

1-Hydroxypyren- und 1-Aminopyrenderivate

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität des Saarlandes

von

Julia Dräger

Saarbrücken

2024

Tag des Kolloquiums:	22.11.2024
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr. Gregor Jung Prof. Dr. Andreas Speicher
Akad. Mitglied:	Dr. Angelika Ullrich
Vorsitz:	Prof. Dr. Stella Stopkowicz

The bell - that loud, metal musical contraption that, when hit loudly by a vibrating mallet, signals the end of
this particular educational experience.

-R. Gilmore, s3e10

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Abstract	VII
Kurzzusammenfassung.....	VII
1. Einleitung	1
2. Photosäuren	3
2.1. Protonentransfer	3
2.1.1. ESPT-Mechanismus.....	4
2.2. Einflüsse auf die Photoazidität durch Substituenten	5
2.2.1. Hammett-Gleichung.....	7
2.3. Pyren-basierte Photosäuren	9
3. Ratiometrische Messungen und duale Emission	11
4. Metall-Koordination mittels DPA.....	15
5. Substitutionen	19
5.1. Substitutionen an Pyren.....	19
5.1.1. Direkte Methoden	19
5.1.2. Indirekte Methoden.....	20
5.1.3. Relevanz für die Herstellung von Photosäuren	20
5.2. Substitutionen an 1-Hydroxy- und 1-Aminopyren.....	21
5.2.1. Dreifach-substituierte 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrene	21
5.2.2. Disubstituierte 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrene.....	26
5.2.3. Monosubstituierte 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrene	28
6. Zielsetzung & Motivation	33
7. Ergebnisse & Diskussion	35
7.1. Einführung von Sulfon-Substituenten	35
7.1.1. Einführung von drei Sulfon-Substituenten	35
7.1.2. Einführung von zwei Sulfon-Substituenten	39
7.1.3. Einführung von einem Sulfon-Substituenten	42
7.2. Synthese asymmetrischer 1-Aminopyrene	44

7.3.	Asymmetrische 1-Aminopyrene: NMR-Analyse	51
7.4.	Asymmetrische 1-Aminopyrene: Spektroskopische Analyse	56
7.5.	Einführung anderer Substituenten	59
7.5.1.	Bromierung	59
7.5.2.	tert-Butyl-Gruppe	62
7.5.3.	Einführung von CF ₃ -Gruppen via CuCF ₃ -Spezies	63
7.5.4.	Borylierung und Einführung von CF ₃ -Gruppen via Togni-Reagenz	64
7.5.5.	Einführung von Carbonyl-Gruppen	66
7.5.6.	Einführung von Aminen	69
7.6.	Substitutionen an Hydroxy- und Aminofunktion	70
7.6.1.	Methylierung	70
7.6.2.	Schutzgruppen	72
7.6.3.	Phosphorylierung	74
7.7.	Anwendungen	76
7.7.1.	Nachweise alkalischer Phosphatase	76
7.7.2.	Metall-Koordination	77
8.	Zusammenfassung & Ausblick	83
9.	Experimentelle Daten	87
9.1.	Allgemeine Angaben	87
9.2.	Synthesvorschriften und analytische Daten	89
10.	Anhang	121
11.	Literaturverzeichnis	145

Abkürzungsverzeichnis

A	Anhang
Abs.	<i>Absorbance</i> , Extinktion
Ac	Acetyl-
ACN	Acetonitril
AMBr	Brommethylacetat
APTA	8-Amino- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ³ , <i>N</i> ³ , <i>N</i> ⁶ , <i>N</i> ⁶ -hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid
APTS	8-Aminopyren-1,3,6-trisulfonat Trinatriumsalz
Äq.	Äquivalente
ATP	Adenosin-5'-triphosphorsäure
B ₂ pin ₂	Bis(pinacolato)diboron
d	Tag(e)
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
det	Detektion
DMA	Dimethylamin
DMAC	Dimethylacetamid
DMAP	4-Dimethylaminophenol
DMEDA	<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPA	Di-(2-picolyl)amin
EE	Essigsäureethylester
em	<i>emission</i> , Emission
ESIPT	<i>excited-state intramolecular proton transfer</i> , intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand
ESPT	<i>excited-state proton transfer</i> , Protonentransfer im angeregten Zustand
Et	Ethyl-
et al.	<i>et alii</i> , und Andere
exc	<i>Excitation</i> , Anregung
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GFP	<i>green fluorescent protein</i> , grün fluoreszierende Protein
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
HEPES	4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinethansulfonsäure

HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
HPTA	8-Hydroxy- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ³ , <i>N</i> ³ , <i>N</i> ⁶ , <i>N</i> ⁶ -hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid
HPTS	8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat Trinatriumsalz
HV	Hochvakuum
i.d.R.	in der Regel
ICT	<i>intramolecular charge transfer</i> , intramolekularer Ladungstransfer
IF	Isomeren-Fraktion
J	Kopplungskonstante
M	Molar [mol/L]
Max.	Maximal
<i>m</i> CPBA	3-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl-
n. d.	nicht definiert
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NM6HQ ⁺	<i>N</i> -Methyl-6-hydroxychinolinium
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
<i>n</i> P	<i>n</i> -Pentan
o.ä.	oder ähnlichem
PE	Petroleumbenzin
PET	<i>Photoinduced electron transfer</i> , Licht-induzierter Elektronentransfer
PFA	Paraformaldehyd
PIPES	Piperazin- <i>N,N'</i> -bis(2-ethansulfonsäure)
ppm	parts per million
PT	Protonentransfer
QCy	Chinoncyanin
QY	<i>Quantum Yield</i> , Quantenausbeute
R _f	Retentionsfaktor
RP	<i>reversed-phase</i>
RT	Raumtemperatur
S _{E,Ar}	elektrophile aromatische Substitution
S _{N,Ar}	nukleophile aromatische Substitution
S _{R,Ar}	radikalische Substitution am Aromaten
TBAI	<i>N,N,N</i> -Tributylbutan-1-aminium iodid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TEA	Triethylamin

TFA	2,2,2-Trifluoethansäure
TFE	Trifluorethanol
UV	Ultraviolett
Verkade Base	2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan
vgl.	vergleiche
VIS	<i>visible</i> , sichtbar
ϵ_{λ}	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge

Abstract

Photoacids based on 1-Hydroxy- or 1-Aminopyrenes in general are fluorescent in the visible range of the electromagnetic spectrum, show high quantum yields, good photostability and offer the possibility of ratiometric measurements. However, the possibilities of synthesizing new derivatives are severely limited and thus also the knowledge gain and application prospects of this class of photoacids. The present work therefore deals with new approaches to synthesize 1-Hydroxy- and 1-Aminopyrene derivatives, to optimize established methods, to investigate unusual characteristics of the derivatives in more detail and to show potential applications. Particular attention is paid to the synthesis of asymmetric derivatives, i.e. compounds with at least two different substituents in addition to the potential photoacidic group. By successfully synthesizing different regioisomers, an NMR model for the characterization of asymmetric derivatives has been created and the spectroscopic effects of the different substitution positions could be further investigated.

Kurzzusammenfassung

Photosäuren, basierend auf 1-Hydroxy- oder 1-Aminopyrenen, fluoreszieren in der Regel im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, zeigen hohe Quantenausbeuten, eine gute Photostabilität und bieten die Möglichkeit ratiometrischer Messungen. Die Synthesemöglichkeiten neuer Derivate sind jedoch stark limitiert und damit auch Erkenntnisgewinn und Anwendungsmöglichkeiten dieser Photosäureklasse. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit neuen Möglichkeiten 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrenderivate zu synthetisieren, etablierte Methoden zu optimieren, ungewöhnliche Charakteristiken der Derivate näher zu untersuchen und mögliche Anwendungen aufzuzeigen. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Darstellung asymmetrischer Derivate, also Verbindungen mit mindestens zwei unterschiedlichen Substituenten neben der potenziell photosauren Gruppe. Durch die erfolgreiche Synthese verschiedener Regioisomere konnte ein NMR-Modell zur Charakterisierung asymmetrischer Derivate erstellt werden, sowie die spektroskopischen Auswirkungen der verschiedenen Substitutionspositionen näher untersucht werden.

1. Einleitung

Protonentransfer-Reaktionen spielen eine elementare Rolle in chemischen, biochemischen und biologischen Prozessen.^[1-6] Verfolgung und/oder Beeinflussung dieser Vorgänge ist daher von grundlegender Bedeutung für die Wissenschaft. Im Hinblick darauf bieten gerade Fluoreszenzfarbstoffe mit photosauren Eigenschaften einzigartige Möglichkeiten. Dabei wird ausgenutzt, dass Photosäuren imstande sind Protonen zu definierten Zeitpunkten auf Akzeptoren zu übertragen bzw. den pH-Wert zu ändern, was mittels Fluoreszenzspektroskopie verfolgt werden kann. Im Besonderen eignen sich Pyren-basierte Photosäuren, diese zeigen schon im Grundzustand eine hohe Azidität, fluoreszieren im sichtbaren Bereich und besitzen in der Regel hohe Quantenausbeuten, sowie eine hohe Photostabilität. Außerdem werden mit diesen Molekülen ratiometrische Messungen ermöglicht, was bedeutet, dass Anfangs- und Endpunkt einer Reaktion mittels fluoreszenzspektroskopischer Methoden kinetisch verfolgt werden können.

HPTS (**1**) stellt dabei eine sehr gut erforschte, Pyren-basierte Photosäure dar.^[7-9] Die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, aufgrund der negativen Ladung des Moleküls, kann durch die Einführung von Sulfonsäureamiden oder -ester deutlich verbessert werden.^[10-14] Analoge Ammoniumpyrene, basierend auf 1-Aminopyren, zeigen eine noch höhere Azidität im angeregten Zustand und bieten so die Möglichkeit Protonen einfacher auch in nicht wässrigen Medien zu übertragen.^[15] Ein Großteil der 1-Hydroxy- oder 1-Ammoniumpyrenderivate beruhen auf der Einführung von drei Sulfonsäure-Gruppen an den Positionen 3, 6 und 8 (Abb. 1.1).^[11] Handelt es sich dabei um drei gleiche Substituenten, wird im Folgenden von symmetrischen Photosäuren gesprochen. Asymmetrische 1-Hydroxy- oder 1-Ammoniumpyrenderivate unterscheiden sich dagegen in mindestens einem der eingeführten Substituenten. Eine größere Anzahl unterschiedlicher Substituenten kann zu einer Erweiterung des Anwendungsspektrums führen. Beispielsweise können mit Verbindung **2**, aufgrund jeweils unterschiedlicher Fluoreszenzemission, vier verschiedene enzymatische Zustände voneinander unterschieden werden.^[16]

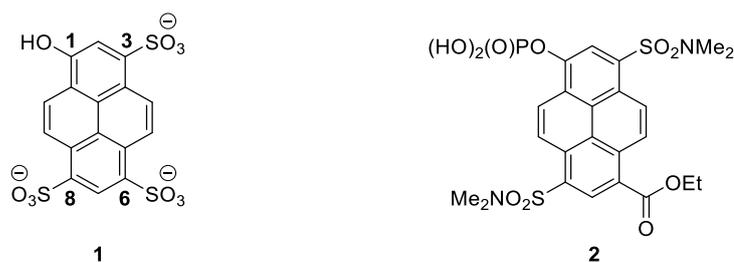


Abb. 1.1: HPTS (**1**) als bekannter Vertreter Pyren-basierter Photosäuren und multi-emissive Enzymsonde (**2**) als Beispiel eines asymmetrischen 1-Hydroxypyrenderivats.

Trotz der dargestellten Vorteile symmetrischer und asymmetrischer Pyren-basierter Photosäuren, findet sich nur wenig Forschung zu neuartigen Derivaten. Zu den Gründen gehört vermutlich, dass eine Funktionalisierung des aromatischen Gerüsts teilweise nur unter harschen Reaktionsbedingungen möglich und mit geringen Ausbeuten verbunden ist. Etablierte Synthesemethoden anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe führen oftmals nicht zur gewünschten Produktbildung.^[17-23] Daher kann die Modifizierung von 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrenen auch nicht vollständig getrennt voneinander betrachtet werden, da es häufig die einzige Option ist Syntheserouten zu vergleichen und zu übertragen. Die synthetischen Möglichkeiten Pyren-basierter Verbindungen näher zu untersuchen ist Ziel der vorliegenden Arbeit.

2. Photosäuren

Eine besondere Klasse von Fluoreszenzfarbstoffen sind sogenannte Photosäuren, wie HPTS (**1**)^[7], Flavylium-Kationen^[24], Hydroxystilbene^[25], Luciferine^[26–28] oder GFP^[29]. Neben ihren Eigenschaften als Chromophore, sind solche Verbindungen im angeregten Zustand in der Lage den pH-Wert zu beeinflussen und Protonen auf geeignete Akzeptoren zu übertragen. Dadurch kann beispielweise die Änderung des pH-Wertes in Zellen oder Fermentationsprozessen fluoreszenzspektroskopisch verfolgt werden.^[30–32] Außerdem bietet eine Photonen-induzierte pH-Wert-Änderung die Möglichkeit biochemische Reaktionen zu beeinflussen, da die Aktivität einer Vielzahl von Enzymen maßgeblich vom pH-Wert abhängig ist.^[33,34] Eine genauere Auseinandersetzung mit den spezifischen Eigenschaften von Photosäuren, sowie bekannten Vertretern ist in den folgenden Abschnitten dargelegt. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf den Pyren-basierten Vertretern dieser Farbstoffklasse.

2.1. Protonentransfer

Photosäuren sind Moleküle deren Azidität im angeregten Zustand höher ist als im Grundzustand.^[35–37] Im Emissionsspektrum kann die charakteristische Eigenschaft von Photosäuren, der Protonentransfer im angeregten Zustand (*excited-state proton transfer*, ESPT), beobachtet werden. Dabei ist eine große Stokes-Verschiebung nach Anregung der Säureform (ROH) zu beobachten. In Anwesenheit eines geeigneten Akzeptors (B), z.B. Wasser, findet ein Protonentransfer statt und die Basenform der Photosäure (RO⁻*) wird erhalten. Die Relaxation in den Grundzustand findet nun aus dem S₁-Zustand der RO⁻*-Form statt. Da die Energielücke dabei kleiner ist, zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbande. Der sogenannte Förster-Zyklus verdeutlicht diesen Vorgang graphisch (Abb. 2.1).^[35,36,38–40]

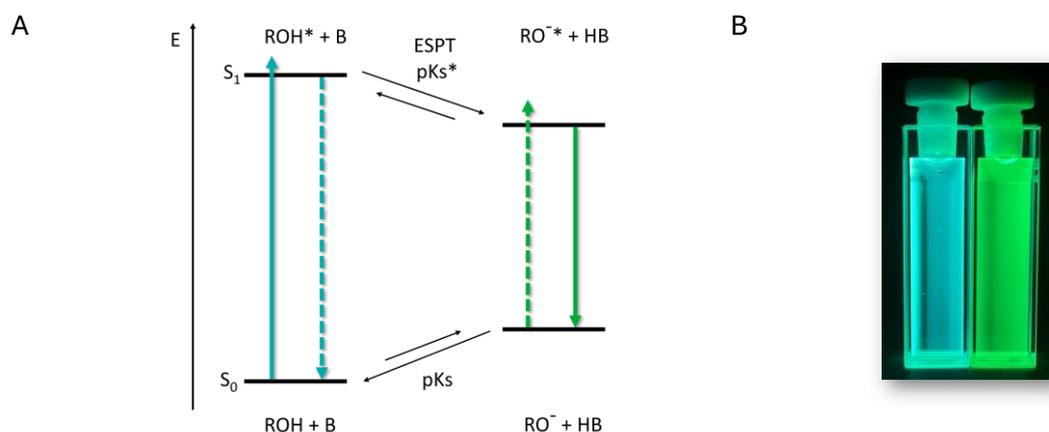


Abb. 2.1: A: Förster-Zyklus zur Veranschaulichung des ESPT. B: Fotografie der ROH und RO⁻-Spezies von HPTS (**1**) in Wasser unter UV-Bestrahlung (365 nm).

Ist der pK_s -Wert im Grundzustand bekannt, lässt sich der pK_s^* -Wert mit Hilfe der 0-0-Übergänge von ROH und RO⁻ Spezies ermitteln (Gl. 1).^[41-43] Dabei werden jedoch Unterschiede in der Schwingungsstruktur zwischen Grund- und angeregtem Zustand, sowie Lösungsmittelrelaxationen vernachlässigt. Daher ist die Bestimmung der sogenannten Förster-Azidität nur als Näherung zu verstehen.^[44,45] Alternativ kann die Säurekonstante über Fluoreszenz-Titration bestimmt werden. Dabei wird die Fluoreszenzintensität innerhalb eines bestimmten pH-Bereichs beobachtet.^[11,41]

$$pK_s - pK_s^* = \frac{h\nu_{RO^-} - h\nu_{ROH}}{k_b T \cdot \ln(10)} \quad (Gl. 1)$$

mit $h\nu_{ROH}$ bzw. $h\nu_{RO^-}$ als Energie des 0-0-Übergangs von Photosäure und korrespondierender Base, k_b der Boltzmann Konstante und T der Temperatur.

Wasser ist der am häufigsten genutzte Protonenakzeptor, da Wasserstoffbrückenbindungen sowie der Grotthuß-Mechanismus die Ladungstrennung vereinfachen bzw. stabilisieren.^[46-52] Der Protonentransfer in Wasser findet teilweise jedoch nur auf einer sehr kurzen Zeitskala statt, was zeitaufgelöste Messungen des ESPTs deutlich erschwert.^[53-55] Alternative Akzeptoren wie DMSO oder Alkohole können den Protonentransfer verlangsamen. Da die Stärke des ESPT aber gleichzeitig vom pK_s^* -Wert der Photosäure abhängig ist, werden Fluorophore mit einem $pK_s^* < 0$ benötigt. Bei schwachen Photosäuren ($pK_s^* \geq 0$) liegt die Zeit in der der ESPT stattfindet, in Wasser, bei 100 - 1 ns. Der Protonentransfer in Alkoholen o.ä. würde so stark verlangsamt werden, dass $\tau_{PT} \gg \tau_{\text{strahlend}}$.^[56] Für stärkere Photosäuren ($-6 < pK_s^* < 0$) ist die Übertragung eines Protons auf verschiedene protische und aprotische Lösungsmittel dagegen möglich. Eine Limitierung findet dabei durch die Bewegung der Lösungsmittelmoleküle statt, die auf die Änderung des Dipolmoments des Fluorophors im angeregten Zustand folgt.^[56-60] Für Moleküle mit pK_s^* -Werten < -6 kann laut Simkovitch *et al.* eine ESPT-Ratenkonstante von 10^{13} s^{-1} in Methanol, Ethanol oder Wasser erreicht werden. Bei solchen Systemen kommt es nicht mehr zu einer Limitierung durch Lösungsmittelbewegungen, da die ESPT-Rate nur noch von der intermolekularen Schwingung zwischen Donor und Akzeptor abhängt.^[53,56]

2.1.1. ESPT-Mechanismus

Der große Vorteil von ESPT-Experimenten und damit auch von Photosäuren liegt in der Möglichkeit den Protonentransfer zu klar messbaren und definierten Zeitpunkten zu induzieren. Zur Analyse damit beobachtbarer Protonentransfer-Reaktionen wird jedoch ein genaueres Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus benötigt. Allgemeiner Konsens herrscht darüber, dass die Anregung der Photosäure in einer intramolekularen Umverteilung der Elektronendichte (*intramolecular charge transfer*, ICT) resultiert.^[39,40,61,62]

Dabei kommt es zu einer Ladungsverschiebung zwischen dem aziden Substituenten (z.B. der Hydroxygruppe) und dem aromatischen Gerüst. Unklar ist jedoch, in welchem Protonierungszustand diese Ladungsverschiebung geschieht (Abb. 2.2). Der ICT könnte direkt nach Anregung, im protonierten Zustand (ROH*), stattfinden. Die positive Partialladung des Hydroxy-Substituenten bzw. negative Partialladung des aromatischen Gerüsts führt dann zu einer Erniedrigung der Protonenaffinität des gesamten Systems. Dadurch wird die Säurestärke des angeregten Moleküls gegenüber dem Grundzustand erhöht. Diese Betrachtungsweise bezieht sich auf die Eduktseite des ESPT. Wird jedoch die Produktseite betrachtet, wäre es die Erniedrigung der Basizität des angeregten Zustands gegenüber dem Grundzustand, die für die photosaure Eigenschaft verantwortlich ist. Nach dem Protonentransfer kann die negative Ladung der Hydroxygruppe innerhalb des aromatischen Gerüsts delokalisiert werden, wodurch die Protonen-Akzeptor-Stärke des Systems verringert wird.^[63,64]

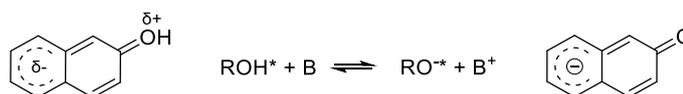


Abb. 2.2: Edukt- und Produktansatz zur Erklärung der intramolekularen Ladungsumverteilung in Photosäuren.

Es finden sich diverse Beispiele, die je nachdem als Belege für den Mechanismus auf Edukt- oder Produktseite gewertet werden können.^[44,63,65–67] Fayer *et al.*^[63] zeigten, dass es aktuell keine Beschreibung des Mechanismus gibt, welcher auf alle Photosäuren gleichermaßen anwendbar ist. Vielmehr scheint die Ladungsumverteilung und damit auch der ESPT abhängig von der betrachteten Photosäure zu sein, wobei es auch innerhalb einer Photosäureklasse zu Unterschieden kommt. Dies erschwert die Auswertung von Protonentransfer-Experimenten, da es eine Vielzahl an Interpretationen zulässt.^[47,49,64,68,69] Eine Möglichkeit diese Komplexität zu vereinfachen bieten kationische Photosäuren. Bei diesen kann der ICT vor dem Protonentransfer-Schritt ausgeschlossen werden, da im protonierten Zustand keine π -Elektronen der photosauren Gruppe zur Ladungsumverteilung zur Verfügung stehen.^[63,64]

2.2. Einflüsse auf die Photoazidität durch Substituenten

Eine Vielzahl an Photosäuren basieren auf einem aromatischen Grundgerüst mit einem Hydroxysubstituent. Die einfachsten Photosäuren sind daher Phenol (**3**)^[70,71], 2-Naphthol (**4**)^[72,73] und 1-Hydroxypyren bzw. Pyrenol (**5**)^[74]. Die Erweiterung des aromatischen Systems von Phenol zu Pyrenol führt dabei nur zu geringen Änderungen der pK_s -Werte im Grund- und angeregten Zustand (Abb. 2.3). Eine deutliche Erhöhung der Säurestärke gelingt, wenn

kationische Photosäuren gewählt werden (**6**, **7**, **8**). Die Bildung eines neutralen Moleküls ist dabei die ausschlaggebende Triebkraft der pK_s -Erniedrigung.^[18] Dazu gehören auch aromatische Ammoniumsalze, beispielsweise basierend auf 1-Aminopyrenen (Abb. 2.3).^[74-77] Diese sind, in Abhängigkeit des pH-Wertes, in der Lage mehrere Farbumschläge in den Lumineszenzspektren zu zeigen (Abb. 2.4).^[18,36]

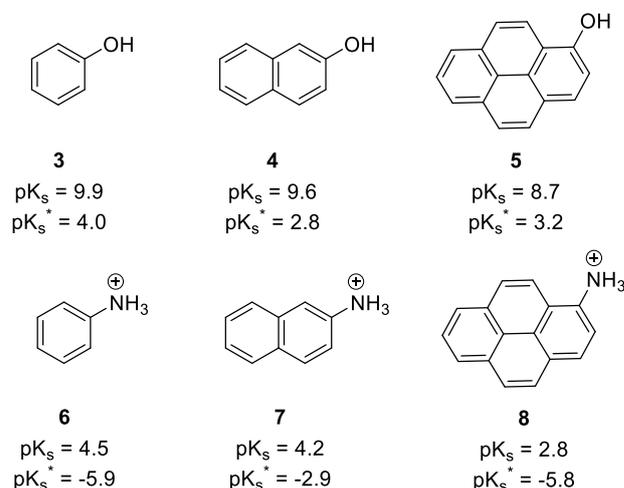


Abb. 2.3: Beispiele einfacher neutraler und kationischer Photosäuren.

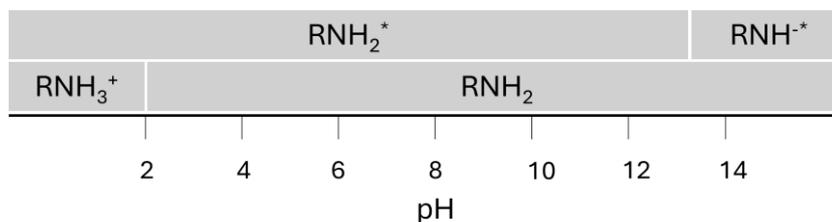


Abb. 2.4: Mögliche Farbwechselbereiche in Absorption- und Fluoreszenzspektren von 1-Aminopyrenderivaten in Abhängigkeit des pH-Wertes (R =Pyren, * = angeregter Zustand).

Durch die Verbindung von phenolischen Photosäuren und heterozyklischen Systemen kann eine noch deutlichere Absenkung des pK_s^* -Wertes gelingen (Abb. 2.5). Pérez-Lustres *et al.*^[58,78] sowie Kim *et al.*^[79] nutzten Hydroxy-Chinolin-Derivate zur Untersuchung des Protonentransfers im angeregten Zustand. Durch den stark elektronenziehenden Effekt der heterozyklischen *N*-Methylgruppe zeigt Hydroxychinolinium **9** (NM6HQ⁺) im Grundzustand einen pK_s von 7.0 - 7.2^[58,80] und im angeregten Zustand einen pK_s^* von -7 - (-4).^[58,81] Der Gruppe um Dan Huppert gelang es eine Photosäure mit noch höherer Azidität zu synthetisieren. Ausgehend von einem Cyanin-Grundgerüst mit methylierten Indol- oder Pyridin-Ringen (**10**, **11**) können so pK_s^* -Werte von etwa -6^[53] bzw. -8.5^[82] erreicht werden.^[53,82-84]

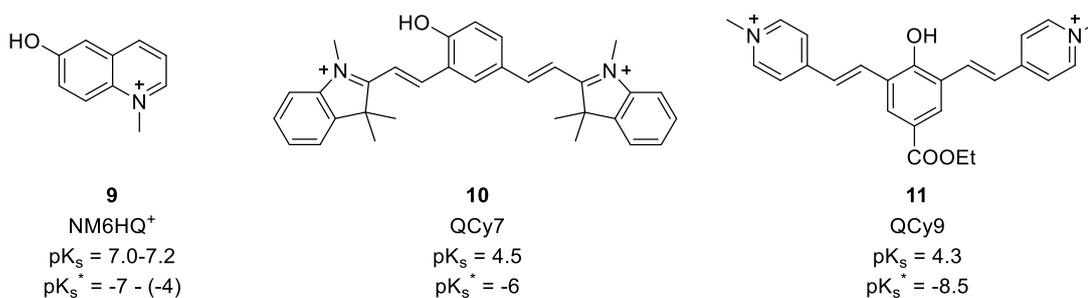


Abb. 2.5: Beispiele heterozyklischer Photosäuren auf Chinolin und Cyanin-Basis.

2.2.1. Hammett-Gleichung

Zunächst konzipiert um den Effekt verschiedener Substituenten auf die Reaktivität von Benzoessäuren zu charakterisieren, kann die Hammett-Gleichung (Gl.2) auch erfolgreich auf die Beschreibung von Photosäuren übertragen werden.^[85,86] Unter Zuhilfenahme dieser kann abgeschätzt werden, welchen Einfluss ein Substituenten auf die Azidität einer Photosäure ausübt.

$$\log \frac{K_x}{K_H} = \rho \sigma_x \quad (\text{Gl.2})$$

mit den Gleichgewichtskonstanten K_x und K_H bezogen auf die substituierte und nicht substituierte Benzoessäure, σ_x dem Substitutionsparameter und ρ als Reaktions- oder Sensitivitätskonstante.

