	293	293	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	341	350	356	357	363	397	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			427	437	476	481	
10	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	270		274	273	274	273	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	356	375	382	400	411	436	
13	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	269			270	270	270	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	305			317	334	336	
14	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	262		265	263	264	263	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	299		310	311	324	344	
15	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	257		259	256	259	257	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	301		315	312	329	336	
19	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	269		272	269	270	269	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	367	391	407	404	424	423	
	Φ [%]	39			24	16	10	
20	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	270		272	270	272	271	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	390	412	429	422	443	447	
21	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	270		274	272	274	272	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	378	396		411	428	441	
	Φ [%]	25		2	7	11	2	
22	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	306		308	308	307	308	309
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]				375	388	397	391
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	401		448	482	506		
23	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	282		284	290	288	289	292
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]							360
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	372		412	437	448	478	484

		CH	Tol	DCM	EA	MeCN	MeOH	DMSO
24	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	284		287	286	285	286	289
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]				343	353	359	364
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	388		431	452	475	498	504
25	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	310		311	313	313	315	318
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]							384
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	428		471	483	500	509	510
26	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	307	308	309	307	308	308	310
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			383	379	391	396	398
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	417	473	490	495			
	Φ [%]	51	19	5	2	n.b.	n.b.	1
27	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	281		283	282	283	283	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]						367	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	393	431	449	472	485	482	
	Φ [%]	31		32	10	7	n.b.	
28	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	283		285	284	284	285	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			345				
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	404	439	472	473	485	483	
	Φ [%]	44		42	18	6	3	
29	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	307	311	314	311	313	314	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]						391	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	427	449	476	478	490	481	
	Φ [%]	41		10	5	n.b.	n.b.	
30	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	306	308	309	307	308	308	311
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			369	376	401	393	498
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	425	498	525	523		540	
31	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	282		285	283	288	284	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]		325	352	356		369	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	419	447	477	477	505	503	
	Φ [%]	49		10	6	2	n.b.	

		CH	Tol	DCM	EA	MeCN	MeOH	DMSO
32	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	283		286	284	284	285	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			347	356	364	367	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	428	472	485	483	511	508	
	Φ [%]	48		12	7	2	n.b.	
33	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	309	313	315	313	315	315	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]		370	376	374	385	389	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	446	484	504	502	511		
	Φ [%]	25		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
34	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	307	309	309	307	309	309	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]				370	381	385	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	431	475	484	506	530		
35	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	307	309	309	307	309	309	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]				374	390	397	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	434	473	485	501			
38	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]			316	313	315	314	319
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			384	379	393	398	399
39	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	263		263	263	263	263	263
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	287		288	287	287	287	289
40	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	332		333	337	336	337	343
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	380		390	391	395	407	402
41	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	399		404	401	402	401	408
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	407		418	414	419	421	426
42	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	278		279	277	277	277	280
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	336		336	335	335	336	337
43	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	393		395	393	393	392	397
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	409		413	409	409	409	415
44	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	298		299	297	296	296	300
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	302		305	302	302	301	307
45	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]			262	263	263	263	270
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			347	350	349	353	357

		CH	Tol	DCM	EA	MeCN	MeOH	DMSO
46	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	301		303	303	303	304	306
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	337	363	367	369	379	389	390
47	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	266		271	273	274	276	279
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	318		343	346	359	365	368
48	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	280		283	284	284	285	288
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	322		342	343	352	359	362
49	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	309		308	308	309	310	311
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	328		364	367	376	384	389
51	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	304		309	312	310	312	315
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	352		385	386	398	417	408
50	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	283		286	285	288	289	290
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	325		359	357	368	370	374
52	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	265		266	267	267	267	271
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	302		303	303	305	317	321
53	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	297		304	299	302	302	306
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	381		451	443	481	499	484
54	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	291	301	304	298	302	303	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			386	384	405	408	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	477	536		558			
55	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	288	296	302	296	300	300	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	356	365	368	369	373	370	
	Φ [%]	23	26	10	18	18	18	
56	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	324	332	334	329	332	330	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	354	366	381	374	387	392	
	Φ [%]	61	78	83	72	77	69	
57	$\lambda_{\text{Abs.}}$ [nm]	319	336	339	331	335	332	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]			376		392	398	
	$\lambda_{\text{Em.}}$ [nm]	413	443	486	474	507	509	
	Φ [%]	67	65	32	36	8	1	

7.4 Kristallstrukturdaten

Kristallstrukturdaten von 1-Amino-4-cyanoindol (22)

Empirical Formula	$C_9H_7N_3$
Formula weight	157.18 Da
Density (calculated)	$1.378 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$F(000)$	328
Temperature	100(2) K
Crystal size	$0.271 \times 0.112 \times 0.100 \text{ mm}$
Crystal appearance	pale orange needle
Wavelength (MoK α)	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 3.9150(2) \text{ Å}$ $b = 13.1888(6) \text{ Å}$ $c = 14.6776(7) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.163(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Unit cell volume	$757.86(6) \text{ Å}^3$
Z	4
Cell measurement reflections used	9928
θ range for cell measurement	2.78° to 30.53°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractometer control software	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
θ range for data collection	2.076° to 30.595°
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$ (to θ_{max})	99.9% (97.6%)
Index ranges	$-3 \leq h \leq 5$ $-18 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 21$
Computing data reduction	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.088 mm^{-1}
Absorption correction computing	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 Vers. 3.0-2009
Max./min. transmission	0.75/0.68
R_{merg} before/after correction	0.0429/0.0351
Computing structure solution	BRUKER D8 KAPPA APEX 2 (3.0-2009)
Computing structure refinement	SHELXL-2016/6 (Sheldrick, 2016)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	18144
Independent reflections	2281 ($R_{int} = 0.0223$)
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	2025
Data / restraints / parameter	2281 / 0 / 117
Goodness-of-fit on F^2	1.116
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.060P)^2 + 0.3926P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0472$ $wR2 = 0.1270$
R indices [all data]	$R1 = 0.0533$ $wR2 = 0.1328$
Largest diff. peak and hole	0.438 and -0.229 Å^{-3}

Kristallstrukturdaten von 1-Amino-5-cyanoindol (23)

Empirical Formula	C ₉ H ₇ N ₃
Formula weight	157.18 Da
Density (calculated)	1.384 g · cm ⁻³
<i>F</i> (000)	328
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.136 × 0.084 × 0.028 mm
Crystal appearance	orange tablet
Wavelength (CuK _α)	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 4.0967(5) Å <i>b</i> = 17.654(2) Å <i>c</i> = 10.4402(14) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 92.238(7)° <i>γ</i> = 90°
Unit cell volume	754.48(17) Å ³
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	7711
<i>θ</i> range for cell measurement	4.92° to 80.28°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 Venture (Photon II detector)
Diffractometer control software	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Measurement method	Data collection strategy APEX 3/Queen
<i>θ</i> range for data collection	4.924° to 80.264°
Completeness to <i>θ</i> = 67.679° (to <i>θ</i> _{max})	99.4% (99.0%)
Index ranges	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 5 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Computing data reduction	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.707 mm ⁻¹
Absorption correction computing	SADABS
Max./min. transmission	0.75/0.60
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.1528/0.0823
Computing structure solution	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	18257
Independent reflections	1640 (<i>R</i> _{int} = 0.0711)
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1426
Data / restraints / parameter	1640 / 0 / 117
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.048
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0479 <i>P</i>) ² + 0.4628 <i>P</i>] where <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0474 <i>wR</i> 2 = 0.1126
<i>R</i> indices [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0565 <i>wR</i> 2 = 0.1181
Largest diff. peak and hole	0.218 and -0.189 Å ⁻³

Kristallstrukturdaten von 1-Amino-6-cyanoindol (24)

Empirical Formula	C ₉ H ₇ N ₃
Formula weight	157.18 Da
Density (calculated)	1.386 g · cm ⁻³
<i>F</i> (000)	328
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.337 × 0.250 × 0.090 mm
Crystal appearance	colourless block
Wavelength (MoK _α)	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 3.8296(2) Å <i>b</i> = 23.5845(10) Å <i>c</i> = 8.4325(4) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 98.5382(9)° <i>γ</i> = 90°
Unit cell volume	753.18(6) Å ³
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9782
<i>θ</i> range for cell measurement	2.59° to 33.43°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractometer control software	BRUKER APEX3(v2019.1-0)
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
<i>θ</i> range for data collection	2.591° to 33.527°
Completeness to <i>θ</i> = 25.242° (to <i>θ</i> _{max})	99.9% (99.7%)
Index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5 -36 ≤ <i>k</i> ≤ 36 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Computing data reduction	BRUKER APEX3(v2019.1-0)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.089 mm ⁻¹
Absorption correction computing	SADABS
Max./min. transmission	0.75/0.72
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.0445/0.0351
Computing structure solution	BRUKER APEX3(v2019.1-0)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	38439
Independent reflections	2933 (<i>R</i> _{int} = 0.0192)
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2747
Data / restraints / parameter	2933 / 0 / 117
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.110
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0659 <i>P</i>) ² + 0.1830 <i>P</i>] where <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0384 <i>wR</i> 2 = 0.1122
<i>R</i> indices [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0405 <i>wR</i> 2 = 0.1141
Largest diff. peak and hole	0.577 and -0.247 Å ⁻³

Kristallstrukturdaten von 1-Amino-7-cyanoindol (25)

Empirical Formula	C ₉ H ₇ N ₃
Formula weight	157.18 Da
Density (calculated)	1.379 g · cm ⁻³
<i>F</i> (000)	164
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.242 × 0.112 × 0.050 mm
Crystal appearance	colourless plate
Wavelength (MoK _α)	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.1295(8) Å <i>b</i> = 7.7156(9) Å <i>c</i> = 8.1490(9) Å α = 65.548(5)° β = 68.185(5)° γ = 83.493(5)°
Unit cell volume	378.40(8) Å ³
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	4523
θ range for cell measurement	2.90° to 30.54°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractometer control software	BRUKER APEX3(v2019.1-0)
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
θ range for data collection	2.904° to 30.562°
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$ (to θ_{max})	100.0% (99.9%)
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Computing data reduction	BRUKER APEX3(v2019.1-0)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹
Absorption correction computing	SADABS
Max./min. transmission	0.75/0.71
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.0549/0.0492
Computing structure solution	BRUKER APEX3(v2019.1-0)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	22735
Independent reflections	2318 (<i>R</i> _{int} = 0.0459)
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1798
Data / restraints / parameter	2318 / 0 / 117
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.050
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0643P)^2 + 0.0974P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0448 <i>wR</i> 2 = 0.1120
<i>R</i> indices [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0635 <i>wR</i> 2 = 0.1235
Largest diff. peak and hole	0.415 and -0.250 Å ⁻³

Kristallstrukturdaten von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (26)

Empirical Formula	$C_{11}H_{11}N_3$
Formula weight	185.23 Da
Density (calculated)	$1.239 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$F(000)$	392
Temperature	100(2) K
Crystal size	$0.898 \times 0.144 \times 0.090 \text{ mm}$
Crystal appearance	colourless needle
Wavelength ($\text{CuK}\alpha$)	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pna2_1$
Unit cell dimensions	$a = 8.7157(9) \text{ Å}$ $b = 16.7342(18) \text{ Å}$ $c = 6.8108(7) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Unit cell volume	$993.36(18) \text{ Å}^3$
Z	4
Cell measurement reflections used	9910
θ range for cell measurement	2.64° to 80.38°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 Venture (Photon II detector)
Diffractometer control software	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Measurement method	Data collection strategy APEX 3/Queen
θ range for data collection	5.286° to 80.364°
Completeness to $\theta = 67.679^\circ$ (to θ_{max})	99.7% (98.8%)
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$ $-21 \leq k \leq 21$ $-6 \leq l \leq 8$
Computing data reduction	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.610 mm^{-1}
Absorption correction computing	SADABS
Max./min. transmission	0.75/0.64
R_{merg} before/after correction	0.1375/0.0561
Computing structure solution	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	12666
Independent reflections	1925 ($R_{int} = 0.0732$)
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	1861
Data / restraints / parameter	1925 / 1 / 129
Goodness-of-fit on F^2	1.085
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0315P)^2 + 0.1393P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0271$ $wR2 = 0.0674$
R indices [all data]	$R1 = 0.0356$ $wR2 = 0.0692$
Absolute structure parameter	0.08(14)
Largest diff. peak and hole	0.151 and -0.234 Å^{-3}

Kristallstrukturdaten von 1-(Dimethylamino)-6-cyanoindol (28)

Empirical Formula	$C_{11}H_{11}N_3$
Formula weight	185.23 Da
Density (calculated)	$1.256 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$F(000)$	784
Temperature	100(2) K
Crystal size	$0.358 \times 0.219 \times 0.114 \text{ mm}$
Crystal appearance	pale yellow plate
Wavelength (MoK α)	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Cmca</i>
Unit cell dimensions	$a = 7.2562(2) \text{ Å}$ $b = 13.2077(4) \text{ Å}$ $c = 20.4444(7) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Unit cell volume	$1959.34(10) \text{ Å}^3$
Z	8
Cell measurement reflections used	9790
θ range for cell measurement	3.08° to 33.07°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 KAPPA II (APEX II detector)
Diffractometer control software	BRUKER APEX2(v2009.5-1)
Measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
θ range for data collection	1.992° to 33.281°
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$ (to θ_{max})	99.9% (96.6%)
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 19$ $-30 \leq l \leq 30$
Computing data reduction	BRUKER APEX2(v2009.5-1)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.078 mm^{-1}
Absorption correction computing	SADABS
Max./min. transmission	0.75/0.70
R_{merg} before/after correction	0.0708/0.0373
Computing structure solution	BRUKER APEX2(v2009.5-1)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	40222
Independent reflections	1957 ($R_{int} = 0.0255$)
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	1723
Data / restraints / parameter	1957 / 0 / 83
Goodness-of-fit on F^2	1.095
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0653P)^2 + 1.0063P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0408$ $wR2 = 0.1110$
R indices [all data]	$R1 = 0.0469$ $wR2 = 0.1191$
Largest diff. peak and hole	0.625 and -0.190 Å^{-3}

Kristallstrukturdaten von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-5-cyanoindol (31)

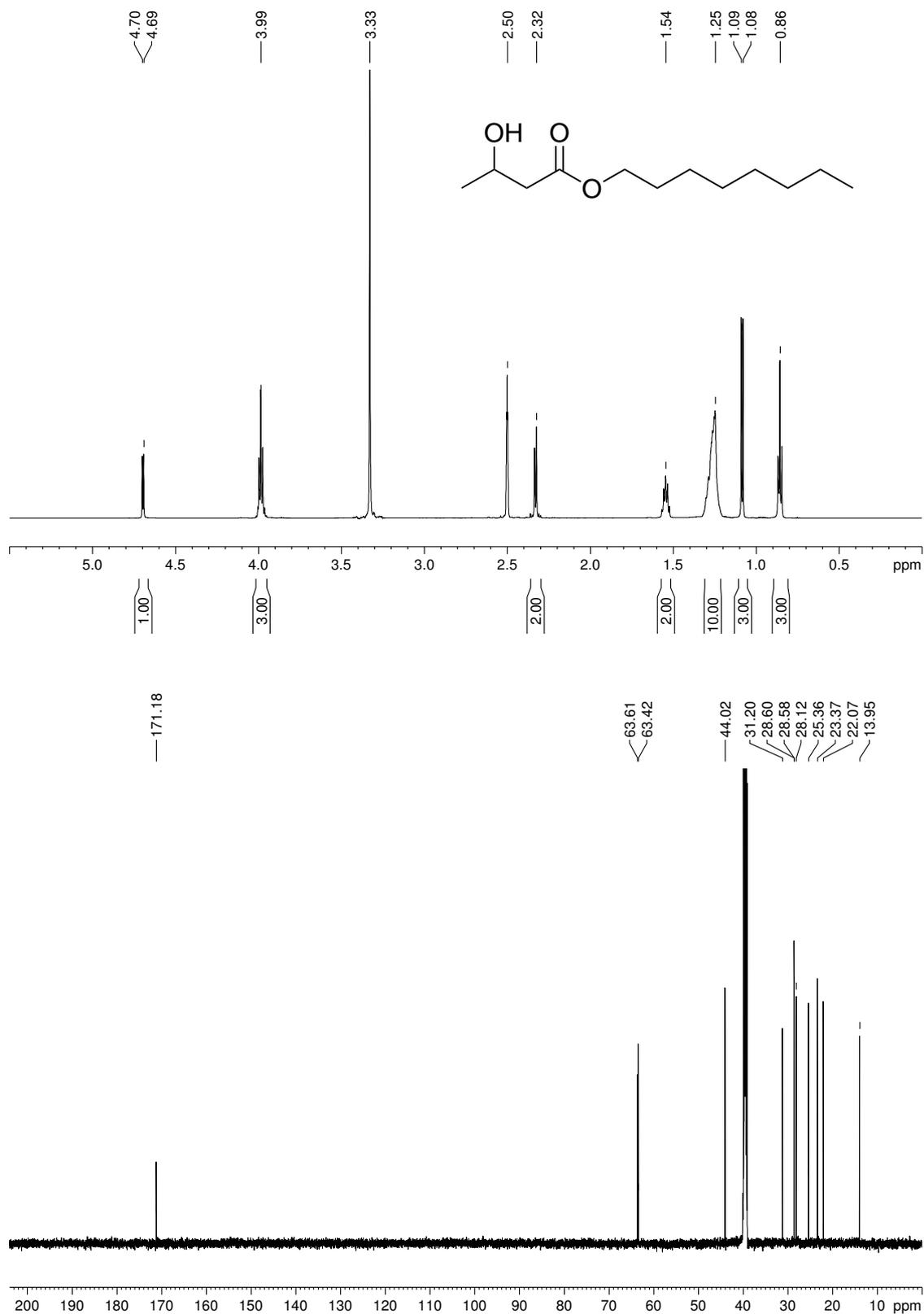
Empirical Formula	C ₁₃ H ₁₃ N ₃
Formula weight	211.26 Da
Density (calculated)	1.283 g · cm ⁻³
<i>F</i> (000)	448
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.506 × 0.215 × 0.080 mm
Crystal appearance	colourless plate
Wavelength (CuK _α)	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.4202(16) Å <i>b</i> = 13.783(3) Å <i>c</i> = 8.4378(15) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 93.701(8)° <i>γ</i> = 90°
Unit cell volume	1093.3(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	8924
<i>θ</i> range for cell measurement	4.70° to 79.96°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 Venture (Photon II detector)
Diffractometer control software	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Measurement method	Data collection strategy APEX 3/Queen
<i>θ</i> range for data collection	4.704° to 81.000°
Completeness to <i>θ</i> = 67.679° (to <i>θ</i> _{max})	99.8% (98.9%)
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Computing data reduction	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.621 mm ⁻¹
Absorption correction computing	SADABS
Max./min. transmission	0.75/0.54
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.1449/0.0979
Computing structure solution	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	24627
Independent reflections	2378 (<i>R</i> _{int} = 0.0683)
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2097
Data / restraints / parameter	2378 / 0 / 145
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.058
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0695 <i>P</i>) ² + 0.4222 <i>P</i>] where <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0516 <i>wR</i> 2 = 0.1291
<i>R</i> indices [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0593 <i>wR</i> 2 = 0.1364
Largest diff. peak and hole	0.276 and -0.221 Å ⁻³

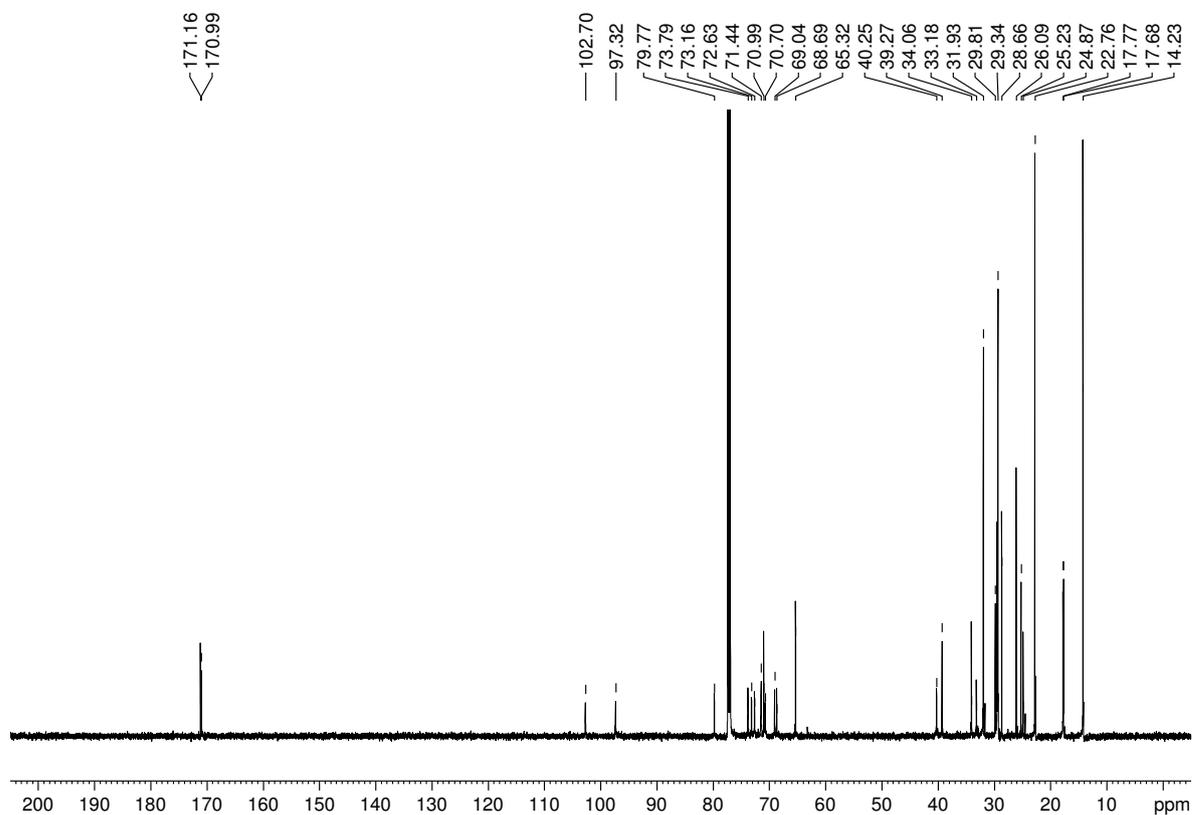
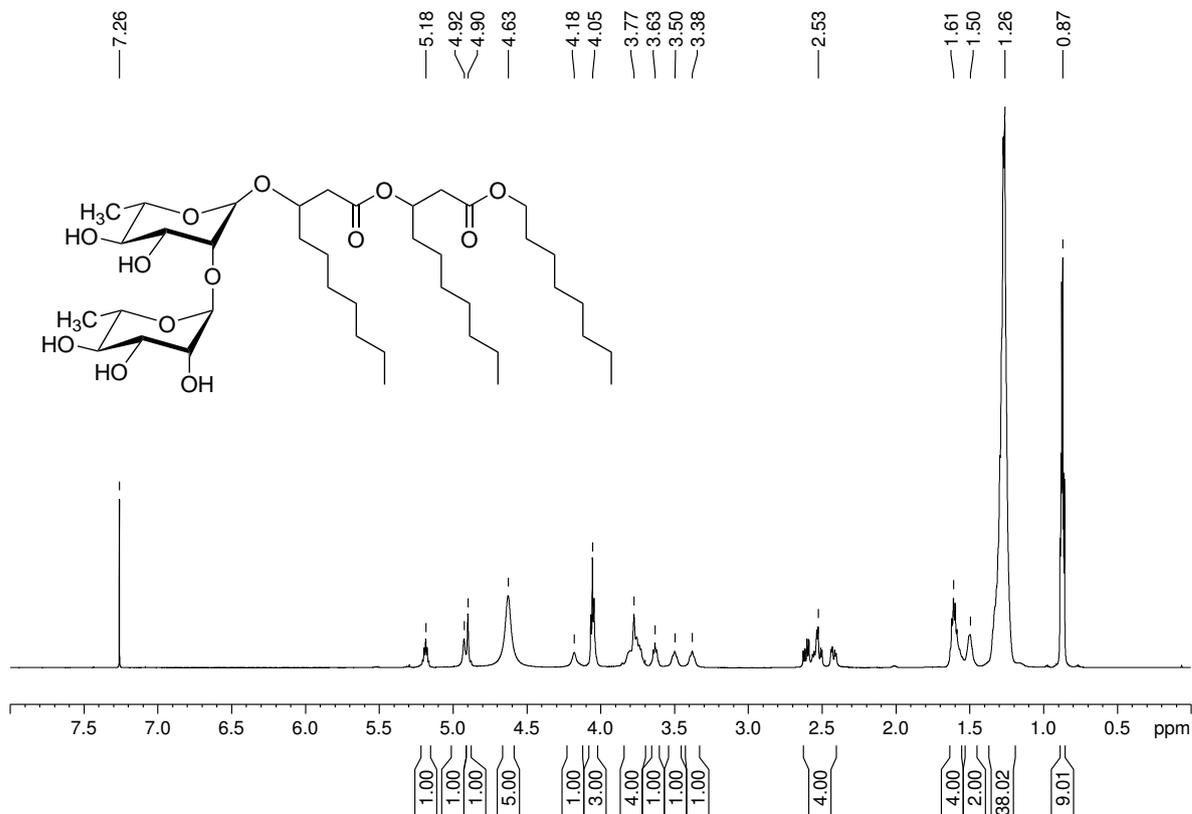
Kristallstrukturdaten von *N*-(4-Cyanoind-1-yl)propanimin (38)

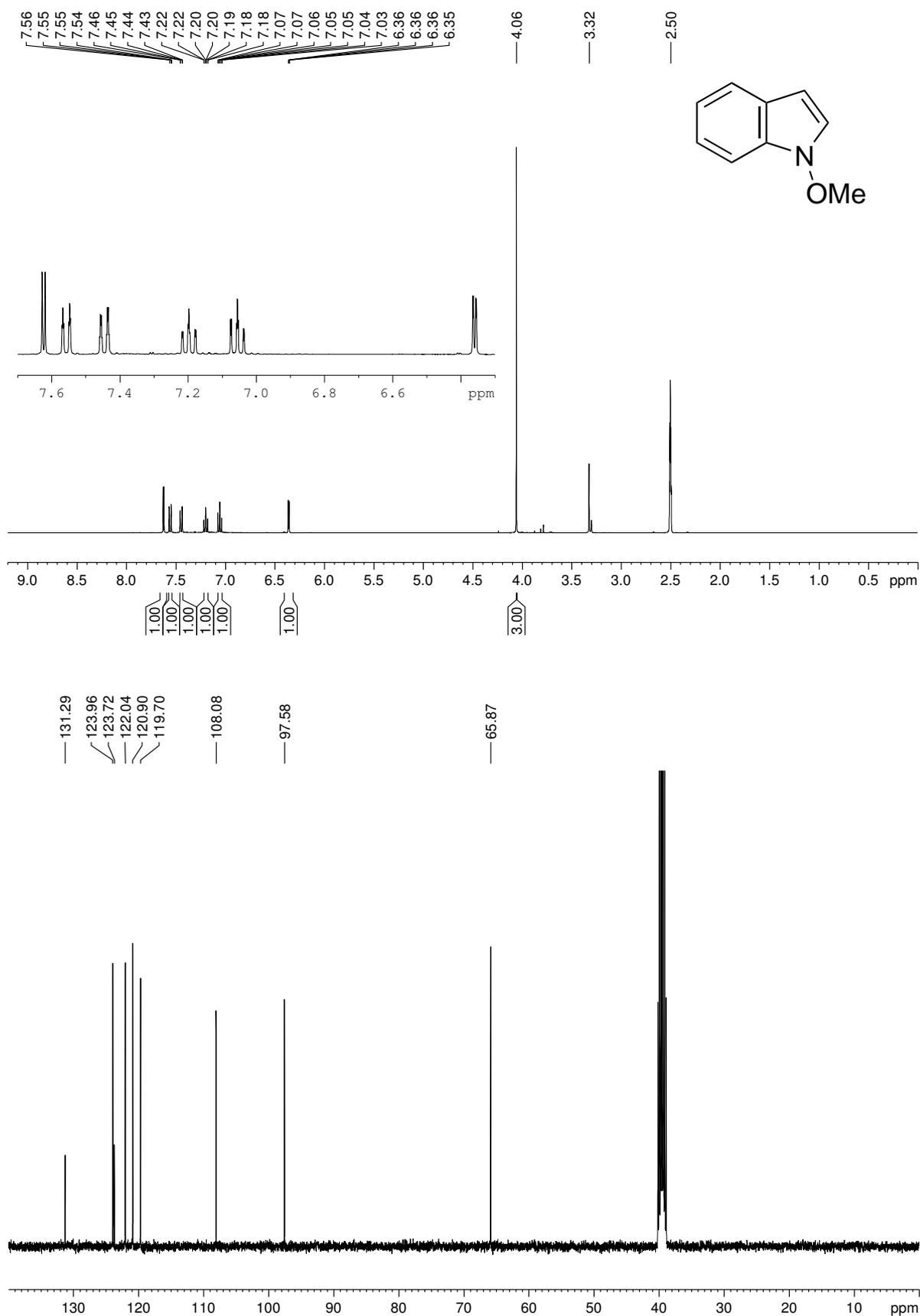
Empirical Formula	C ₁₂ H ₁₁ N ₃
Formula weight	197.24 Da
Density (calculated)	1.303 g · cm ⁻³
<i>F</i> (000)	416
Temperature	120(2) K
Crystal size	0.254 × 0.115 × 0.036 mm
Crystal appearance	colourless tablet
Wavelength (CuK _α)	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 3.88190(10) Å <i>b</i> = 13.9947(5) Å <i>c</i> = 18.5083(7) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Unit cell volume	1005.48(6) Å ³
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	7204
θ range for cell measurement	3.96° to 79.31°
Diffractometer used for measurement	Bruker D8 Venture (Photon II detector)
Diffractometer control software	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Measurement method	Data collection strategy APEX 3/Queen
θ range for data collection	3.960° to 79.299°
Completeness to $\theta = 67.679^\circ$ (to θ_{max})	99.8% (98.9%)
Index ranges	$-4 \leq h \leq 3$ $-17 \leq k \leq 17$ $-23 \leq l \leq 23$
Computing data reduction	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Absorption coefficient	0.639 mm ⁻¹
Absorption correction computing	SADABS
Max./min. transmission	0.75/0.51
<i>R</i> _{merg} before/after correction	0.1174/0.0655
Computing structure solution	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Reflections collected	8593
Independent reflections	2121 (<i>R</i> _{int} = 0.0420)
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2057
Data / restraints / parameter	2121 / 0 / 138
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.053
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0496P)^2 + 0.1765P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0329 <i>wR</i> 2 = 0.0867
<i>R</i> indices [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0341 <i>wR</i> 2 = 0.0880
Absolute structure parameter	0.3(6)
Largest diff. peak and hole	0.185 and -0.181 Å ⁻³

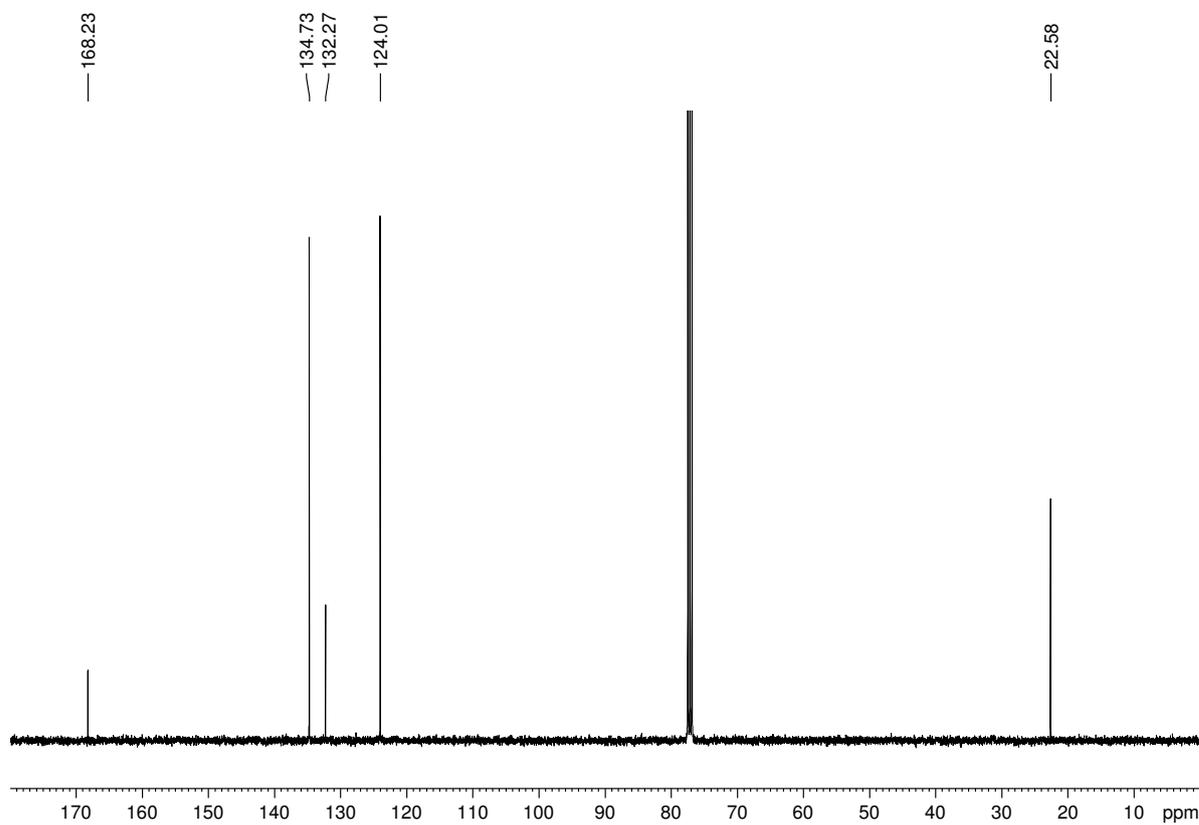
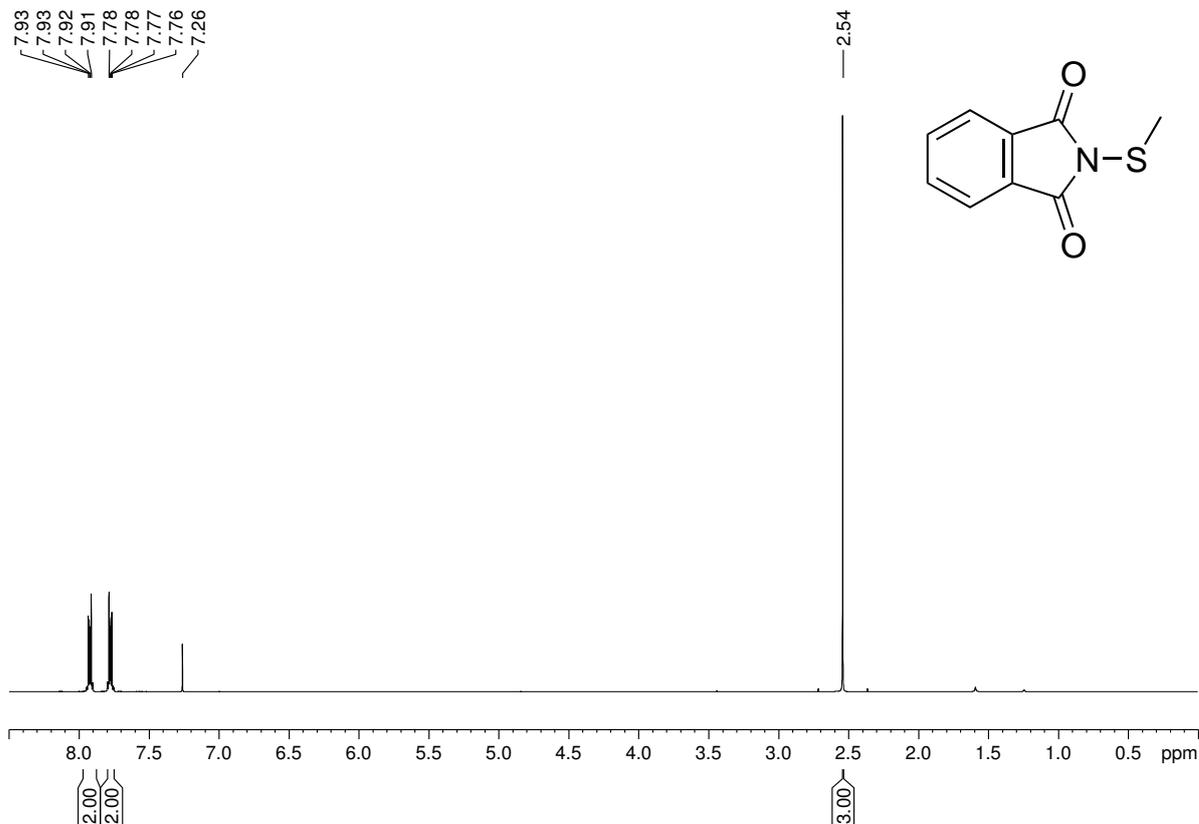
7.5 NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

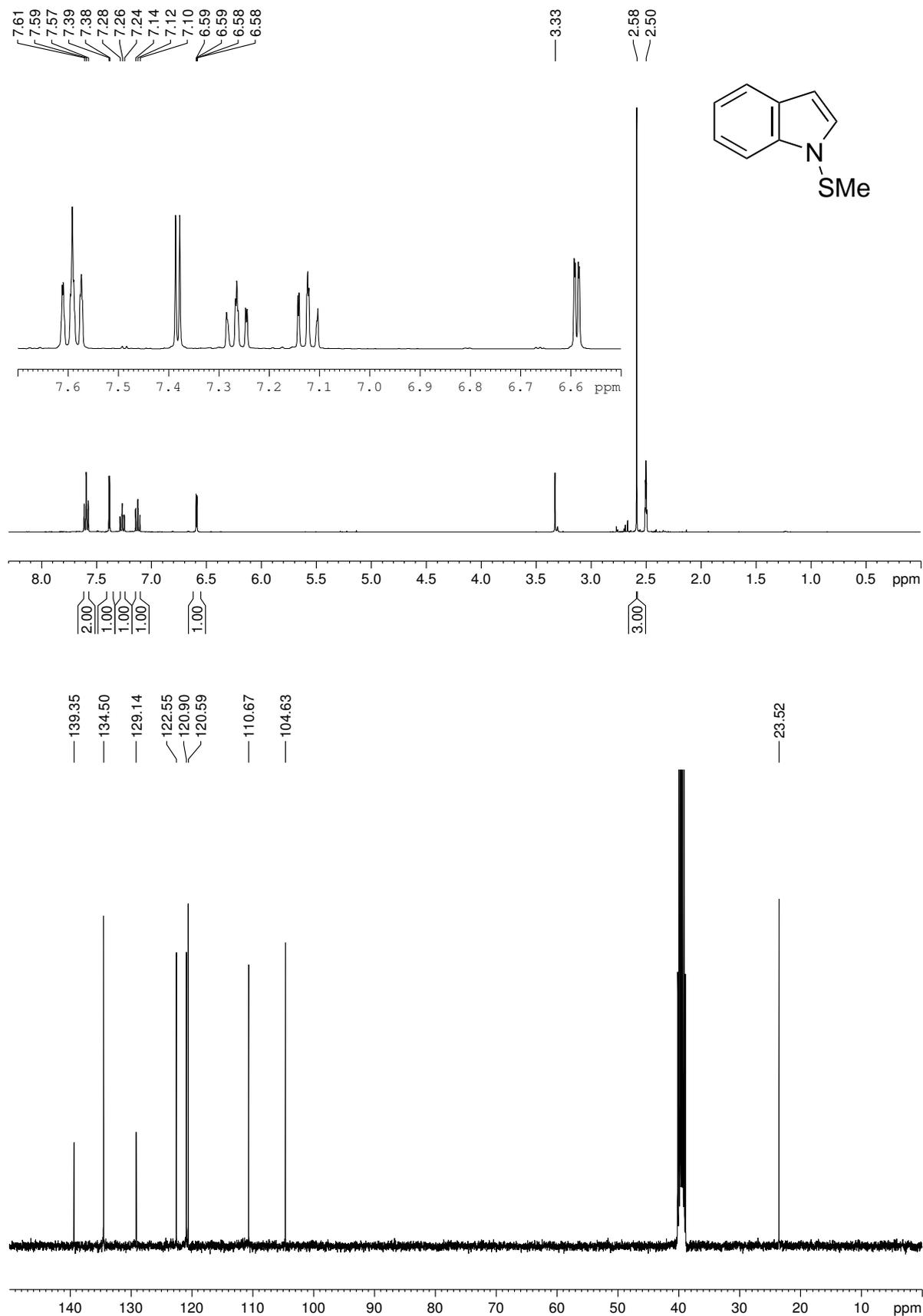
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von β -Hydroxybutansäureoktylester (4) in $\text{DMSO-}d_6$

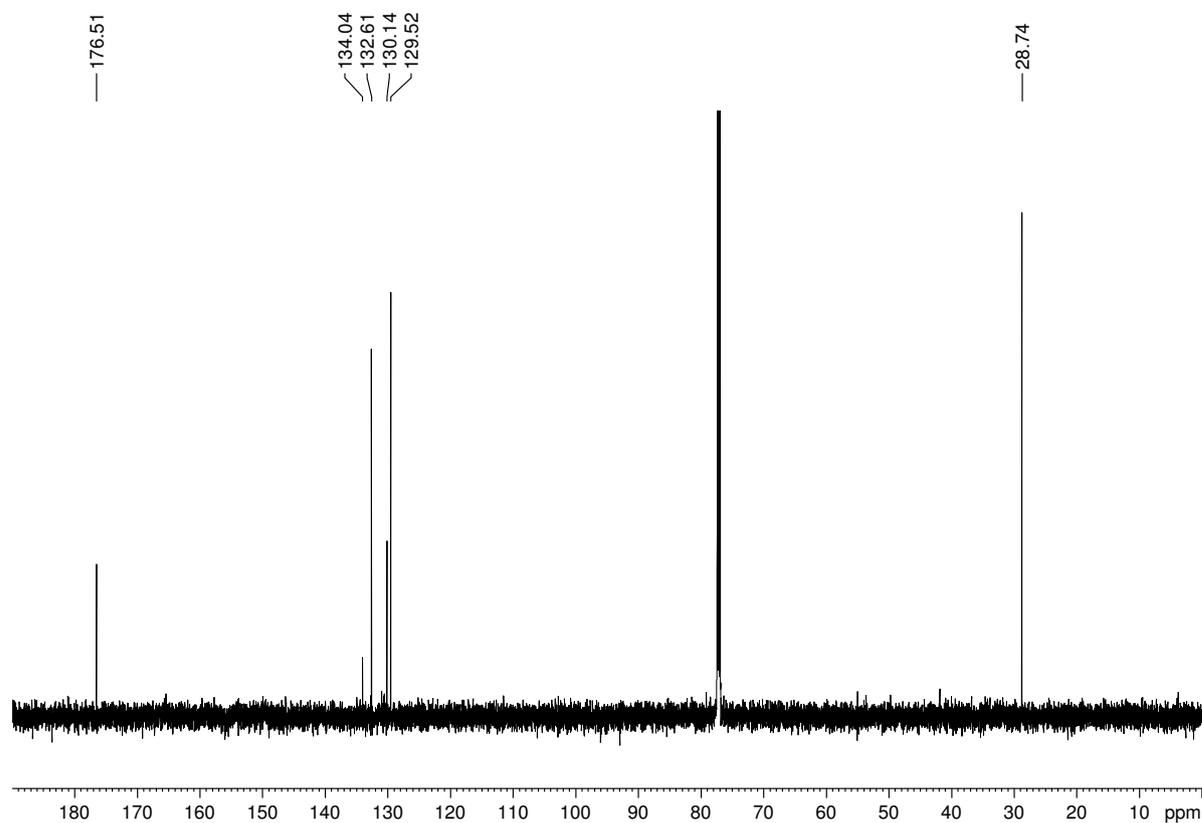
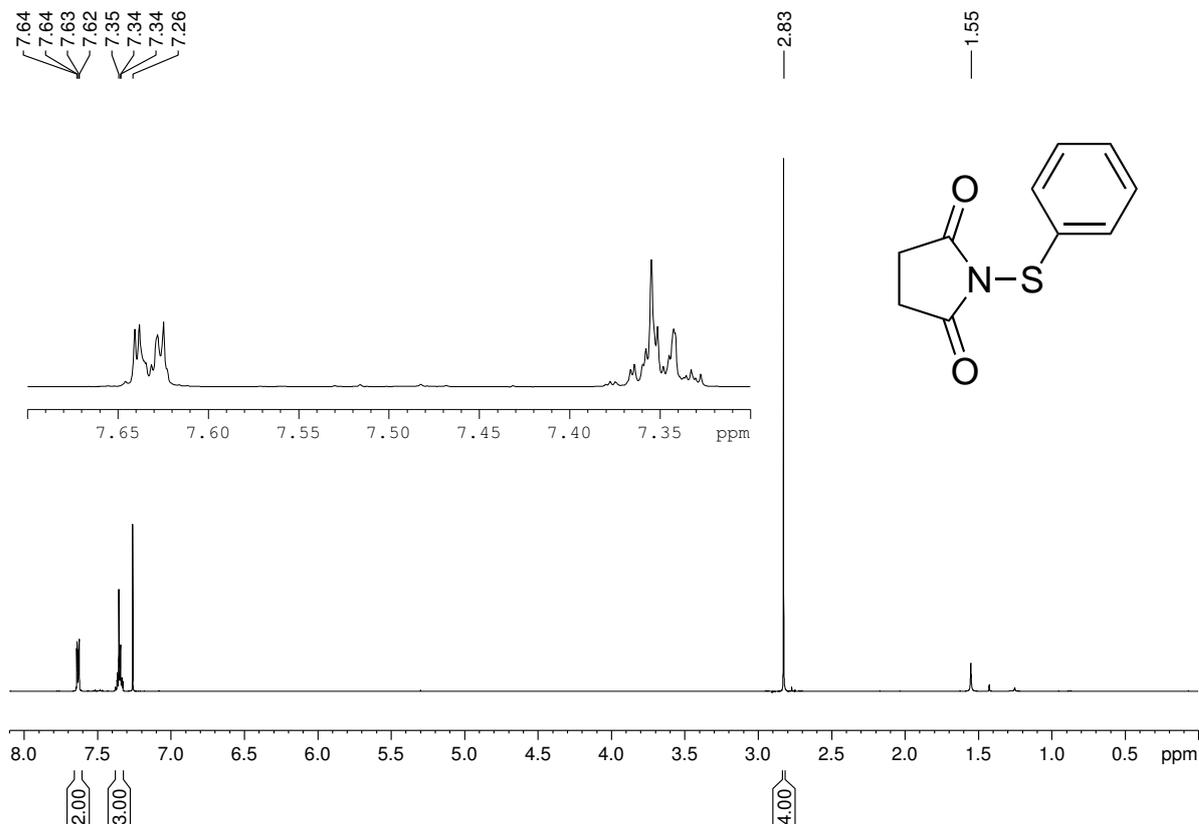