Die Konstante ρ beschreibt, wie anfällig eine substituierte Benzoessäure im Vergleich zur Ionisierungsreaktion der unsubstituierten Verbindung reagiert. Liegt der Wert von $\rho > 0$, reagiert das Derivat empfindlicher auf die Reaktion als im Vergleich zu Benzoessäure und eine negative Ladung wird generiert. Bei $\rho < 0$ entsteht dagegen eine positive Ladung während der Reaktion.^[86] Der Substitutionsparameter σ ist abhängig vom betrachteten Substituenten, wobei ein negativer Wert bedeutet, dass das Derivat weniger azide als Benzoessäure ist und umgekehrt. Außerdem wird damit die Position des Substituenten berücksichtigt, da beispielsweise eine Methoxygruppe in meta-Position einen elektronenziehenden Effekt ausübt, in para-Position einer Benzoessäure jedoch einen elektronenschiebenden Effekt.^[86,87] In Tab. 2.1 sind für diese Arbeit relevante, elektronenziehende Substituenten mit den entsprechenden Substitutionsparametern aufgelistet.^[87] Sulfonamid-, Nitril- und Nitro-Substituenten weisen dabei die höchsten Hammett-Parameter auf.

Tab. 2.1: Ausgewählte Substitutionsparameter für die meta- und para-Position von Benzoesäure.

Substituent	σ_m	σ_p
Br	0.39	0.23
Cl	0.37	0.23
NO ₂	0.71	0.78
SO ₃ ⁻	0.30	0.35
CF ₃	0.43	0.54
CN	0.56	0.66
CHO	0.5	0.42
COMe	0.38	0.50
COOH, COOEt	0.37	0.45
SO ₂ NMe ₂	0.51	0.65

Eine Auftragung des pK_s bzw. pK_s^* gegen die Substitutionsparameter σ liefert die Reaktionskonstante ρ als Steigung. An Position 6 substituierte 2-Naphthol-Derivate zeigen dabei nicht nur eine Abhängigkeit des pK_s bzw. pK_s^* vom elektronenziehenden Charakter der Substituenten, sondern auch einen rund 2.5-fach stärkeren Einfluss auf ρ im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand (Abb. 2.6).^[88] Der größere Einfluss der Substituenten auf den angeregten Zustand konnte auch bei Substitutionen anderer Naphthol-Derivaten, sowie Chinolin-Photobasen beobachtet werden.^[85,89-92]

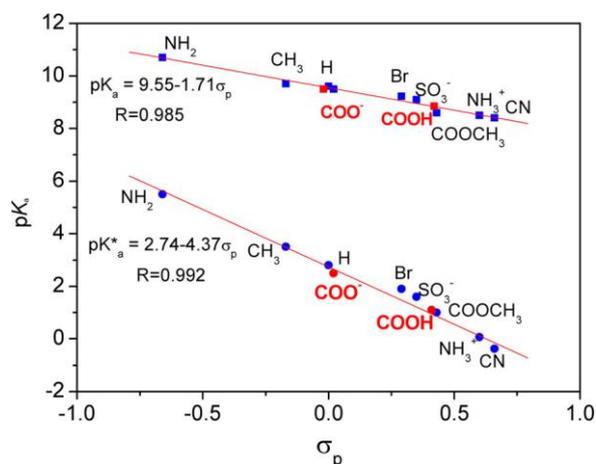


Abb. 2.6: Auftragung der Hammett-Gleichung für unterschiedliche 2-Naphthol-Derivate (entnommen aus ^[88]).

Sehr deutlich wird die Absenkung des pK_s - bzw. pK_s^* -Wertes auch am Beispiel der mono- und disubstituierten Nitril-Derivate **12**, **13** und **14** von 2-Naphthol (Abb. 2.7).^[73] Der pK_s -Wert im Grundzustand weist bei diesen eine Erniedrigung um etwa zwei Größenordnungen gegenüber unsubstituiertem 2-Naphthol (**4**) auf. Durch Einführung von zwei stark

elektronenziehenden Gruppen (**14**), kann der pK_s -Wert im angeregten Zustand sogar um über sieben Größenordnungen erniedrigt werden.

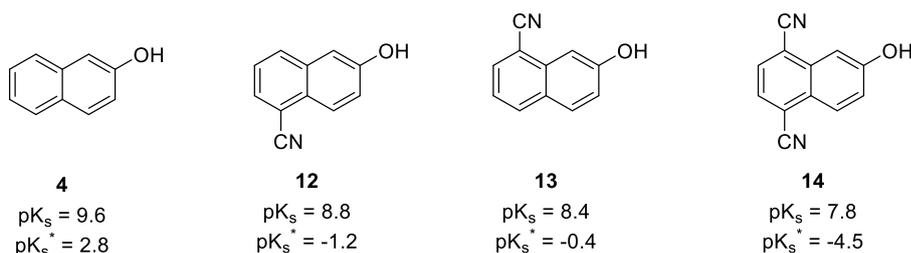


Abb. 2.7: Vergleich der pK_s - und pK_s^* -Werte von 2-Naphthol-Derivaten.

Die Substitution mit Nitro-Substituenten, die einen noch stärkeren elektronenziehenden Effekt ausüben würden, führt in der Regel zur Fluoreszenzlöschung. Der meist exotherme Elektronentransfer-Prozess oder das Intersystem-Crossing in einen Triplett-Zustand stellen die bevorzugten Relaxationswege bei aromatischen Nitroverbindungen dar.^[73,93,94]

2.3. Pyren-basierte Photosäuren

Pyrenole und Ammoniumpyrene sind klassische Beispiele für neutrale bzw. kationische Photosäuren. Häufig zu finden sind die sulfonierten Derivate dieser Moleküle: HPTS (**1**), HPTA (**15**) und APTS (**16**), APTA (**17**) (Abb. 2.8, Synthese siehe Kap. 5.2).

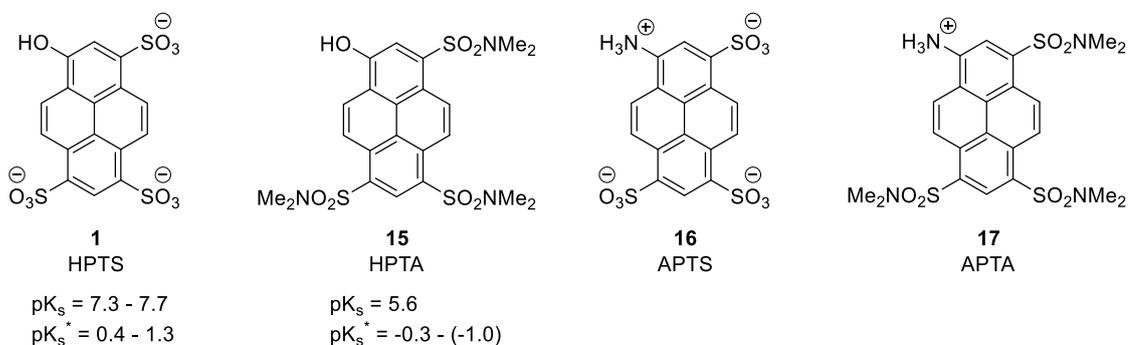


Abb. 2.8: Häufigste Vertreter 1-Hydroxy- und 1-Ammoniumpyren-basierter Photosäuren.

HPTS bzw. Pyranin (**1**) ist, hinsichtlich der photophysikalischen Eigenschaften, eine der am besten untersuchten Photosäuren^[9,36,46–48,69,95–100] und findet Anwendung in Biologie, Biomedizin oder Materialchemie.^[7,101–104] Die Einführung dreier elektronenziehender Sulfonat-Gruppen resultiert im Vergleich zu Pyrenol (**5**) in einer Erhöhung der Säurestärke im Grund- und noch deutlicher im angeregten Zustand.^[7,74] Außerdem verschiebt sich das Emissionsmaximum in den sichtbaren Bereich, was für fluoreszenzspektroskopische Messmethoden von Vorteil ist. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und einem pK_s -Wert im physiologischen Bereich eignet sich HPTS auch schon im Grundzustand als fluoreszierende pH-Sonde z.B. für Liposome.^[105,106]

Das ebenfalls dreifach negativ geladene APTS (**16**) ist dagegen ein klassischer Fluoreszenzmarker für die Trennung von Zuckern durch Kapillarelektrophorese (siehe auch Kap. 5.2).^[107,108] Gegenüber HPTS ist die berechnete Aziditätsänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand nochmals deutlich erhöht ($\Delta pK_{S,HPTS} = 6.4 \rightarrow \Delta pK_{S,APTS} \sim 10$).^[63]

Aufgrund der negativ geladenen Sulfonsäure-Gruppen in HPTS (**1**) und APTS (**16**) beschränkt sich die Anwendung dieser auf wässrige Medien. Durch die Substitution mit Sulfonamiden, wie in HPTA (**15**) oder APTA (**17**), kann diese Limitierung aufgehoben werden. Aufgrund der höheren Hammett-Faktoren der Sulfonamide ggü. SO_3^- (Tab. 2.1) gelingt eine noch weitere Absenkung der pK_S -Werte in Grund- und angeregtem Zustand bis in den negativen Bereich.^[11] Sogenannten Superphotosäuren, mit $pK_S^* < 0$, bieten die Möglichkeit Protonen, anstatt größtenteils nur auf Wasser, auch auf organische Lösungsmittel wie Alkohole oder DMSO zu übertragen.^[10,109] Bei pK_S^* -Werten von etwa -10 ist auch die Protonierung von Aceton, Acetonitril oder anorganischen Säuren denkbar. Einen ersten Schritt hin zu solchen Superphotosäuren auf Pyren-Basis gelang D. Maus *et al.*^[15] mit dem APTS-Derivat **18** (Abb. 2.9). Die negativ geladenen Sulfonate werden durch Einführung von Trifluorethanol-Resten (TFE) maskiert. Dadurch wird schon im Grundzustand ein negativer pK_S -Wert erreicht. Der pK_S -Wert im angeregten Zustand liegt bei etwa -10, was der Säurestärke von konzentrierter Schwefelsäure entspricht und nochmals azider ist als QCy9 (**11**).^[15,18]

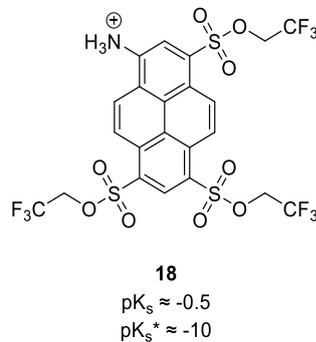


Abb. 2.9: Superphotosäure **18** auf Pyren-Basis von D. Maus *et al.*

3. Ratiometrische Messungen und duale Emission

Fluoreszenzfarbstoffe werden häufig zur Detektion von verschiedenen Biomarkern, kleineren organischen Molekülen oder Ionen eingesetzt.^[110–125] Die einfachste Methode dabei ist den Intensitätsanstieg oder -abfall des Analytsignals zu beobachten (Abb. 3.1 A). Wichtige Anwendungsgebiete dafür sind beispielsweise die quantitative Messung des Sauerstoff-Partialdrucks in Medizin und Biologie oder die Chlorid-Detektion mit Chinolin-Derivaten. Das Fluoreszenzsignal wird dabei durch dynamisches Quenching des Triplett-Sauerstoffs bzw. Chlorids verringert.^[126–129] Ein-Kanal-Messungen erfordern für eine quantitative Auswertung immer eine Kalibrierungsfunktion.^[130–132] Solche externen Referenzen sind jedoch nur für ein spezifisches System gültig und besitzen teilweise ein hohes Fehlerpotential. Veränderungen in der Analytlösung, wie die Zersetzung des Moleküls, Bleichen oder Quenchingprozesse, können beispielsweise zu einer Fehlinterpretation des Fluoreszenzsignals führen. Außerdem ist die Kontrolle der Probenverteilung, wenn nur das Erscheinen oder Verschwinden eines einzelnen Signals beobachtet wird, bei bildgebenden Verfahren nur unzureichend möglich. Des Weiteren beeinflussen Gerätefehler, wie Schwankungen in der Anregungswellenlängenintensität oder die Sensitivität des Detektors die Analyse und erschweren die Reproduzierbarkeit der Messungen.^[133,134]

Durch die Verwendung einer internen Referenz bzw. im Fall von ratiometrischen Messungen können solche Fehler vermieden werden (Abb. 3.1 B). Dabei werden zwei oder mehr Anregungs- oder Emissionswellenlängen detektiert, von denen mindestens eine sich proportional zum Analyt ändert. Die Analytkonzentration kann dann über das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten berechnet werden. Die unterschiedlichen Wellenlängenmaxima können von mehreren Molekülen oder von einem dual emittierenden Fluorophor stammen.^[129,133,134] Die Intensitätsänderung wird entweder durch die irreversible Änderung des Fluorophors durch den Analyten ausgelöst oder durch nicht-kovalente Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken-Bindung, Metallkoordination, van der Waals- oder π - π - Wechselwirkungen.^[135–138] Eingebaut in verschiedene Trägermaterialien, wie Nanopartikel, Quantum oder Carbon dots, Polymere oder Metall-organische Gerüstverbindungen, finden ratiometrische Sensoren Anwendung in Biologie, Chemie und Medizin.^[133,139–145]

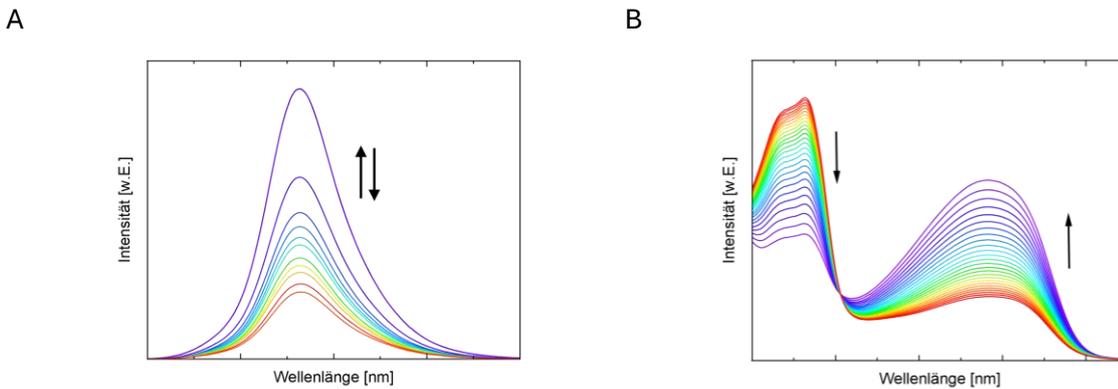


Abb. 3.1: A: Spektren einer Ein-Kanal-Intensitätsmessung bei der entweder die Intensitäts-erniedrigung (ON-OFF) oder -erhöhung (OFF-ON) beobachtet werden kann. B: Spektren einer ratiometrische Messung mittels dual emittierendem Fluorophor.

Unterschieden werden ratiometrische Farbstoffe des Weiteren über den Mechanismus der Fluoreszenzantwort. Im Fall von zwei oder mehreren Fluorophoren findet ein Energietransfer vom angeregten Zustand mindestens eines Moleküls statt. Beispiele hierfür sind der Förster-Resonanz-Energie-Transfer, die Bildung von Exzitonen oder Excimeren.^[139,146–150] Für letzteres werden oftmals Pyren-Derivate verwendet, da leicht zu Excimere gebildet werden und die Emissionswellenlänge dieser vom Monomer deutlich unterschieden werden können (Abb. 3.2).^[140,151–159]

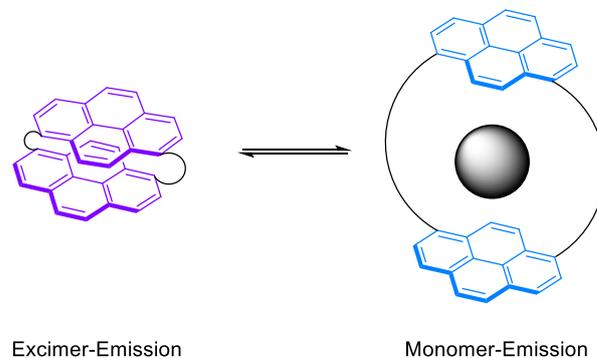


Abb. 3.2: Pyren basierte ratiometrische Sonde von Agafontsev et al. zur Detektion von ATP als Beispiel einer dual emissiven Fluoreszenzsonde. In Anwesenheit einer Nukleinbase ist keine Excimer-Bildung möglich und es wird nur die Monomer-Emission detektiert. (Der Linker zwischen den Pyren-Molekülen wurde zur besseren Übersicht vereinfacht dargestellt).

Bei einem einzelnen Fluorophor kann ein intramolekularer Ladungstransfer (ICT) im angeregten Zustand oder der Protonentransfer auf externe oder interne Akzeptoren (ESPT oder ESIPT) für die Fluoreszenzänderung verantwortlich sein.^[7,160–165] Beispielsweise findet bei der Benzothiazol-Pyren-Sonde von Diwan et al. aufgrund des gehemmten ICT, in Anwesenheit von HSO_3^- , eine Blauverschiebung von 615 nm zu 396 nm statt (Abb. 3.3).^[166]

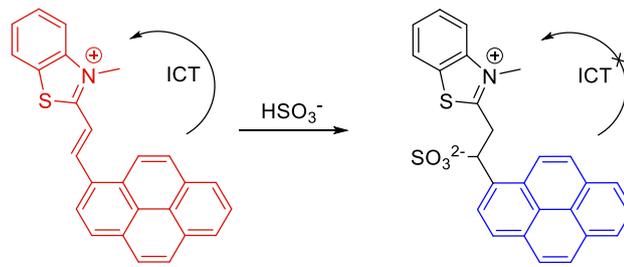


Abb. 3.3: Ratiometrische Benzothiazol-Pyren-Sonde zur Detektion von HSO_3^- .

Gleichzeitig gibt es viele Anwendungsmöglichkeiten bei denen mehrere Mechanismen aus Ein- und Multi-Kanal-Messungen miteinander verbunden werden.^[167-172] Anzumerken ist, dass ratiometrische Messungen sich nicht nur auf die Detektion der Fluoreszenzintensität beziehen, sondern auch Anisotropie oder Fluoreszenzlebenszeiten als spektrale Eigenschaften ausgenutzt werden können.^[129]

4. Metall-Koordination mittels DPA

Ein häufig eingesetzter Komplexbildner in Verbindung mit Fluorophoren, ist der dreizählige Ligand Dipicolylamin (DPA). Vor allem Gegenüber Zn^{2+} -Ionen zeigt DPA eine hohe Selektivität, aber auch die Detektion von Metallionen wie Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} und Al^{3+} , sowie von Anionen wie CN^- oder ATP sind damit möglich.^[173–183] Bei der Komplexbildung von Metallen kommt es entweder zu einer Bindung zwischen den drei Stickstoffatomen des DPA oder zusätzlich zu einer Koordination an ein Sauerstoffatom (Abb. 4.1).^[179,184]

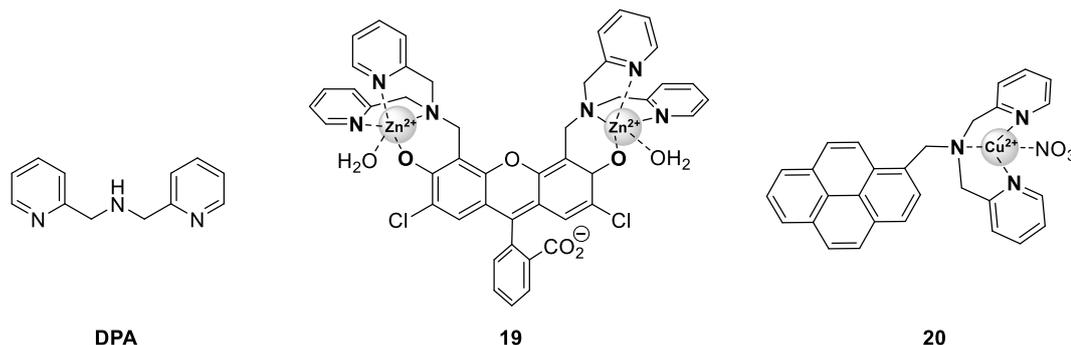


Abb. 4.1: Darstellung von DPA und der verschiedenen Bindungsmodi von DPA-Sonden am Beispiel der Fluorescein Verbindung **19** und dem Pyren-basierten Molekül **20**.

Nach Bindung eines Ions kann beispielsweise eine Intensitätserhöhung in Absorptions- und/ oder Fluoreszenzspektren (OFF-ON Mechanismus, Abb. 4.2 A) erwartet werden. Die Intensitätsänderung findet teilweise in Verbindung mit deutlichen hypsochromen Verschiebungen in den Emissionsspektren statt, sowie hypsochromen oder bathochromen Änderungen der Absorptionsmaxima (Abb. 4.2 B). Die Wellenlängenänderung ist dabei abhängig vom verwendeten Fluorophor und gebundenen Ion.^[179,181,185,185–187]

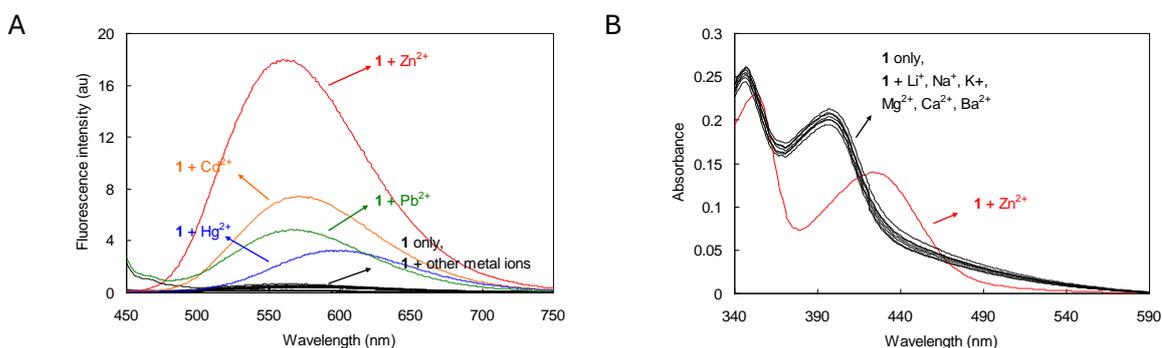
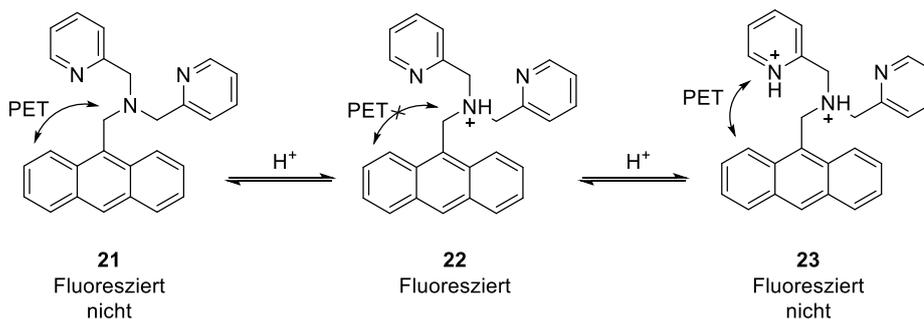


Abb. 4.2: Beispiel einer DPA vermittelten Komplexbildung von Zn^{2+} -Ionen mit einem Hydroxynaphthalinimid als Fluorophor. A: Erhöhung der Fluoreszenzintensität im Vergleich zur unkomplexierten Verbindung und anderen zweiwertigen Metallionen. B: Selektive Änderung der Absorption im Vergleich zur unkomplexierten Verbindung und anderen Metallionen (1 entspricht hier: 6-((Bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)-methyl)-2-(tert-butyl)-5-hydroxy-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dion, entnommen aus^[185]).

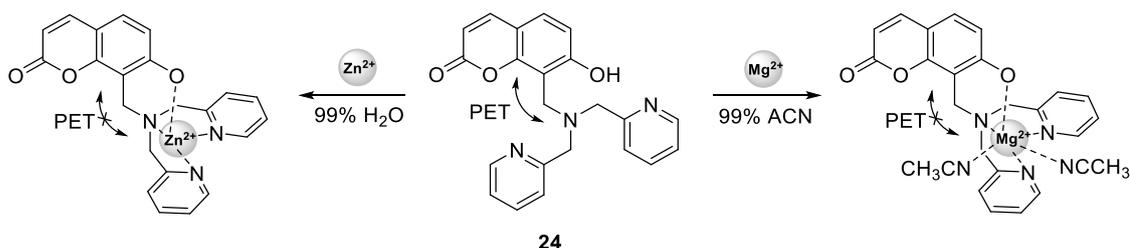
Bei einfachen Systemen beruht die Intensitätserhöhung oftmals auf der Unterdrückung des PET-Prozesses (*photoinduced electron transfer*, lichtinduzierter Elektronentransfer) zwischen Fluorophor und DPA. In Schema 4.1 ist dies am Beispiel der Protonierung der Anthracen-Verbindung **21** gezeigt. Steht das freie Elektronenpaar des aliphatischenamins in Verbindung **21** aufgrund der Bindung eines Metallions oder Protonierung nicht mehr zu Verfügung, kommt es zur Inhibierung des PET-Prozesses zwischen diesem und dem angeregtem Anthracen und Verbindung **22** fluoresziert. Bei weiterer Absenkung des pH-Wertes würde die Fluoreszenz aufgrund des PET-Prozesses zum Pyridinium-Ion (**23**) wieder gequenchsch.^[188,189] Zur Detektion von Anionen wird bereits eine Metall-koordinierte DPA-Verbindung eingesetzt, die mindestens eine freie Koordinationsstelle besitzt, um z.B. Phosphate binden zu können.^[190] In der Regel wird auch dabei eine Intensitätserhöhung erwartet, da durch die Bindung der kationische Charakter der Pyridin-Ringe reduziert wird und ein PET-Prozess zwischen diesen und dem angeregten Fluorophor verringert wird.^[188,191] In komplexeren Systemen, beispielsweise mit mehreren Fluorophoren, können auch kombinierte Mechanismen, wie PET und FRET, für die Fluoreszenzänderung verantwortlich sein.^[182]



Schema 4.1: Darstellung des OFF-ON Mechanismus aufgrund eines Unterdrückten PET-Prozesses.^[188]

Zum Nachweis von Metallionen muss auch der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels berücksichtigt werden. Kobayashi *et al.* konnten bei der Hydroxycumarin-basierten DPA-Sonde **24** eine deutliche Intensitätserhöhung in der Fluoreszenz mit Zn^{2+} -Ionen nur in wässriger Lösung, mit Mg^{2+} -Ionen dagegen nur in Acetonitril feststellen (Schema 4.2). Im Fall der Zn^{2+} -Ionen ist der Grund, dass keine effektive Inhibierung des PET-Prozesses zwischen freiem Elektronenpaar des aliphatischenamins und Cumarins stattfindet. In Acetonitril kommt es zwar zur Bildung eines Komplexes zwischen Verbindung **24** und Zn^{2+} -Ionen, dieser ist jedoch deutlich instabiler als bei einer Koordination in Wasser. Für Mg^{2+} -Ionen zeigt sich in Wasser dagegen eine nahezu vollständige Hydratisierung, weshalb koordinierende Lösungsmittel wie Acetonitril benötigt werden um eine Bindung an DPA zu

ermöglichen.^[181] Unterschiedliche Effekte aufgrund des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzantwort konnten auch bei anderen DPA-Sonden beobachtet werden.^[186]



Schema 4.2: Mechanismus der Fluoreszenzänderung von Zn^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Je nach Substitutionsmuster der DPA-Fluorophore sind auch ratiometrische Messungen möglich, wie Cho *et al.* für die Detektion von Cu^{2+} -Ionen zeigen konnten (**25**, Abb. 4.3 A). Durch eine Keto-Enol-Tautomerie und Reduktion der $Cu(II)$ -Spezies zu $Cu(I)$ kann eine hypsochrome Verschiebung von 540 nm zu 435 nm beobachtet werden (Abb. 4.3 B).^[192] Gerade Kupfer(II)-Ionen sind spektroskopisch schwierig durch eine Intensitätserhöhung nachzuweisen, da der paramagnetische Charakter von Cu^{2+} -Ionen zu einer Erhöhung der nicht-strahlenden Relaxationswege in den Grundzustand führt. Außerdem wird die Fluoreszenz weiter durch die Spin-Bahn-Kopplung des ungepaarten Elektrons gequenchet.^[193–195] Daher wird im Fall von Cu^{2+} oftmals eine ON-OFF Detektion verwendet oder es wird als Metallzentrum zum Fluoreszenznachweis von Anionen eingesetzt.^[175,196–199]

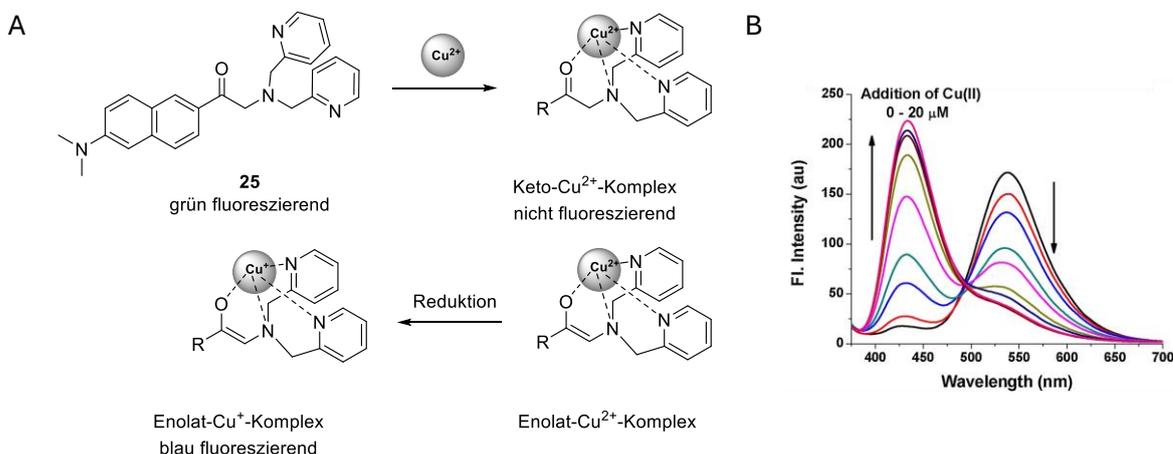


Abb. 4.3: A: Vermuteter Mechanismus der Emissionsänderung zur ratiometrischen Detektion von Cu^{2+} mittels DPA-Ligand, bei pH 7.4. B: Ratiometrische Änderung der Fluoreszenz durch Bindung von Cu^{2+} -Ionen an Verbindung **25**. Aufgenommen wurden die Spektren in HEPES Puffer (pH 7.4), jeweils 15 min nach Zugabe verschiedenen Cu^{2+} -Konzentrationen und mit $\lambda_{exc} = 370$ nm (entnommen aus ^[192]).