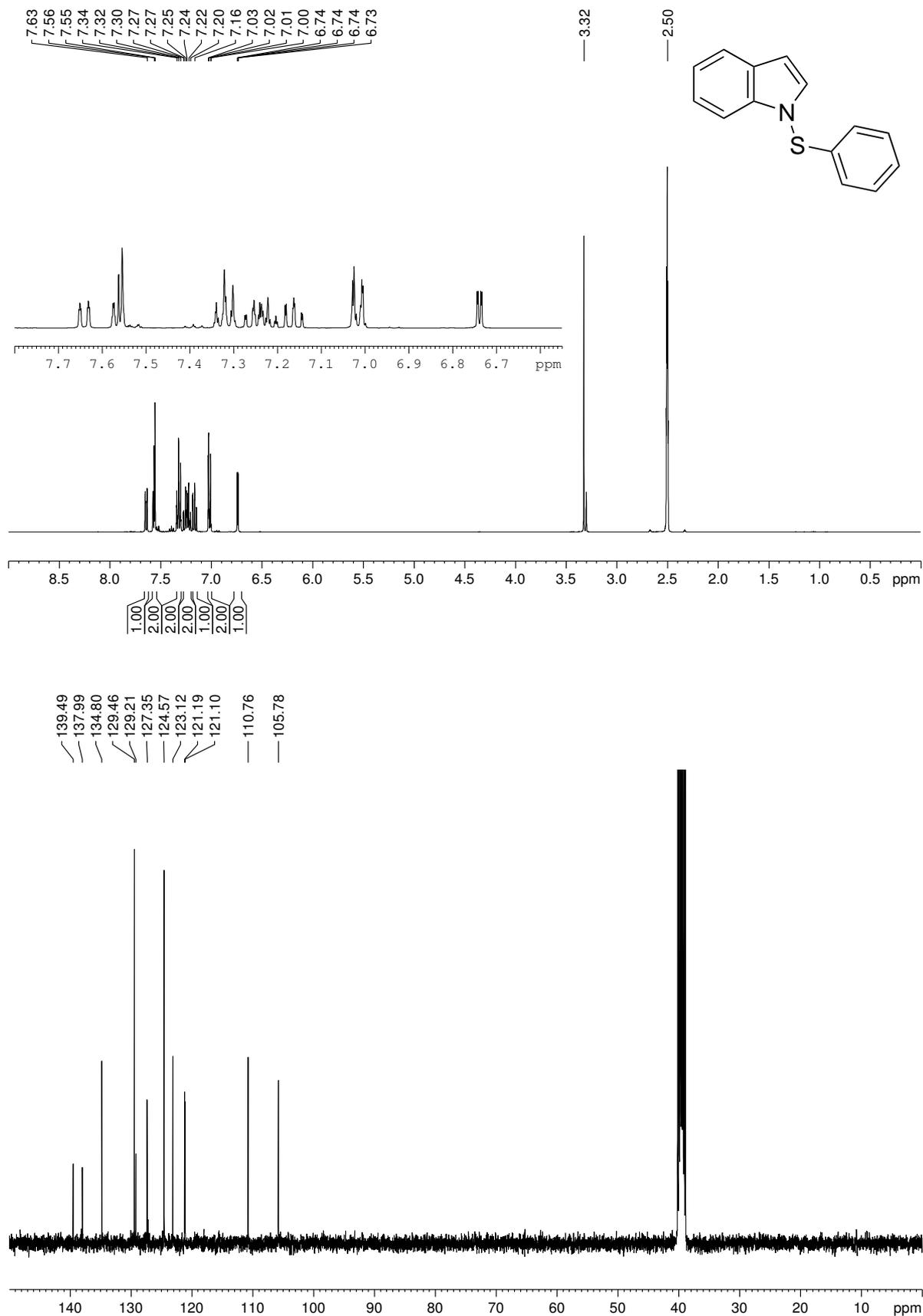
**^1H -NMR (600 MHz) und ^{13}C -NMR (151 MHz) von Dirhamno-
lipidoktylester (5) in CDCl_3** 

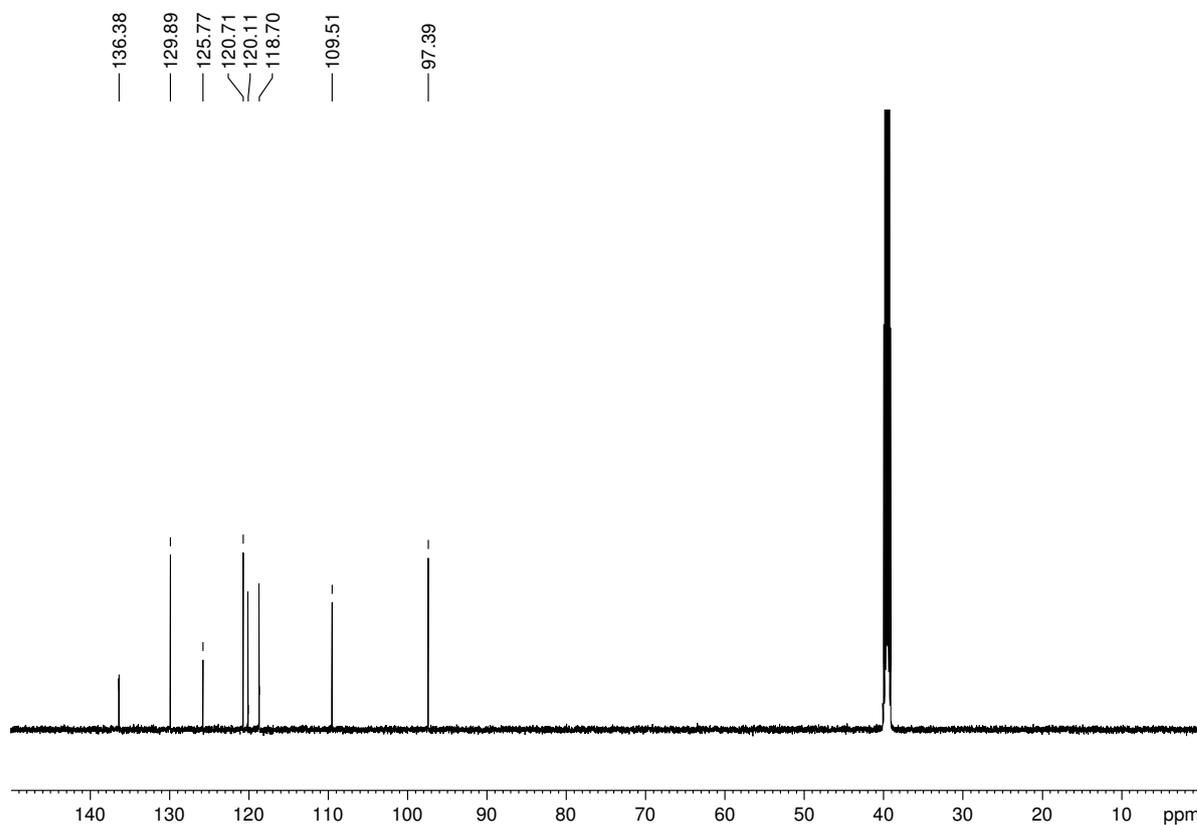
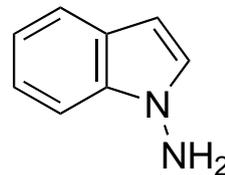
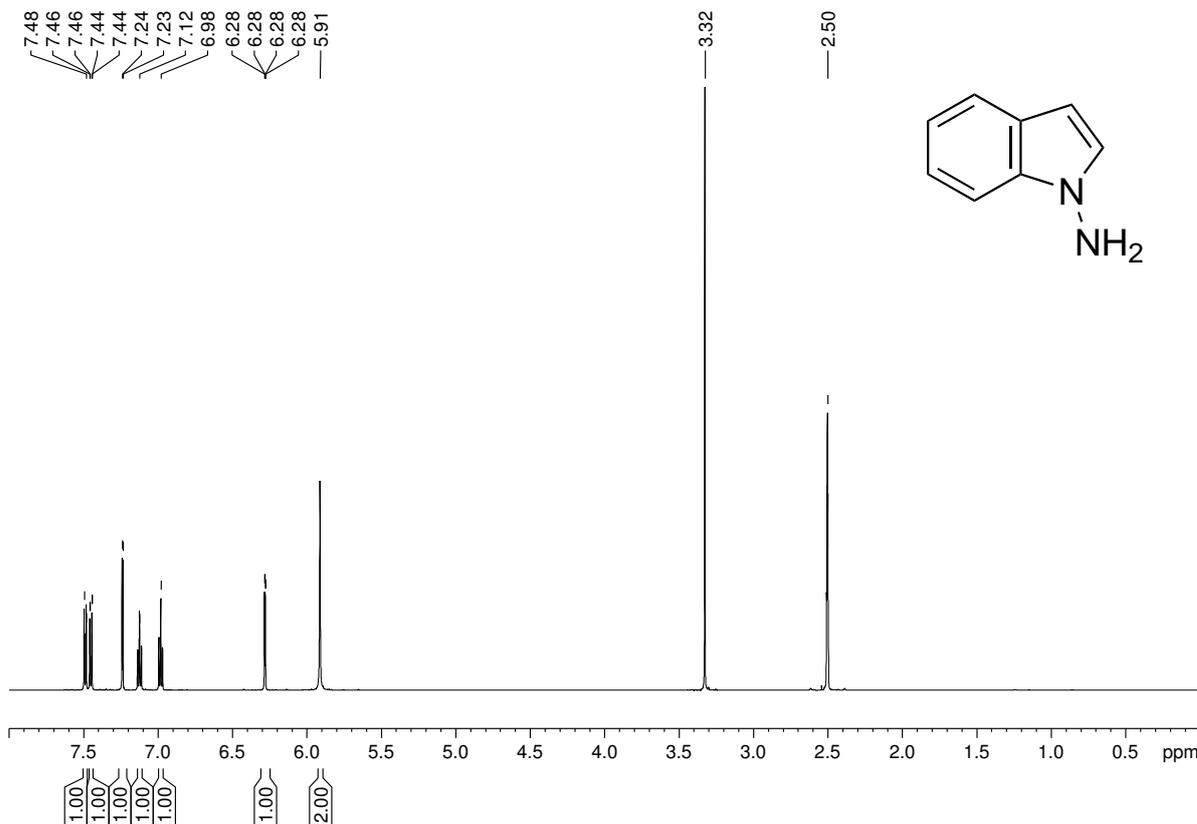
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-Methoxyindol (13) in $\text{DMSO-}d_6$ 

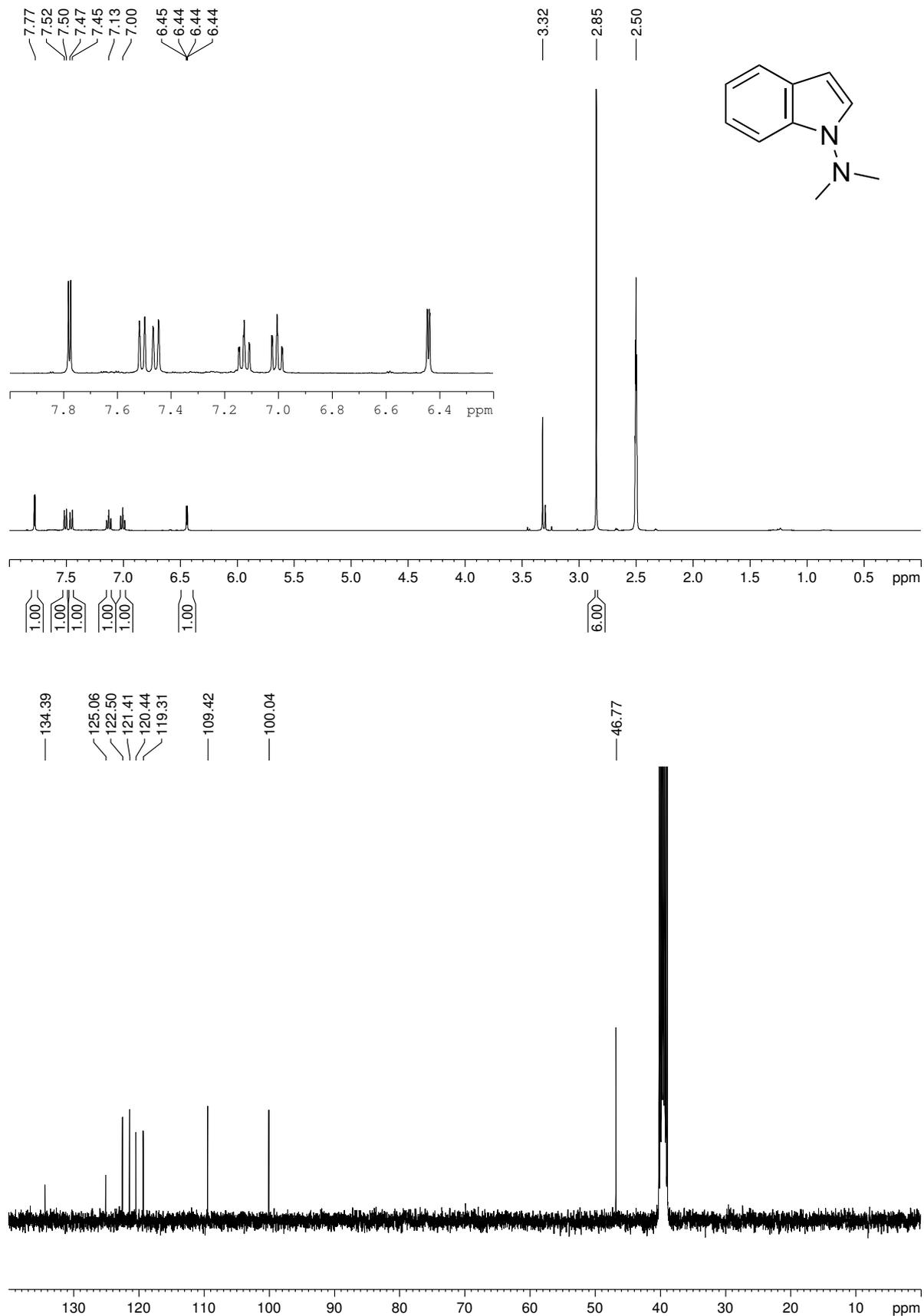
^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (101 MHz) von *N*-Thiomethylphthalimid (17) in CDCl_3 

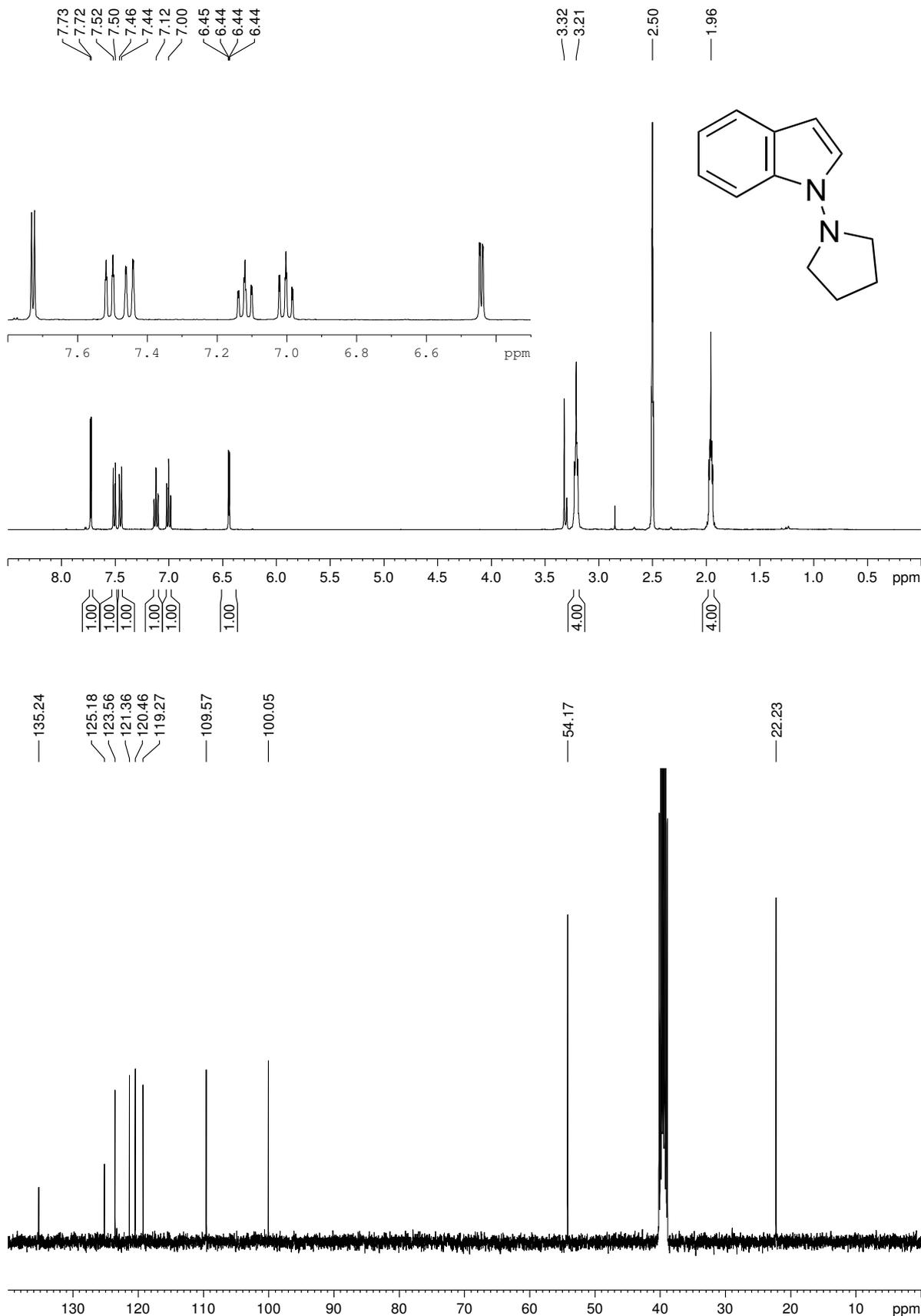
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-Thiomethylindol (14) in $\text{DMSO-}d_6$ 

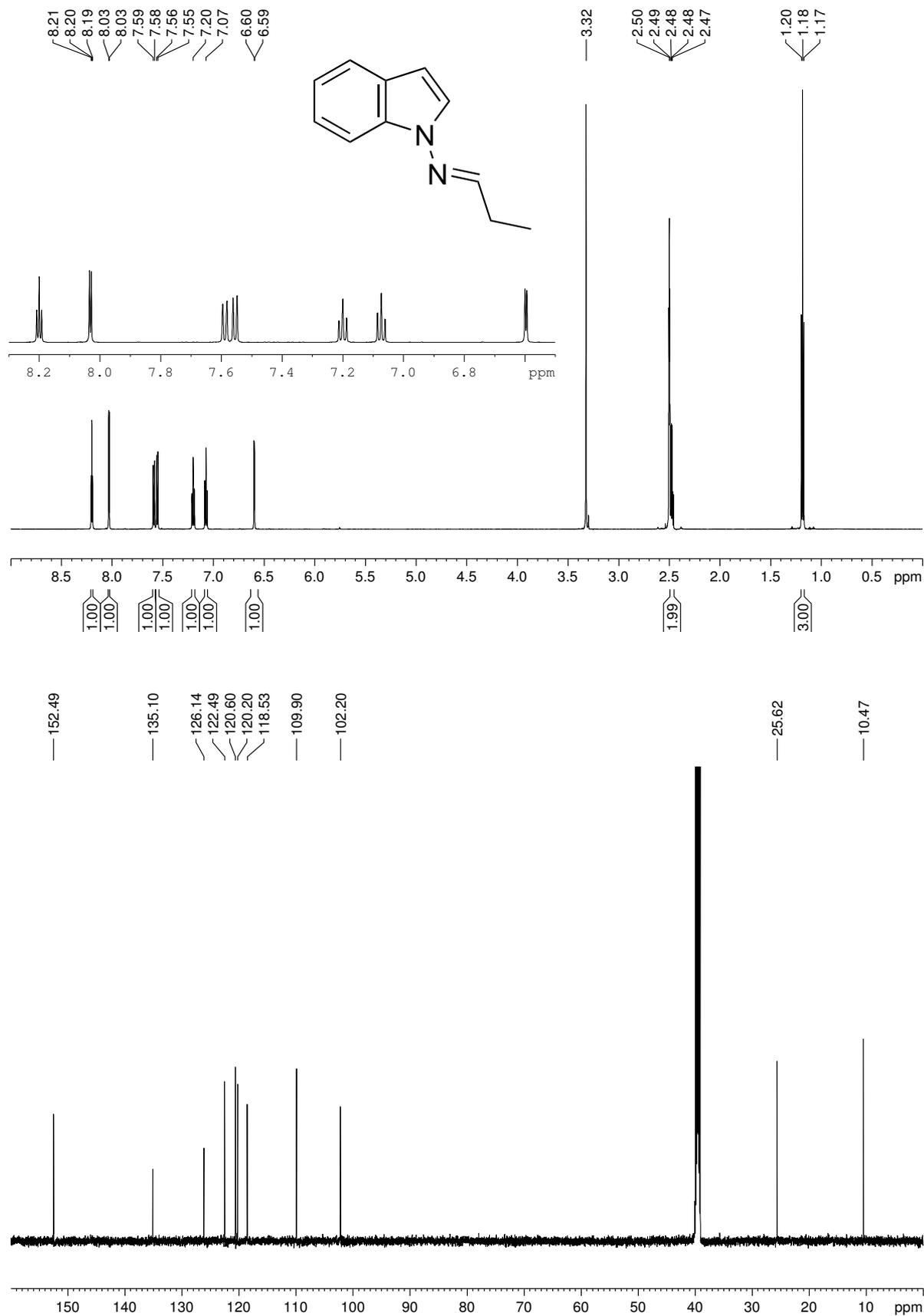
^1H -NMR (600 MHz) und ^{13}C -NMR (151 MHz) von *N*-Thiophenylsuccinimid (18) in CDCl_3 