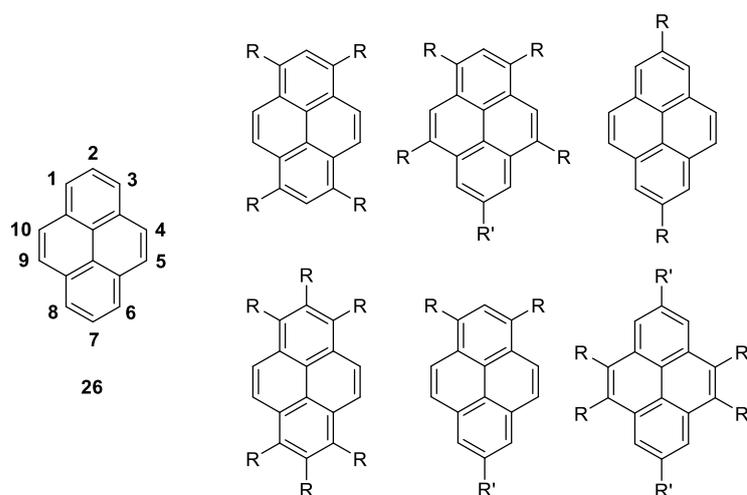
5. Substitutionen

5.1. Substitutionen an Pyren

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen basieren alle auf einem Pyren-Grundgerüst (**26**). Da es theoretisch nicht notwendig ist, die photoazide Gruppe zu Beginn einer Syntheseroute einzuführen, wird im Folgenden zunächst die Herstellung von Pyren-Derivaten betrachtet.^[200,201]

5.1.1. Direkte Methoden

Mit *direkten* Methoden können je nach Wahl der Reaktionsbedingungen eine unterschiedliche Anzahl an Substituenten, nach den in Abb. 5.1 abgebildeten Mustern, eingeführt werden. Die Positionen 1, 3, 6, und 8 sind dabei die reaktivsten Stellen für eine elektrophile aromatische Substitution ($S_{E,Ar}$).^[202] Dagegen sind die Positionen 2 und 7 am schwierigsten zu modifizieren.^[203] Diese können jedoch mit sterisch anspruchsvollen Gruppen z.B. *tert*-Butyl-Gruppen^[204] oder Pinakolboranen^[205] funktionalisiert werden. Zur spezifischen Funktionalisierung der Positionen 1 und 3, sowie der K-Region (4, 5, 9, 10) wird dies ausgenutzt, da eine bzw. zwei *tert*-Butyl-Gruppen benötigt werden, um andere reaktivere Positionen abzuschirmen. Die Einführung mehrere Reste an Pyren gelingt bei *direkten* Methoden in der Regel nicht in einem Schritt, sondern erfolgt sukzessiv über mehrere Synthesestufen. Zwar sind so alle Positionen am Pyrengerüst funktionalisierbar, die eingeführten Reste sind dabei jedoch i.d.R. identisch.^[202,206–208] Eine ausführliche Übersicht über die *direkten* Funktionalisierungen bietet das Review von Feng und Yamato *et al.*^[206]



R: H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, CHO, COMe, Br, CN, BR₂, NO₂, OH
R': H, *t*Bu, Bpin

Abb. 5.1: Übersicht der über direkte Methoden zugänglichen Substitutionsmuster.

5.1.2. Indirekte Methoden

Indirekte Methoden beruhen entweder auf einer Reduktion des aromatischen Pyren-Gerüsts (Abb. 5.2 A) oder der Anwendung von nicht-Pyren Vorläuferverbindungen (Abb. 5.2 B). Beide Reaktionswege enden mit der Wiederherstellung des aromatischen Systems. Die Bildung der Isomere Hexahydropyren (HHPy)^[209,210] und Tetrahydropyren (THPy)^[211,212] lässt sich durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen beeinflussen. Beide Verbindungen dienen als Ausgangsverbindung für elektrophile Reaktionen an vereinfachten, aromatischen Systemen. Ausgehend von [2,2]-Metacyclophanen^[201,213,214] oder Biphenyl-Systemen^[215–217] lassen sich teilweise komplexe Pyrene aufbauen. Durch Ringschluss wird das entsprechende THPy-Derivat erhalten, welches wiederum zum Pyren dehydrogeniert werden kann. Für eine umfassendere Auseinandersetzung mit *indirekten* Methoden sei auf das Review von Casas-Solvas verwiesen.^[218]

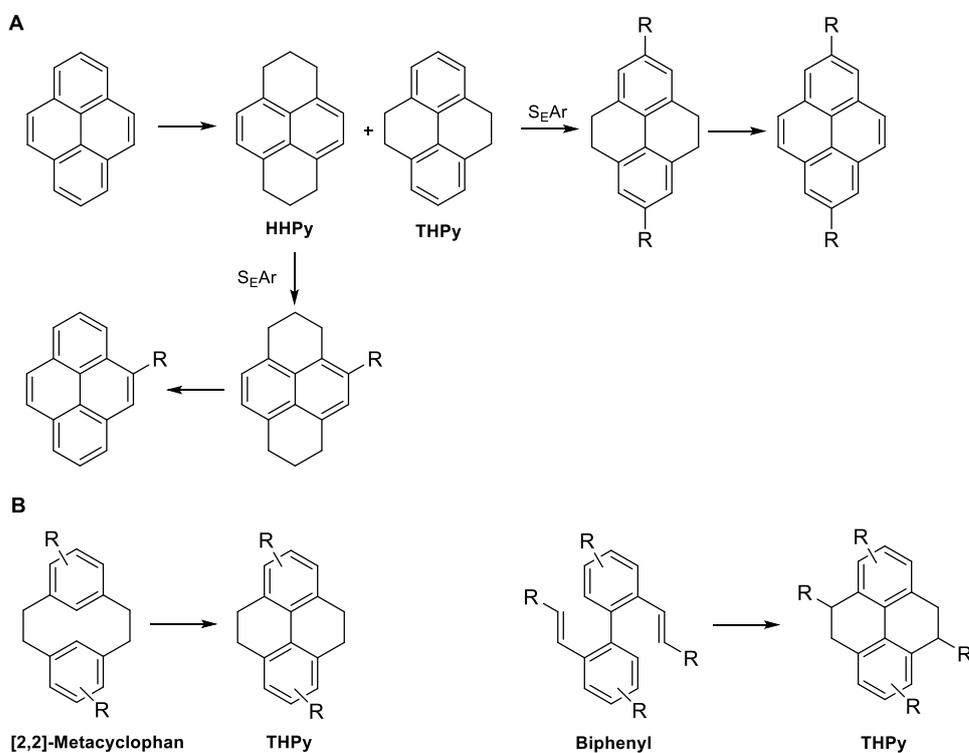
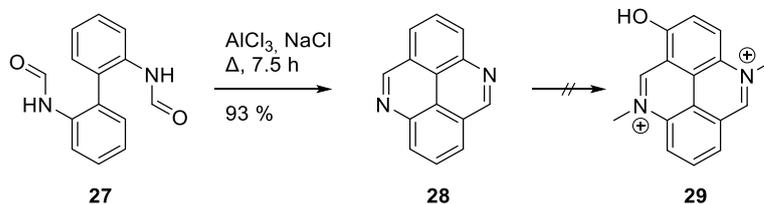


Abb. 5.2: Übersicht indirekter Reaktionen zur Einführung von Substituenten am Pyrengerüst.

5.1.3. Relevanz für die Herstellung von Photosäuren

Auch wenn es theoretisch möglich ist, die photoazide Gruppe nach Funktionalisierung des Pyrengerüsts einzuführen gelingt dies nicht oder nur schwer über bekannte Synthesewege.^[17,219,220] Analog zu *indirekten* Methoden konnte D. Maus, ausgehend von Biphenyl **27** als Vorläuferverbindung, 4,9-Diazapyren (**28**) herstellen.^[18,221–224] Dies sollte als Ausgangsverbindung für Diazapyrenol **29** genutzt werden, welches durch Methylierung der Stickstoffatome eine höhere Azidität als bisher bekannte Photosäuren aufweisen sollte (Schema 5.1). Eine weitere Funktionalisierung von **28** mit Sulfonierungsreagenzien, wie

Oleum oder Chlorsulfonsäure, führte dabei jedoch zu keiner Reaktion oder zu einer Zersetzung des Moleküls. Auch Bromierungen mit elementarem Brom oder *N*-Bromsuccinimid (NBS) führten nicht zu einer Produktbildung. Hier wurde nur eine Vielzahl an Verbindungen erhalten, die nicht einzeln isoliert werden konnten.^[18]



Schema 5.1: Aufbau von 4,9-Diazapyren (**28**) ausgehend von Biphenyl **27**.

Direkte und indirekte Methoden haben in der Regel den Aufbau größerer konjugierter Systeme als Ziel, was den Einsatz von Pyrenen in organischen Halbleitern ermöglicht.^[154,225–229] Daher finden sich jedoch nur wenige Synthesen bei denen die eingeführten Substituenten als photosaure Gruppe dienen können oder einen elektronenziehenden Effekt auf das aromatische System ausüben. Dennoch bietet gerade die Abschirmung bestimmter reaktiver Positionen, z.B. mit *tert*-Butyl-Gruppen, neue Möglichkeiten zur Synthese asymmetrischer Derivate.

5.2. Substitutionen an 1-Hydroxy- und 1-Aminopyren

Im Gegensatz zu einer großen Fülle an Literatur zu Pyren-basierten Derivaten, gibt es nur wenige Forschungsarbeiten zu 1-Hydroxy- oder 1-Aminopyrenen. Die Großzahl der Literatur bezieht sich auf Substitutionen an der Hydroxy- oder Aminofunktion.^[230–237] Substitutionen am aromatischen Gerüst sind deutlich seltener zu finden. Im Folgenden soll daher ein nahezu vollständiger Überblick über mögliche Reaktionen bzw. aktuell bekannte Derivate von 1-Hydroxy- und 1-Aminopyren gegeben werden. Nicht berücksichtigt wurden metabolische Umsetzungen, Ringanellierungen und Patente.

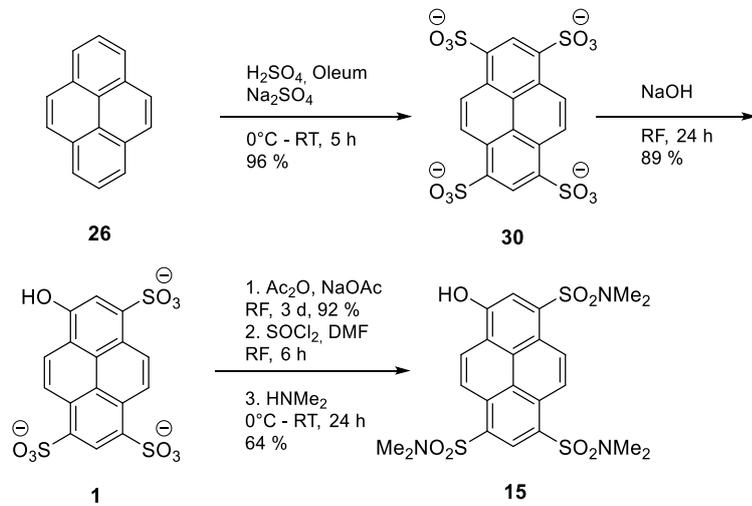
5.2.1. Dreifach-substituierte 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrene

Bei 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrenen sind 3, 6 und 8 die bevorzugten Positionen einer elektrophilen aromatischen Substitution. Die bekanntesten Derivate sind die dreifach substituierten Verbindungen HPTS (**1**), APTS (**16**), HPTA (**15**), und APTA (**17**). Neben solchen symmetrischen 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrenderivaten finden sich auch Beispiele für asymmetrische Synthesen dreifach substituierter Pyrenole (vgl. auch Schema 5.11).

Symmetrische Verbindungen via Sulfochlorierung

Zur Synthese von HPTS wird von Pyren (**26**) ausgehend vierfach sulfoniert (**30**). Eine der Sulfonat-Gruppen kann danach mittels NaOH-Lösung bei hohen Temperaturen

ausgetauscht werden und es wird HPTS (**1**) erhalten. Weiter kann nach Acetyl-Schützung mittels Thionylchlorid sulfochloriert werden und das entstehende Intermediat mit Dimethylamin-Lösung (DMA) zu HPTA (**15**) umgesetzt werden (Schema 5.2).^[11,23,219]



Schema 5.2: Synthesen der Photosäuren HPTS (**1**) und HPTA (**15**).

Analog zur Synthese des Dimethyl-Derivats **15** sind noch weitere Sulfonamide des 1-Hydroxypyrens von Lennox *et al.*^[238] (**31**), Finkler *et al.*^[11] (**32**, **33**, **34**), die Verbindungen **35**, **36** und **37**^[239-241], sowie verschiedene Sulfonsäureester (**38**, **39**) bekannt (Abb. 5.3).^[11]

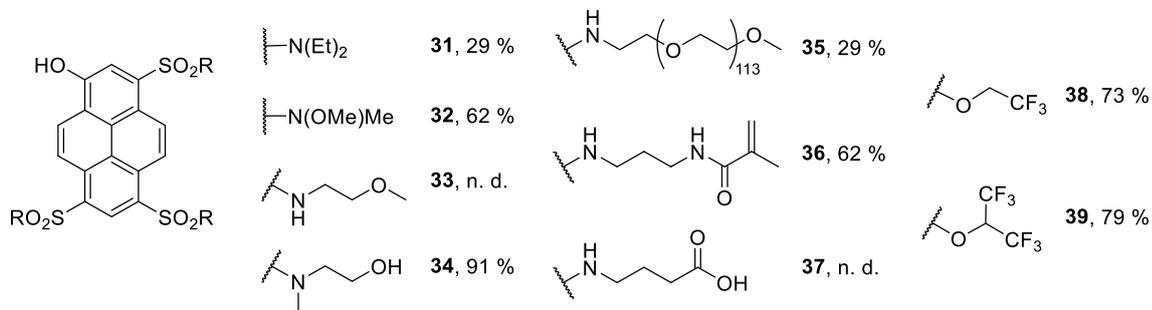
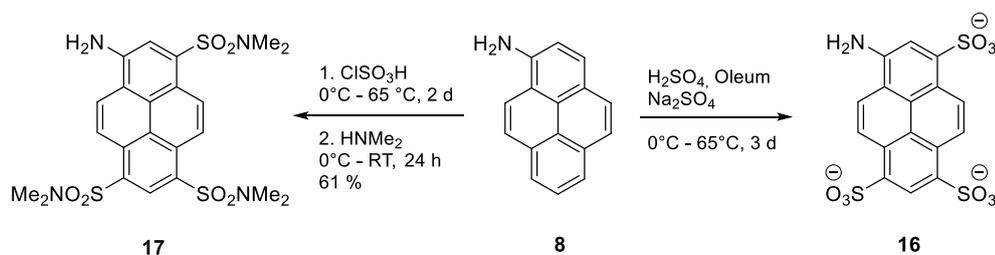


Abb. 5.3: Verschiedene Derivate von 1-Hydroxypyren mit Sulfonamid- und Sulfonsäureester-Gruppen.

Zur Synthese von APTS (**16**), sowie APTA (**17**) wird 1-Aminopyren (**8**) als Edukt eingesetzt (Schema 5.3). Die Synthese von Verbindung **16** erfolgt dabei analog zu HPTS (**1**, Schema 5.2). Das Sulfonamid-Derivat **17** wird durch die Umsetzung mit Chlorsulfonsäure und DMA-Lösung erhalten.^[18,21,242]



Schema 5.3: Darstellung von APTS (**16**) und APTA (**17**) basierend auf 1-Aminopyren (**8**).

APTS (**16**) findet häufige Verwendung als Fluoreszenzmarker in der Analyse von Glykosiden. Neben der Anwendung als Fluorophor erfolgt damit die Einführung dreier negativer Ladungen zur Auftrennung der Analyten nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis.^[243,244] Savicheva *et al.*^[245,246] (**40**, **41**, **42**, **43**), sowie Krenkova *et al.*^[247] (**44**, **45**) synthetisierten mehrere Derivate mit teilweise verbesserten Eigenschaften hinsichtlich der Helligkeit des gelabelten Glykosids, der Halbwertsbreite, Mobilität und Ladungsanzahl (bei pH 8), was die Detektion von sehr schweren Glykosiden erleichtert bzw. erst ermöglicht (Abb. 5.4).^[245-247] Die Synthese erfolgt in allen Fällen ausgehend von APTS (**16**) und ist vergleichbar mit der Synthese von APTA (**17**).

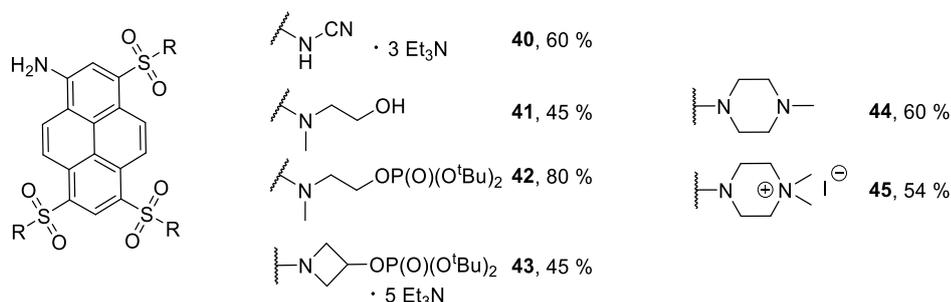
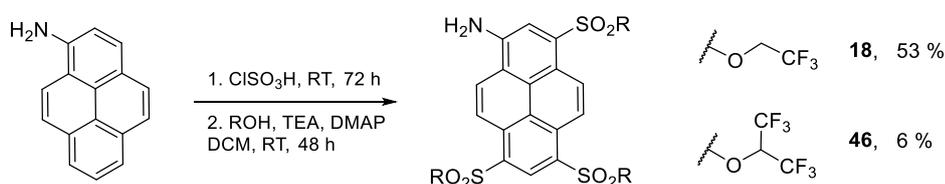


Abb. 5.4: Dreifach substituierte 1-Aminopyrenderivate zur Analyse von Glykosiden.

Durch die Veresterung der Sulfonate von APTS (**16**) wird die Azidität des angeregten Zustands noch weiter erhöht und zudem die Verwendung in lipophileren Medien ermöglicht.^[15] Verbindung **18**, sowie das Hexafluorisopropanol-Derivat (HFIP) **46** von Maus *et al.*^[15,18] wird durch Umsetzung von 1-Aminopyren mit Chlorsulfonsäure und dem entsprechenden Alkohol erhalten (Schema 5.4). Bei den APTS-Derivaten werden dabei jedoch geringere Ausbeuten als bei vergleichbaren Verbindungen des 1-Hydroxypyrens erhalten.^[18]

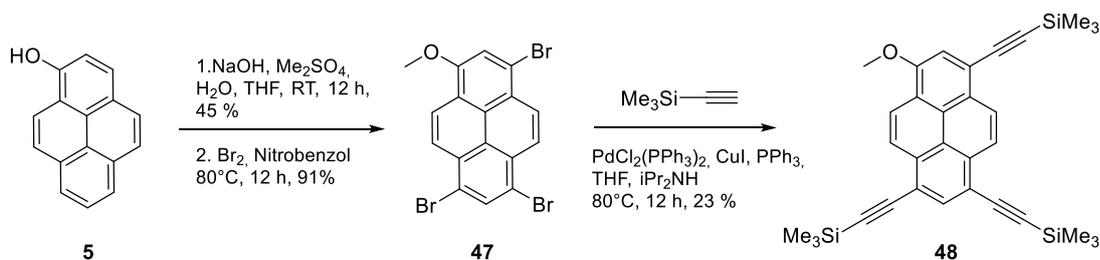


Schema 5.4: Sulfonsäurederivate von Maus *et al.*

Symmetrische Verbindungen via Bromierung

Als Alternative zur Einführung von Sulfonsäure-Gruppen können auch Br-Substituenten zur Modifizierung des Pyren-Gerüsts dienen. Berücksichtigt werden muss dabei jedoch, dass eine Funktionalisierung mit mehreren Brom-Substituenten in der Regel zu einer deutlich schlechteren Löslichkeit der Verbindung führt. Außerdem eignen sich Brom-haltige Verbindungen aufgrund des Schweratomeffekts nur gering für eine Anwendung in der Fluoreszenzspektroskopie.^[248–250]

Maeda *et al.*^[251] synthetisierten verschiedene Pyren-Derivate, wobei eine Einführung von Silylethynyl-Resten über eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung an der dreifach bromierten Verbindung **47** erfolgt (Schema 5.5). Die Bromierung gelingt mit 3.6 Äquivalenten elementarem Brom in Nitrobenzol mit einer Ausbeute von 91 %. Die Erweiterung des π -Systems von Verbindung **48** führt wie zu erwarten zu einer deutlich bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima im Vergleich zu Pyren.¹

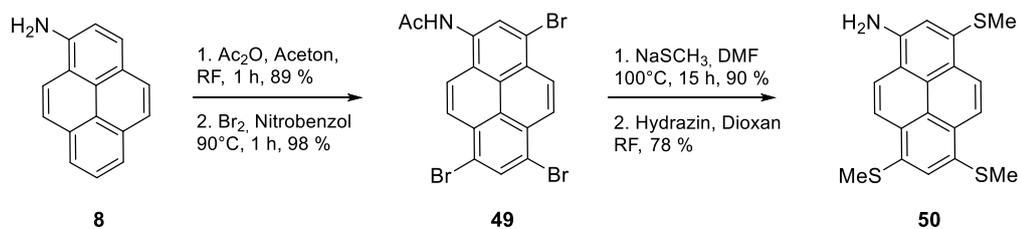


Schema 5.5: Silylethynyl-Derivat **48** nach Maeda *et al.*

B. Finkler^[17] konnte beim Umsatz von Pyrenol (**5**) mit drei Äquivalenten elementarem Broms nur eine Ausbeute von 30 % an 6,8-Dibrompyrenol (**62**) isolieren. Daneben wurde ein nicht zu trennendes Produktgemisch erhalten. Wurde TBDMS-geschütztes Pyrenol verwendet, konnte keine Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Zu geringen Anteilen wurde 5,6,8-Tribrompyrenol erhalten, was auf eine Mischung an unterschiedlichen Verbindungen schließen lässt, die unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden. Li *et al.*^[252] konnten für das dreifach bromierte 1-Aminopyren-Derivat **49** unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, dagegen sehr hohe Ausbeuten erzielen (Schema 5.6). Der Austausch der Br-Substituenten liefert das Schwefel-haltige Derivat **50**.

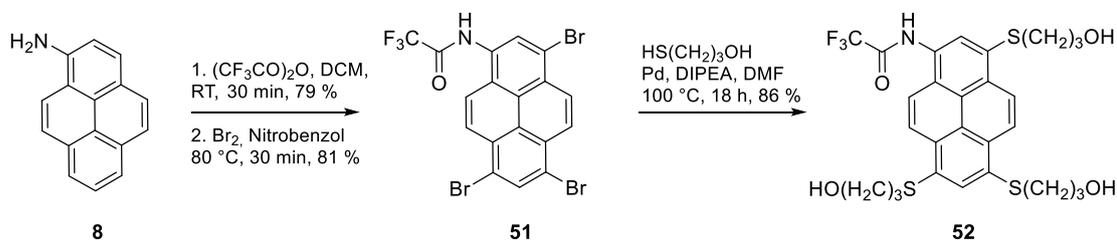
¹ Pyren **26**: λ_{abs} 337 nm, λ_{em} 370 nm (Monomer), 472 nm (Excimer) in DCM^[251]

48: λ_{abs} 423 nm, λ_{em} 437 nm (Monomer), 552 nm (Excimer) in DCM^[251]



Schema 5.6: Bromierung des Acetyl-geschützten Aminopyrens nach Li et al.

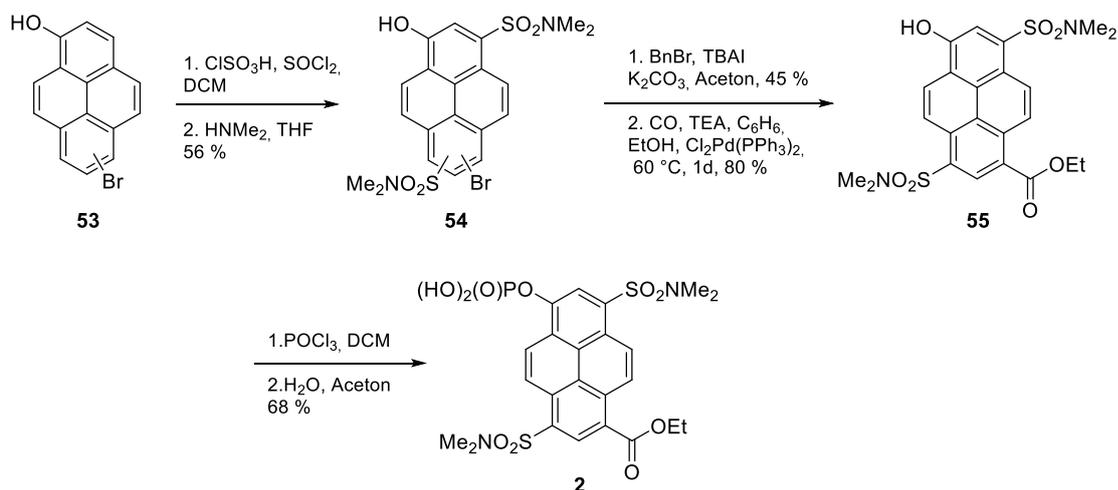
Die Einführung von Schwefel-Substituenten ist auch von Savicheva *et al.*^[245] bekannt (Schema 5.7). Dabei wird 1-Aminopyren mit einer *N*-Trifluoracetyl-Gruppe vor dem Bromierungsschritt geschützt (**51**). 3-Mercapto-1-propanol wird dann über eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung eingeführt und Verbindung **52** erhalten.^[245,253,254] Die Schutzgruppe kann später mittels NaOH-Lösung in Methanol abgespalten werden (81 %).^[245]



Schema 5.7: Einführung von 3-Mercapto-1-propanol über Brom-Substituenten an 1-Aminopyren.

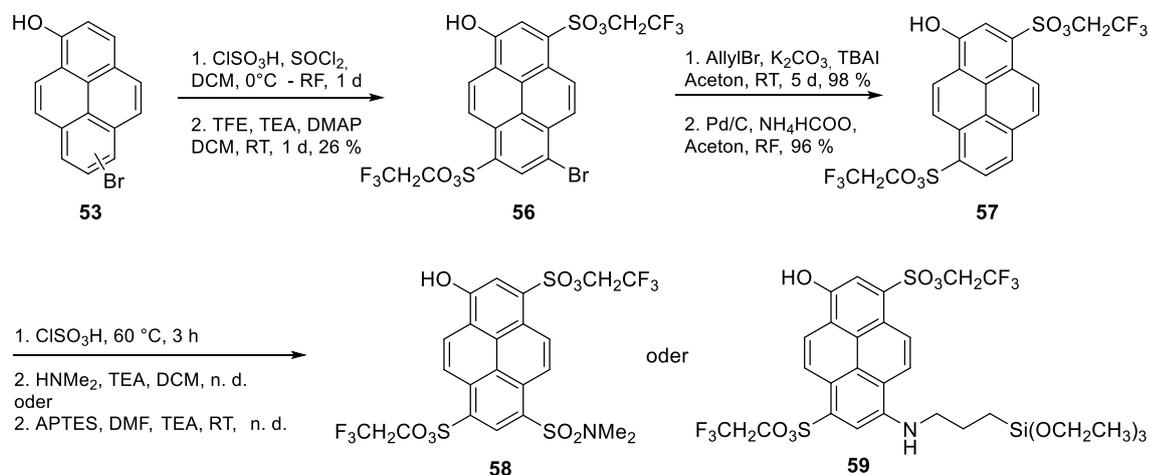
Asymmetrische Verbindungen

Aktuell sind nur wenige substituierte 1-Hydroxypyren-derivate und nur ein 1-Aminopyren-derivat bekannt, bei denen die Substituenten in den Positionen 3, 6 und 8 aus mindestens zwei unterschiedlich funktionellen Gruppen bestehen. Zur Synthese der Pyren-derivate wird zunächst von einem Isomerengemisch aus 6-/8-Brompyrenol (**53**) ausgegangen (Schema 5.8). Danach erfolgt bei Finkler *et al.*^[16] die Bildung der Sulfonamide **54** und, nach Schützung der Hydroxygruppe, die Trennung der Isomere. Der Brom-Substituent wird in einem letzten Schritt über eine Palladium-katalysierte CO-Insertion, unter Bildung des Carbonsäureesters (**55**), ausgetauscht. Durch Phosphorylierung der Hydroxy-Gruppe entsteht ein multi-emissives Enzym-Substrat (**2**). Dabei emittiert die Verbindung in Anwesenheit der entsprechenden Enzyme Licht unterschiedlicher Wellenlänge.^[16]



Schema 5.8: Synthese des multi-emissiven Enzymsubstrats (**2**) nach Finkler et al.^[16]

Clasen et al.^[142] setzten 6-/8-Dibromopyrenol (**53**) zum TFE-Ester **56** um und konnten die Isomere ohne Schützung der Hydroxyfunktion trennen (Schema 5.9). Der Bromid-Substituent dient wie bei Finkler et al. zur Schützung von Position 6, wird aber hier hydriert. Das dadurch entstandene zweifach funktionalisierte Pyrenol **57** kann nochmals chloresulfoniert und zum Sulfonamid **58** umgesetzt werden. Eingebaut in Nanopartikel kann Photosäure **59** als intrazelluläre pH-Sonde eingesetzt werden.



Schema 5.9: Synthese der asymmetrischen Photosäuren **58** und **59** nach Clasen et al.^[142]

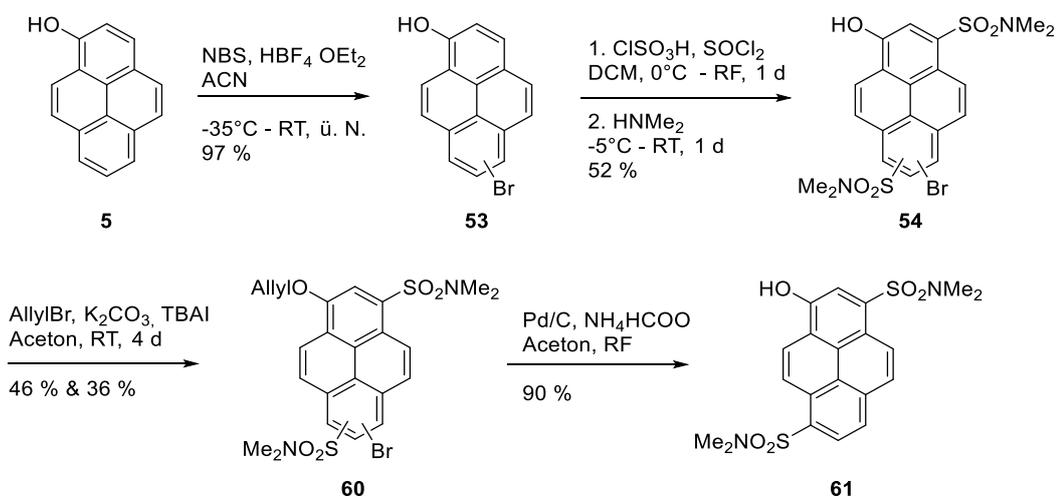
Für eine weiter asymmetrische 1-Hydroxyverbindung siehe auch Schema 5.11 (S. 28), sowie Schema 5.12 (S. 28) für das bisher einzige asymmetrische 1-Aminopyrenderivat.

5.2.2. Disubstituierte 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrene

Disubstituierte Verbindungen werden entweder aus höher substituierten Verbindungen erhalten oder dienen als Ausgangsverbindung für die Synthese asymmetrischer, dreifach substituierter Derivate.

Synthese aus höher substituierten Verbindungen

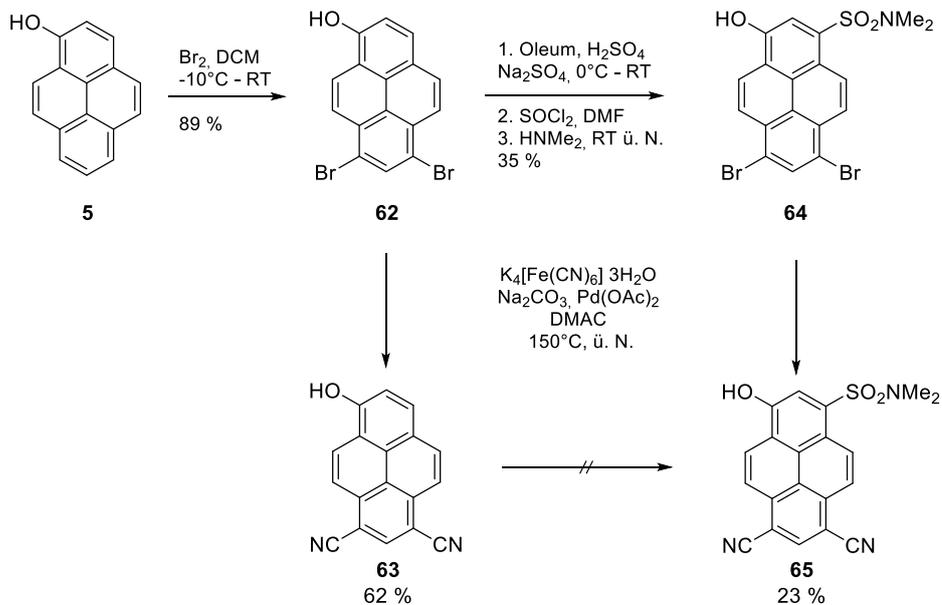
Im Fall der Pyrenol-Derivate findet in einem ersten Schritt immer die Einführung von einem oder zwei Brom-Substituenten statt, um nur bestimmte Positionen für eine folgende elektrophile aromatische Substitution zur Verfügung zu stellen. So kann analog zur disubstituierten Verbindung **57** (Schema 5.9), über die Allyl-geschützte Verbindung **60**, das entsprechende 3,8-Derivat **61** erhalten werden (Schema 5.10).^[255] Alternativ kann in der letzten Stufe auch von der entsprechenden Benzyl-geschützten Verbindung ausgegangen werden.^[256] Neben dem 3,8-Derivat ist auch die Isolierung des 3,6-Isomeres theoretisch möglich.^[20]



Schema 5.10: Synthese eines disubstituierten Pyrenolderivats in den Positionen 3 und 8 nach A. Clasen durch Dehalogenierung eines höher substituierten Derivats.

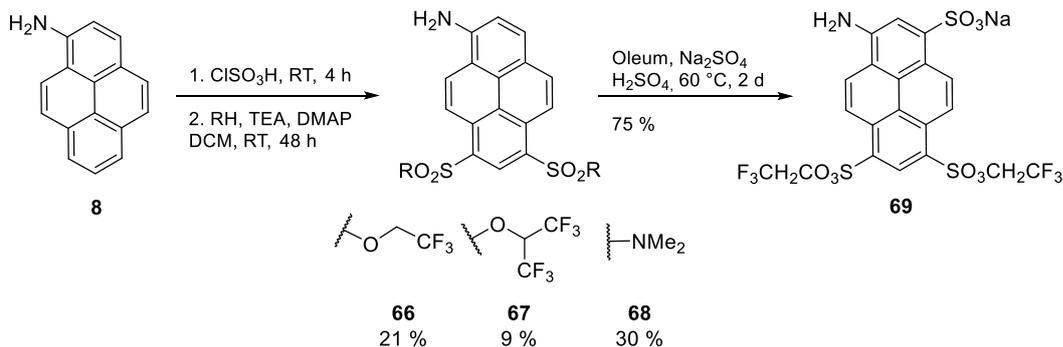
Ausgangsverbindungen für höhersubstituierte asymmetrische Derivate

Durch die Verwendung von zwei Äquivalenten elementarem Brom können die Positionen 6 und 8 bromiert werden (**62**, Schema 5.11). Die Bromierung gelingt dabei in guter Ausbeute von 89 %. Bei einer höheren Konzentration an Brom sinkt die Ausbeute deutlich (30 %).^[17] Mittels gelbem Blutlaugensalz können anschließend Nitril-Substituenten (**63**) eingeführt werden. Alternativ kann auf der Stufe des Dibrompyrenols **62** Position 3 zunächst über eine elektrophile aromatische Substitution in ein Sulfonsäureamid (**64**) überführt werden und weiter zu Nitril-Verbindung **65** umgesetzt werden. Dies gelingt nicht nach vorherigem Austausch des Bromids gegen stark elektronenziehende Substituenten.^[87] Es gibt Hinweise, dass die Br-Substituenten in Verbindung **62** auch mittels Ruppert-Prakesh-Reagenz (TMSCF₃) gegen CF₃-Gruppen ausgetauscht werden können.^[19] Dabei scheint die Folgereaktion zur Einführung eines Sulfonsäureamids in Position 3 möglich zu sein. Eine teilweise sehr geringe Ausbeute und fehlende Charakterisierung der Produkte lässt dabei jedoch nur Vermutungen über die erfolgreiche Synthese zu.^[19]



Schema 5.11: Einführung von zwei Nitril-Substituenten und mögliche Weiterreaktion zur asymmetrisch, dreifach substituierten Verbindung.

Durch eine deutliche Reduzierung der Reaktionszeit (72 h zu 4 h) können, analog zur Synthese von APTA (**17**, Schema 5.2), die disubstituierten 1-Aminopyrenderivate **66**, **67** und **68** erhalten werden (Schema 5.12). Die Ausbeuten sind dabei vergleichbar oder geringer als die der entsprechenden dreifach-substituierten Derivate (Schema 5.4). Ausgehend von den disubstituierten Verbindungen kann theoretisch nochmals an Position 3 sulfoniert werden. Unter Verwendung des TFE-Derivats **66** konnte D. Maus dadurch das asymmetrisch Aminopyrenderivat **69** mit einer Ausbeute von 75 % synthetisieren. Die analoge Bildung der dreifach substituierten Verbindung basierend auf APDA (**68**) war dagegen bisher nicht möglich.^[18]



Schema 5.12: 6,8-substituierte 1-Aminopyrenderivate nach D. Maus und Bildung der asymmetrischen Verbindung **69**.

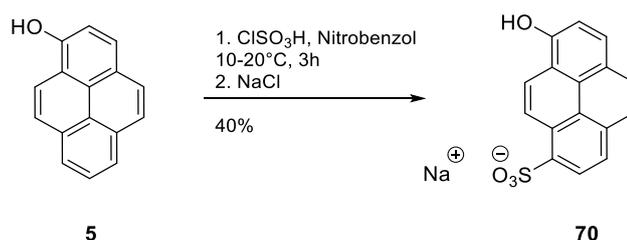
5.2.3. Monosubstituierte 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrene

Monosubstitutionen sind noch seltener zu finden als höher substituierte Verbindungen. Ohne dirigierende Gruppen lässt sich die Regioselektivität bei der Einführung neuer

Substituenten schwer steuern. Außerdem wird oftmals mehr als ein Äquivalent Reagenz benötigt, was eine mehrfache Substitution begünstigt.

Substitution an Position 8

Zur Einführung eines einzelnen Substituenten an Position 8 von 1-Hydroxypyren (**5**) findet sich in der Literatur aktuell nur eine Synthese von Pines *et al.*^[257] (Schema 5.13). Dabei wird Pyrenol (**5**) mit 1.92 Äq. Chlorsulfonsäure umgesetzt und nach Aussalzen eine einzelne Sulfonat-Gruppe erhalten. Das entstandene HPMS (**70**) ermöglicht die pK_s -Wert Bestimmung von Kohlensäure in wässrigen Lösungen.



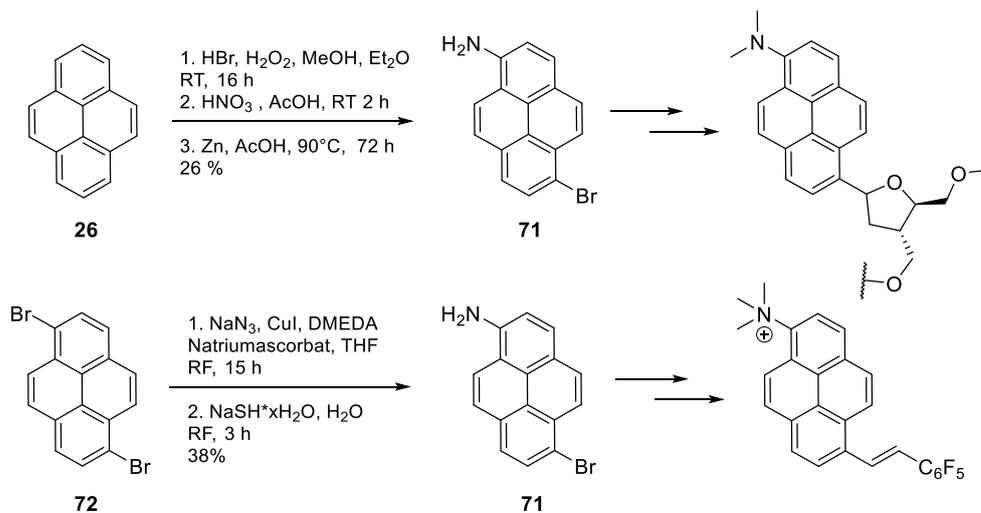
Schema 5.13: Synthese von HPMS **70** nach Pines *et al.*

Die Ausbeute von nur 40 %, sowie die Verwendung von nahezu zwei Äquivalenten Sulfochlorierungsreagenz könnten vermuten lassen, dass es bei der Reaktion zur Bildung von mindestens einem weiteren Regioisomer gekommen ist. Da die Veröffentlichung keine detaillierteren Informationen hinsichtlich der Synthese liefert, lassen sich keine genaueren Rückschlüsse auf eine Isomerenbildung ziehen. Bei B. Finkler bildet sich unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit zwei Äquivalenten ClSO₃H und weiterer Umsetzung mit Dimethylamin nur das Trisulfonamid **15**. Auch bei einer Variation der Reaktionsbedingungen konnte keine Bildung eines Mono- oder Disulfonamids beobachtet werden. Daraus wurde geschlussfolgert, dass die Positionen 3, 6 und 8 in Pyrenol keine genügend große Differenz in der Reaktivität zeigen.^[17] Erstaunlicherweise können bei 1- und 2-Naphthol durch Variation der Temperatur und der eingesetzten Äquivalente an Chlorsulfonsäure Mono-, Di- und Trisulfonsäuren in teilweise sehr hohen Ausbeuten synthetisiert werden.^[258] Auch kann 1-Aminopyren durch geeigneter Wahl der Reaktionszeit mit einem Überschuss an Chlorsulfonsäure zumindest selektiv zwei- oder dreifach sulfochloriert werden.^[18]

Substitution an Position 6

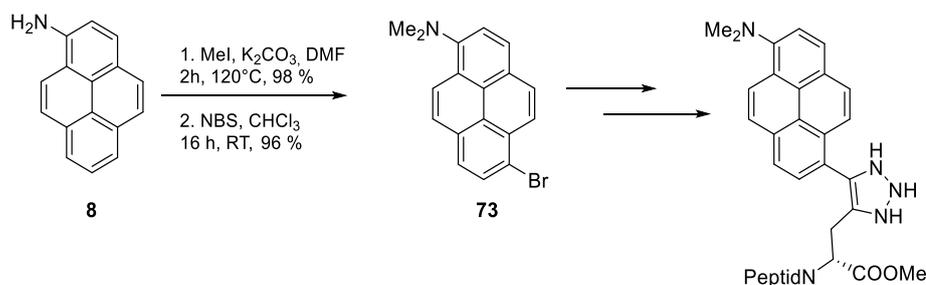
1,6-Mono-substituierte 1-Aminopyrene konnten von Roethlisberger *et al.*^[259] und Ludwanowski *et al.*^[260] synthetisiert werden (Schema 5.14). Roethlisberger *et al.* gehen zunächst von Pyren (**26**) aus. Bromierung, Nitrierung und Reduktion lieferte eine Ausbeute von 26 % für Verbindung **71**. Bei Ludwanowski *et al.* wird direkt von kommerziell

erhältlichem 1,6-Dibrompyrenol (**72**) ausgegangen und in zwei Schritten eine Ausbeute von 38 % erreicht.^[259,260]



Schema 5.14: Synthesen für 1,6-Aminopyrenderivate basierend auf der Herstellung oder Verwendung von 1,6-Dibrompyrenol (**72**).

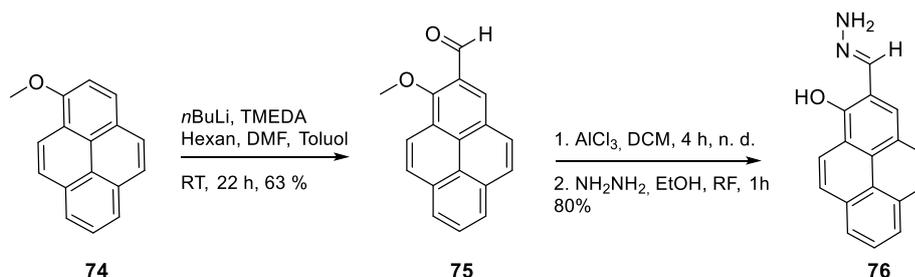
Ebenfalls ein 1,6-Aminopyrenderivat, welches als chromophores System für verschiedene kurzkettige Peptid-Konjugate genutzt werden kann, stammt von Hermann *et al.*^[261] (Schema 5.15). Nach Methylierung der Aminofunktion und unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid konnte Verbindung **73** in sehr hoher Ausbeute von 96 % synthetisiert werden. Da detaillierte Informationen zur Synthese nicht bekannt sind, ist unklar, ob es sich tatsächlich um ein isomerenreines Derivat handelt. Für ungeschütztes 1-Hydroxypyren (**5**) konnten Finkler *et al.*^[16] ebenfalls mit NBS als Bromierungsreagenz und HBF₄·Et₂O als Additiv eine Ausbeute von 86 % erreichen.^[220] Dabei handelte es sich aber um ein Isomergemisch aus 6- und 8-Brompyrenol, im Verhältnis 9:7.^[17] Bei anderen elektrophilen aromatischen Substitutionen, wie der Nitrierung, werden oftmals ebenfalls Regioisomere gebildet. Kamm *et al.*^[262] erzielten für die Nitrierung von *N,N*-dimethylpyren-1-amin ein Gemisch aus Substituenten in den Positionen 3, 6 und 8, im Verhältnis 1:2:2. Für Acetyl-geschütztes Pyrenol resultiert eine Nitrierung in der Bildung dreier Isomere, mit Ausbeuten zwischen 23-39 %.^[263,264]



Schema 5.15: Synthese des 1,6-Aminopyrenderivats (**73**) über Bromierung mit NBS nach Hermann *et al.*

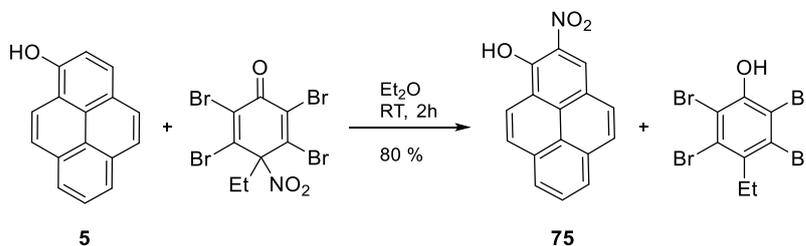
Substitution an Position 2 oder 10

Ausgehend von Methoxy-pyren **74** kann die Einführung einer Aldehydfunktion nach Demerseman *et al.* an Position 2 gelingen.^[265] Basierend auf der formylierten Verbindung **75** synthetisierten Zhou *et al.* einen Fluoreszenzsensor durch Bildung des Hydrazons (Schema 5.16). Einsatz findet das Pyrenol-Derivat **76** in der intrazellulären Bildgebung von Zn^{2+} .^[266] Anstatt der Aldehydfunktion kann auch eine Ketogruppe mittels Photo-Fries-Umlagerung eingeführt werden. Dabei werden aber nur Ausbeuten von maximal 46 % erreicht.^[267]



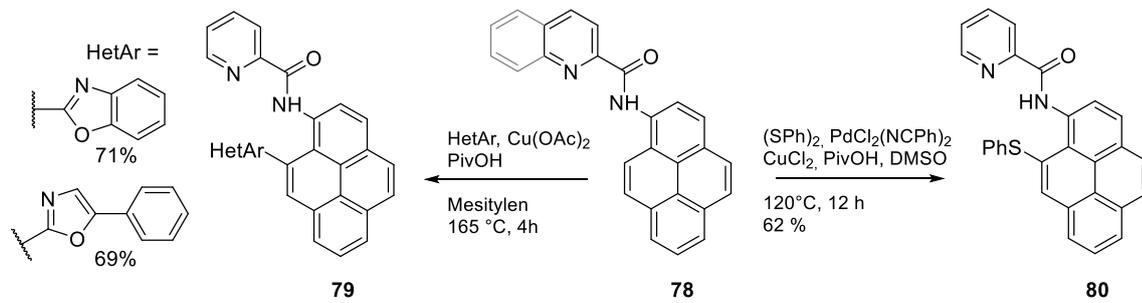
Schema 5.16: Einführung der Aldehydfunktion nach Demerseman *et al.* und Weiterreaktion zum Hydrazon nach Zhou *et al.*

Zur Substitution an Position 2 ist auch die Nitrierung von ungeschütztem 1-Hydroxypyren nach Zielinska *et al.*^[268] bekannt. Dabei fällt das entstehende Nitropyrenol (**77**) während der Reaktion aus und es kommt zur Bildung des aromatischen Systems des Nitrierungsreagenz.



Schema 5.17: Nitrierung von Pyrenol an Position 2.

An Position 10 substituierte 1-Aminopyren-Derivate sind zugänglich über eine Metallkatalysierte Arylierung^[269–271] bzw. Alkylierung^[271,272]. Die als Picolinamid- oder Naphtylamid^[273]-geschützte Aminofunktion (**78**) dient dabei als dirigierende Gruppe und kann in einem weiteren Syntheseschritt wieder abgespalten werden.^[274,275] Dies ermöglicht beispielsweise die Einführung von Aryl-Verbindungen (**79**) oder Schwefel-Substituenten (**80**) (Schema 5.18).^[276] Wird Pyrimidin als dirigierende Gruppe eingesetzt ist auch eine Alkylierung an Position 2 möglich.^[277]



Schema 5.18: Substitution von 1-Aminopyren mittels dirigierender Gruppe.

Monosubstitutionen an den Positionen 2^[278–281] oder 10^[282–285] dienen oftmals der Erweiterung des Ringsystems. Dabei erfolgt der Einbau eines Heterozyklus mit Hilfe der Hydroxy- oder Aminofunktion. Da dies jedoch zum Verlust der photosauren Eigenschaften des Moleküls führt, wird hier nicht tiefergehend darauf eingegangen.

6. Zielsetzung & Motivation

Eine Modifizierung photosaurer Eigenschaften gelingt durch die Einführung von Substituenten am Pyren-Gerüst. Dabei lassen sich etablierte Methoden zum Aufbau von Pyren-Derivaten nur schwer übertragen, da beispielsweise die Erweiterung des aromatischen Systems im Vordergrund steht, was die Anwendungsmöglichkeiten in der Fluoreszenzspektroskopie einschränken würde. Der Transfer typischer Substitutionen von Benzol-Derivaten zeigen oftmals nur unzureichende oder keine Umsetzung bei Reaktionen mit 1-Hydroxy- oder 1-Aminopyrenen. Hierbei ist der Einfluss der benzanellierten Ringe in Kombination mit einer photosauren Gruppen vermutlich zu groß und für eine einfache Reaktionsoptimierung bisher ungenügend erforscht. Der größte Teil an Literatur bezüglich 1-Hydroxy- oder 1-Aminopyrenen bezieht sich auf die Modifizierung der Hydroxy- oder Aminogruppe zum Einbau in größere Systeme, sowie metabolische Umsetzungen oder Patente. Deutlich weniger verbreitet sind Synthesen zur Funktionalisierung des aromatischen Grundgerüsts. Besonders der Aufbau asymmetrisch substituierter Photosäuren, also mit mindestens zwei unterschiedlichen Substituenten an 1-Hydroxy- oder 1-Aminopyren, ist nahezu unbekannt.

Aus diesen Gründen soll die vorliegende Arbeit ein besseres Verständnis zur Synthese von 1-Hydroxy- und 1-Aminopyrenderivaten liefern. Dazu werden unter anderem bisher angewendete Methoden näher untersucht, gegebenenfalls optimiert und versucht auf neue Derivate zu übertragen. Außerdem werden neue Syntheserouten getestet, insbesondere mit dem Fokus zur Herstellung asymmetrischer Verbindungen. UV-VIS- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen und eine erleichterte NMR-Analyse asymmetrischer Derivate steht ebenso im Vordergrund wie die Erforschung neuer Anwendungsmöglichkeiten von 1-Hydroxy- bzw. 1-Aminopyrenderivaten.