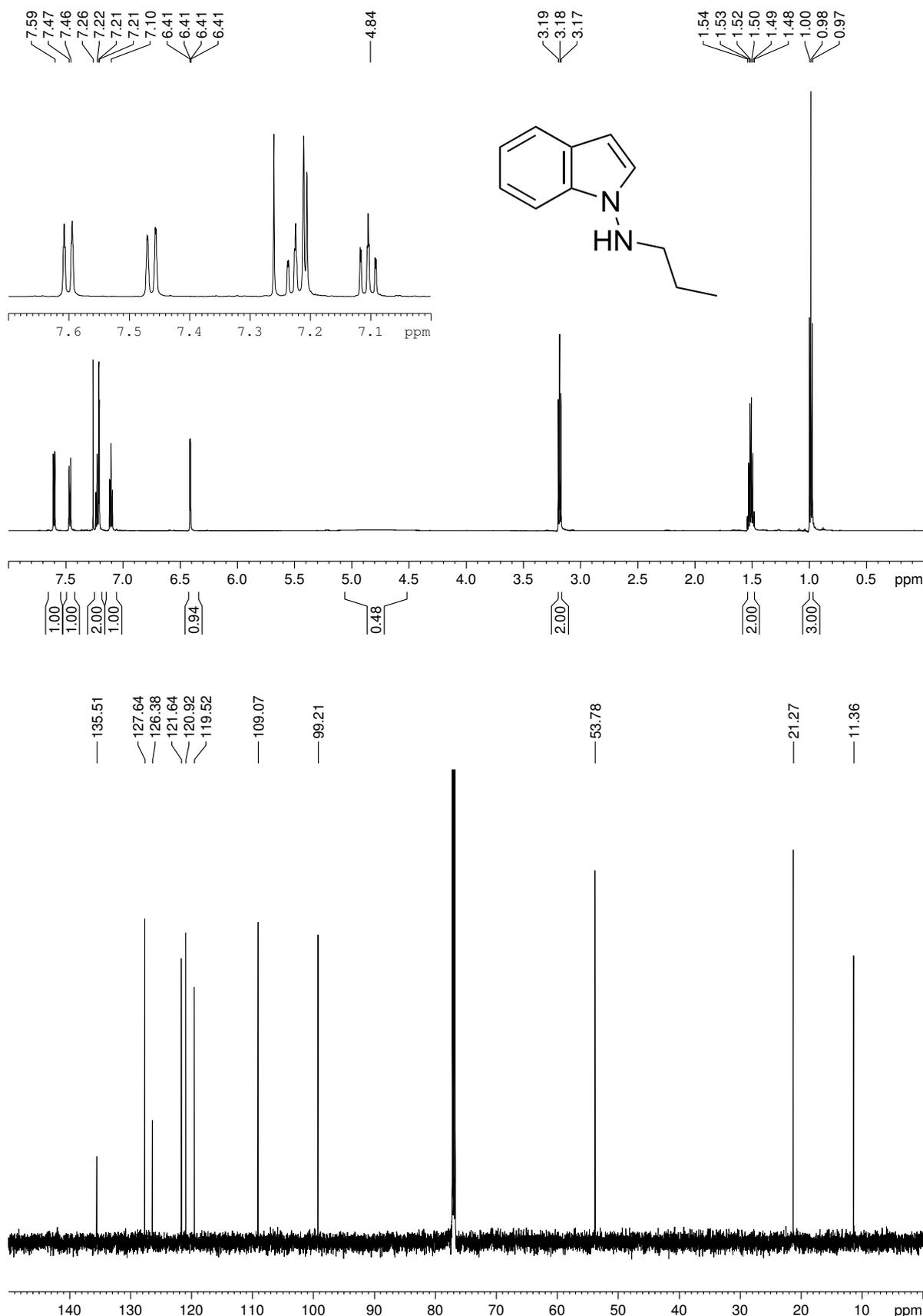
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-Thiophenylindol (15) in $\text{DMSO-}d_6$ 

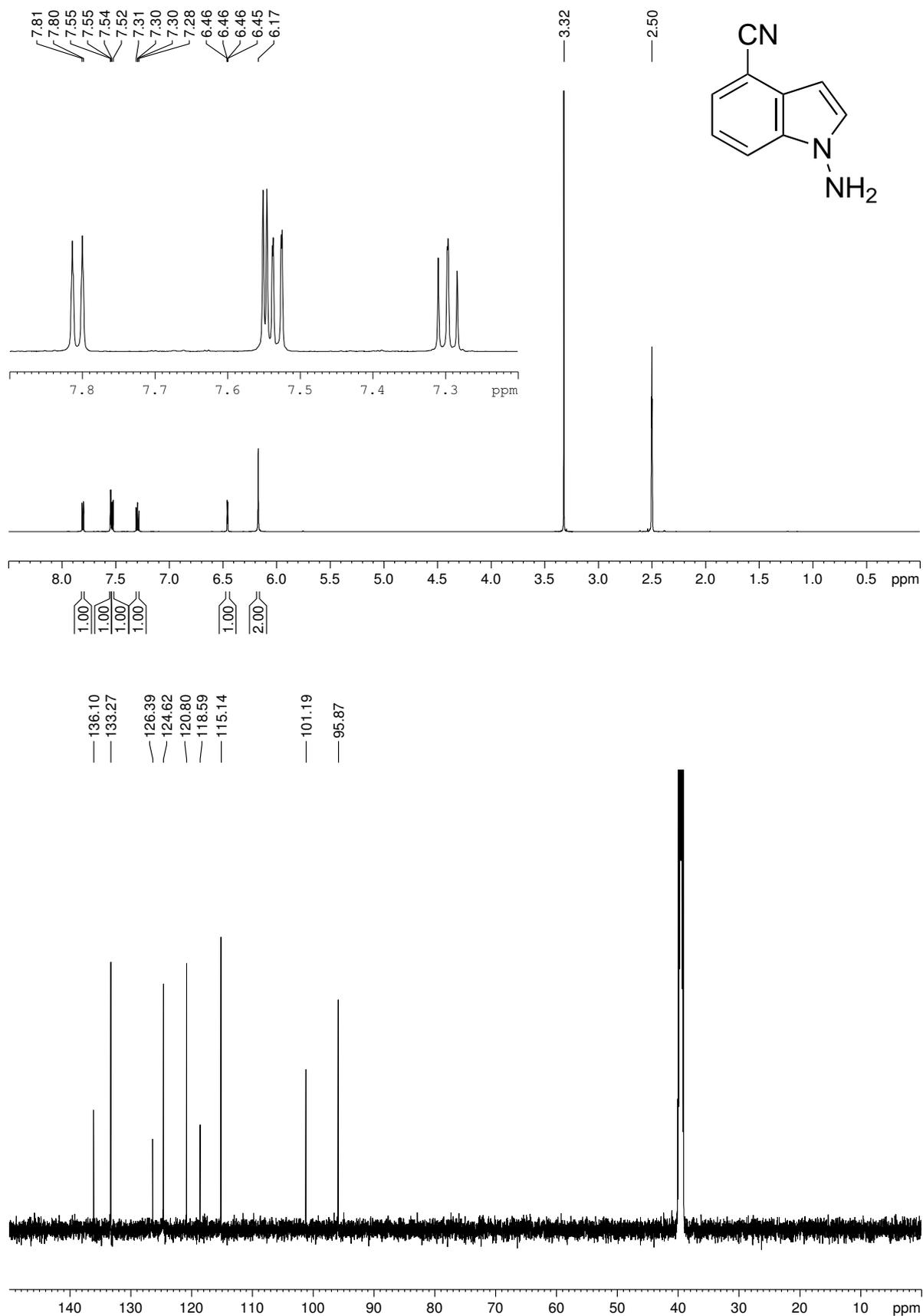
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 1-Aminoindol (10) in $\text{DMSO-}d_6$ 

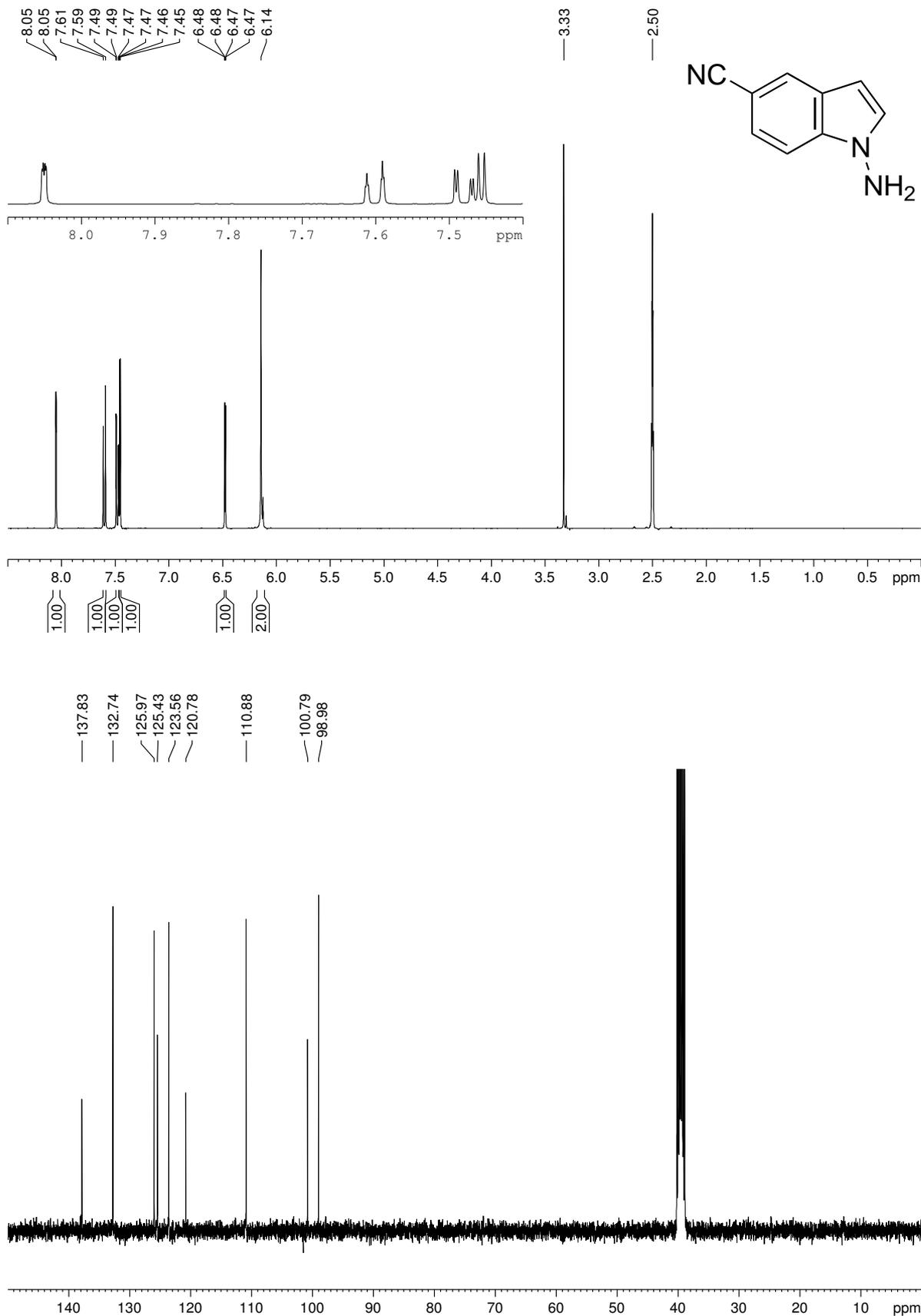
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-(Dimethylamino)indol (19) in $\text{DMSO-}d_6$ 

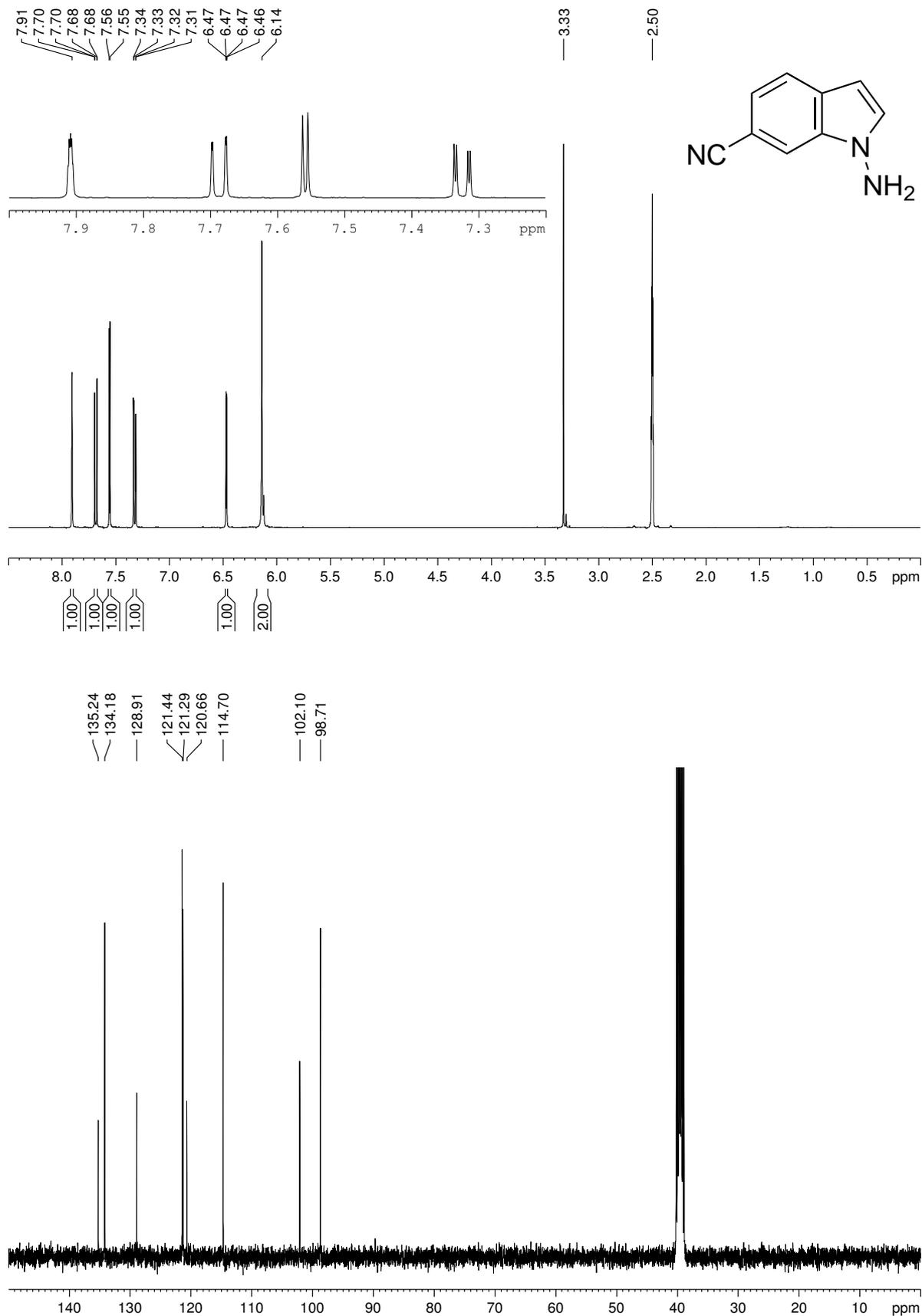
^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (101 MHz) von 1-Pyrrolidin-1-ylindol (20) in $\text{DMSO-}d_6$ 

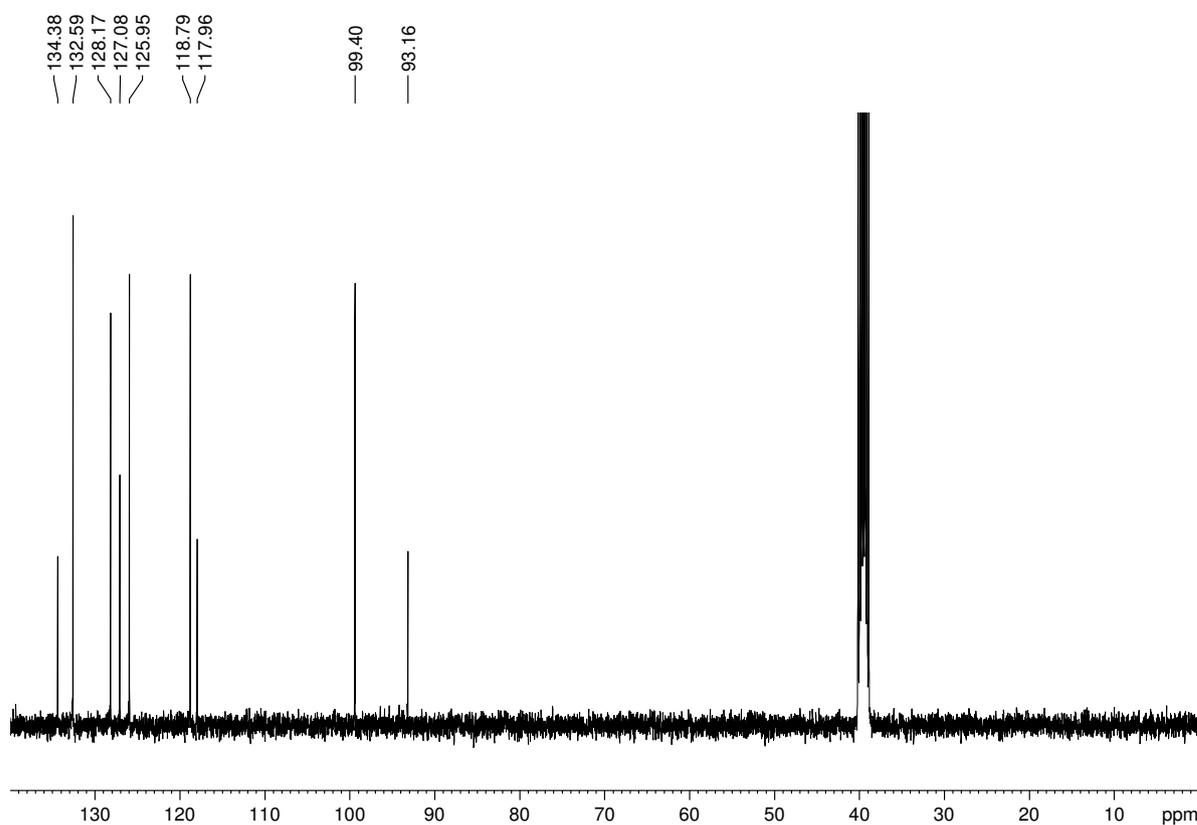
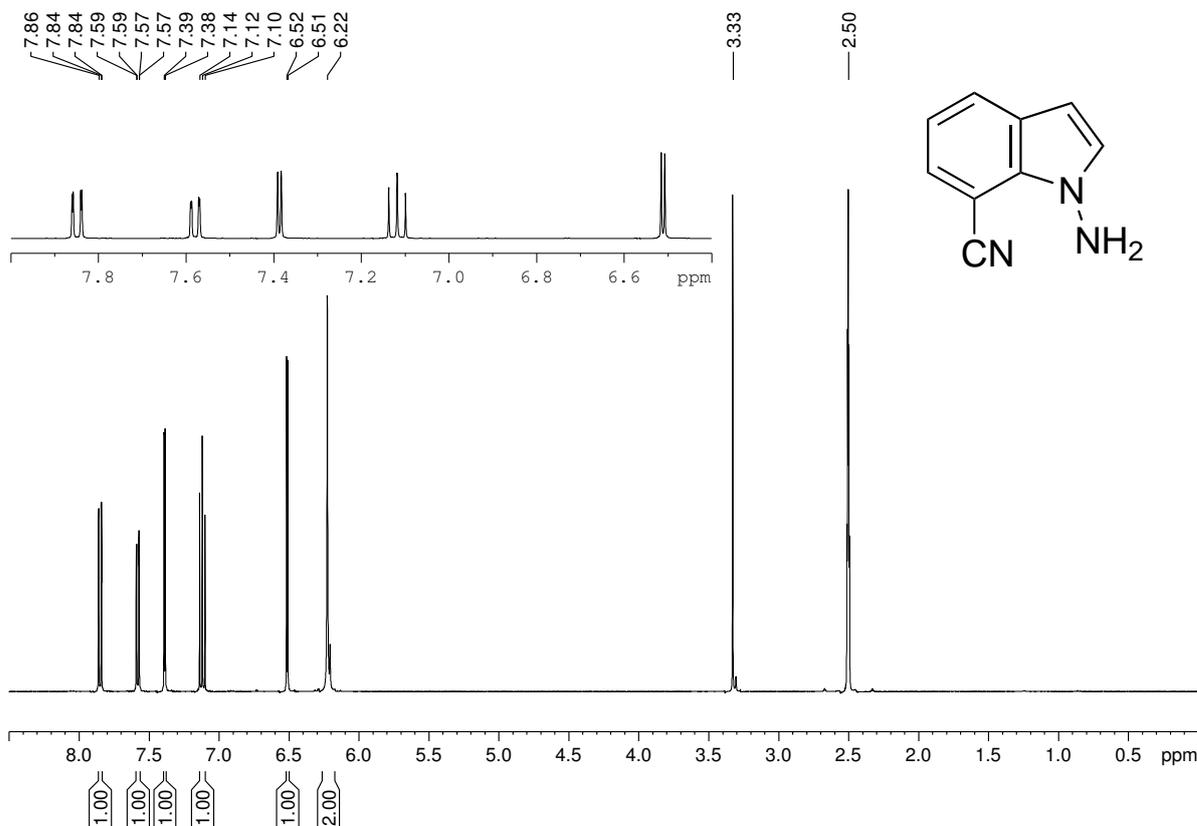
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von *N*-(Ind-1-yl)-propanimin (36) in $\text{DMSO-}d_6$ 

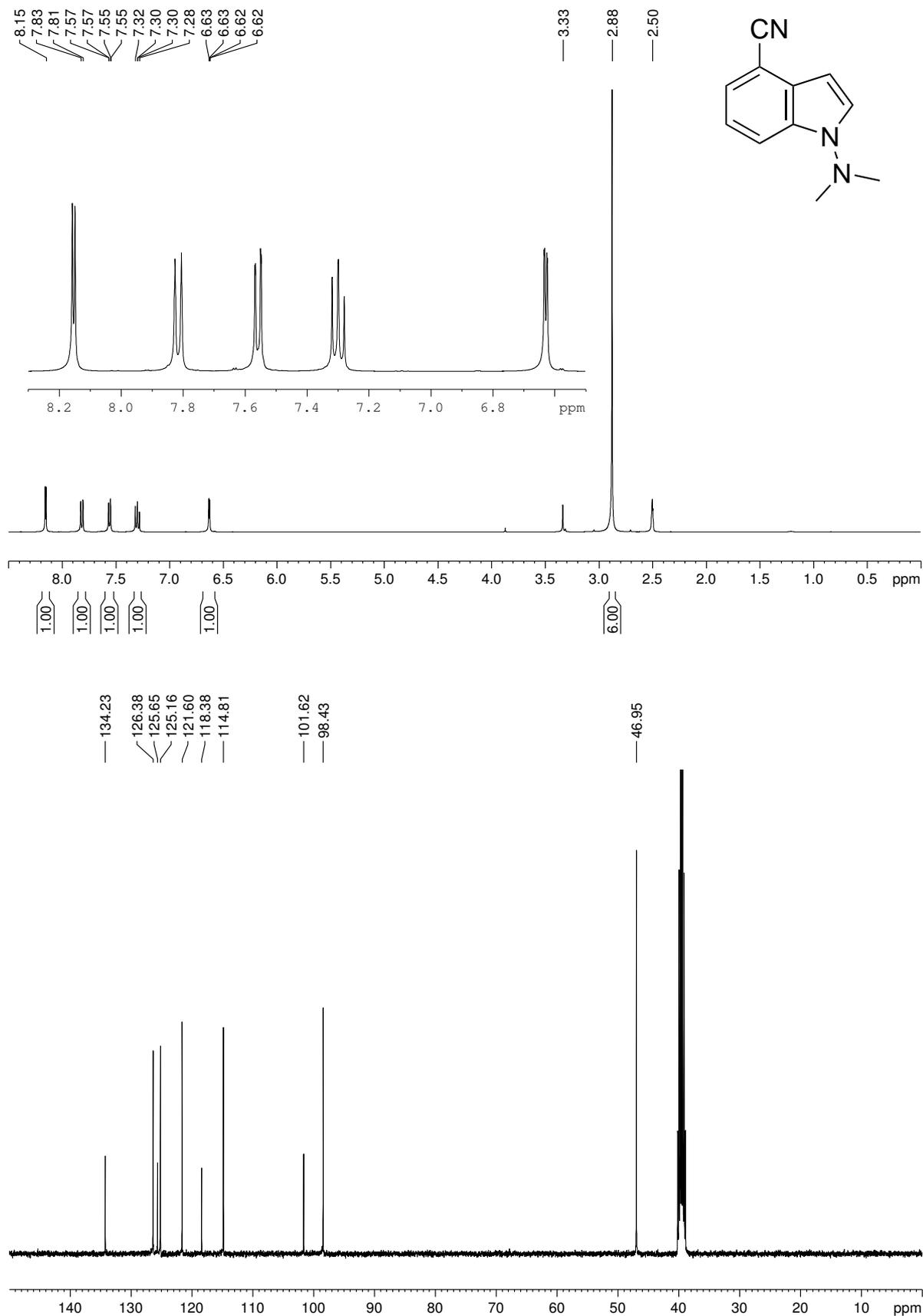
^1H -NMR (600 MHz) und ^{13}C -NMR (151 MHz) von 1-(Propylamino)indol (21) in CDCl_3 

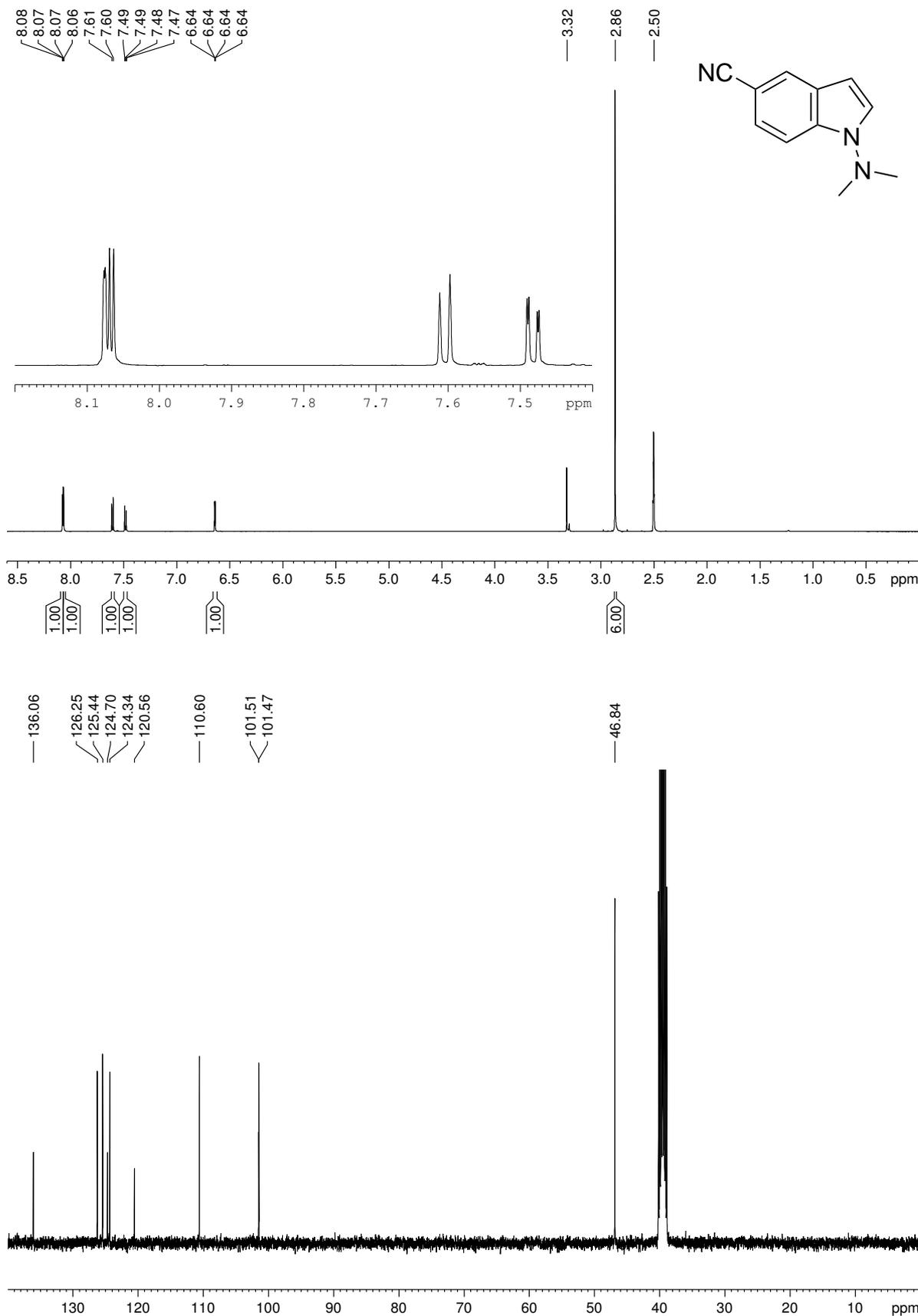
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 1-Amino-4-cyanoindol (22) in $\text{DMSO-}d_6$ 

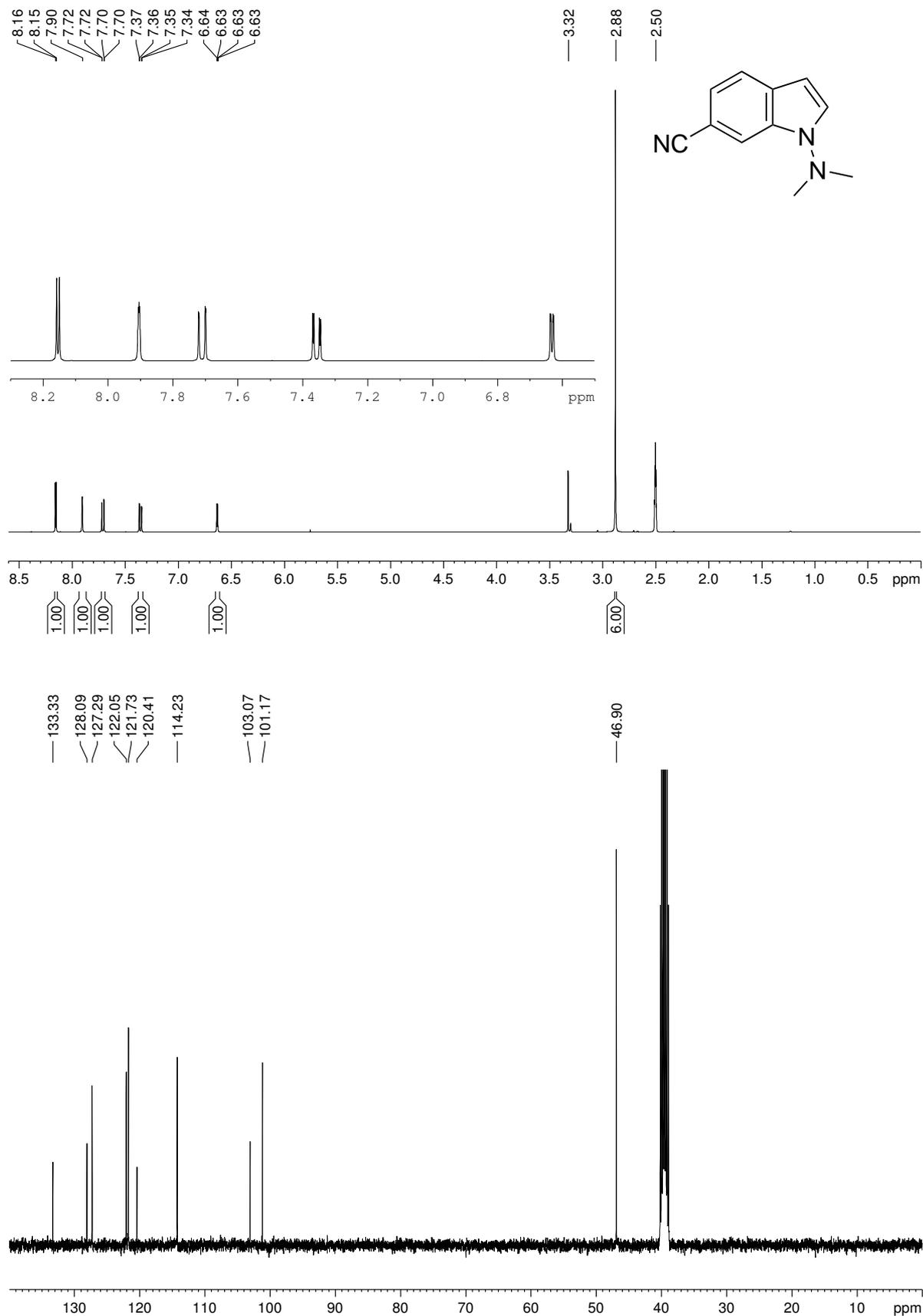
^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (101 MHz) von 1-Amino-5-cyanoindol (23) in $\text{DMSO-}d_6$ 

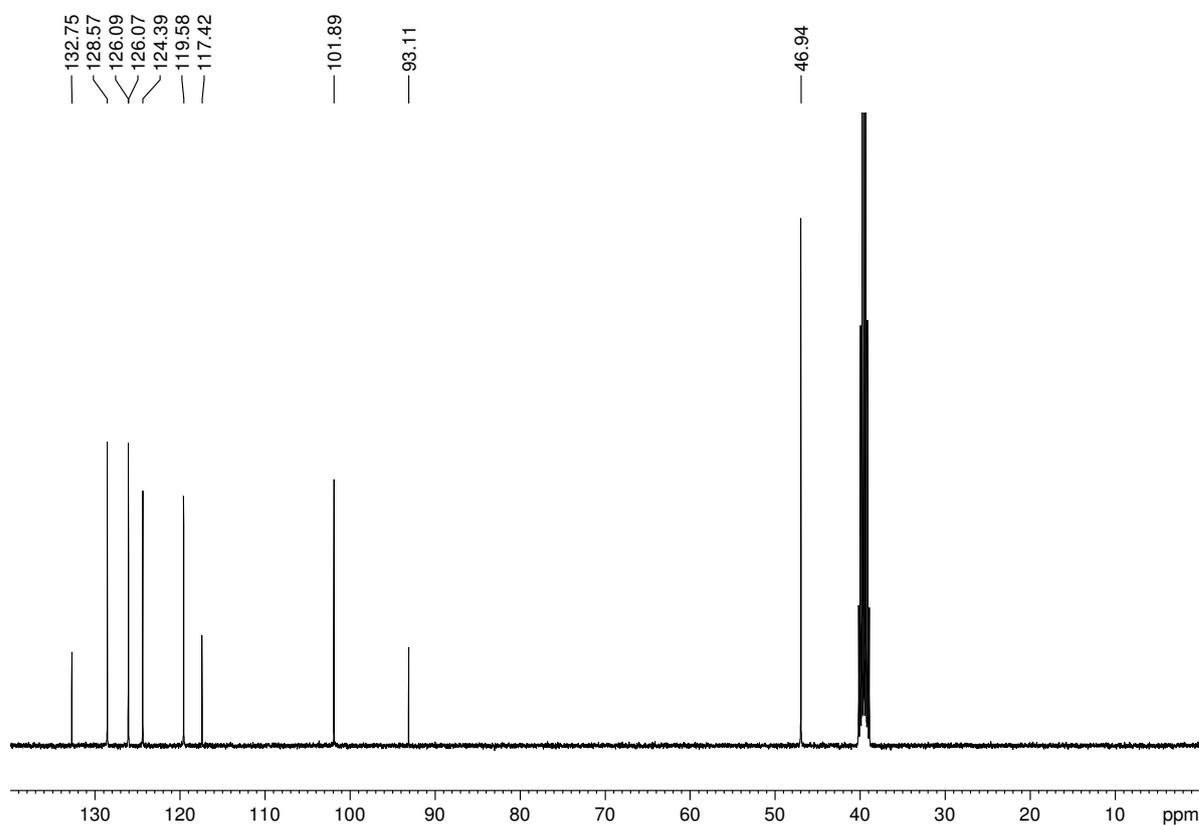
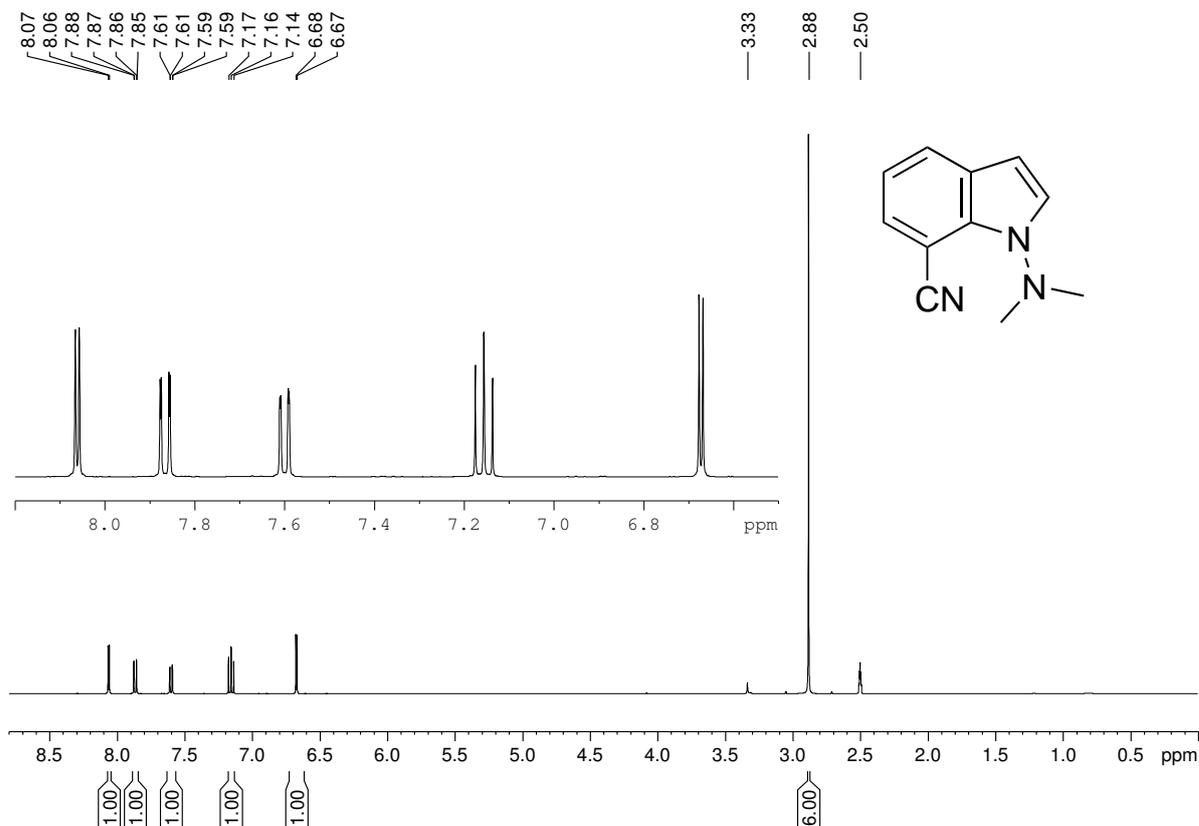
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-Amino-6-cyanoindol (24) in $\text{DMSO-}d_6$ 

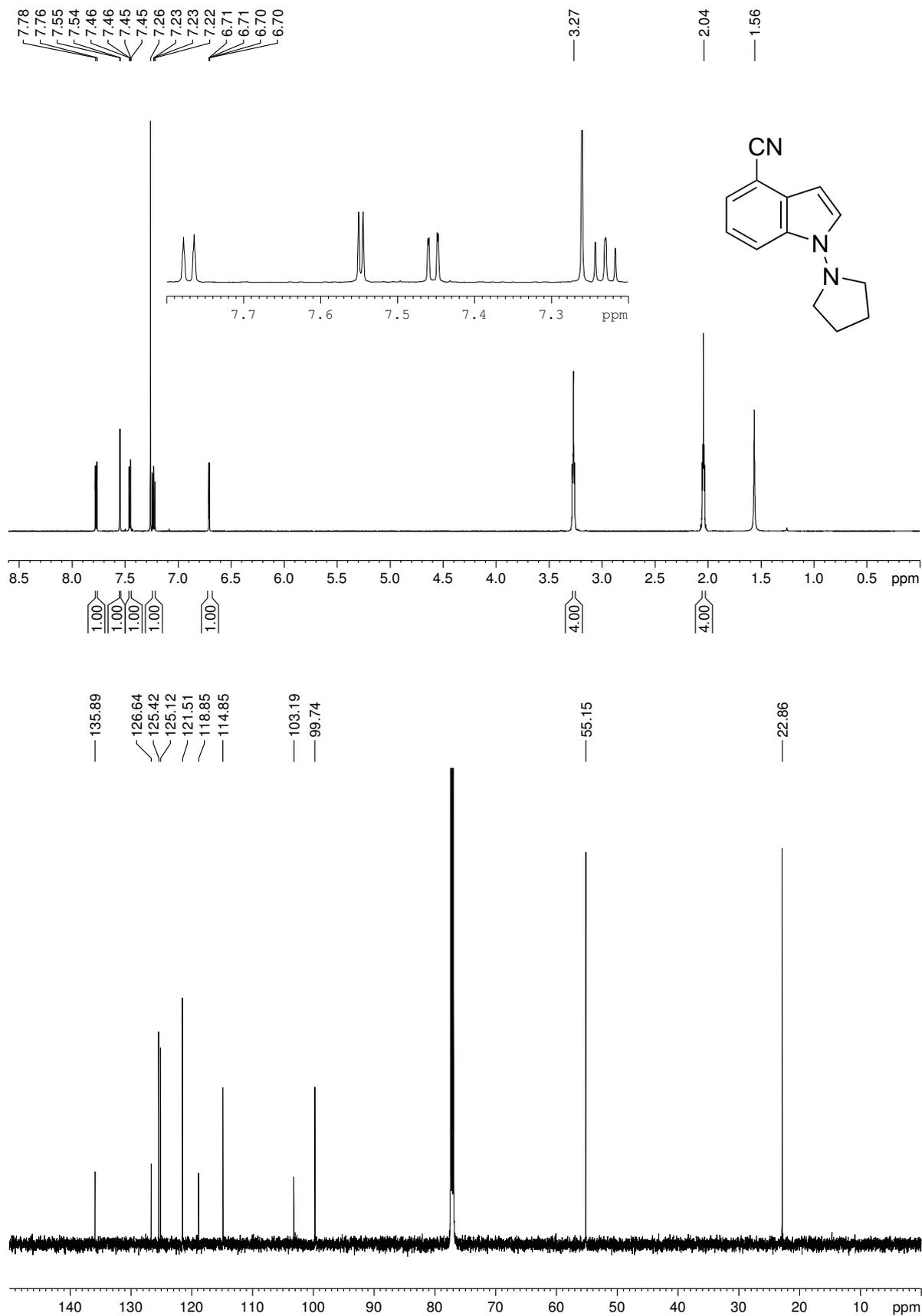
^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (101 MHz) von 1-Amino-7-cyanoindol (25) in $\text{DMSO-}d_6$ 

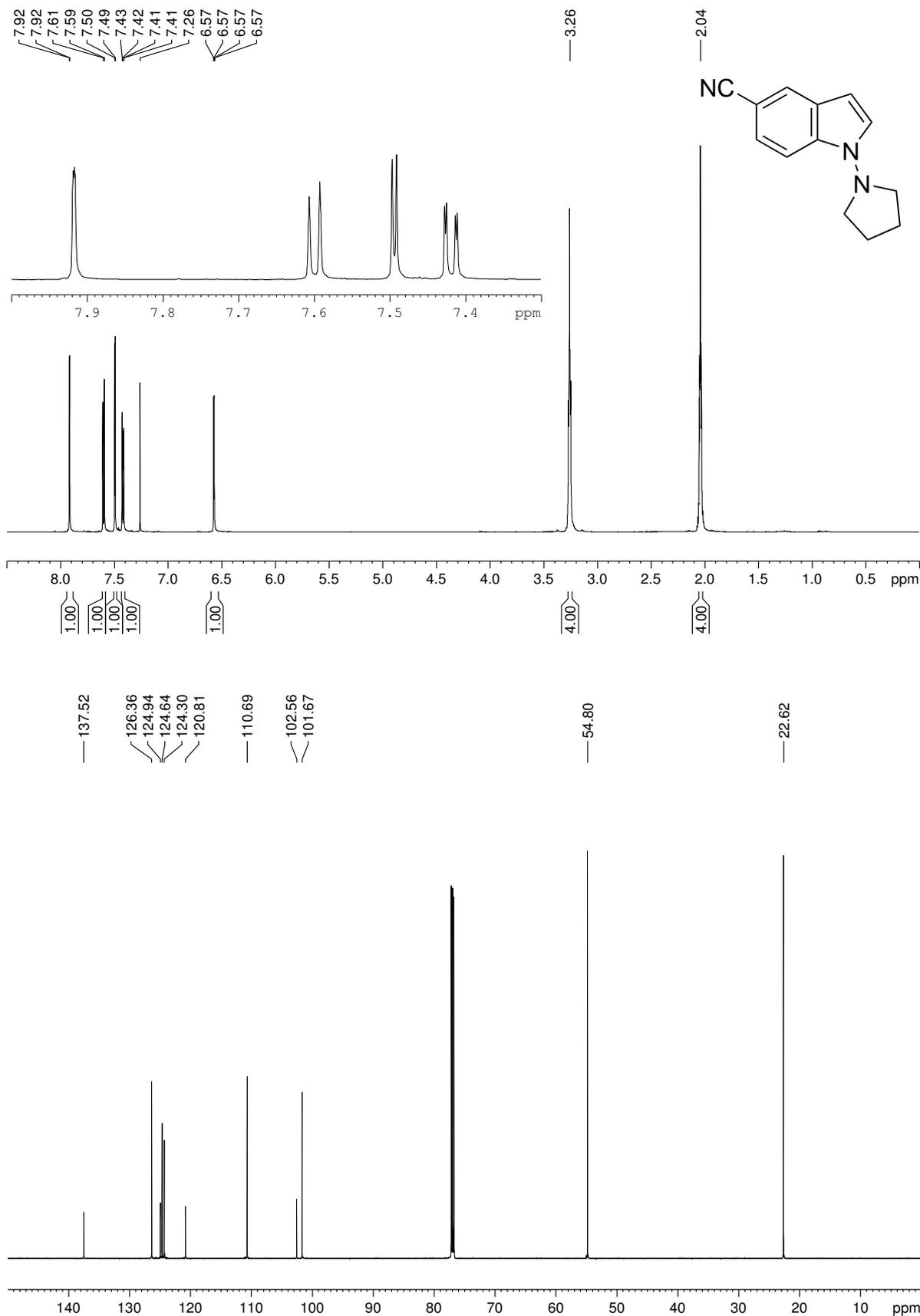
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-(Dimethylamino)-4-cyanoindol (26) in $\text{DMSO-}d_6$ 