7. Ergebnisse & Diskussion

7.1. Einführung von Sulfon-Substituenten

Die Einführung von Sulfonsäureestern oder -amiden am aromatischen System führt, aufgrund des stark elektronenziehenden Charakters, zu deutlich verringerten pK_s -Werten der Photosäuren (Tab. 2.1). Daher bietet sich die Synthese solcher Verbindungen zur Modifizierung der photosauren Eigenschaften an. Im Folgenden findet sich daher eine Auflistung der in dieser Arbeit hergestellten Sulfon-Derivate, nach Anzahl der eingeführten Substituenten. Je nach Anzahl und Position der Sulfon-Substituenten gelingt die Synthese ausschließlich oder deutlich besser an 1-Hydroxypyren bzw. 1-Aminopyren.

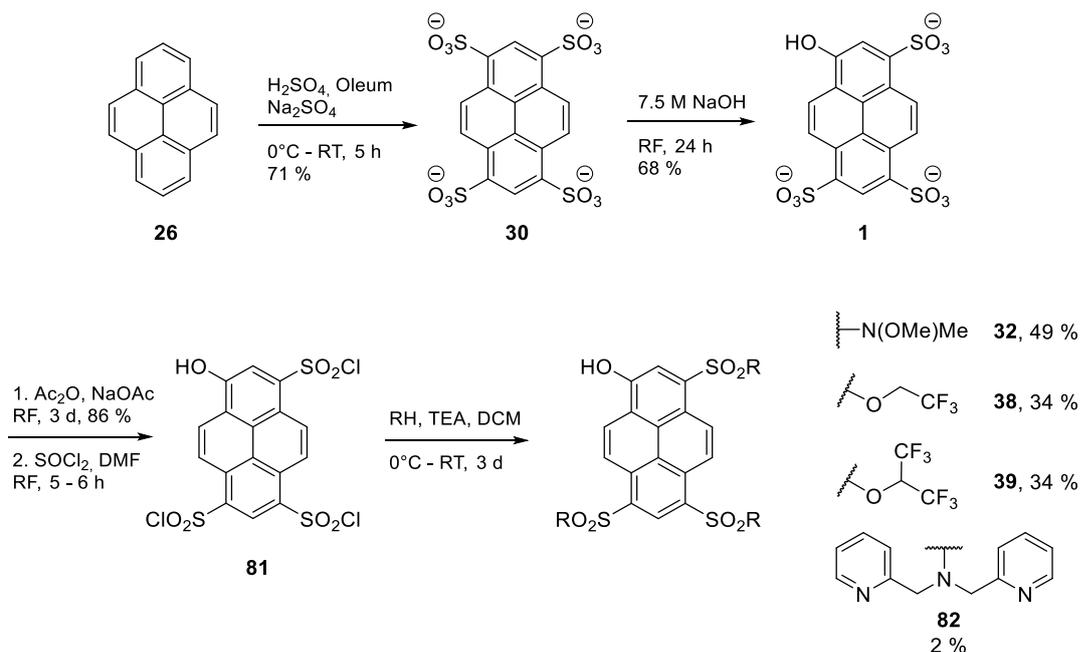
7.1.1. Einführung von drei Sulfon-Substituenten

1-Hydroxypyren

Für die Synthese von HPTS (**1**) bzw. HPTS-Derivaten wurde zunächst das Pyrentetrasulfonat **30** hergestellt (Schema 7.1).^[286] Zur Sulfonierung wurde dabei eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Oleum verwendet. Die kombinierte Verwendung der Sulfonierungsreagenzien sollte in der Regel zu weniger Nebenprodukten wie Diarylsulfonen oder Sulfonsäureanhydriden führen als bei alleiniger Verwendung von Oleum.^[287] Gleichzeitig wird ein größerer Überschuss der Reagenzien benötigt, da der Sulfonierungsschritt eine Gleichgewichtsreaktion darstellt.^[287] Die Ausbeute von 71 % war geringer als die zuvor erreichten 96 % von B. Finkler.^[23] Dies kann vermutlich auf die Verwendung deutlich älterer Reagenzien zurück geführt werden. Vor allem die rauchende Schwefelsäure beinhaltete wahrscheinlich keine 65 Gew.-% Schwefeltrioxid mehr. Die Reaktion ist jedoch stark abhängig vom Schwefeltrioxid-Gehalt des Reagenz, da bei der Sulfonierung mit Oleum eine stufenweise Einführung von SO_3 stattfindet.^[288] Dieser Syntheseschritt erfolgte jedoch in einem sehr großen Maßstab, wodurch zunächst eine geringere Ausbeute in Kauf genommen werden konnte.

Um Verbindung **1** und damit drei Sulfonsäure-Gruppen zu erhalten, wurde eines der Sulfonate in den Hydroxy-Substituenten überführt. Dazu wurde NaOH-Lösung und eine Reaktionsdauer von mindestens 24 Stunden unter Reflux benötigt.^[286] Daraufhin folgte die Schützung der Hydroxyfunktion mittels Ac_2O , was in sehr guter Ausbeute gelang (94 %). Das Sulfonsäurechlorid (**81**) wurde im nächsten Schritt mit Thionylchlorid gebildet. Katalytische Mengen DMF werden dabei benötigt, da die Chlorierung ansonsten in der Regel zu langsam abläuft.^[289] Die Aufarbeitung erfolgte in diesem, wie auch im Fall des Tetrasulfonats **30**, durch Quenchen der Reaktionslösung mit Eiswasser. Dies lieferte jeweils einen gut handhabbaren Feststoff. Das Entfernen von Thionylchlorid im Hochvakuum dagegen führte

zu einem schlecht löslichem Harz, was die weitere Umsetzung deutlich erschwerte. Da aromatische Sulfonsäurechloride im Gegensatz zu Carbonsäurechloriden sehr stabil sind, kann davon ausgegangen werden, dass es bei der Aufarbeitung zu keiner oder nur in geringem Maße zur Hydrolyse des gebildeten Säurechlorids gekommen ist.^[290] Um dennoch etwaige Nebenreaktionen auszuschließen wurde das gebildete Sulfonsäurechlorid in der Regel immer direkt mit einem Alkohol oder Amin umgesetzt und die Ausbeute über zwei Stufen bestimmt.^[11,23,286] So konnten die Photosäuren **32**, **38**, **39** und **82** synthetisiert werden (Schema 7.1).



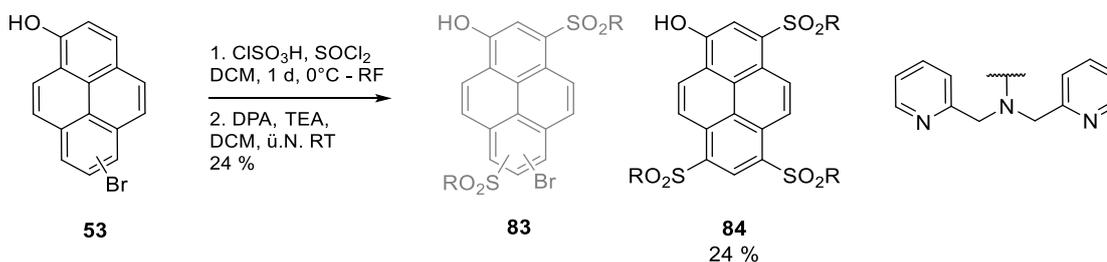
Schema 7.1: Synthese dreifach substituierter Sulfonsäurederivate des 1-Hydroxypyrens.

Bei der Synthese von Verbindung **32** zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Ausbeute von der Ansatzgröße. Bei weniger als 2.65 mmol bzw. 1.5 g an acetyliertem HPTS, wurde eine Vielzahl an Reaktionsprodukten erhalten, die säulenchromatographisch kaum voneinander zu trennen waren. Dieses *downscaling* Problem wurde bisher noch nicht explizit beschrieben, könnte aber auch bei den Synthesen anderer Derivate vermutet werden und die teilweise sehr geringen Ausbeuten erklären. Eine Reaktionsoptimierung von Pyren-basierten Verbindungen wird durch die erforderlichlich großen Eduktmengen erheblich erschwert.

Über die Syntheseroute in Schema 7.1 konnte auch das neuartige 1-Hydroxypyrenderivat **82** hergestellt werden. Die geringe Ausbeute von nur 2 % kann vermutlich auf die schwierige Aufreinigung zurückgeführt werden. Die Verbindung zeigte sich als nahezu unlöslich in gängigen Lösungsmitteln, was die Charakterisierung mittel NMR-Spektroskopie erschwerte.

Außerdem wurde eine große Fraktion einer nicht näher identifizierbaren, hoch viskosen Substanz erhalten, die auf eine Polymerisation des Edukts hindeuten könnte.

Ausgehen von den Regioisomeren 6-/8-Brompyren-1-ol (**53**) sollte eigentlich eine Einführung von nur zwei Sulfon-Gruppen möglich sein. Dabei erfolgte zunächst eine Sulfochlorierung mit Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid und dann die Umsetzung mit DPA. Dies sollte die Isomere **83** liefern (Schema 7.2). Aufgrund der großen Anzahl an aromatischen Protonen und der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten keine eindeutigen NMR-Spektren erhalten werden. Hochauflösende MS-Spektren zeigten jedoch, dass es offenbar zu einem Austausch des Brom-Substituenten kam und das dreifach substituierte Derivat **84** erhalten wurde. Die Bildung des dreifach substituierten Pyrenol-Derivats unter diesen Reaktionsbedingungen ist ungewöhnlich. A. Clasen und B. Finkler erhielten die Regioisomere **54** und **56** in der Regel in guten Ausbeuten.^[17,291] Die Einführung der dritten Sulfonsäure-Gruppe findet bei diesen erst nach Abspaltung des Brom-Substituenten, in einem separaten Syntheseschritt, statt. Ein absichtlicher Austausch des Br-Substituenten zum Sulfonsäurederivat über Pd-, Cu-katalysierte Reaktionen, Mg-Br- oder Li-Br-Austausch ist bisher nicht gelungen.^[17,19,255]



Schema 7.2: Synthese des 1-Hydroxypyrenenderivats **84** ausgehend von Verbindung **53**.

Die dreifach substituierte DPA-Verbindung **82** bzw. **84** sollte demnach über zwei unterschiedliche Syntheserouten darstellbar sein, wobei über 6-/8-Brompyrenol (**53**) eine deutlich höhere Ausbeute erhalten wurde. Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren, der in Schema 7.1 und Schema 7.2 erhaltenen Verbindungen, zeigt jedoch keine Übereinstimmung der beiden Moleküle (Abb. 7.1). Die über Brompyrenol (**53**) erhaltene Verbindung **84** ist deutlich hypsochrom verschoben und zeigt in DMSO nur ROH-Emission. Wohingegen das ausgehend von Pyren erhaltene Molekül **82** ROH- und RO⁻-Emission zeigt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen ebenfalls starke Unterschiede und außerdem allgemein niedrige Werte für Pyren-Derivate (**82**: 29 % **84**: 42 %). Bei beiden Verbindungen zeigen sich in den Fluoreszenzspektren verbreiterte Peaks aufgrund der schlechten Löslichkeit. Dies könnte jedoch auch ein Hinweis auf mehrere Produkte in den Proben sein. Ein unterschiedliches Substitutionsmuster der Moleküle lässt sich, da nur MS-Spektren zur

weiteren Identifizierung verfügbar sind, nicht ausschließen. Vermutlich beinhaltet mindestens eine der beiden Verbindungen mehr als eine Spezies.

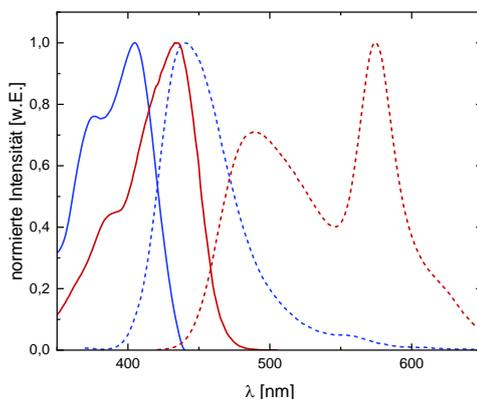
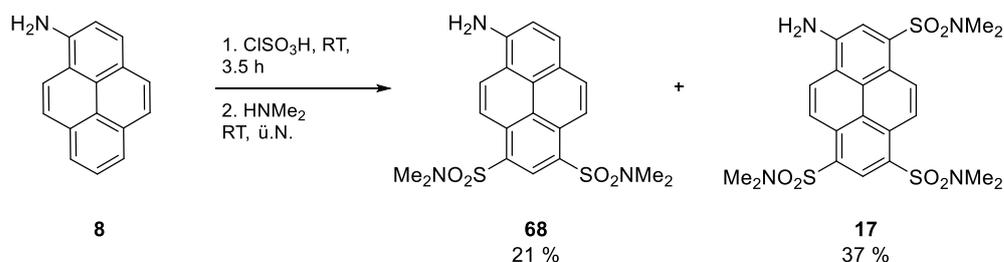


Abb. 7.1: Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren der in Schema 7.1 und Schema 7.2 erhaltenen Verbindung **82** (rot) bzw. **84** (blau) ($\lambda_{det} = 520$ bzw. 450 nm, $\lambda_{exc} = 410$ bzw. 360 nm).

1-Aminopyren

Zur Herstellung dreifach substituierter 1-Aminopyrenderivate wurde 1-Aminopyren mit Chlorsulfonsäure direkt sulfochloriert. Obwohl die Sulfonierung deutlich schneller ablaufen sollte als mit Oleum und Schwefelsäure, zeigte sich aus früheren Arbeiten von D. Maus, dass eine Reaktionsdauer von mehreren Tagen benötigt wird.^[18,287] Erstaunlich ist daher, dass die dreifach substituierte Verbindung APTA (**17**, 37 %) schon nach 3.5 h in deutlich höherer Ausbeute gewonnen werden konnte, als APDA (**68**, 21 %). Die Bildung von zwei- und dreifach substituierten Verbindungen in diesem Schritt ist nicht ungewöhnlich und könnte auch die teilweise geringen Ausbeuten von D. Maus erklären (Schema 5.4).^[18] Die DMA-Derivate (**17**, **68**) lassen sich aber vermutlich deutlich schneller synthetisieren als bisher angenommen. Das Säurechlorid im Zwischenschritt wurde dabei nicht wie bei D. Maus in Dichlormethan suspendiert, sondern in trockenem Acetonitril vollständig gelöst (Schema 7.3).

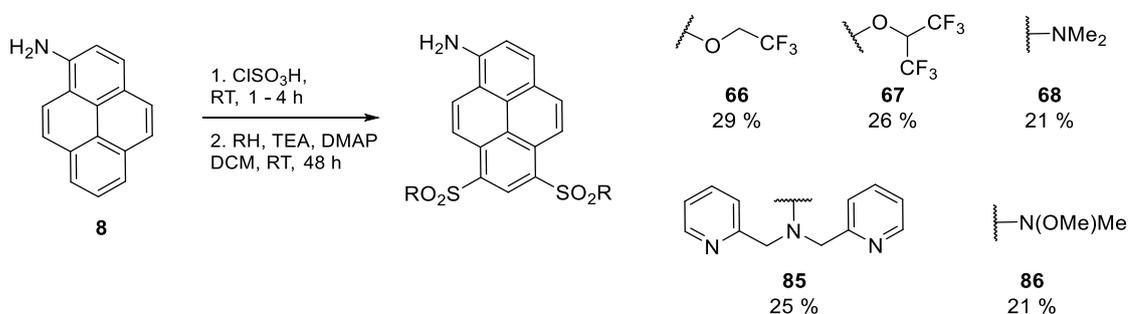


Schema 7.3: Synthese von APTA (**17**) und APDA (**68**).

7.1.2. Einführung von zwei Sulfon-Substituenten

1-Aminopyren

Die Einführung von zwei Sulfonsäure-Gruppen in den Positionen 6 und 8 gestaltet sich im Fall von 1-Aminopyrenen deutlich einfacher als für 1-Hydroxypyrene. Die Reduzierung der Reaktionszeit mit Chlorsulfonsäure gegenüber der dreifachen Substitution lieferte i.d.R. die zweifach substituierten Verbindungen als Hauptprodukt.^[18] Die Folgereaktion zu Sulfonsäureestern und Sulfonsäureamiden verläuft dabei analog zu den dreifach substituierten Derivaten (Schema 7.4). So konnten die disubstituierten Verbindungen **66**–**68**, **85** und **86** synthetisiert werden. Die Funktionalisierung in den Positionen 6 und 8 wurde jeweils durch die chemische Verschiebung des Singulets deutlich (Abb. A. 2) und konnte durch eine Kristallstruktur für Verbindung **66** auch belegt werden (Abb. A. 4).



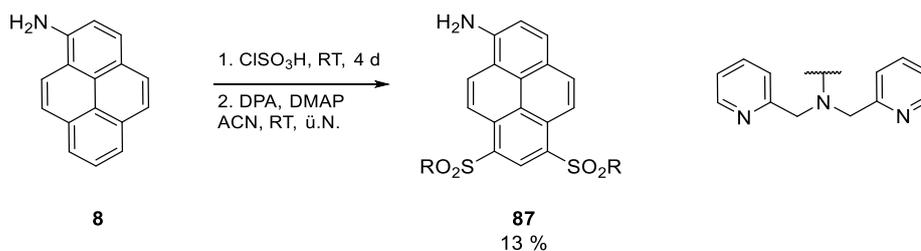
Schema 7.4: Synthese bekannter und neuartiger zweifach substituiertes 1-Aminopyrenderivate.

Bei der Synthese von APDA (**68**, vgl. auch Schema 7.3) wurde erstaunlicherweise schon nach 3.5 h die dreifach substituierte Verbindung als Hauptprodukt erhalten. An der TFE-Verbindung **66** wurde daraufhin getestet, ob die Reaktionszeit in Chlorsulfonsäure von 4 h (24 %) weiter reduziert werden kann, um sicherzustellen dass keine dreifache Substitution stattfindet. Dabei führte eine Reduktion auf 3 h (29 %) oder 1 h (24 %) zu keiner signifikanten Minderung der Ausbeute und ermöglicht eine schnellere Durchführung der Synthese.

Die neuartigen Verbindungen **85** und **86** konnten in ähnlichen Ausbeuten wie schon bekannte Pyrenderivate erhalten werden. Für die Verbindungen **66** und **67** konnte eine leicht bzw. deutlich höhere Ausbeute erzielt werden als zuvor (vgl. Schema 5.12). Der kritischste Schritt in der Synthese schien die Aufarbeitung des Säurechlorids zu sein. Ein schnelles Filtrieren und Trocknen im Vakuum lieferte die besten Ergebnisse. Dabei wurde auch eine Verringerung der Ausbeute durch nicht vollständiges Überführen des Säurechlorids in einen Schlenk-Kolben in Kauf genommen. Anstatt auf Eis zu geben kann das Säurechlorid laut Theorie auch in einem Exsikkator mit Wasser gequentscht werden, was zu einer besseren Kristallisation der Verbindung führen soll.^[292] Mehrmalige Versuche führten jedoch zu keiner Kristallbildung. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren zwischen standardmäßig

aufgearbeiteten Säurechlorid und der Verbindung nach Hydrolyse im Exsikkator zeigten vermutlich nicht das gleiche Molekül (Abb. A. 5). Ein Dublett bei 7.70 ppm ist nach der Aufarbeitung im Exsikkator nicht mehr vorhanden. Außerdem zeigten sich deutlich mehr Signale im Gegensatz zum gleichen Ansatz, der standardmäßig aufgearbeitet wurde. Vermutlich ist die Aufarbeitung im Exsikkator zu langsam, wodurch es zur Weiterreaktion und Bildung von Nebenprodukten kommt.

Im Gegensatz zu der in Schema 7.3 gezeigten Synthese, konnte bei der Sulfochlorierung über vier Tage und anschließenden Umsetzung mit DPA nur die zweifach substituierte Verbindung **87** isoliert werden, anstatt der erwarteten dreifach substituierten Variante (Schema 7.5). Die Aufarbeitung und Aufreinigung gestaltete sich aufgrund schlechter Löslichkeit und der Bildung einer Mehrzahl an Reaktionsprodukten schwierig. Aufgrund der chemischen Verschiebung des Singulett (9.10 ppm) kann bei Verbindung **87** von einer Substitution in Position 6 und 8 ausgegangen werden. Bei einem Substituenten an Position 3 würde ein Signal weiter im Hochfeld erwartet (Abb. A. 2).



Schema 7.5: Einführung von zwei Sulfonamid-Substituenten an 1-Aminopyren.

Bei den Verbindungen **87** und **85** (vgl. Schema 7.4) sollte es sich damit um das gleiche Molekül handeln. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren zeigte jedoch teilweise unterschiedliche Verschiebung der aromatischen Protonen (Abb. A. 3). Möglicherweise kann dies auf eine unterschiedliche Anzahl protonierter und deprotonierter Moleküle zurückgeführt werden, da die chemischen Verschiebungen der Aminogruppe deutlich voneinander abweichen (**87**: 5.95 ppm, **85**: 5.26 ppm). Aufgrund des deutlichen Singulett von **87** bei 9.10 ppm und **85** bei 9.12 ppm (Abb. A. 3) kann aber ein unterschiedliches Substitutionsmuster zwischen **87** und **85** zunächst ausgeschlossen werden. Gleichzeitig zeigt sich aber in den Lumineszenzspektren und bei den Quantenausbeuten in verschiedenen Lösungsmitteln eine teilweise zu hohe Abweichung, um von ein und derselben Verbindung ausgehen zu können (Abb. 7.2, Tab. A. 1, Tab. A. 2). Vorstellbar wäre daher das mindestens einer der beiden Verbindungen nicht abgetrennte Regioisomere in geringer Konzentration beinhalten.

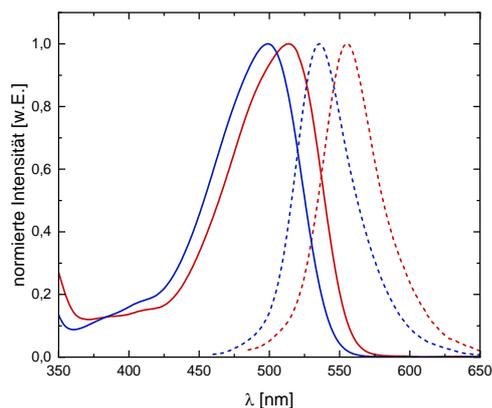
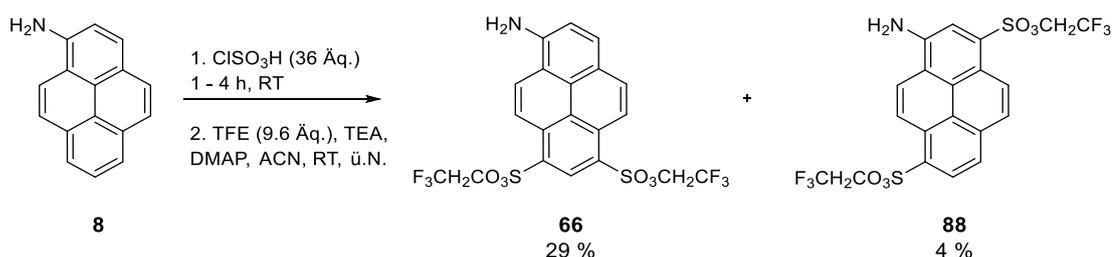


Abb. 7.2: Absorptions- und Emissionsspektren von Verbindung **87** (rot, $\lambda_{exc} = 475 \text{ nm}$) und **85** (blau, $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$) in EtOH mit TFA-Zusatz.

Bei der Synthese der TFE-Verbindung **66** konnte neben einer nicht näher zu identifizierenden Isomerenfraktion auch das bisher unbekannte Trifluorethanol-Derivat **88** isoliert werden (Schema 7.6). Dabei kommt es zu einer Substitution in den Positionen 3 und 8, was bisher von 1-Aminopyrenen nicht bekannt ist und für 1-Hydroxypyrene nur nach vorheriger Bromierung möglich ist. Die Bildung einer analogen Verbindung bei den Synthesen anderer disubstituierter Aminopyrene konnte nicht beobachtet werden. Die geringe Ausbeute der TFE-Verbindung **88** konnte bisher noch nicht weiter optimiert werden. Die Variation der Reaktionszeit führte zu keiner Änderung der Ausbeuteverhältnisse zwischen den Regioisomeren **66** und **88**. Zur Aufreinigung von Verbindung **88** wurde außerdem immer mehr als ein säulenchromatographischer Schritt benötigt, um nicht identifizierbare Verunreinigungen abzutrennen.



Schema 7.6: Bildung verschiedener Regioisomere bei der Synthese der disubstituierten Verbindung **66**.

Verbindung **66** und **88** weisen spektral deutliche Unterschiede auf (Abb. 7.3, vgl. auch Kap. 7.4). Das 3,8-TFE-Derivat **88** ist gegenüber **66** deutlich hypsochrom verschoben und weist eine größere Stokes-Verschiebung auf. Außerdem zeigt Verbindung **88** in DMSO eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute (96 %) gegenüber **66** (80 %).

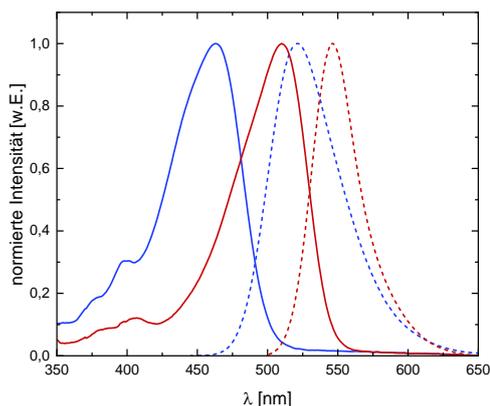
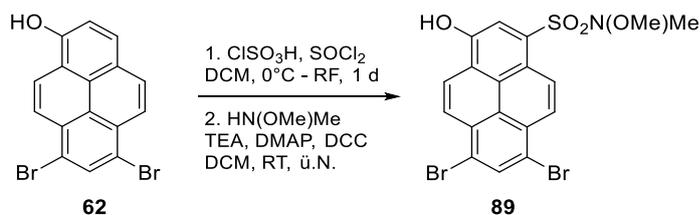


Abb. 7.3: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **88** (blau, $\lambda_{exc} = 435$ nm) und **66** (rot, $\lambda_{exc} = 490$ nm) in DMSO.

7.1.3. Einführung von einem Sulfo-Substituenten

1-Hydroxypyren

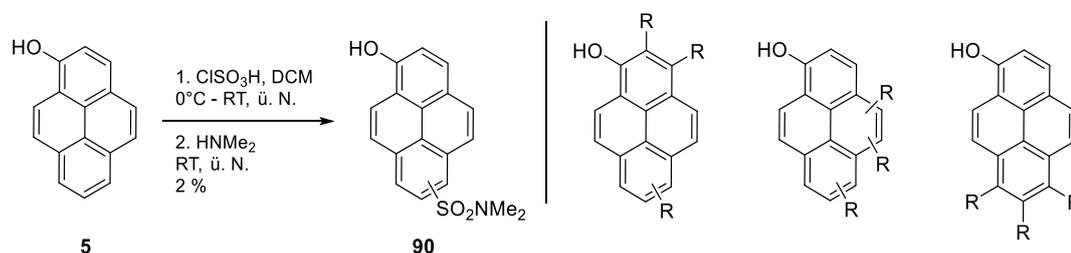
Analog zur Synthese der Photosäure **64** (Schema 5.11) von D. Maus wurde versucht *N*-Xantphos und *N,O*-Dimethylhydroxylamin an Position 3 einzuführen.^[19] Dabei wurde ausgehend von 6,8-Dibrompyrenol (**62**) zunächst mit Oleum und konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert. In einem zweiten Schritt erfolgte die Chlorierung mit Thionylchlorid und daraufhin die Umsetzung zum Sulfonsäureamid. Die gewünschten Derivate konnten jedoch in beiden Fällen nicht erhalten werden. Da die Sulfonierung vermutlich den kritischsten Schritt darstellt, wurde zu einer Sulfochlorierung mit Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid gewechselt.^[22] Das *N*-Xantphos-Derivat konnte vermutlich aufgrund des großen sterischen Anspruches des Substituenten nicht erhalten werden. Durch die Änderung des Sulfochlorierungs-Schrittes konnte jedoch Verbindung **89** synthetisiert werden (Schema 7.7). Hier fand im Gegensatz zur Synthese des dreifach substituierten DPA-Derivats **84** kein Austausch eines oder beider Brom Substituenten statt, obwohl unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen gearbeitet wurde. Dies entspricht jedoch den bisherigen Ergebnissen von A. Clasen und B. Finkler.^[17,255]



Schema 7.7: Synthese eines asymmetrischen 1-Hydroxypyren-Derivat **89**.