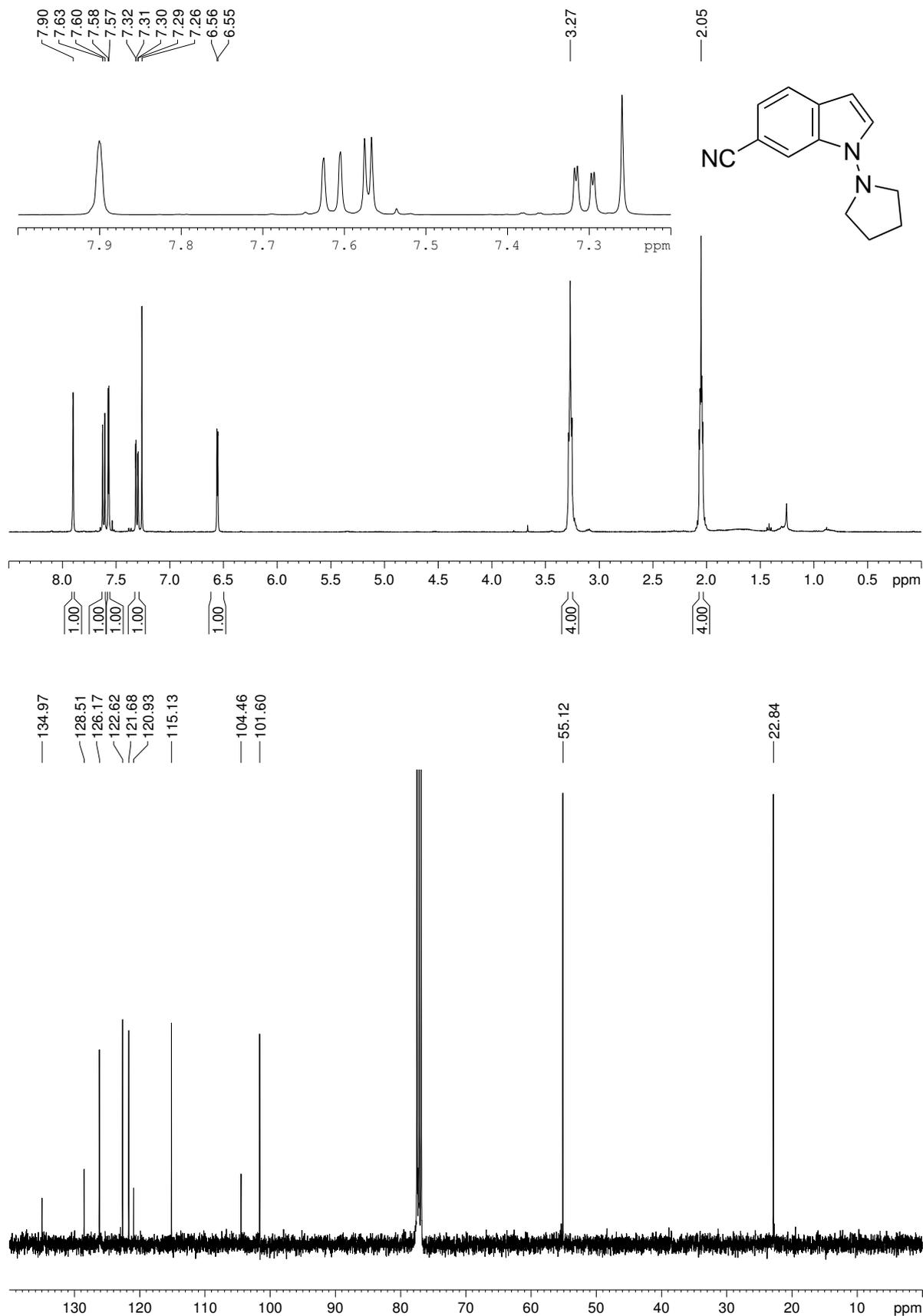
^1H -NMR (600 MHz) und ^{13}C -NMR (101 MHz) von 1-(Dimethylamino)-5-cyanoindol (27) in $\text{DMSO-}d_6$ 

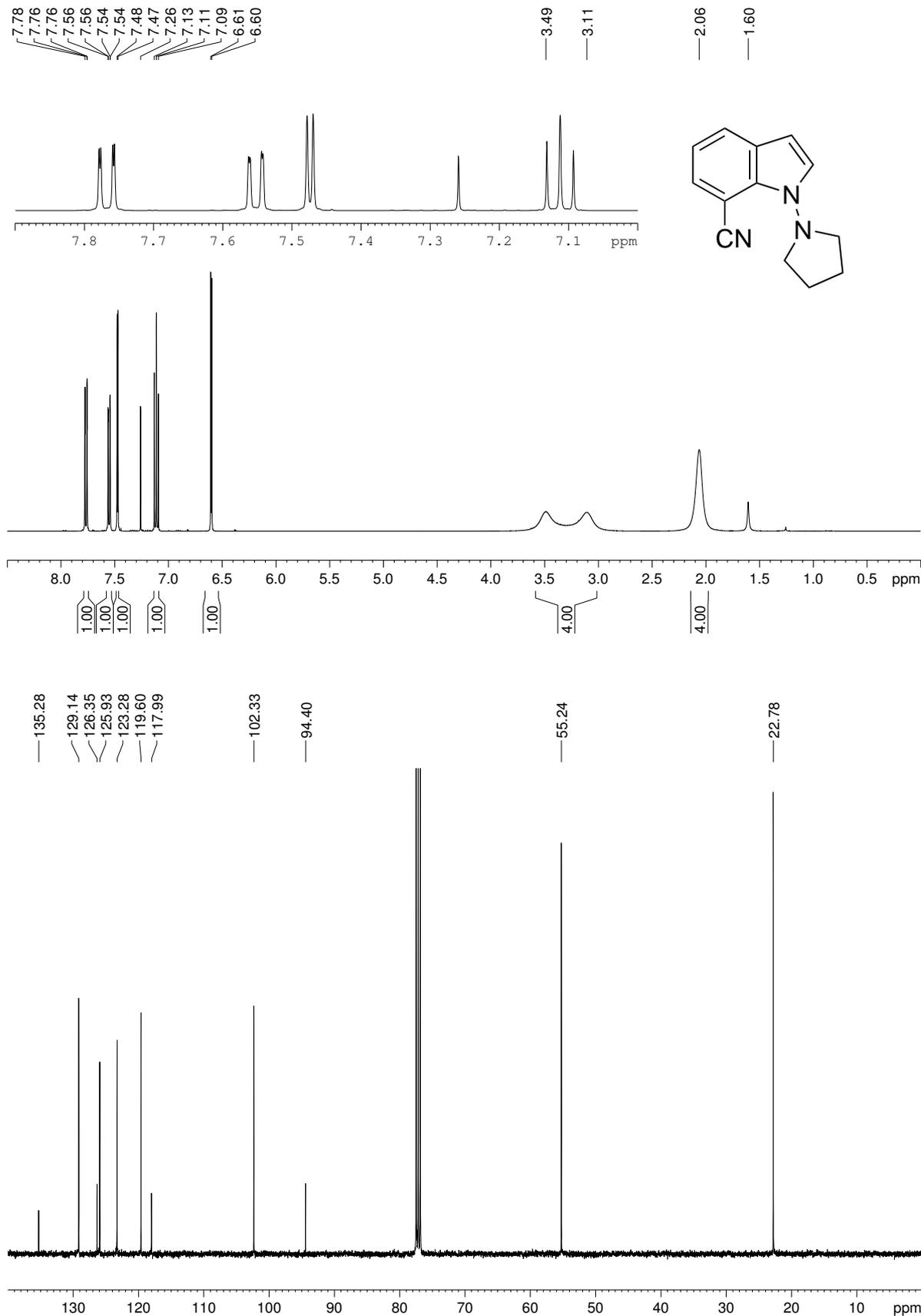
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-(Dimethylamino)-6-cyanoindol (28) in $\text{DMSO-}d_6$ 

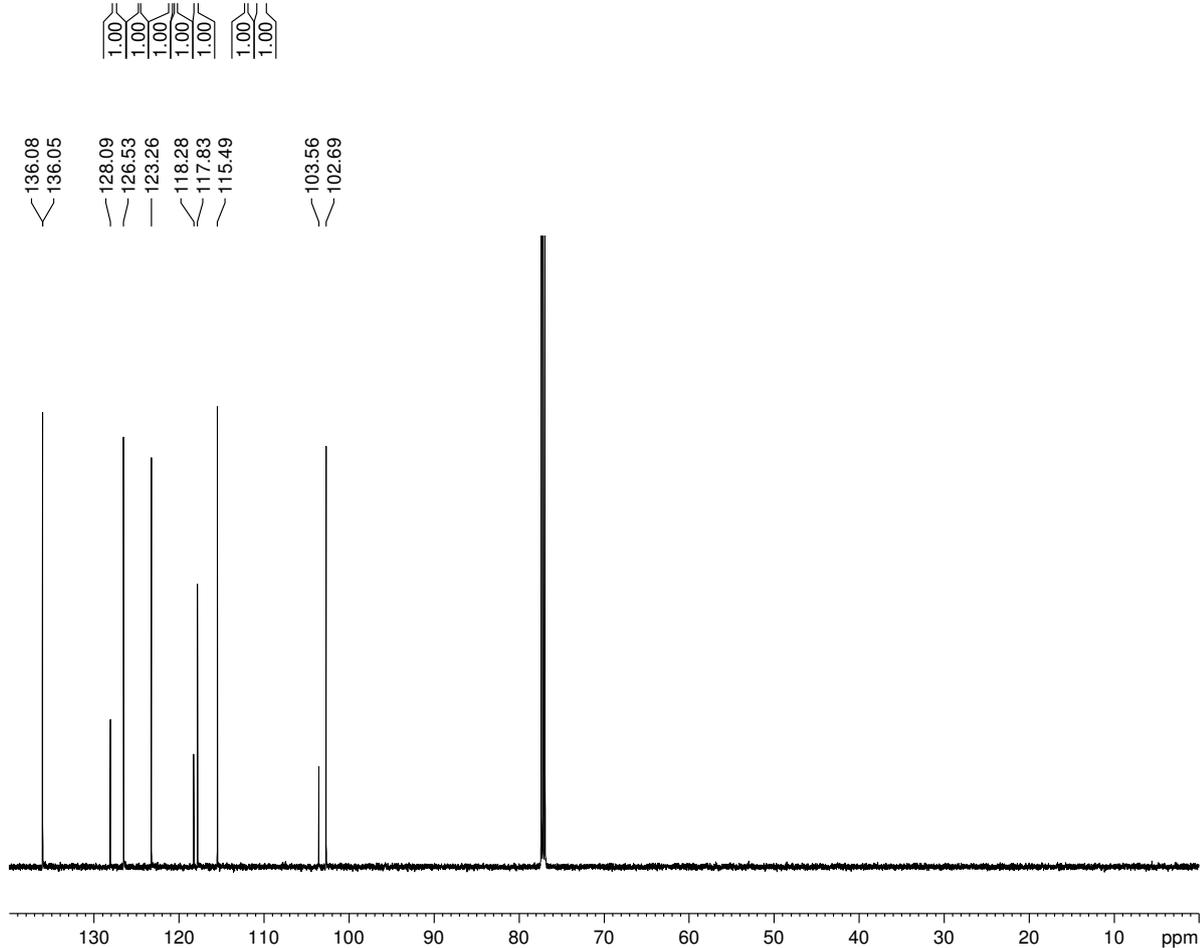
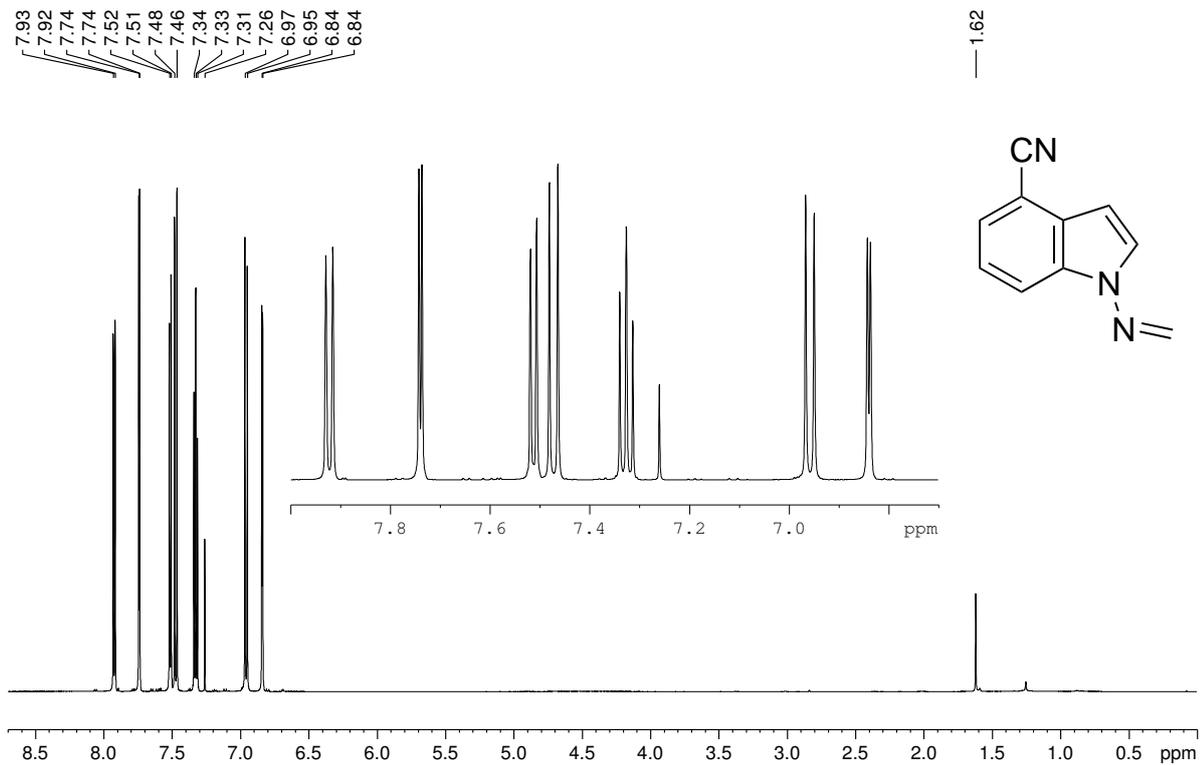
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-(Dimethylamino)-7-cyanoindol (29) in $\text{DMSO-}d_6$ 

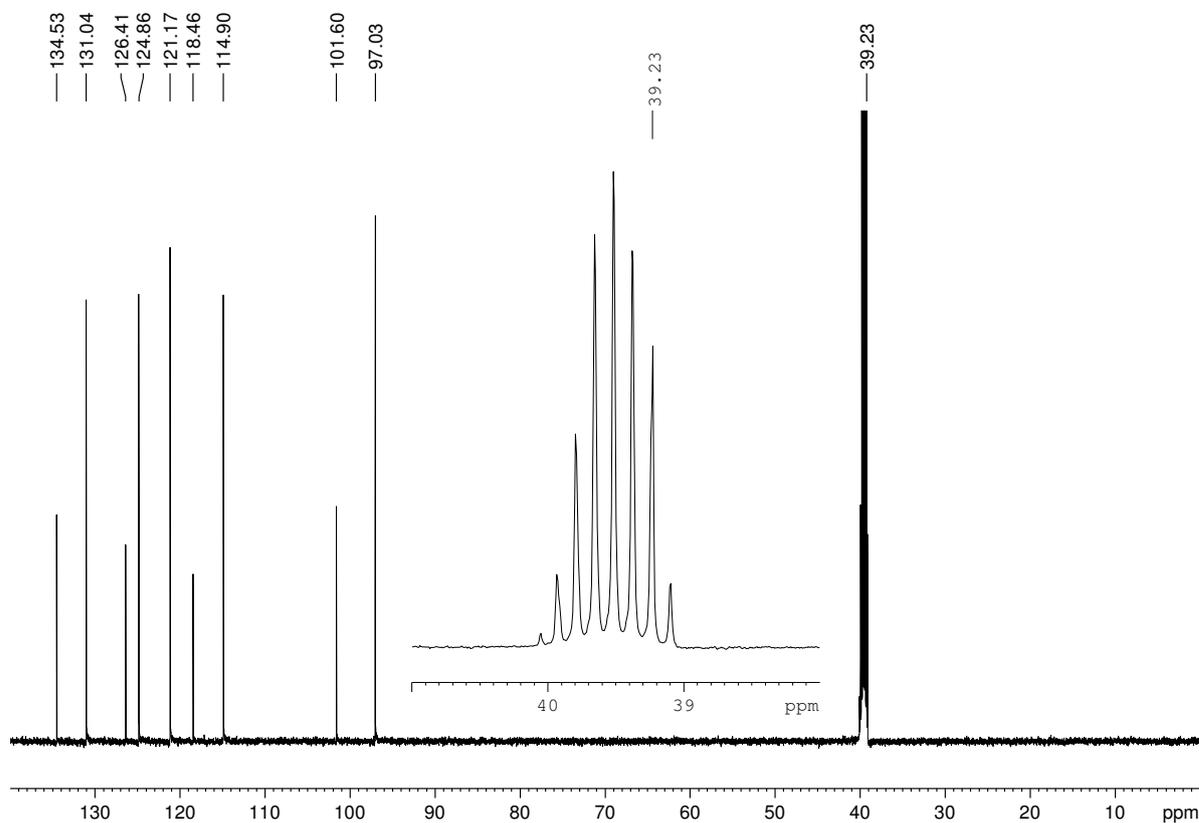
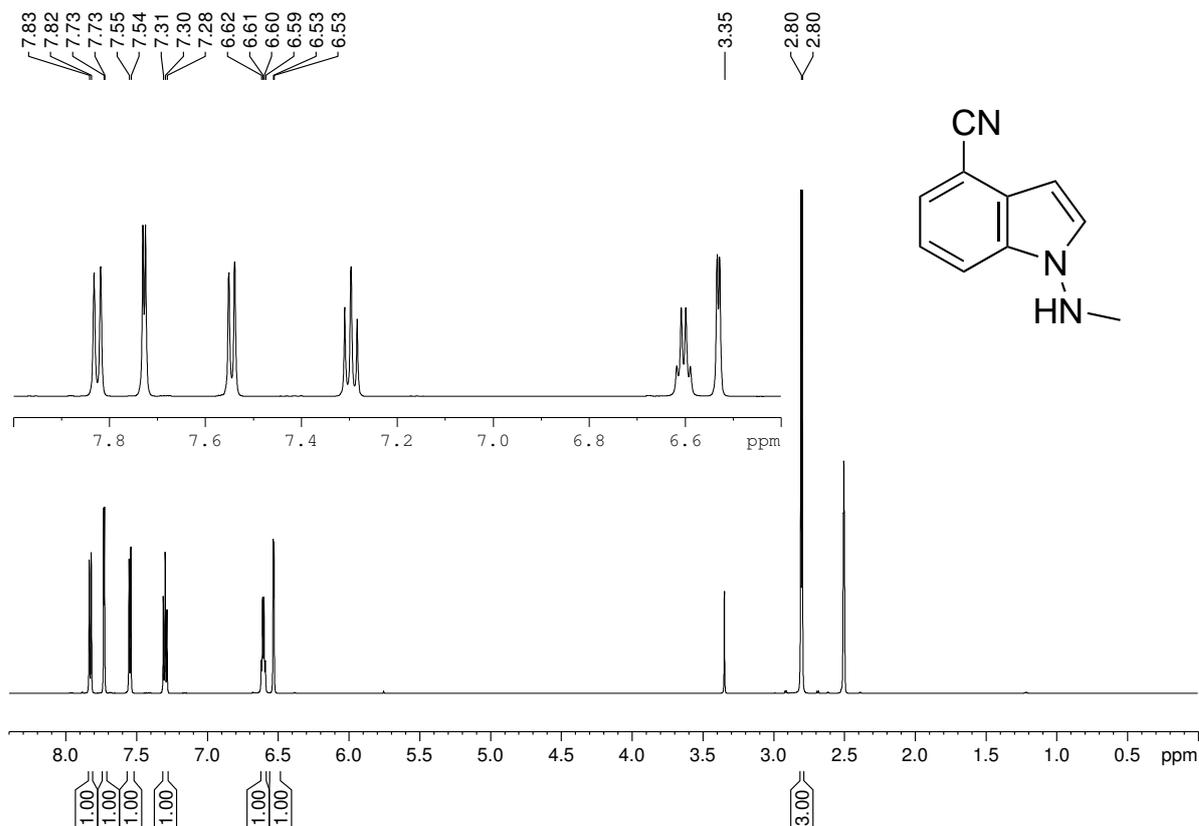
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-4-cyanoindol (30) in CDCl_3 

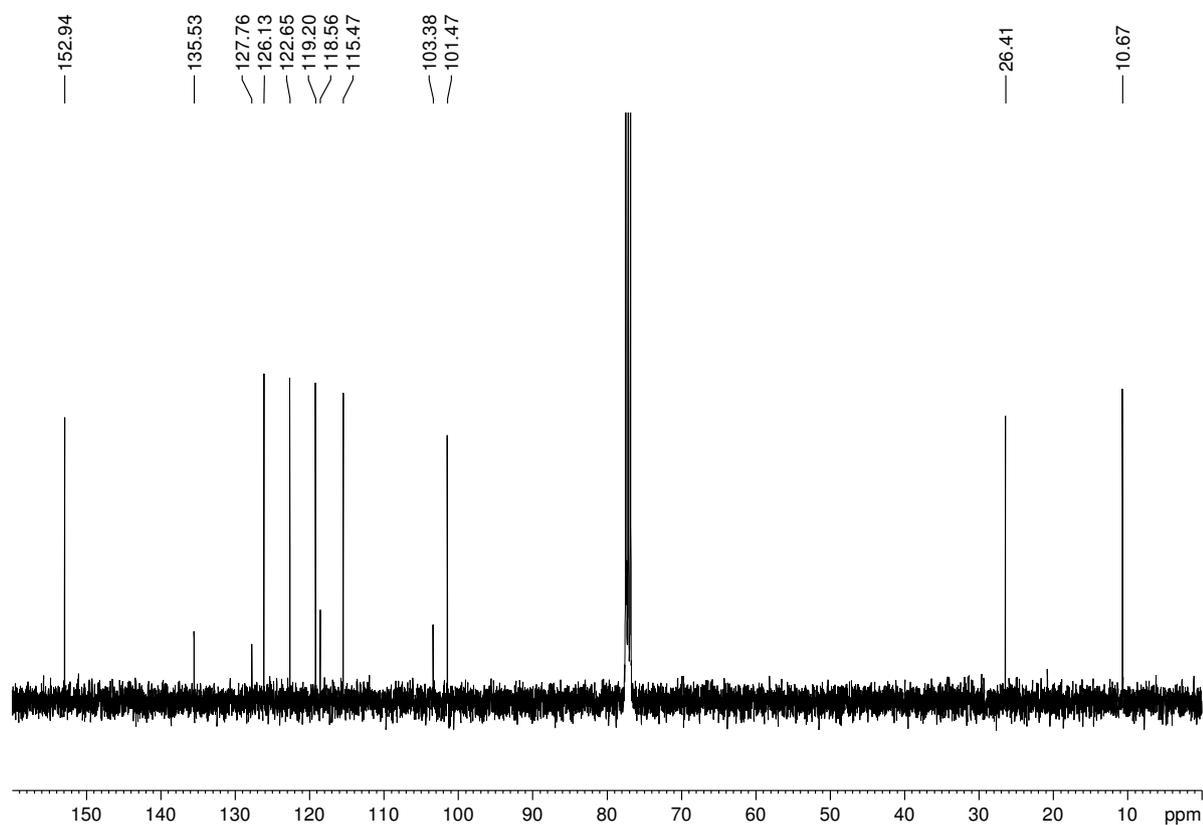
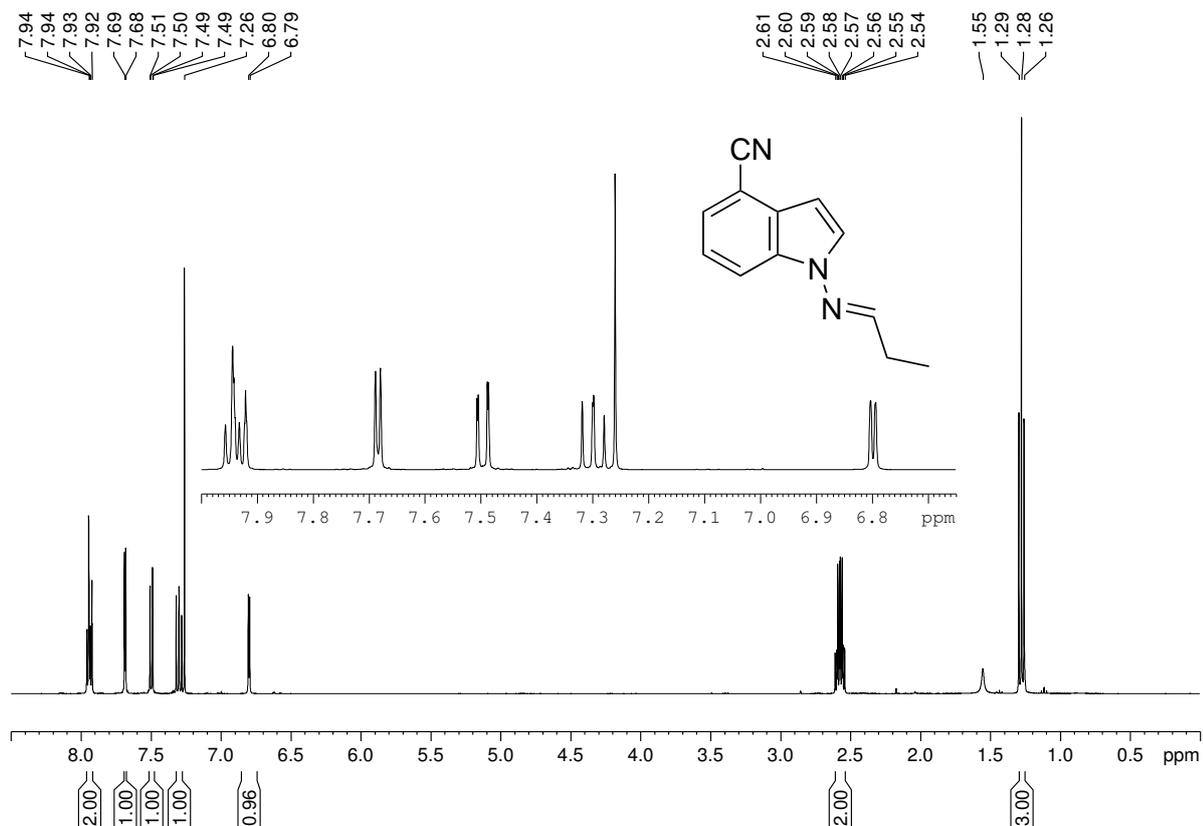
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-5-cyanoindol (31) in CDCl_3 

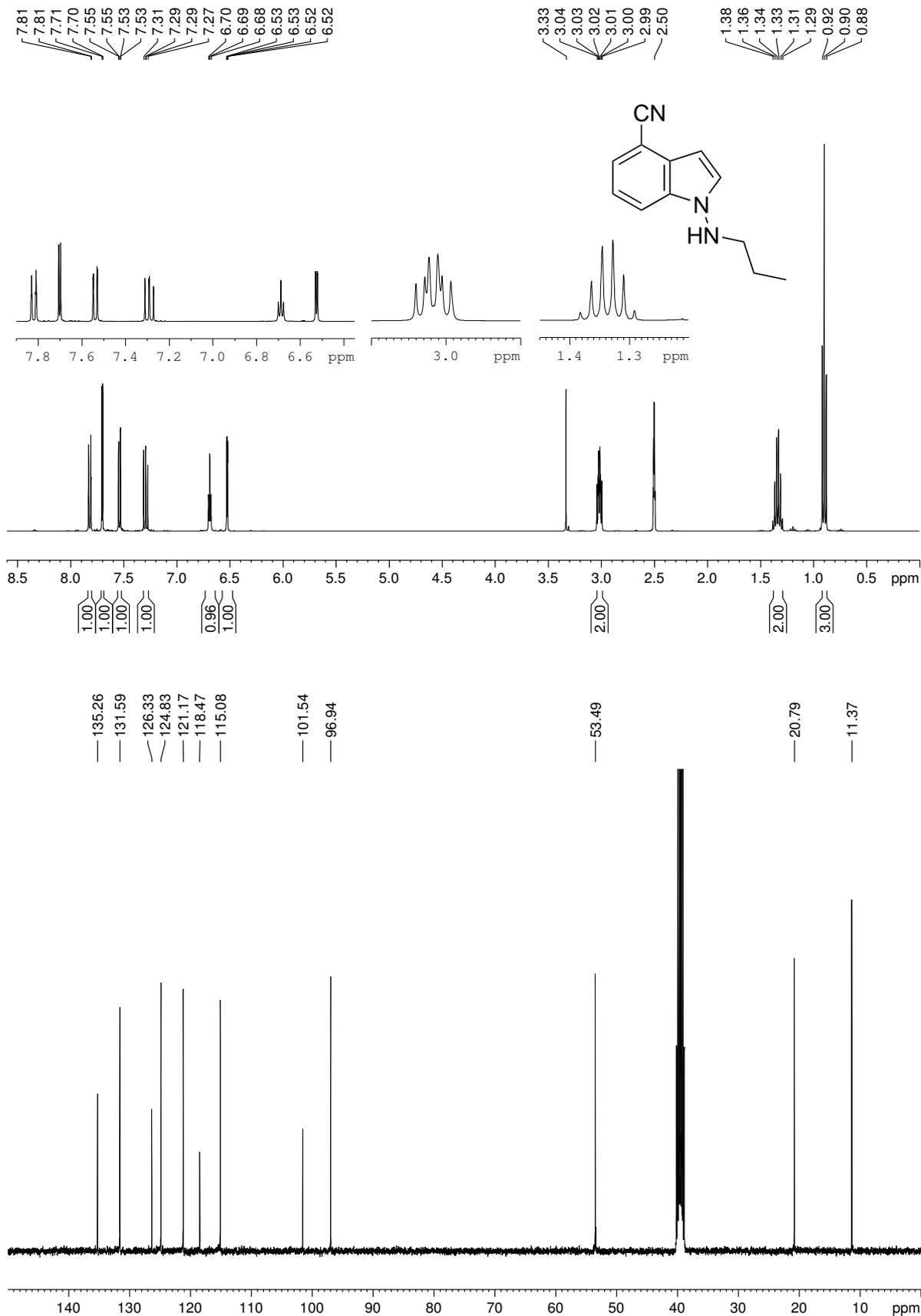
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-6-cyanoindol (32) in CDCl_3 

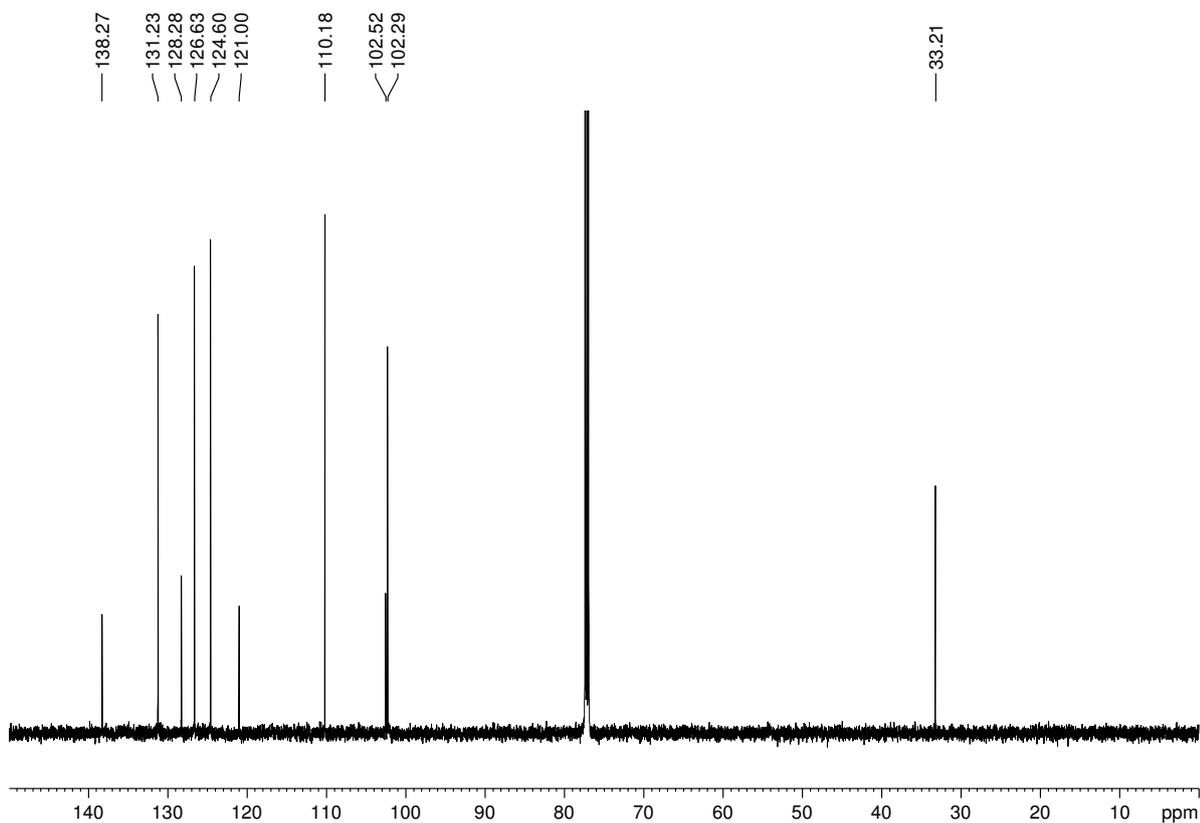
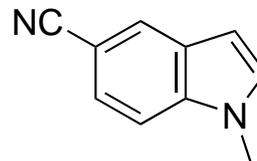
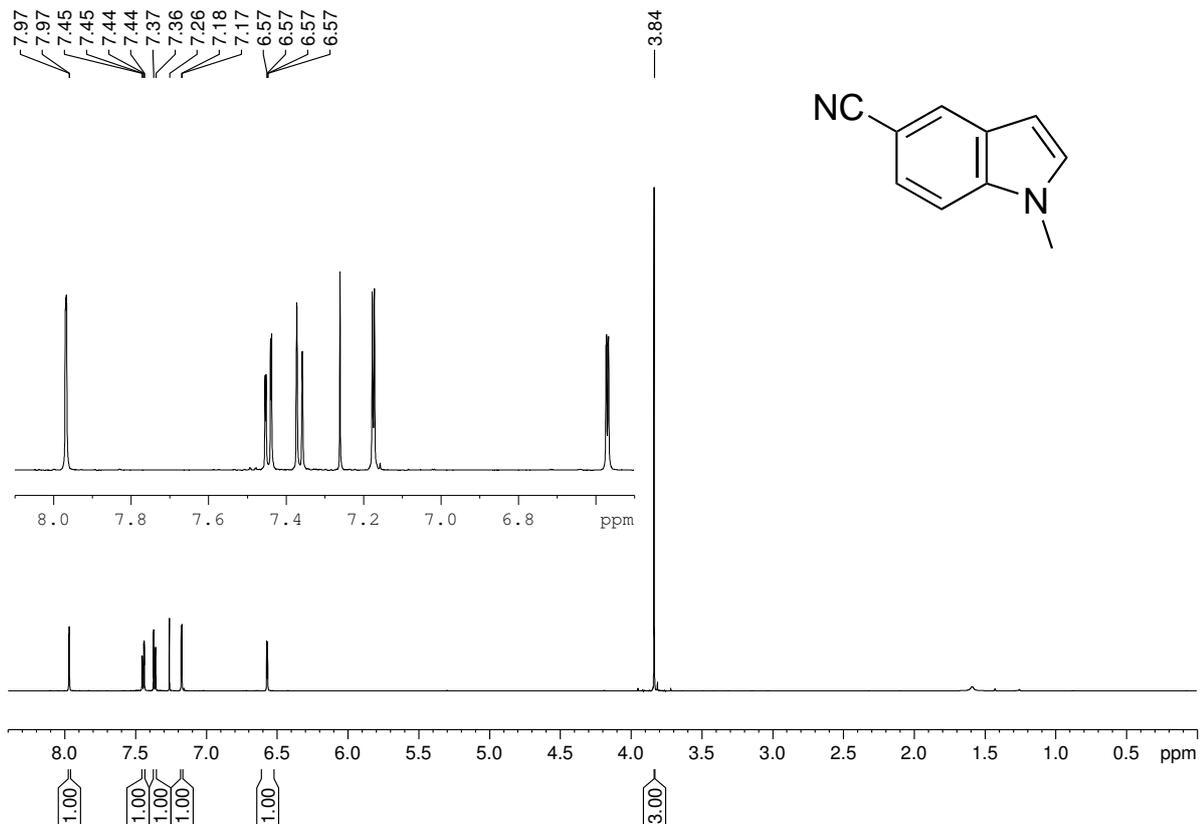
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-(Pyrrolidin-1-yl)-7-cyanoindol (33) in CDCl_3 

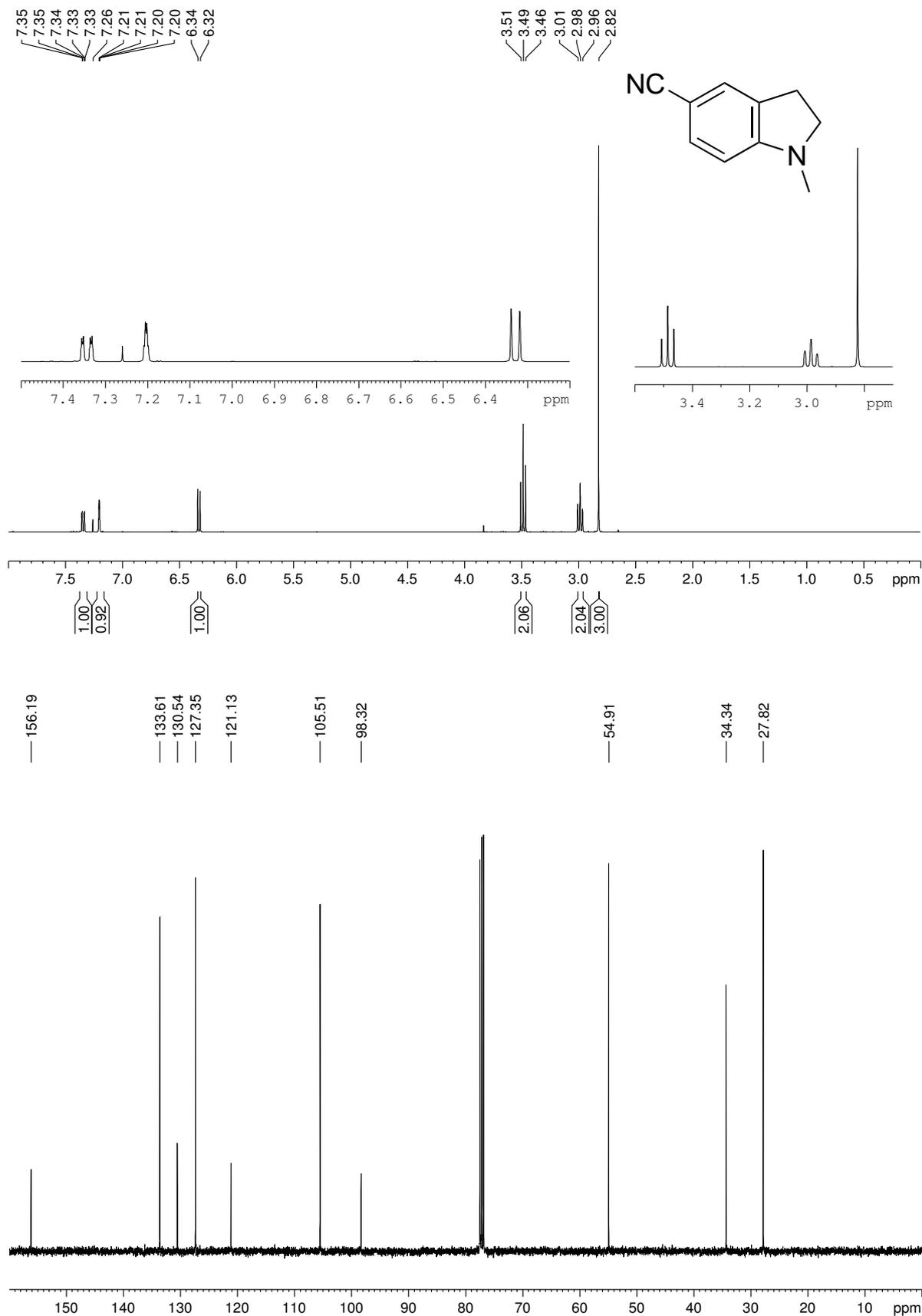
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von *N*-(4-Cyanoind-1-yl)methanimin (37) in CDCl_3 

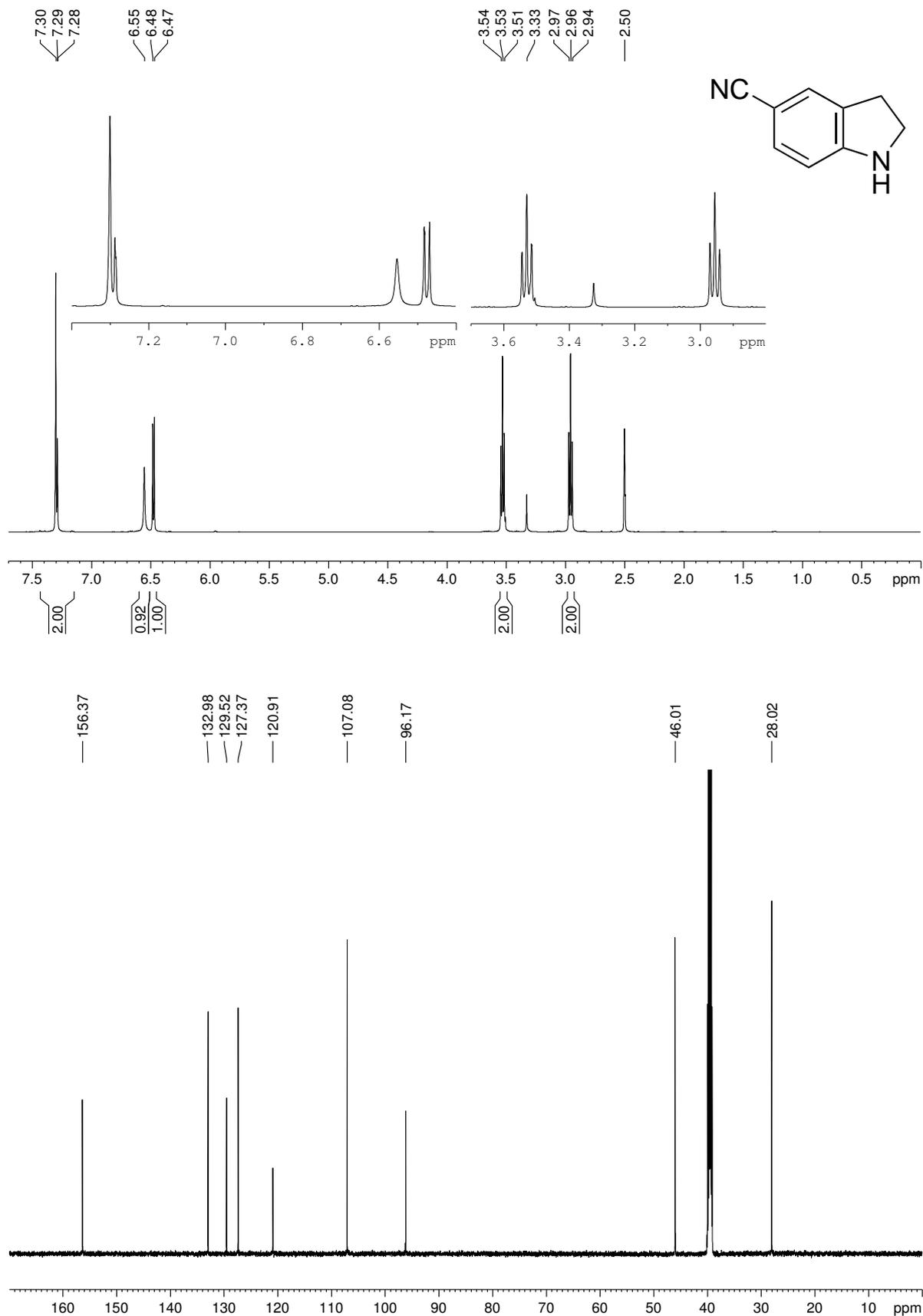
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 1-(Methylamino)-4-cyanoindol (34) in $\text{DMSO-}d_6$ 

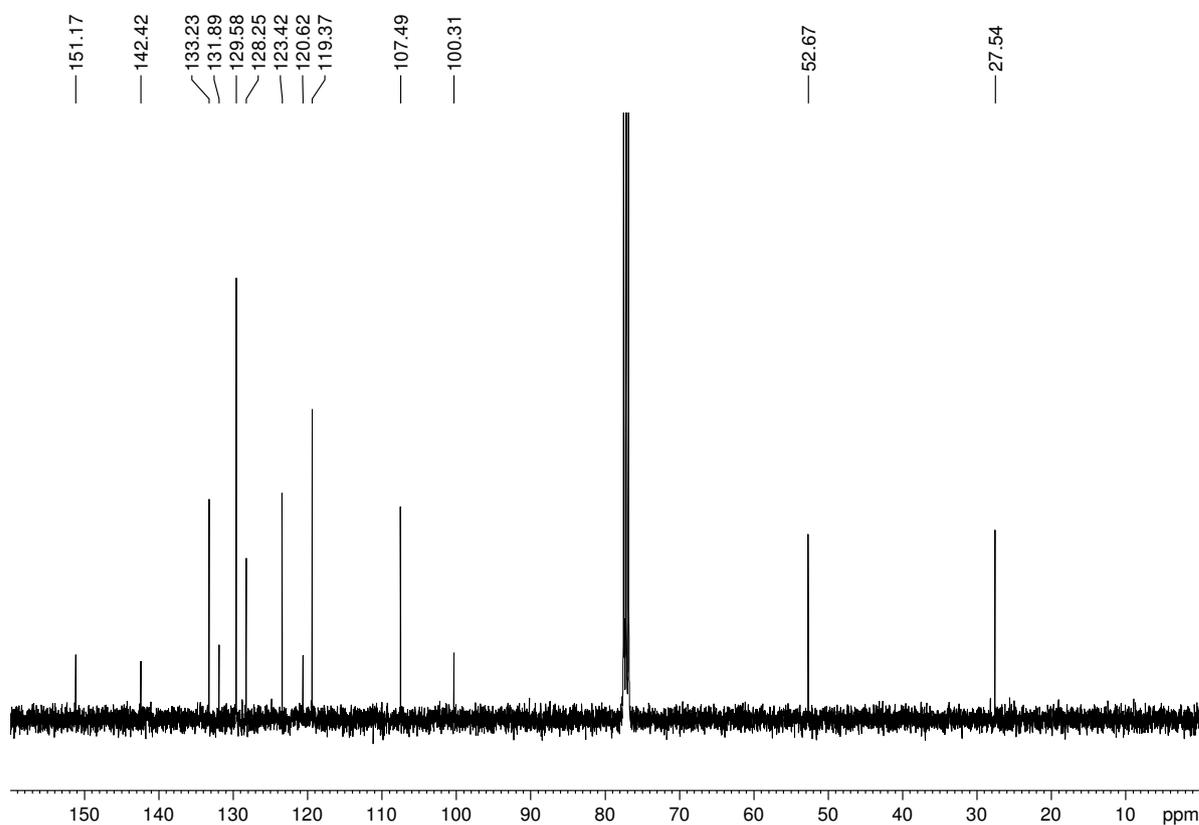
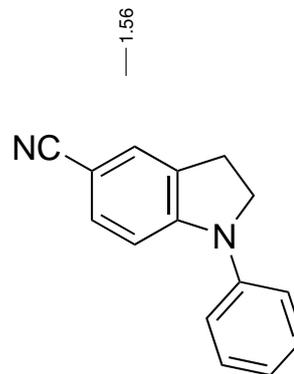
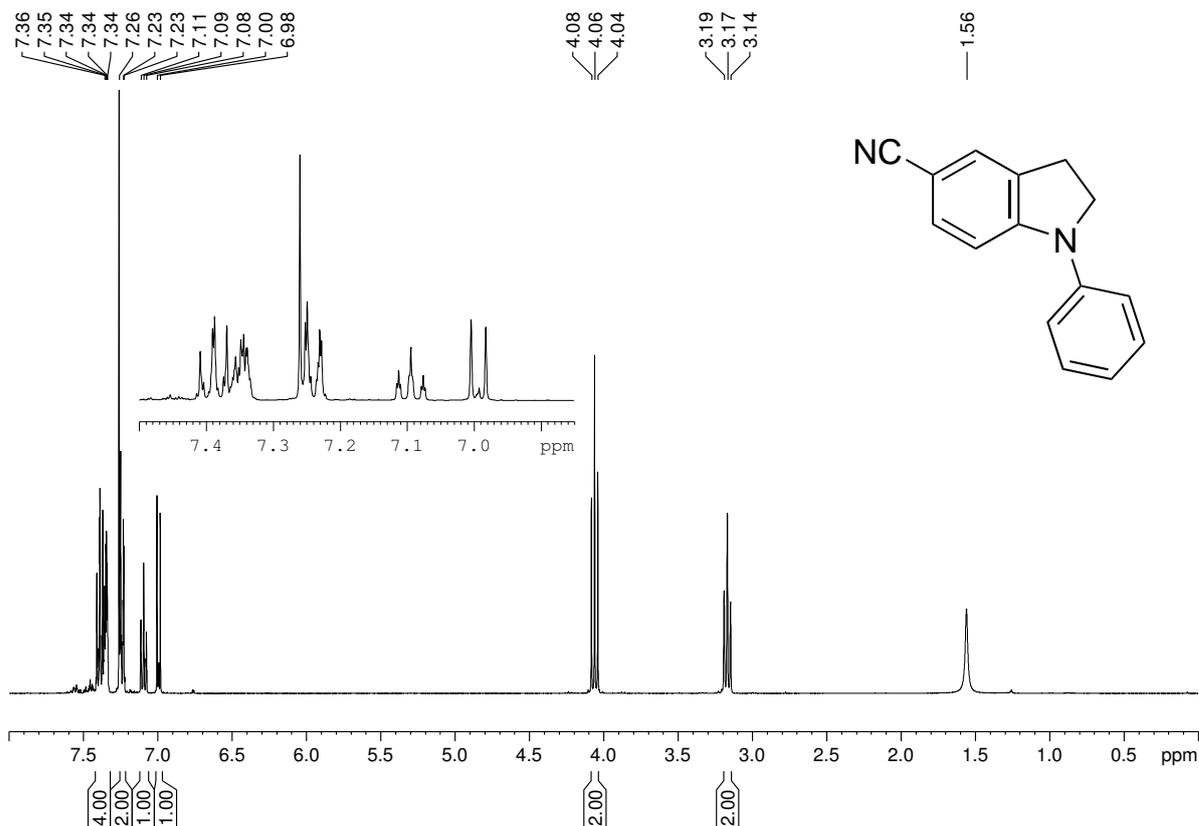
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von *N*-(4-Cyanoindol-1-yl)propanimin (38) in CDCl_3 