Vorteilhaft wäre, wenn keine Schutzgruppen, wie in diesem Fall Bromid-Substituenten, nötig wären und auf direktem Wege ein Sulfo-Substituent eingeführt werden könnte.

Gerade Br-Gruppen bieten zwar die Möglichkeit zur Einführung neuer funktioneller Gruppen, jedoch gestaltet sich das bei den vorliegenden Photosäure-Derivaten teilweise schwierig. Daher wurde analog zu HPMS (**70**, Schema 5.13) die Synthese mit direkter Umsetzung zum Dimethylamin-Derivat **90** getestet.^[257] Ein Produkt konnte jedoch nicht in Reinform und nur mit einer Ausbeute von 2 % generiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte deutlich sechs aromatische Protonen, die jeweils zu Dubletts aufspalteten (Abb. A. 16). Diese Anzahl an Protonen und das spezifische Aufspaltungsmuster ließe sich nur durch eher untypische Substitutionsmuster und durch die Einführung mehrerer Substituenten erklären (Schema 7.8). Eine genauere Aussage über die Position des Sulfonsäureamids oder die Anzahl der Amid-Gruppen, ist aufgrund der geringen Substanzmenge nicht möglich. Neben der Besprochenen, wurden noch mehrere Fraktionen mit verschiedenen Isomerengemischen erhalten, die jedoch nicht ausreichend charakterisiert werden konnten. Im Gegensatz zu Pines *et al.* wurde kein Nitrobenzol, sondern Dichlormethan als Lösungsmittel genutzt. Dies sollte jedoch keine Auswirkungen auf die Bildung von Regioisomeren haben, da auch Lösungsmittel wie Dichlorethan, Chloroform, Chlorbenzol oder Tetrachlorkohlenstoff bei vergleichbaren Reaktionen von P. J. Oldershaw eingesetzt werden konnten.^[287]



Schema 7.8: Getestete Synthese des monosubstituierten Pyrenol-Derivats **90** und mögliche Substitutionsmuster des erhaltenen Produkts.

1-Aminopyren

Ein einzelner Sulfonsäuresubstituent an 1-Aminopyren wurde in der vorliegenden Arbeit immer an den disubstituierten Verbindungen **66**, **67**, **68** oder **86** (Schema 7.4) eingeführt. Dadurch wurden jeweils APTS-Derivate erhalten, mit insgesamt zwei unterschiedlichen Sulfonsäure-Gruppen, was anders bisher nicht möglich ist (Schema 7.9). Dies ermöglichte die Synthese asymmetrischer 1-Aminopyrenderivaten auf die in Kap. 7.2 genauer eingegangen wird.

7.2. Synthese asymmetrischer 1-Aminopyrene

Die Bildung von Regioisomeren ist bei der Synthese von Pyrenderivaten kaum zu verhindern und führt zu einer Minderung der Ausbeute des eigentlich gewünschten Produkts. Dies kann jedoch zur Synthese neuartiger, asymmetrischer Verbindungen ausgenutzt werden.

Bei der Synthese der disubstituierten 1-Aminopyrenderivate (**66**, **67**, **86**) konnte neben dem gewünschten Produkt immer noch mindestens eine weitere Fraktion isoliert werden. Diese bestand aus einer Mischung verschiedener Regioisomere. Eine genaue Aussage über die einzelnen, darin enthaltenen Verbindungen ist über NMR-Spektren, aufgrund der großen Anzahl an Signalen, nicht möglich. Es kann jedoch von mindestens zwei Regioisomeren, mit ein bis zwei Substituenten ausgegangen werden, die in unterschiedlich starker Ausbeute erhalten wurden. MS-Spektren des Isomerengemisch, welches bei der Synthese des 6,8-*N,O*-Dimethoxylamids **86** erhalten wurde, zeigten als intensivstes Signal ein *m/z*-Verhältnis von 462.08271, was einer disubstituierten Verbindung entspricht. Eine Kristallstrukturanalyse von Verbindung **86** zeigte auch die Bildung des 3,6-*N,O*-Dimethoxylamins **91** als Nebenprodukt (Abb. 7.4, Abb. A. 17). Daher ist davon auszugehen, dass solche Regioisomere auch in den Isomerenfraktionen enthalten sein sollten. Da eine genau Benennung der Verbindungen zunächst nicht möglich ist, wird im Folgenden beispielsweise von IF-**86** gesprochen, womit die erhaltenen Isomerenfraktion aus der Synthese von Verbindung **86** gemeint ist.

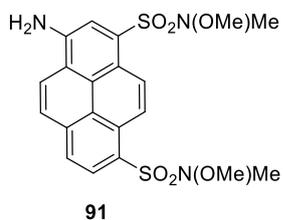
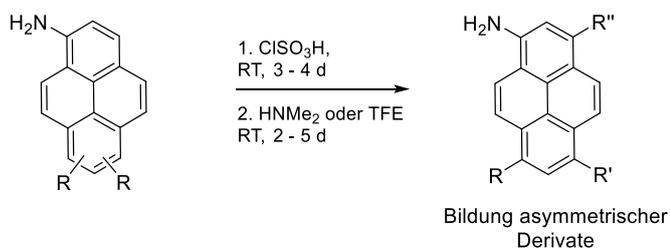


Abb. 7.4: Identifiziertes Nebenprodukt bei der Synthese von Verbindung **86**.

Auch nach mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung konnte keine Trennung zwischen den verschiedenen Regioisomere der Isomerenmischungen erzielt werden. Daher wurden die unterschiedlichen Isomerenfraktionen weiter umgesetzt (Schema 7.9). Die Sulfochlorierung fand mit Chlorsulfonsäure statt, wobei eine Reaktionszeit von 3-4 Tagen gewählt werden musste. Kürzere Reaktionszeiten reichten aufgrund des stark elektronenarmen Pyrengerüsts für die elektrophile aromatische Substitution nicht aus. Das Sulfonsäurechlorid wurde mit Dimethylamin-Lösung oder Trifluorethanol umgesetzt.



Schema 7.9: Synthese asymmetrischer 1-Aminopyrenderivate.

Aus IF-**66** wurden dadurch die asymmetrischen Verbindungen **92** und **93** erhalten (Abb. 7.5). Die unterschiedliche Anzahl an TFE- bzw. DMA-Substituenten führt zu einer bathochromen Verschiebung in den Fluoreszenzspektren von **92** gegenüber **93** (Abb. 7.6, vgl. auch Kap. 7.4). Die Fluoreszenzquantenausbeute ist für die Verbindung mit mehr TFE-Substituenten (**92**, 83 %) höher als für Verbindung **93** (71 %).

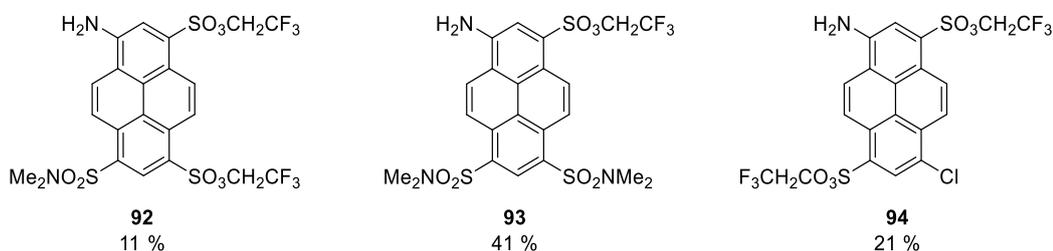


Abb. 7.5: Asymmetrische Photosäuren die aus der Umsetzung von IF-**66** erhalten wurden (Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte unter der Annahme, dass es sich bei dem eingesetzten Isomergemisch um verschiedene Regioisomere von Verbindung **66** handelte).

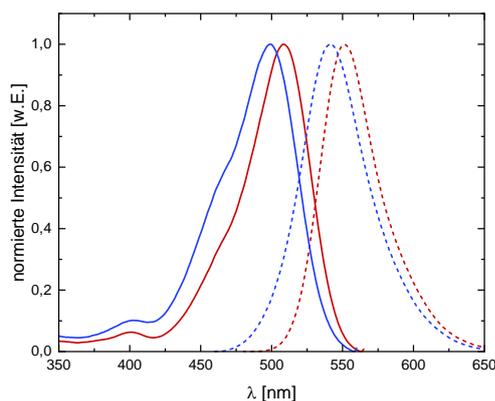


Abb. 7.6: Anregungs- und Emissionsspektren von **92** (rot) und **93** (blau) in DMSO ($\lambda_{\text{exc}} = 470$ bzw. 450 nm, $\lambda_{\text{det}} = 575$ bzw. 570 nm).²

Erstaunlich ist, dass unter den Reaktionsbedingungen auch Verbindung **94** gebildet wurde (Abb. 7.5). Der Einsatz von Chlorsulfonsäure als Chlorierungsreagenz ist bekannt, jedoch

² Eine genauere spektroskopische Analyse der Isomere aus Abb. 7.5, Abb. 7.7 und Schema 7.10, Schema 7.11 findet sich in Kap. 7.4.

eher ungewöhnlich.^[258,293–295] Die Einführung des Halogens findet dabei in der Regel über eine radikalische Substitution am Aromaten ($S_{R,Ar}$) statt. Die Radikale werden durch Temperaturen von mindestens 140°C oder bei milderen Reaktionsbedingungen durch Zusatz von Iod generiert. Da im vorliegenden Fall nur bei Raumtemperatur und ohne Iod gearbeitet wurde, kann ein $S_{R,Ar}$ -Mechanismus für die Synthese von Verbindung **94** zunächst ausgeschlossen werden. Eine elektrophile aromatische Substitution ist trotz stark elektronenziehender Substituenten noch möglich, wie z.B. Verbindung **97** (Schema 7.9) zeigt. Jedoch müsste dafür zunächst die Polarität des Chlor-Atoms in Chlorsulfonsäure geändert werden. Ohne Zusatz von starken Lewis-Säuren, wie $AlCl_3$, $FeCl_3$ oder ähnlichem ist dies unwahrscheinlich.^[296] Daher kann vermutlich von einer nukleophilen aromatischen Substitution ($S_{N,Ar}$) ausgegangen werden. Durch die Sulfonamid- bzw. Sulfonsäure-Gruppen ist das aromatische System relativ elektronenarm, was eine Voraussetzung für eine $S_{N,Ar}$ -Reaktion ist. Dafür spricht auch, dass gerade größere Ringsysteme anfälliger für eine nukleophile Substitution sind, auch ohne stark elektronenziehende Reste in ortho- oder para-Stellung. Ein benzenellierter Ring besitzt dabei etwa den gleichen Effekt wie die Einführung einer Nitro-Gruppe in ortho-Position.^[297,298]

Eine Chlorierung fand ebenfalls statt, wenn IF-**86** mit Chlorsulfonsäure und Dimethylamin-Lösung umgesetzt wurde (**95**, **96**, Abb. 7.7). Neben der Einführung eines Cl-Substituenten erfolgte dabei auch ein Austausch der Sulfonamide von *N,O*-Dimethylhydroxylamin zu Dimethylamin. Als Hauptprodukt wurde APTA (**17**) erhalten. Die Anordnung der Substituenten konnte durch eine Einkristallanalyse von Verbindung **95** aufgeklärt werden (Abb. A. 18). Bei der analogen Umsetzung von IF-**67** wurde ebenfalls Verbindung **95**, sowie APTA (**17**) erhalten. Dabei zeigte sich ein vollständiger Austausch der Hexafluorisopropanol-Substituenten zum Sulfonamid.

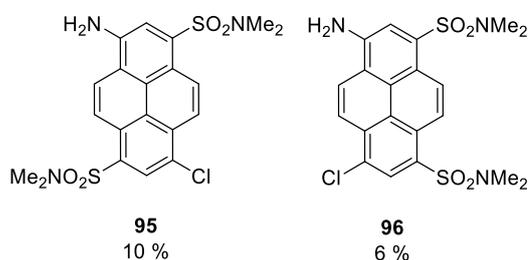


Abb. 7.7: Chlorierte, asymmetrischen 1-Aminopyren-Derivate aus IF-**86** (Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte unter der Annahme, dass es sich bei dem eingesetzten Isomergemisch um verschiedene Regioisomere von Verbindung **86** handelte).

Absorptions- und Emissionsspektren zeigen nur geringe Abweichungen zwischen **95** und **96**. Ein Vergleich mit der chlorierten Verbindung **94** dagegen liefert deutlich bathochrom verschobene Maxima (Abb. 7.8, vgl. auch Kap. 7.4). Der Effekt, dass eine Mehrzahl an TFE-

Substituenten gegenüber DMA-Substituenten zu einer Rotverschiebung der Spektren führt, zeigt sich auch bei den Verbindungen **92** und **93** (Abb. 7.6). Jede der drei chlorierten Verbindungen zeigt aber eine ähnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeute (**94**: 85 %, **95**: 87 %, **96**: 81 %) im Gegensatz zu den Verbindungen **92**, **93**.

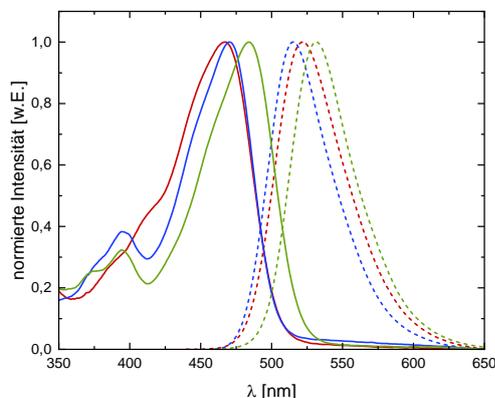
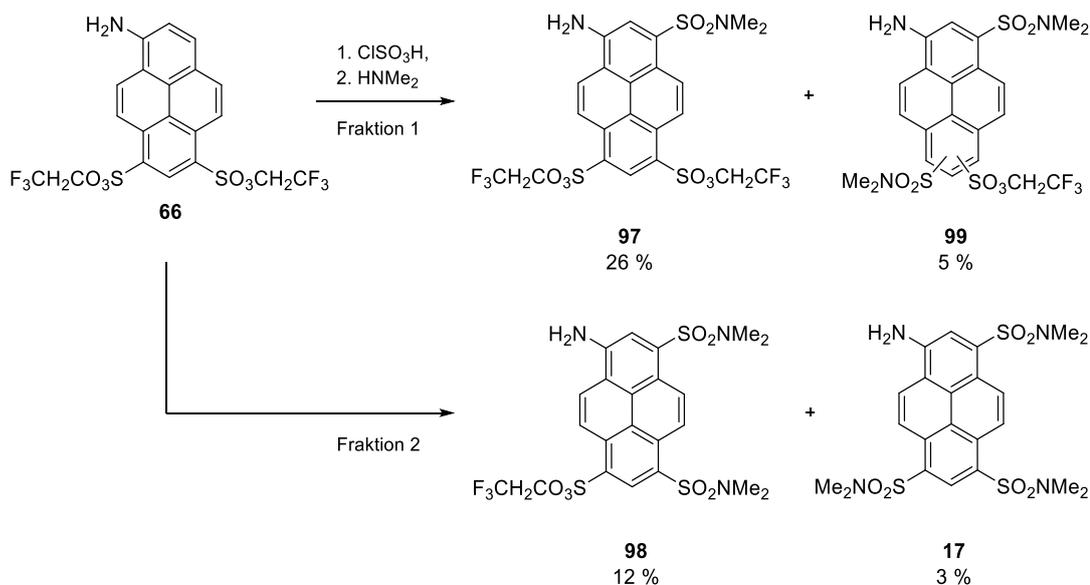


Abb. 7.8: Absorptions- und Emissionsspektren der chlorierten Verbindungen **95** (blau), **96** (rot) und **94** (grün) in DMSO ($\lambda_{exc} = 430, 450$ und 450 nm).³

Bei der Umsetzung des TFE-Esters **66** zeigte sich neben einer weiteren Substitution auch der Austausch vorhandener Substituenten, sodass die asymmetrischen Verbindungen **97** und **98** erhalten wurden (Schema 7.10). Beide Fraktionen in Schema 7.10 konnten, auch nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung, nicht von geringen Mengen gebildeter Nebenprodukte (**99** bzw. **17**, jeweils etwa im Verhältnis 1:0.2) getrennt werden.



Schema 7.10: Durch Umsetzung des 6,8-TFE-Derivats **66** erhaltene Verbindungen.

³ Eine genauere spektroskopische Analyse der Isomere aus Abb. 7.5, Abb. 7.7 und Schema 7.10, Schema 7.11 findet sich in Kap. 7.4.

Beim Vergleich der Fluoreszenzspektren von **97** und **98** zeigt sich wieder eine leicht bathochrome Verschiebung von **97** (Abb. 7.9). Eine Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anzahl der TFE-Substituenten, wie zwischen **92** und **93**, kann hier jedoch nicht beobachtet werden. In beiden Fällen wurden ähnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeuten erhalten (**97**: 84 %, **98**: 80 %).

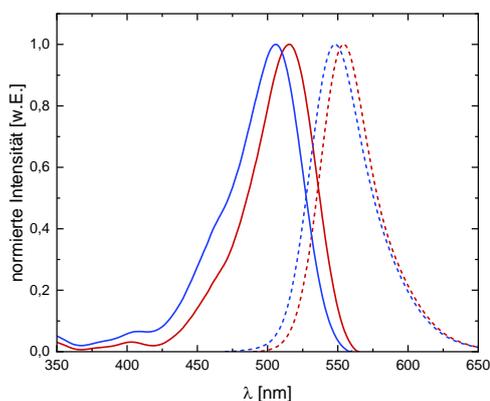
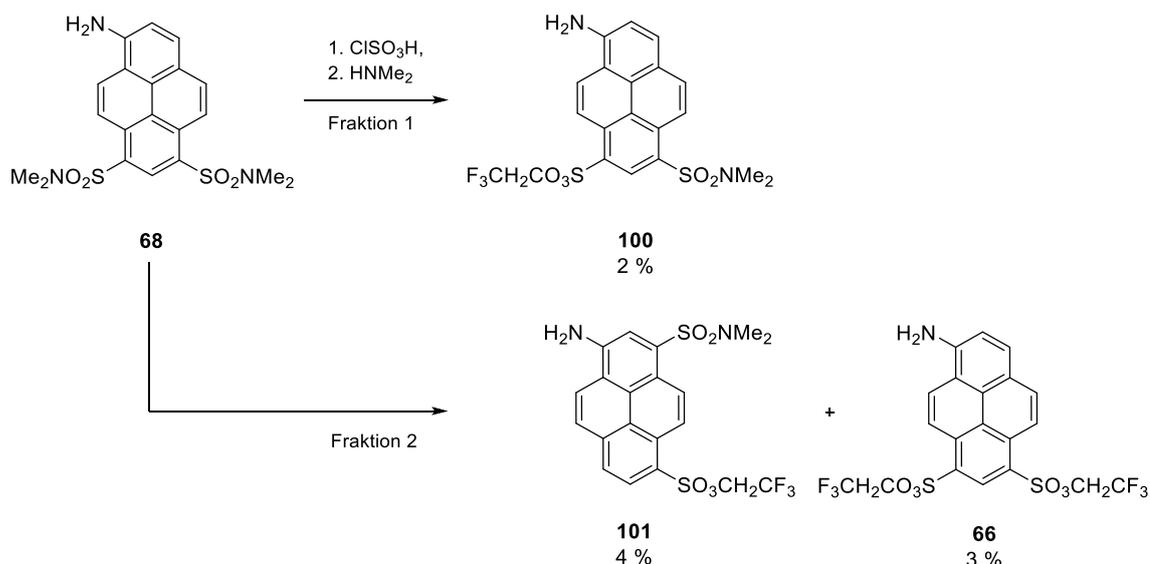


Abb. 7.9: Anregungs- und Emissionsspektren von **97** (rot) und **98** (blau) in DMSO ($\lambda_{exc} = 480$ bzw. 460 nm, $\lambda_{det} = 565$ bzw. 570 nm).⁴

Die Einführung einer dritten Sulfon-Gruppe wurde ebenfalls an APDA (**68**) getestet, wobei hauptsächlich Edukt reisoliert wurde. Als Nebenprodukte konnten dennoch zwei Fraktionen disubstituierter, asymmetrischer 1-Aminopyrenderivate (**100**, **101**) erhalten werden (Schema 7.11). Nur bei Verbindung **101** zeigte sich eine Substitution an Position 3. Dies lässt darauf schließen, dass APDA (**68**) die stärksten elektronenziehenden Reste der hier verwendeten Photosäuren hat, die eine weitere elektrophile aromatische Substitution verhindern. Dass es zu keiner dreifachen Substitution bei Verbindung **101** kam, ist vermutlich eher auf den Einsatz eines Nebenproduktes in Verbindung **68** zurückzuführen als auf eine Hydrierung des Sulfonsäuresubstituenten in Position 6 oder 8.

⁴ Eine genauere spektroskopische Analyse der Isomere aus Abb. 7.5, Abb. 7.7 und Schema 7.10, Schema 7.11 findet sich in Kap. 7.4.



Schema 7.11: Durch Umsetzung von APDA (**68**) erhaltene disubstituierte Verbindungen.

Ein Vergleich der zweifach substituierten Verbindungen aus Schema 7.11 und Schema 7.6 zeigt eine bathochrome Verschiebung von **88** über **101** zu **100** (Abb. 7.10). Gerade in den Absorptionsspektren wird diese Änderung deutlich. **101** und **100** unterscheiden sich dabei nur in der Stellung der Substituenten. Erstaunlich ist, dass die Verbindung mit der größten Anzahl an TFE-Substituenten die größte hypsochrome Verschiebung aufweist. Zuvor zeigten die Derivate mit mehr TFE- als DMA-Substituenten den gegenteiligen Effekt. Grund hierfür ist vermutlich die Stellung der Substituenten in Position 3 und 8, anstatt 6 und 8. Eine nähere spektroskopische Analyse ist in Kap. 7.4 zu finden. Die Fluoreszenzquantenausbeuten bleiben im Vergleich zu den dreifach substituierten Derivaten ähnlich hoch (**101** und **100**: 87 %, **88**: >99 %).

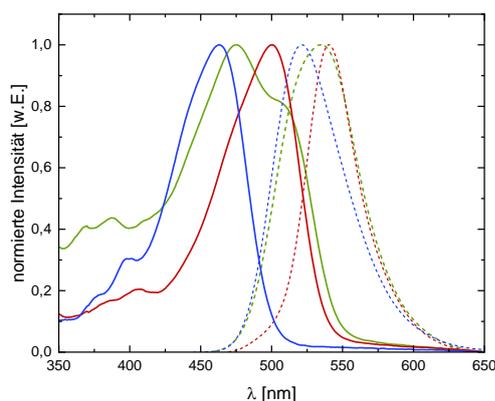


Abb. 7.10: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der disubstituierten Verbindungen **88** (blau), **101** (grün) und **100** (rot) in DMSO ($\lambda_{\text{exc}} = 435, 450, 460 \text{ nm}$).⁵

⁵ Eine genauere spektroskopische Analyse der Isomere aus Abb. 7.5, Abb. 7.7 und Schema 7.10, Schema 7.11 findet sich in Kap. 7.4.

Stabilität der Sulfonyl-Substituenten

Hinsichtlich der Stabilität der eingesetzten Sulfonsäure-Gruppen sind starke Unterschiede festzustellen. Fluorierte Sulfonsäureester, wie in IF-**67** oder **66**, sind in der Regel sehr stabil unter sauren Bedingungen. Gegenüber Basen zeigen sie sich jedoch als instabil und können hydrolysieren.^[299] Bei der Synthese ausgehend vom HFIP-Derivat IF-**67** konnte daher mit Dimethylamin-Lösung ein größtenteils vollständiger Austausch der Ester-Gruppen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu konnten im Fall des TFE-Derivats **66** (Schema 7.10) auch Verbindungen mit unterschiedlichen Sulfonyl-Gruppen erhalten werden, weshalb eine höhere Stabilität von TFE ggü. HFIP angenommen werden kann.

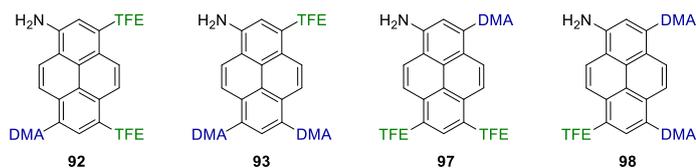
Sulfonamide sind in der Regel bekannt für die schwierige Abspaltung als Schutzgruppe von Aminen und benötigen dazu teilweise harsche Reaktionsbedingungen, wie Trifluormethansäure.^[300-302] Das *N,O*-Dimethylhydroxylamid von IF-**86** zeigte sich jedoch ähnlich reaktiv wie das HFIP-Derivat IF-**67**. Die Methoxyfunktion führt also zu einer erheblichen Destabilisierung des Sulfonamids gegenüber Dimethylamin-Lösung. Die Dimethylsulfonamid-Substituenten zeigten sich dagegen wie zu erwarten am stabilsten unter den Reaktionsbedingungen. Dies zeigte sich einerseits an der Reisolation von Verbindung **68** als Hauptprodukt (Schema 7.11), sowie daran, dass es nur in geringem Maße zu einem Austausch der Sulfonamid-Reste kam. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass in diesem Fall TFE anstatt Dimethylamin-Lösung eingesetzt wurde, was keinen genauen Vergleich mit der Synthese der weiteren asymmetrischen 1-Aminopyrene zulässt. Erstaunlich ist, dass die DMA-Substituenten sich unter den hier angewendeten Bedingungen (RT, ClSO₃H) als deutlich stabiler erwiesen als unter alternativen Sulfonierungsbedingungen. Mit Oleum (20-30 % SO₃) und H₂SO₄ bei 60 °C konnte D. Maus bei der Umsetzung von APDA (**68**) nur APTS (**16**) isolieren. Bei Einsatz des 6,8-TFE-Derivats **66** konnte unter den Reaktionsbedingungen jedoch eine Sulfonyl-Gruppe an Position 3 eingeführt werden.^[18]

Allgemein kann bisher nur eine Aussage über die Stabilität gegenüber Dimethylamin-Lösung, bzw. für APDA (**68**) gegenüber Trifluorethanol, getroffen werden. Außerdem ist noch unklar, wie groß der Einfluss von Chlorsulfonsäure ist. Vorstellbar wäre ein Austausch zum Sulfonsäurechlorid, was die weitere Umsetzung, z.B. mit DMA, erleichtern würde. Dass beide Syntheseschritte benötigt werden, zeigte sich bei einer Testumsetzung des vermutlich instabilen *N,O*-Dimethylhydroxylamids **86** mit Dimethylamin-Lösung, ohne Chlorsulfonsäure. Auch nach mehreren Tagen konnte keine Änderung der Ausgangsverbindung mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden.