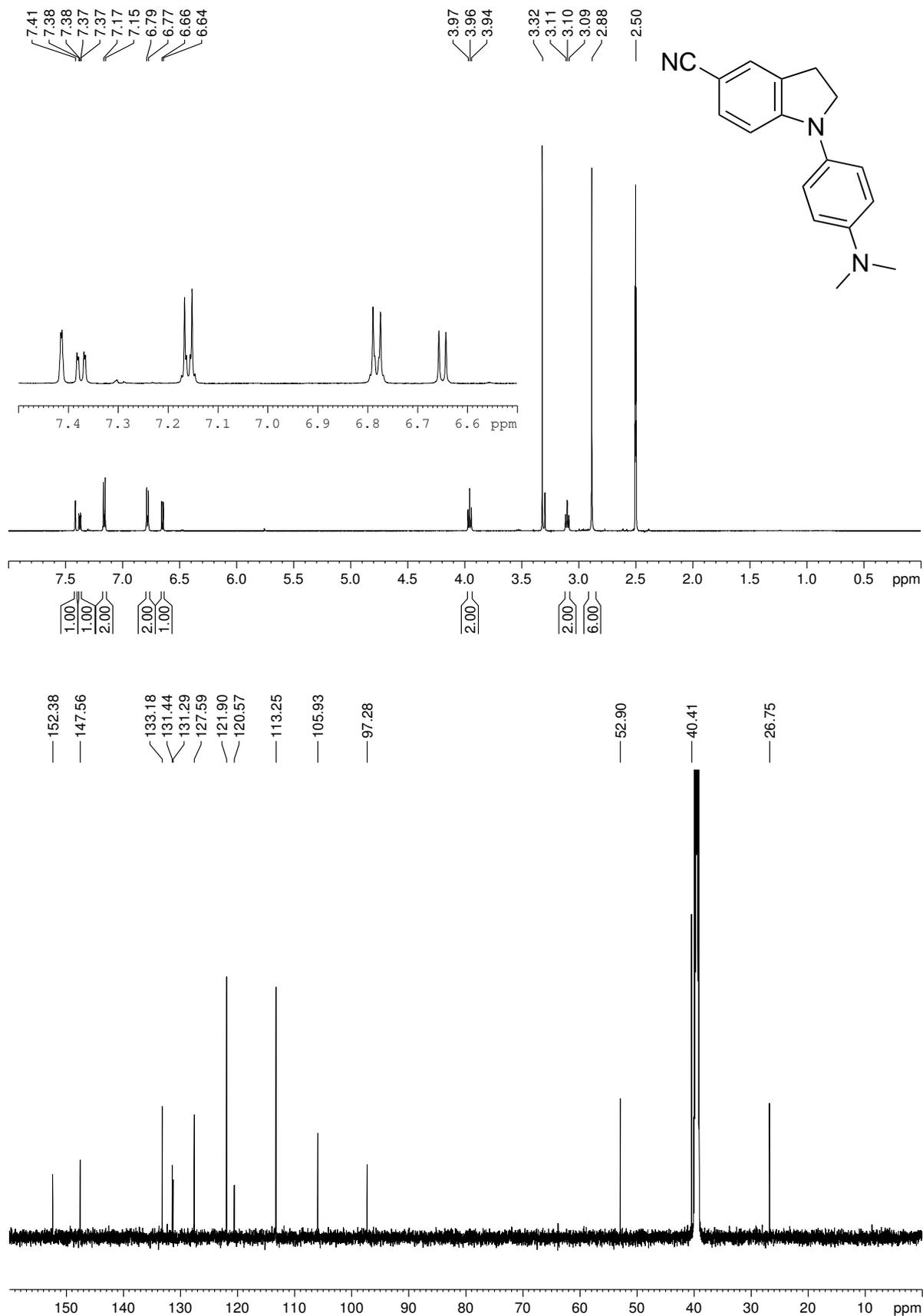
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-(Propylamino)-4-cyanoindol (35) in $\text{DMSO-}d_6$ 

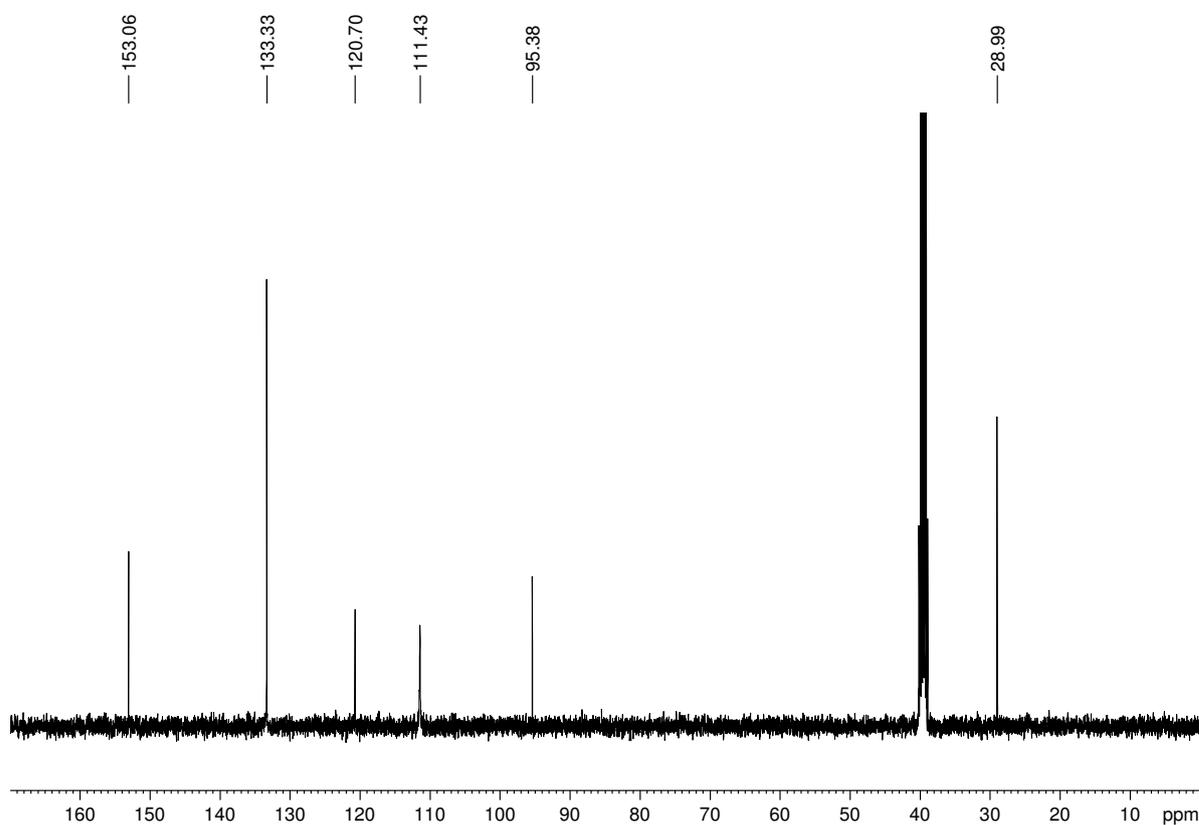
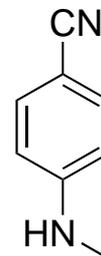
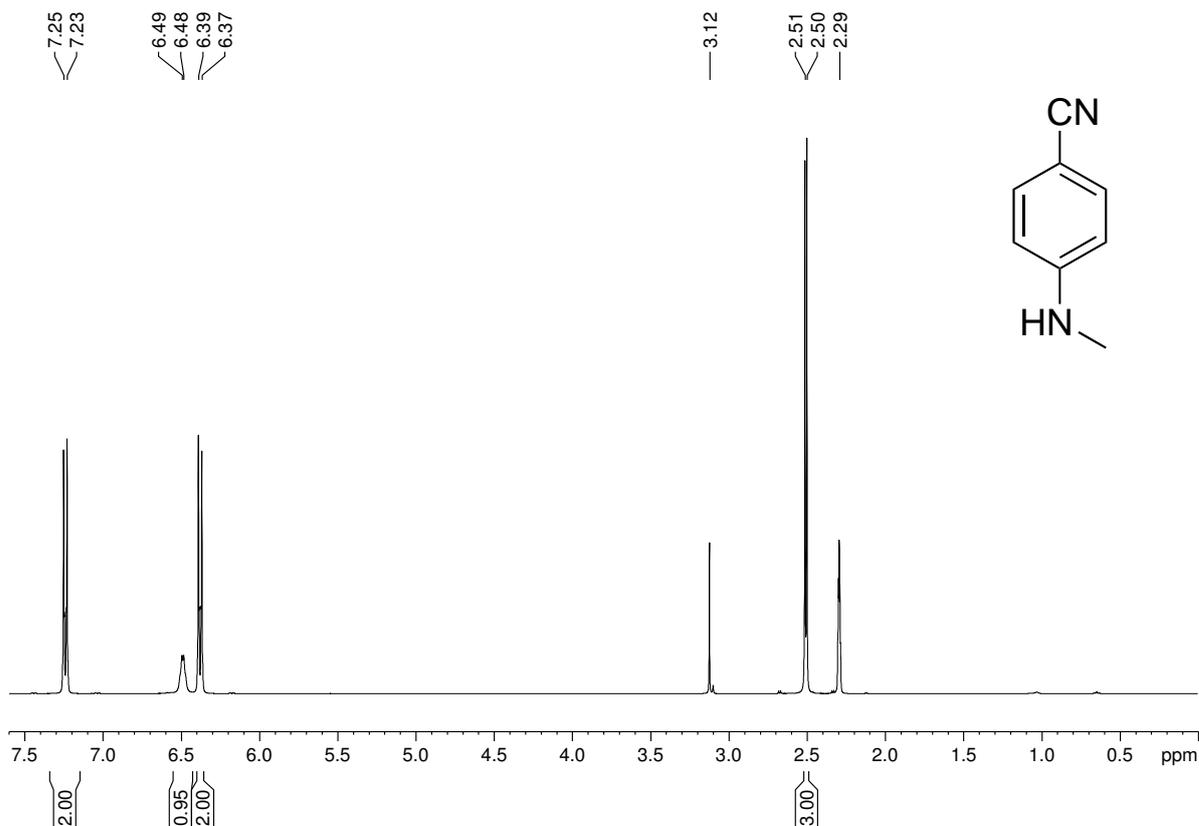
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 1-Methyl-5-cyanoindol (50) in CDCl_3 

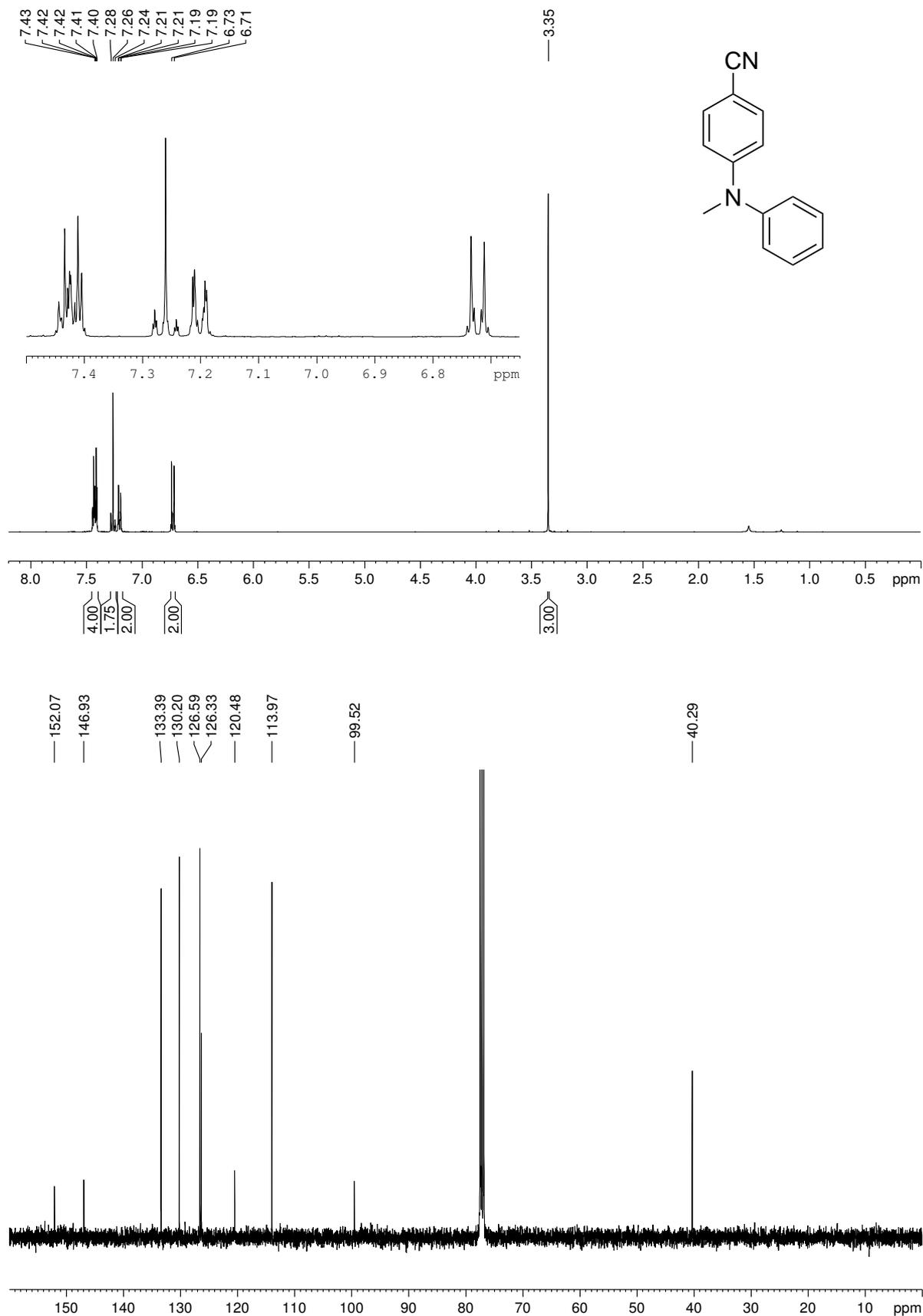
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von 1-Methyl-5-cyanoindolin (55) in CDCl_3 

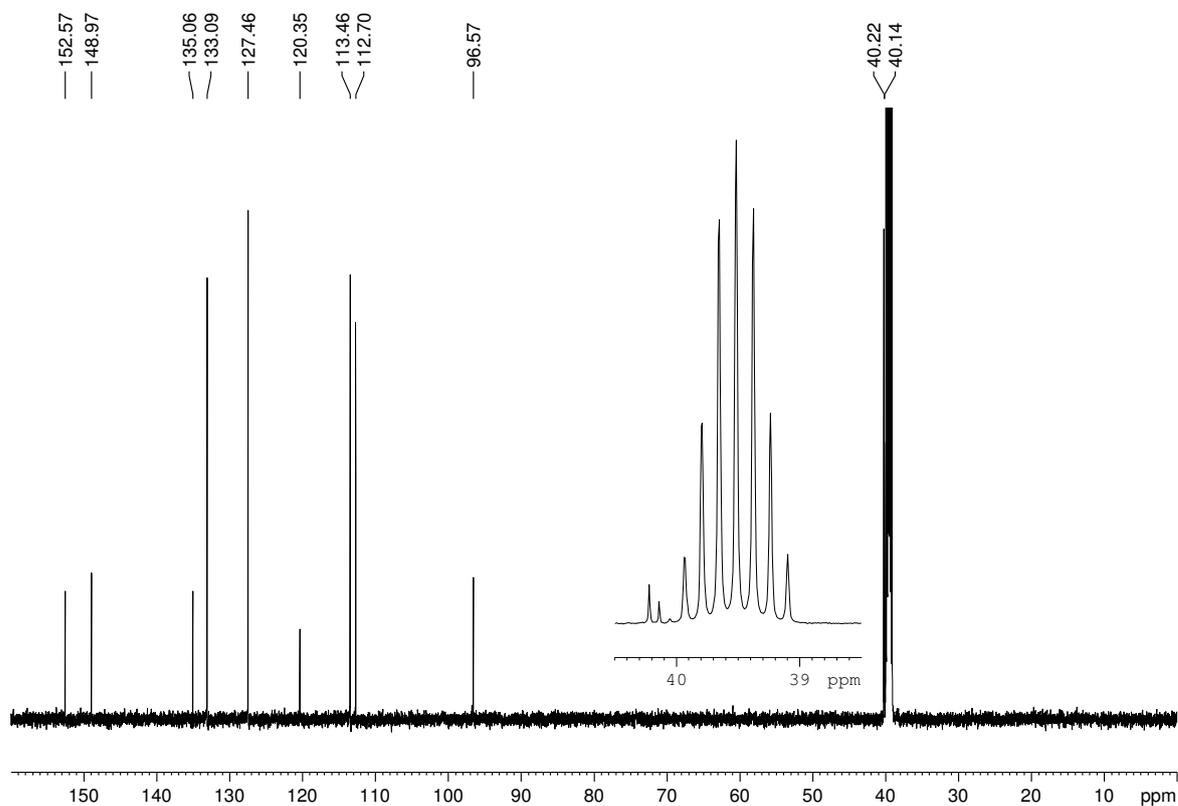
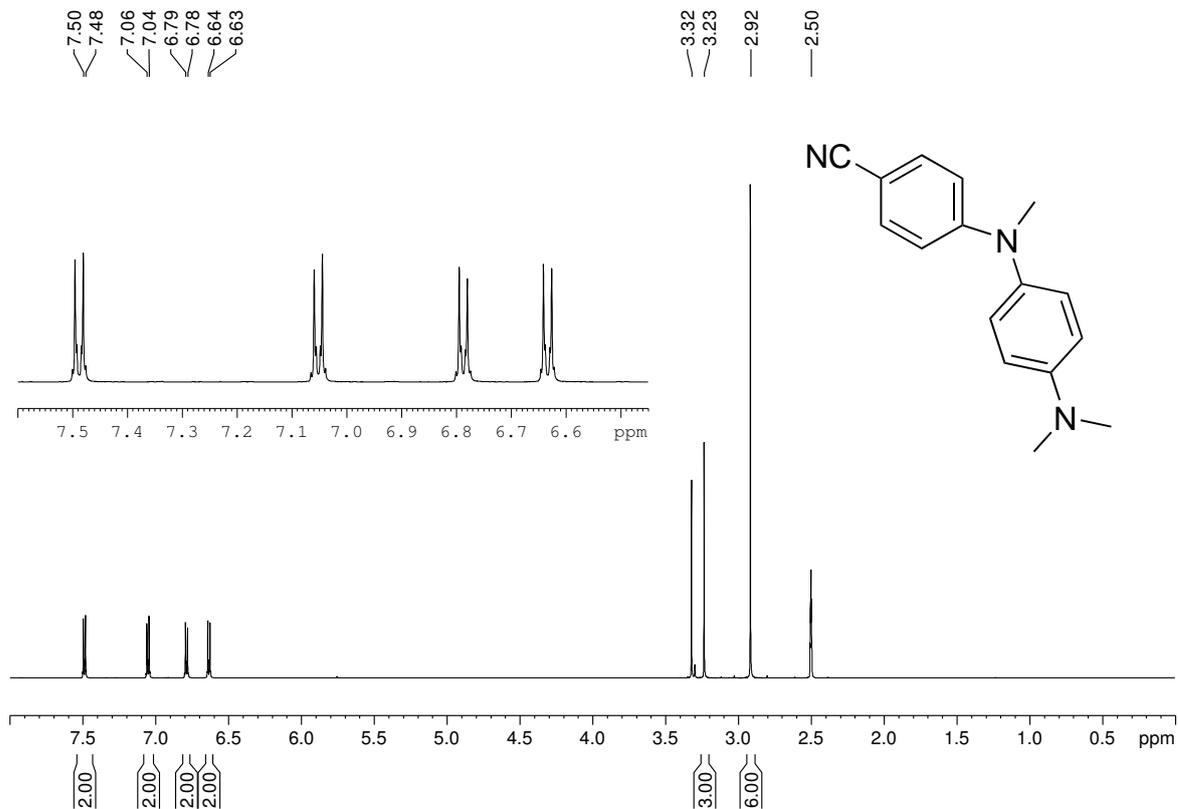
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 5-Cyanoindolin (58) in $\text{DMSO-}d_6$ 

^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (101 MHz) von 1-Phenyl-5-cyanoindolin (56) in CDCl_3 

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-cyanoindolin (57) in $\text{DMSO-}d_6$ 

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von *N*-Methyl-*p*-aminobenzonitril (59) in $\text{DMSO-}d_6$ 

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz) von *N*-Methyl-*N*-phenyl-*p*-aminobenzonitril (53) in CDCl_3 

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz) von *N*-Methyl-*N*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*p*-aminobenzonitril (54) in $\text{DMSO-}d_6$ 

7.6 Lebenslauf

Aus datenschutzrechtlichen Gründen ist der Lebenslauf in der Online-Version nicht enthalten.

Aus datenschutzrechtlichen Gründen ist der Lebenslauf in der Online-Version nicht enthalten.