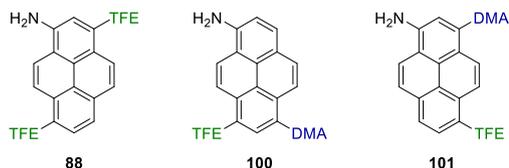
7.3. Asymmetrische 1-Aminopyrene: NMR-Analyse

Die Zuordnung der NMR-Verschiebungen und Strukturanalyse unterschiedlicher Regioisomere stellt die größte Herausforderung zur Charakterisierung asymmetrischer Pyrenderivate dar. Kristallografische Analysen, die zum Vergleich herangezogen werden könnten, scheitern oft an der schlechten Kristallisation der Verbindungen. Aufgrund der geringen Anzahl an asymmetrischen Derivaten finden sich auch kaum Vergleichsverbindungen. Mit den zehn synthetisierten, neuartigen 1-Aminopyrenderivaten (Kap. 7.2), wurde daher versucht ein Modell zu entwickeln, das zukünftige NMR-Analysen erleichtert. Da dafür gerade die ^{13}C -Verschiebungen bekannt sein müssen wurden im Weiteren nur die chemischen Verschiebungen der Hauptprodukte einzelner Fraktionen berücksichtigt. Die Signalintensität von geringen Nebenprodukten in ^{13}C -Spektren ist oftmals nicht ausreichend für verwertbare Daten. Zur Analyse wurden die 1-Aminopyrenderivate nach Art und Anzahl der Substituenten kategorisiert:⁶

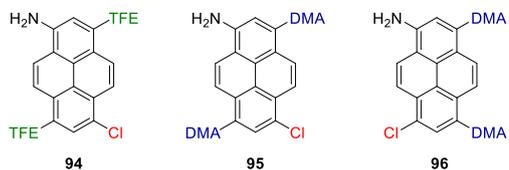
- Drei Sulfon-Substituenten



- Zwei Sulfon-Substituenten



- Derivate mit Chlorid-Substituent



Ein Vergleich zwischen Verbindungen aus unterschiedlichen Kategorien ist nicht möglich. Die elektronische Struktur ändert sich bei einer unterschiedlichen Anzahl an Substituenten bzw. bei Vorhandensein deutlich anderer Substituenten zu stark, um Aussagen bezüglich der Anordnungen am Pyrengerüst treffen zu können. Auch ein Vergleich mit 1-Hydroxypyrenderivaten ist aus diesem Grund nicht möglich.

⁶ TFE = $-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, DMA = $-\text{SO}_2\text{NMe}_2$

Bei der Charakterisierung muss demnach zunächst nach Anzahl der Substituenten unterschieden werden. Dies ist in der Regel relativ einfach über die Multiplizitäten in den ^1H -NMR-Spektren möglich (Abb. 7.11). Bei zwei vorhandenen Singulett-Signalen handelt es sich um ein dreifach substituiertes 1-Aminopyren, bei nur einem Singulett um die zweifach substituierte Verbindung. Bei letzterem lässt sich über die chemische Verschiebung des Singulett-Signals eine Aussage treffen, ob es sich um eine Substitution in Position 6 und 8 (> 8.5 ppm) oder Position 3 und 6/8 (< 8.5 ppm) handelt. Außerdem kann aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt werden, wie viele gleiche Substituenten im Molekül vorhanden sind, wenn diese entsprechende Protonen besitzen, wie hier DMA- oder TFE-Substituenten. Finden sich keine entsprechenden Signale mittels NMR-Spektroskopie, müssen MS-Spektren herangezogen werden, um die Art und Anzahl der Substituenten zu bestimmen. Beispielsweise konnten so die Chlorid-Substituenten in den Verbindungen **95** und **96** identifiziert werden.

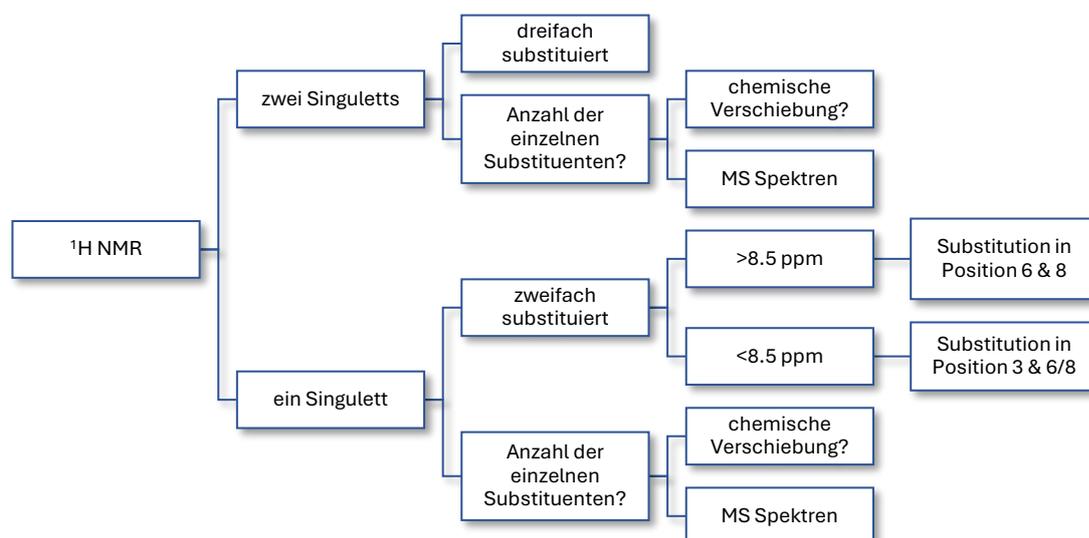


Abb. 7.11: Vorgehen zur Identifizierung unbekannter Isomere mittels ^1H -NMR-Spektrum (die Angabe der chemischen Verschiebung bezieht sich auf Aceton- d_6).

Zur weiteren Zuordnung der Substituenten am Pyrengerüst werden die chemischen Verschiebungen der Positionen 6 und 8 symmetrischer Verbindungen als Referenzen herangezogen. Für die vorliegende Charakterisierung handelt es sich dabei um die Verbindungen **17**, **18**, **66** und **68**. Für einen Vergleich müssen, über 2D-NMR-Spektren, auch die Verschiebungen von Position 6 und 8 der zu untersuchenden Verbindung bekannt sein. Durch den Vergleich mit den zwei- bzw. dreifach substituierten Verbindungen, die nur eine einzelne Art an Substituenten beinhaltet, ergibt sich nach dem hier angewandten Modell, welcher Substituent an welcher Position zu finden ist (Abb. 7.12, Abb. 7.13). Nicht verglichen werden konnte die ^{13}C -Verschiebung von Position 3. Diese zeigten sich, vermutlich aufgrund des Einflusses der Aminogruppe, als zu stark schwankend für eine

genaue Analyse. Welcher Substituent sich an Position 3 befindet, ergibt sich jedoch, nachdem die weiteren Substituenten identifiziert sind.

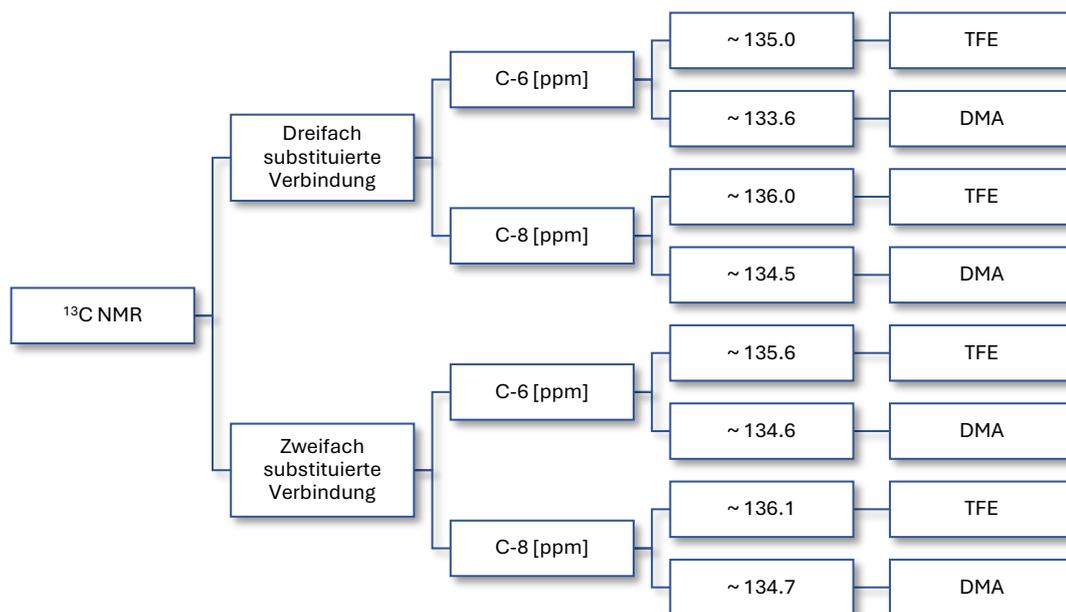


Abb. 7.12: Vorgehen zur Identifizierung unbekannter Isomere mittels ^{13}C -NMR-Spektrum (die Angabe der chemischen Verschiebung bezieht sich auf Aceton- d_6 , siehe auch Tab. A. 11).

Zur besseren Visualisierung ist der Vergleich der dreifach substituierten Verbindung **92** und zweifach substituierten Verbindung **100** mit den jeweiligen Referenzverbindungen in Abb. 7.13 bildlich dargestellt. Die chemischen Verschiebungen zeigen eine hohe Ähnlichkeit zu den Vergleichsverbindungen in Abhängigkeit der substituierten Position (dargestellt durch die roten und blauen Bereiche). In den Abb. 7.14 und Abb. 7.15 ist das Vorgehen zur Identifizierung der Verbindungen **92** und **100** anhand des NMR-Modells dargestellt.

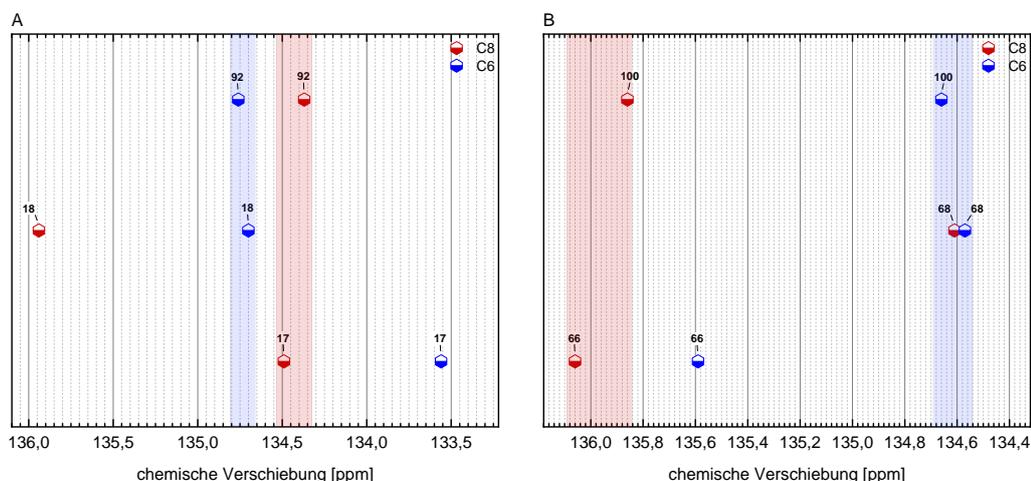


Abb. 7.13: Visueller Vergleich der chemischen Verschiebungen von Position 6 und 8 der neuartigen Verbindungen **92** (A) bzw. **100** (B) mit den Vergleichsspektren der symmetrischen Moleküle **18** und **17**, sowie **66** und **68** (siehe auch Tab. A. 11).

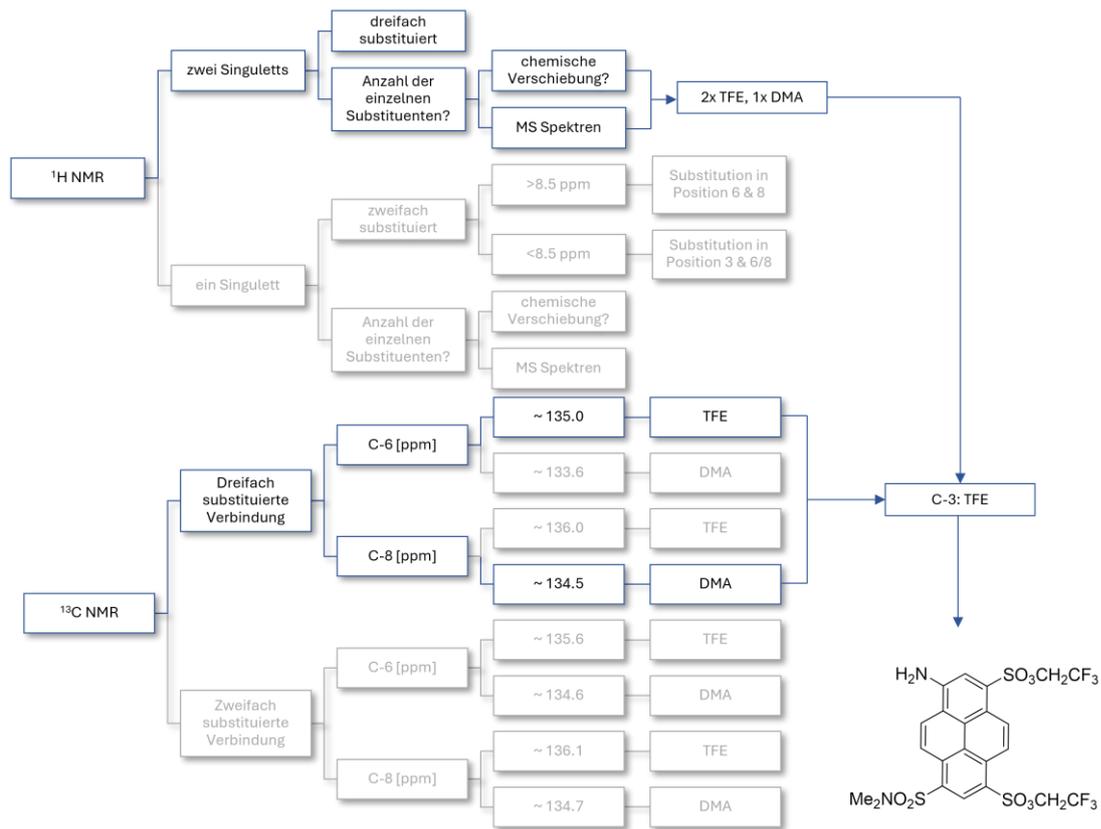


Abb. 7.14: NMR-Analyse von Verbindung **92** als Beispiel eines dreifach substituierten, asymmetrischen 1-Aminopyrens.

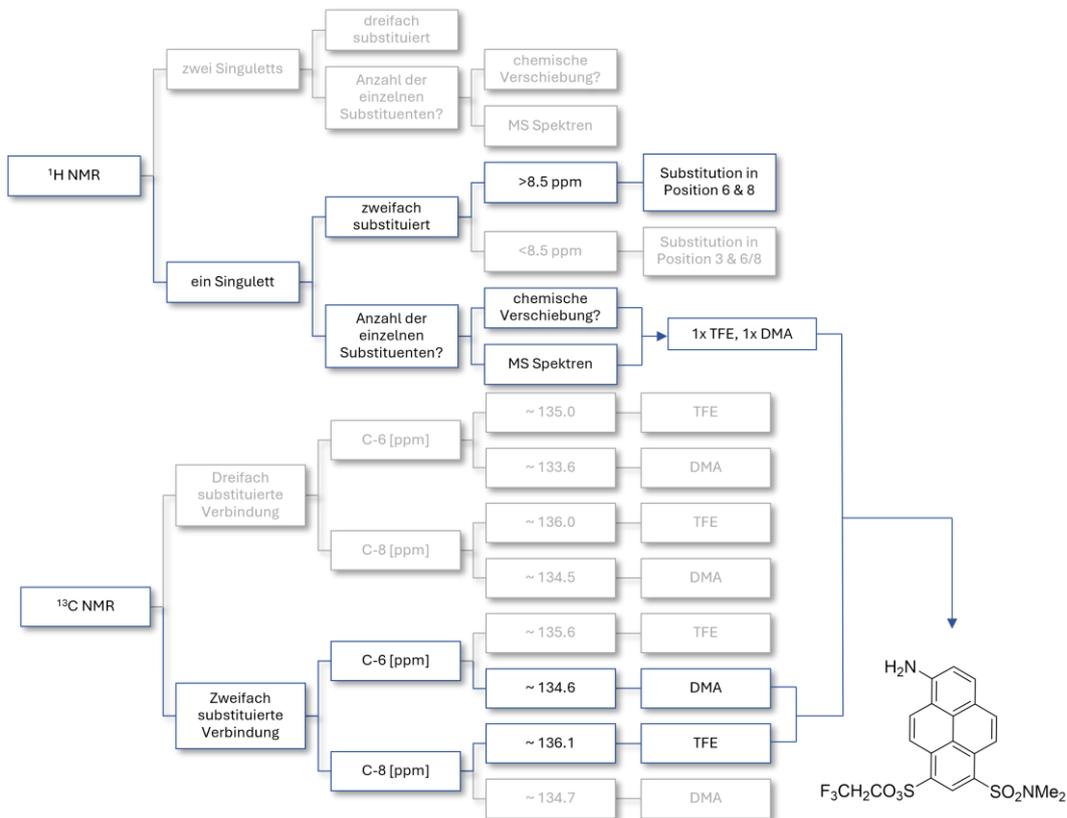


Abb. 7.15: NMR-Analyse von Verbindung **100** als Beispiel eines zweifach substituierten, asymmetrischen 1-Aminopyrens.

Zu beachten ist, dass die Referenzverbindung mit der verglichen wird und das unbekannte Derivat eine hohe Ähnlichkeit zueinander aufweisen müssen. Aufgrund mangelnder Vergleichsspektren bezieht sich das in Abb. 7.11 und Abb. 7.12 dargestellte Modell, zur Identifizierung asymmetrischer Verbindungen, bisher nur auf APTS-Derivate mit TFE- und DMA-Resten. Außerdem zeigt sich eine große Abweichung bei zweifach substituierten 1-Aminopyrenen, gegenüber **66** oder **68**, wenn die Positionen 3 und 6 bzw. 3 und 8 substituiert sind (Abb. 7.16). Über 2D-NMR-Spektren kann in solchen Fällen eine Aussage über die substituierten Positionen gemacht werden. Bei Vorliegen zweier unterschiedlicher Substituenten fehlen jedoch Vergleichsverbindungen, um festzustellen welcher Substituent sich an welcher Position befindet.

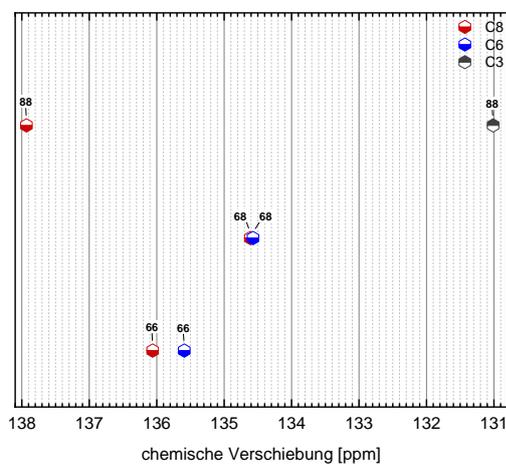


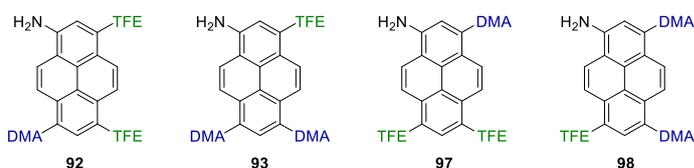
Abb. 7.16: Abweichung der chemischen Verschiebung für Position 3 und 8 von **88**, im Vergleich zu den in Position 6 und 8 substituierten, symmetrischen Verbindungen **66** und **68** (siehe auch Tab. A. 11).

7.4. Asymmetrische 1-Aminopyrene: Spektroskopische Analyse

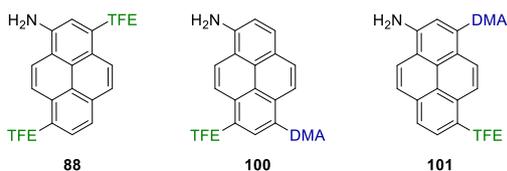
Mit der großen Anzahl an identifizierten, asymmetrischen 1-Aminopyrenderivaten ließ sich der Einfluss unterschiedlich substituierter Verbindungen auf die Lumineszenzspektren untersuchen. Eventuell können in Zukunft dadurch auch Isomere analysiert werden, die aufgrund schlechter Löslichkeit nur ungenügende NMR-Signale liefern.

Wie auch zur NMR spektroskopischen Analyse wurden die 1-Aminopyrenderivate nach Art und Anzahl der Substituenten kategorisiert:⁷

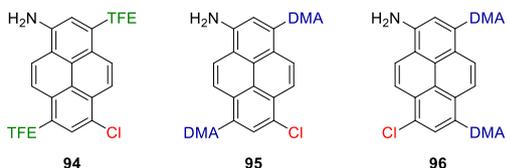
- Drei Sulfon-Substituenten



- Zwei Sulfon-Substituenten



- Derivate mit Chlorid-Substituent



Die Absorptionsmaxima der dreifach substituierten 1-Aminopyrenderivate lagen je nachdem welcher Substituent dominiert näher an APTA (**17**) oder der symmetrischen, dreifach substituierten TFE-Verbindung **18**. Bei Vorhandensein einer symmetrischen Vergleichsverbindung könnte dadurch, ohne NMR-Spektrum, eine Aussage über die vorherrschenden Substituenten gemacht werden (Abb. 7.17).

Bei den Verbindungen **93** und **97** sind Absorptions- und Emissionsmaximum nahezu identisch mit denen der symmetrischen Verbindungen **17** bzw. **18** ($\Delta_{\text{max}} = 2$ bzw. 4 nm). Bei beiden Verbindungen befinden sich die gleichen Substituenten an Position 6 und 8. Verbindungen **92** und **98** zeigen dagegen eine größere Abweichung gegenüber den symmetrischen Verbindungen. Hier befinden sich unterschiedliche Substituenten an den

⁷ TFE = $-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, DMA = $-\text{SO}_2\text{NMe}_2$

Positionen 6 und 8. In den Emissionsspektren liegen die Maxima von **92** und **98** nahezu beim Mittelwert der Wellenlängenmaxima von APTA (**17**) und der 3,6,8-TFE-Verbindung **18** (Abb. 7.17). Das gleiche Verhalten zeigt auch die zweifach substituierte Verbindung **100** im Vergleich zur 6,8-TFE-Verbindung **66** und APDA (**68**). Aus diesen Beobachtungen ist abzuleiten, dass ein Substituent an Position 3 spektroskopisch kaum eine Auswirkung zeigt. Außerdem kann im Vergleich mit entsprechenden symmetrischen Verbindungen eine Aussage über die Substituenten an Position 6 und 8 getroffen werden (gleiche Substituenten oder unterschiedliche).

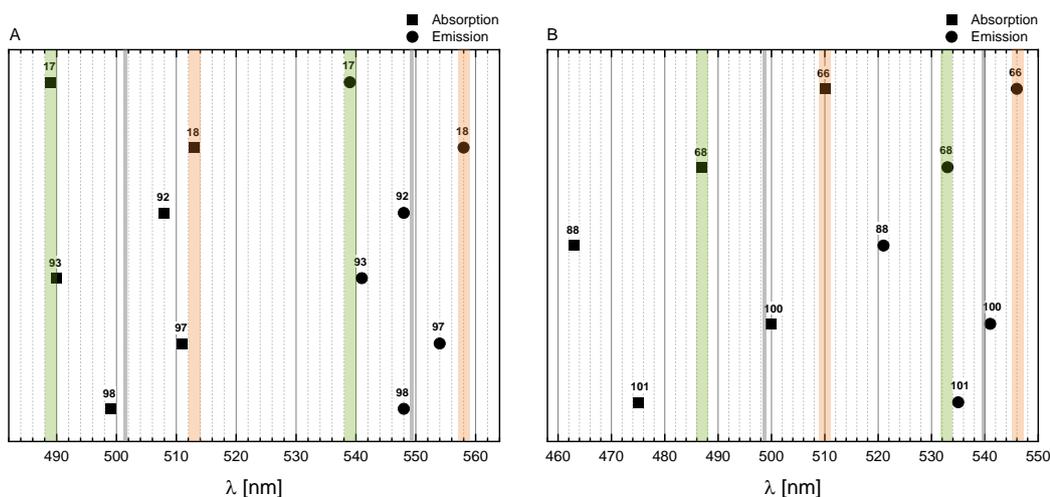


Abb. 7.17: Vergleich der Absorptions- und Emissionsmaxima dreifach (A) und zweifach (B) asymmetrisch substituierter 1-Aminopyrinderivate mit **17** und **18** (A) bzw. **66** und **68** (B) in DMSO (In grün bzw. orange sind jeweils die Maxima von **17**, **18** oder **66**, **68** hervorgehoben, die graue Linie markiert den Mittelwert der Absorptions- bzw. Emissionsmaxima von **17**, **18** bzw. **66**, **68**, siehe auch Tab. A. 12).

Im Fall der zweifach substituierten 1-Aminopyrinderivate mit Substituenten in Position 3 und 6 bzw. 3 und 8 (**88**, **101**) zeigen sich deutlich hypsochrom verschobene Maxima in den Lumineszenzspektren gegenüber den 6,8-Verbindungen **66** und **68** (Abb. 7.17 B). Die trans-/cis-artigen Moleküle lassen sich daher eindeutig von 6,8-substituierten Verbindungen unterscheiden. Wie schon bei den dreifach substituierten Derivaten festgestellt werden konnte, hat eine Substitution an Position 3 wenig Auswirkung auf die Lumineszenzspektren. Vermutlich ist die hypsochrome Verschiebung der Verbindungen **101** und **88** ebenfalls darauf zurückzuführen. Bei diesen hat nur ein einzelner Substituent an Position 6 oder 8 Einfluss auf die spektroskopischen Charakteristika.

Die chlorierten Verbindungen sind gegenüber den symmetrischen Verbindungen hypsochrom verschoben. Die TFE-Verbindung **94** zeigt durch den Austausch einer Sulfon-Gruppe gegen einen Cl-Substituenten eine Verschiebung von fast 30 nm ins Blaue, in

Absorption- und Emissionsspektren, ggü. der symmetrischen Verbindung **18**. In den Absorptionsspektren zeigt sich kaum einen Unterschied zwischen den chlorierten Verbindungen **95** und **96** ($\Delta = 1$ nm), im Emissionsspektrum dagegen kann eine etwas größere Abweichung von 7 nm beobachtet werden (Abb. 7.18). Die Stellung der Substituenten an den Positionen 6 und 8 macht demnach gerade für die Absorptionsspektren keinen Unterschied. Die cis-Verbindung **96** zeigt dagegen eine bathochrome Verschiebung ggü. **95** in der Emission. Die Stokes-Verschiebung von cis-artigen Verbindungen ist damit größer als die der trans Verbindungen, was auch bei den cis-/trans Verbindungen von HPDA beobachtet werden kann.^[303] Wenn beide Isomere einer Verbindung vorhanden sind, kann demnach vermutlich anhand der Stokes-Verschiebung auf die Stellung zweier Substituenten geschlossen werden.

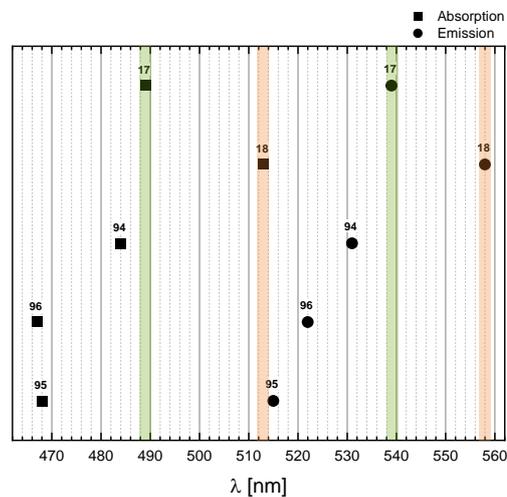


Abb. 7.18: Vergleich der Absorptions- und Emissionsmaxima der chlorierten Verbindungen **94**, **95** und **96** mit den dreifach substituierten Verbindungen **17** und **18** in DMSO (In grün bzw. orange sind jeweils die Maxima von **17** und **18** hervorgehoben, siehe auch Tab. A. 12).

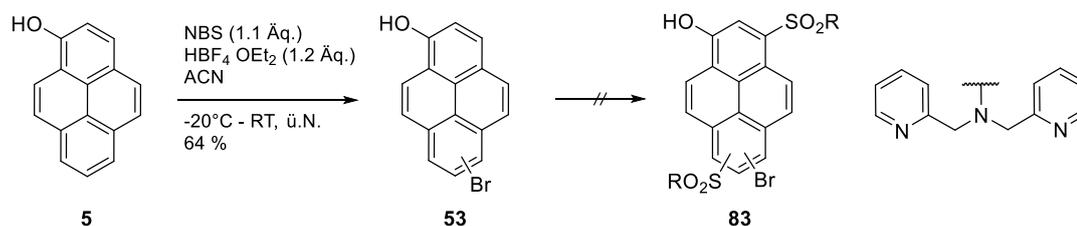
7.5. Einführung anderer Substituenten

Neben Sulfonsäure-Substituenten eignen sich auch weitere funktionelle Gruppen, beispielsweise Trifluorethyl-Substituenten oder verschiedene Carbonyl-Verbindungen (Tab. 2.1), um die Photoazidität potenziell zu erhöhen. Aber auch Brom-Substituenten oder sterisch anspruchsvolle Gruppen können als Zwischenschritt für den Aufbau neuer Pyren-Systeme genutzt werden.

7.5.1. Bromierung

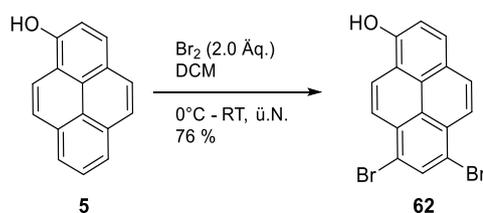
Die Einführung von Halogenen stellt eine bevorzugte Methode zur Funktionalisierung aromatischer Verbindungen dar und ist für Pyren-basierte Moleküle, neben Sulfonierungen, die am häufigsten genutzte Substitution.^[17,304–309]

Die Einführung eines einzelnen Brom-Substituenten führt in der Regel zur Bildung von Regioisomeren. 6,8-Monobrompyrenol (**53**) konnte in guter Ausbeute mittels NBS und Tetrafluorborsäure-Etherat synthetisiert werden.^[17,220] Die getestete Folgereaktion zur Bildung asymmetrischer Photosäuren gelang mit sterisch anspruchsvollen Sulfonsäureamiden jedoch nicht (Schema 7.12, vgl. Schema 7.2).



Schema 7.12: Synthese einfach bromierter 1-Hydroxypyrene zum Aufbau asymmetrischer Photosäuren.

Die Synthese von 6,8-Dibrompyrenol (**62**) gelang durch die Verwendung von elementarem Brom in Dichlormethan (Schema 7.13).^[17] Dabei wurde bei einer zu langen Reaktionsdauer ein unlöslicher Feststoff erhalten, der vermutlich mindestens dreifach bromiertes 1-Hydroxypyren enthielt. Außerdem wurde oftmals ein Produktgemisch aus nicht zu trennenden Isomeren als Nebenprodukt erhalten. Eine Kristallstruktur von B. Finkler zeigte, dass es sich dabei beispielsweise um eine dreifache Bromierung an den Positionen 5, 6 und 8 handeln kann.^[17]



Schema 7.13: Synthese von 6,8-Dibrompyrenol (**62**) als Ausgangsprodukt für verschiedene Photosäuren.

Die Ausbeuten schwanken zwischen 23-76 %, was auch schon von D. Maus beobachtet werden konnte.^[310] Dies ist vermutlich zum Teil auf die Lichtempfindlichkeit der beiden Edukte zurückzuführen. Dabei scheint die Lagerung dieser, aufgrund der größeren Zeitspanne, einen höheren Einfluss als die Reaktionszeit selbst zu haben. Dies zeigte sich durch den Vergleich zweier Ansätze. Dabei wurde einerseits unter Schutzgas und Lichtausschluss gearbeitet, andererseits mit zusätzlicher Sauerstoffzugabe und bei Raumlicht. Die erhaltenen Ausbeuten zeigten jedoch keine starken Unterschiede (39 bzw. 33 %). Auch zeigte sich nach Isolation der Verbindung und Lagerung unter Raumlicht in den ¹H-NMR-Spektren keine Zersetzung nach 24 h (Abb. A. 19).

Auffällig ist, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen erhaltene Moleküle im NMR-Spektrum, je nach deuteriertem Lösungsmittel (Aceton-d₆, DMSO-d₆), teilweise stark unterschiedliche chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen zeigen. B. Finkler synthetisierte Dibrompyrenol mit Dibromatin anstatt Brom und beobachtete eine starke Änderung in den ¹H-NMR Spektren gegenüber Verbindung **62**. Er schlussfolgerte daraus, dass es sich bei dem mit Dibromatin gewonnenen Molekül um ein anderes Regioisomer handelt. Daher könnte die Vermutung nahe liegen, dass eine Abweichung der chemischen Verschiebungen ein Indiz für die Bildung unterschiedlicher Regioisomere ist.

In Abb. 7.19 ist Dibrompyrenol (**62**) aus zwei unterschiedlichen Ansätzen (i und ii) gezeigt. In Aceton-d₆ zeigt sich eine gute Übereinstimmung der NMR-Signale, wohingegen es in DMSO-d₆ teilweise zu Abweichungen von bis zu 0.13 ppm kommt. Absorptionsspektren zeigen, dass dies vermutlich aufgrund unterschiedlicher Protonierungszustände der Photosäure zustande kommt. In Aceton-d₆ liegt fast ausschließlich die ROH-Spezies vor, in DMSO-d₆ ist die RO⁻-Spezies bevorzugt (Abb. 7.20). Letzteres ist erstaunlich, da in nicht deuteriertem DMSO ebenfalls nur die ROH-Spezies vorliegt (Abb. A. 20). Die Zugabe von Wasser zu DMSO ändert an der Lage des Gleichgewichts ebenfalls nichts. Zu erwarten wäre, dass bei einem hohen Wasseranteil im DMSO, die RO⁻-Spezies bevorzugt vorliegen würde, da das abstrahierte Proton durch Wasserstoffbrücke-Bindungen und den Grotthuß-Mechanismus gut stabilisiert werden kann.^[59] Daher kann vermutete werden, dass Stabilisatoren o. ä. in den Lösungsmitteln den pH-Wert beeinflussen.

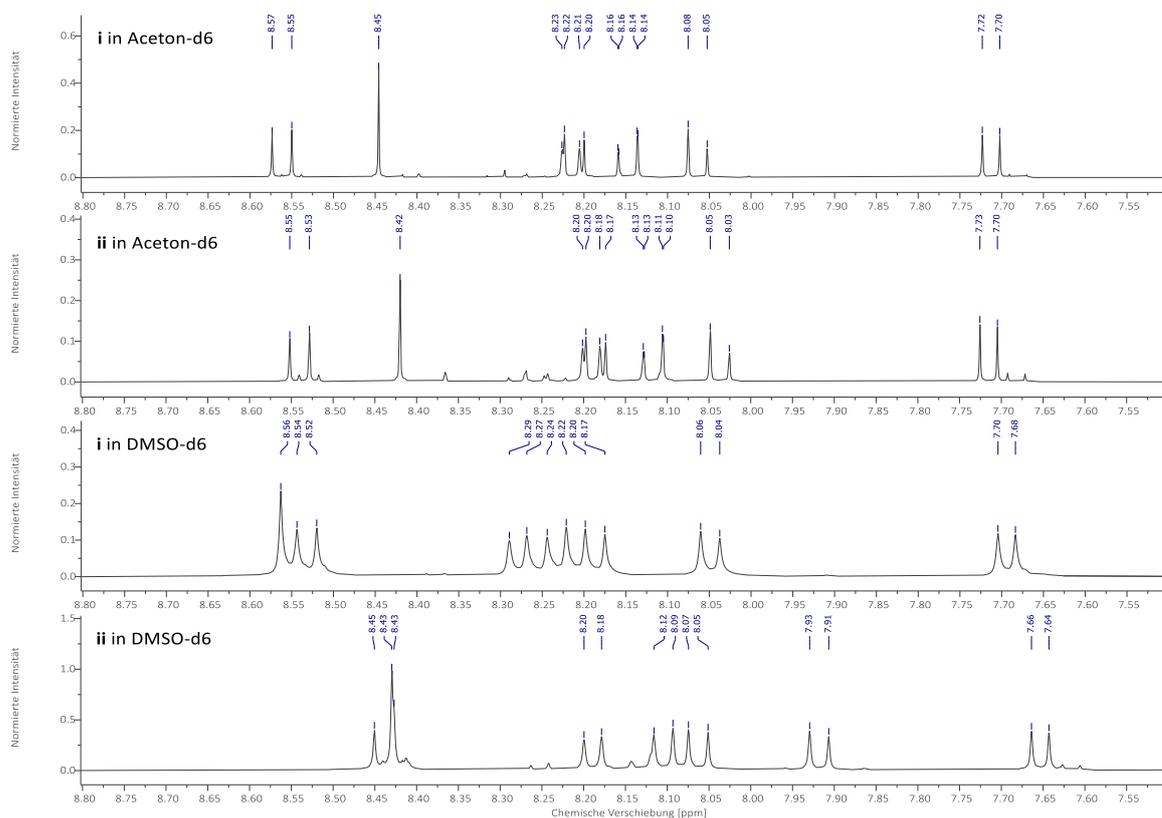


Abb. 7.19: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren zweier Ansätze von Dibromopyrenol **62** (i bzw. ii) in Aceton-d₆ und DMSO-d₆.

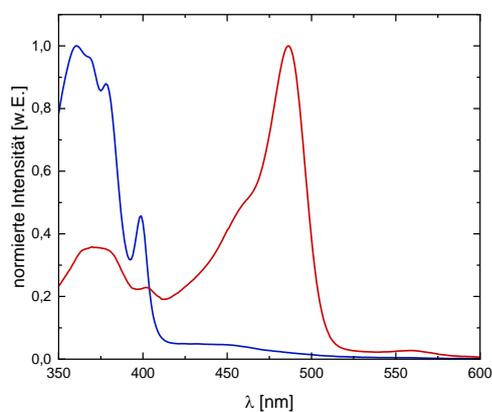


Abb. 7.20: Absorptionsspektren von 6,8-Dibromopyrenol **62** in Aceton-d₆ (blau) und DMSO-d₆ (rot) am Beispiel von Ansatz ii.

Nicht alle Ansätze in Aceton-d₆ zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung der Spektren untereinander oder mit Vergleichsspektren Anderer. Um auszuschließen, dass Protonierungszustände oder Konzentrationsunterschiede einen Einfluss auf die Spektren haben, wurden mehrere Ansätze, in gleicher Konzentration, in Aceton-d₆ und mit TFA als Zusatz gemessen (Abb. 7.21). Verglichen wurde dabei auch mit von D. Maus erhaltenem 6,8-Dibromopyrenol (**62**). Durch Zusatz von TFA zeigt sich dabei eine deutliche Hochfeld-

Verschiebung der Signale (A, B), die dadurch mit dem zuvor besprochenen Ansatz ii übereinstimmt (C). Bei diesem ist kaum ein Änderung durch Zugabe von TFA zu beobachten (D). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine starke Änderung der chemischen Verschiebungen nicht grundsätzlich auf die Bildung unterschiedlicher Regioisomere hinweist. Vielmehr haben die unterschiedlichen Protonierungszustände der Moleküle einen größeren Einfluss als zunächst erwartet. Bei anderen potentiellen Photosäuren wurde dieses Phänomen in diesem Ausmaß noch nicht beobachtet. Grund dafür ist vermutlich die deutlich höhere Azidität der Verbindungen im Vergleich zu 6,8-Dibrompyrenol (**62**).

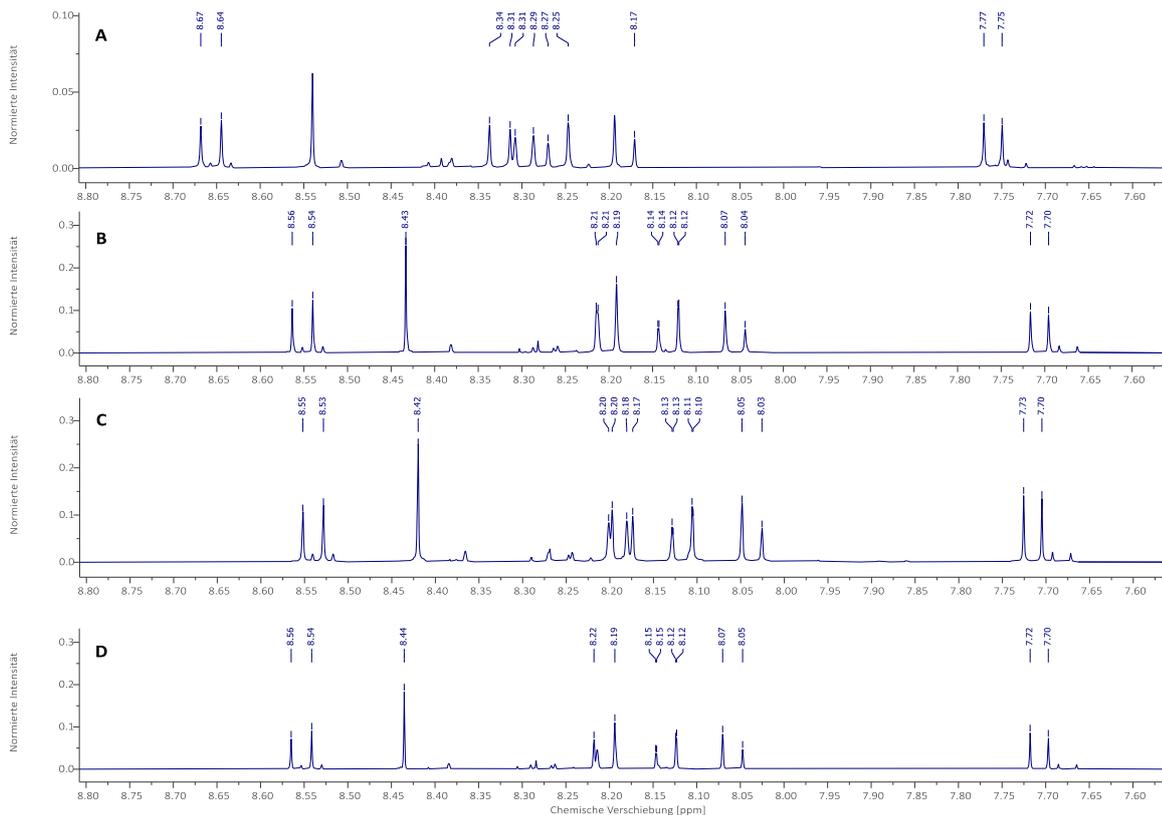


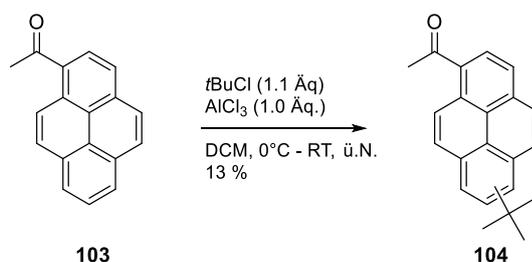
Abb. 7.21: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 6,8-Dibrompyrenol **62** in Aceton- d_6 . A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von D. Maus ohne TFA. B: Verbindung von D. Maus mit TFA. C: Ansatz ii ohne TFA. D: Ansatz ii mit TFA.

7.5.2. *tert*-Butyl-Gruppe

Die Einführung von *tert*-Butyl-Gruppen an Pyren ist weit verbreitet, da dadurch die Bildung von Excimeren verhindert werden kann.^[311–314] Daher wurde versucht die etablierte Methode zu übernehmen um bestimmte Positionen des Pyren-Gerüsts abzuschirmen. Die Substitution mit einer *tert*-Butyl-Gruppe an 1-Hydroxypyren führte, vermutlich aufgrund hoher Lichtempfindlichkeit, zu einer nicht näher charakterisierbaren Verbindung. Die Friedel-Crafts-Alkylierung mit AlCl_3 wurde daher direkt an Pyren getestet.^[315,316] Dabei sollte sich ein *tert*-Butyl-Rest an Position 2 oder 7 des Pyren-Gerüsts einführen lassen. Die Synthese nach Miura *et al.*^[317] lieferte jedoch symmetrisches, disubstituiertes Pyren (**102**) in Reinform (Abb. A. 21) oder zusammen mit einer nicht abzutrennenden, asymmetrisch

substituierten Verbindung, die vermutlich nur eine *tert*-Butyl-Gruppe enthielt. Durch eine Erhöhung der AlCl_3 -Konzentration und Erniedrigung der *tert*-Butylchlorid-Konzentration von 1.2 zu 0.92 Äquivalenten wurden vermutlich verschiedene, mono-substituierte Verbindungen erhalten. Diese konnten säulenchromatographisch jedoch nicht getrennt werden.

Um die Position der *tert*-Butyl-Gruppe besser dirigieren zu können wurde Acetylpyren (**103**) eingesetzt. Die Acetylgruppe könnte in einem folgenden Schritt, wie schon von der klassischen Synthese von 1-Hydroxypyren bekannt, über eine Bayer-Villiger Oxidation und anschließender Verseifung in ein Pyrenol-Derivat umgesetzt werden.^[19,318,319] Alternativ könnte die Acetyl-Gruppe auch in eine andere funktionelle Gruppe wie ein Imin umgewandelt werden.^[320] Durch die Umsetzung von Acetylpyren (**103**) wurde bei der Alkylierung nur monosubstituiertes Produkt erhalten (Schema 7.14). Dabei kann jedoch keine genaue Aussage über die Position der *tert*-Butyl-Gruppe getroffen werden. Ausgeschlossen werden kann eine Substitution an den Positionen 2, 3 oder 7, sowie in der K-Region, da keine Singulett-Peaks im $^1\text{H-NMR}$ zu finden waren. Die Ausbeute der *tert*-Butyl-Verbindung **104** lag bei 13 %, als Hauptprodukt wurde Acetylpyren (67 %) selbst erhalten. Die Ausbeute an alkylierter Verbindung ist deutlich geringer als beim Einsatz von Pyren (63 %)^[317] oder 1-Methylpyren (80 %)^[204,206]. Eine geringere Ausbeute oder ein nicht vollständiger Umsatz ist aufgrund des desaktivierenden Charakters der Keto-Gruppe in Verbindung **103** nicht erstaunlich.^[296] Jedoch wurde mit einer stöchiometrischen Menge an Lewis-Säure gearbeitet, was die weitere Optimierung der Reaktion deutlich einschränkt.



Schema 7.14: Einführung einer *tert*-Butyl-Gruppe als sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe.

7.5.3. Einführung von CF_3 -Gruppen via CuCF_3 -Spezies

CF_3 -Gruppen zeigen einen elektronenziehenden Effekt und sollten dadurch zur Modifizierung von Photosäuren geeignet sein (Tab. 2.1). Die Einführung am aromatischen Gerüst ist über intermediär erzeugtes CuCF_3 ^[321] vorstellbar. Das CuCF_3 Reagenz wurde nach Kremlev *et al.* und D. Maus mit Hilfe des Ruppert-Prakash-Reagenz (TMSCF_3) ^[322–324] als CF_3 -Quelle und Silberfluorid als nukleophilen Initiator hergestellt. Dabei entstehen zunächst Me_3SiF und AgCF_3 , welches mit Kupfer-Pulver zu CuCF_3 weiter reagiert. 6,8-Dibrompyrenol (**62**) wurde analog zu D. Maus zu Verbindung **105** umgesetzt (Schema 7.15). Dabei wurde

aufgrund der hohen Lichtempfindlichkeit des AgF, unter größtmöglichem Lichtausschluss gearbeitet. Das $^1\text{H-NMR}$ lässt auf die Entstehung von mindestens zwei unterschiedlichen Verbindungen schließen. Eine genaue Charakterisierung des gewünschten Produkts war, ähnlich wie bei D. Maus, nicht möglich. In den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren sind jedoch deutlich zwei Signalsätze auszumachen, die zu einer Aryl- CF_3 -Verschiebung passen könnten und auf ein Haupt- und Nebenprodukt hinweisen würden (Abb. A. 22).^[325]



Schema 7.15: Umsetzung von 6,8-Dibrompyrenol (**62**) mit intermediär erzeugtem CuCF_3 .

Die Bildung des CuCF_3 -Reaktanden ist der kritische Schritt der Reaktion. Lishchynskiy *et al.*^[326] oder Tomashenko *et al.*^[327] stabilisieren die reaktive Spezies mit Liganden für eine bessere Handhabung und erzielen deutlich bessere Ergebnisse. Die als Nebenprodukt bei der Reaktion entstehende Lewis-Säure CuBr führt zur weiteren Destabilisierung des CuCF_3 -Reagenz.^[326] Eine radikalische oder nukleophile aromatische Substitution konnte als Mechanismus bisher ausgeschlossen werden, wodurch die oxidative Addition des Arylhalogenids an Cu(I) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Generell sind Aryl-iodide die dafür bevorzugten Reaktionspartner. Elektronenreichere Arylbromide, wie im vorliegenden Fall, konnten von Lishchynskiy *et al.* teilweise erst bei höheren Temperaturen umgesetzt werden. Gleichzeitig wurde bei Temperaturen über 50°C jedoch eine weitere Zersetzung der CuCF_3 -Spezies festgestellt.^[326,328] Dies spricht dafür, dass der Einsatz von Dibrompyrenol (**62**) für die Einführung von CF_3 -Gruppen unter diesen Bedingungen ungeeignet ist.

7.5.4. Borylierung und Einführung von CF_3 -Gruppen via Togni-Reagenz

Die Einführung einer CF_3 -Gruppe am aromatischen Gerüst kann auch über einen zuvor eingeführte Boronsäure mittels Togni-Reagenz^[329,330] gelingen (Abb. 7.22). Eine erfolgreiche, direkte Synthese von 6,8-Ditrifluormethylpyrenol mit der hypervalenten Iod-Spezies ist, aufgrund der stark regioselektiven Reaktion, unwahrscheinlich. Diese wird durch ortho-dirigierende Gruppen, wie im vorliegenden Fall die Hydroxygruppe, bestimmt und bietet daher nicht die Möglichkeit weitere Positionen zu substituieren. Durch die Verwendung von borylierten Verbindungen wird diese Einschränkung umgangen.^[331,332]

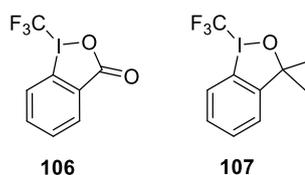
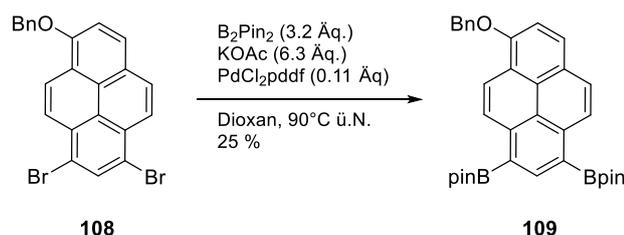


Abb. 7.22: Die bekanntesten Togni-Reagenzien **106** und **107** zur Einführung von CF_3 -Gruppen.

Dazu wurde zunächst Benzyl-geschütztes Dibrompyrenol (**108**) in einer Miyaura-Reaktion boryliert (Schema 7.16).^[333,334] Zuvor konnte von D. Maus schon 1,6-Dibrompyren (**72**) und methyl-geschütztes 6-/8-Brompyrenol unter ähnlichen Bedingungen umgesetzt werden.^[18,335] Höher substituierte 1-Hydroxypyren-derivate konnten bisher mittels Miyaura-Borylierung nicht erfolgreich synthetisiert werden. Auch Kupfer-katalysierte Umsetzungen oder ein Metall-Halogen-Austausch mit Li-Organylen zur Einführung eines Boronsäureesters führten nicht zur gewünschten Produktbildung.^[18,20,336] Bei der Umsetzung von Verbindung **108** mit Bis(pinacolat)dibor wurde **109** in einer Ausbeute von 25 % erhalten (Schema 7.16).^[337] Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte einen breiten Peak bei 31.3 ppm, welcher den Boronsäureestern zugeordnet werden konnte.^[338,339] Daneben fand sich noch ein zweiter weniger intensiver Peak bei 22.4 ppm, was auf die Bildung eines Nebenproduktes hindeutet. Auch im 1H -NMR ist eine weitere aromatische Spezies auszumachen. Allgemein konnten bei der Reaktion noch weitere Isomere isoliert werden, jedoch nicht in Reinform. Die schwierige säulenchromatographische Aufreinigung führte vermutlich zu einem signifikanten Produktverlust. Dabei lieferte eine zu schnelle Elution Isomerengemische, wurde jedoch langsamer gesäult, verblieben die Fraktionen auf dem Säulenmaterial.



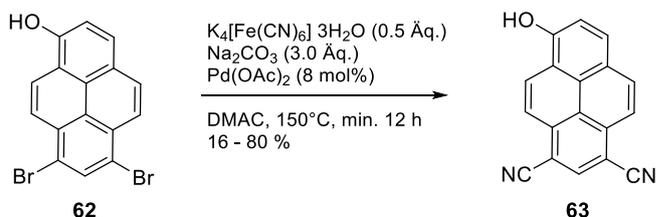
Schema 7.16: Borylierung von geschütztem Dibrompyrenol.

Die weitere Umsetzung des Boronsäureesters mit Natriumperodat in THF und Wasser führte vermutlich nicht zur gewünschten Boronsäure. Diese wird jedoch zur spezifischen Umsetzung mit dem Togni-Reagenz **107** und zur Einführung der CF_3 -Gruppen benötigt.^[332] Bei der Umsetzung des Borpinakolsäureesters **109** mit der hypervalenten Iod-Spezies **107** konnte mittels Dünnschichtchromatographie zwar eine Umsetzung beobachtet werden, jedoch keine Verbindung isoliert werden. Aufgrund der sterischen Hinderung durch die Pinakol-Reste wäre auch eine Substitution an anderer Stelle vorstellbar, beispielsweise in der ortho-Position oder am Phenyl-Rest. Togni *et al.* beschreiben, dass die

Reaktionsbedingungen innerhalb einer Substratklasse stark variieren können. Außerdem erschwert der bisher ungeklärte Reaktionsmechanismus die Optimierung der Reaktionsbedingungen. Dabei gibt es Hinweise auf einen SET-Mechanismus, sowie auf einen Ligandenaustausch am hypervalenten Iod und einen nukleophilen Angriff einer $[\text{CF}_3]$ -Spezies.^[331,340]

7.5.5. Einführung von Carbonyl-Gruppen

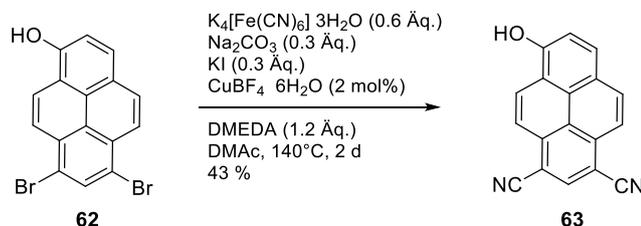
Nitril-Gruppen haben vergleichbar hohe Hammett-Koeffizienten (Tab. 2.1).^[87] Außerdem kann bei 2-Naphtol-Derivaten eine deutliche Absenkung der pK_s - und pK_s^* -Werte mit CN-Gruppen erreicht werden (Abb. 2.6). Die Einführung gelingt nach Weissman *et al.*^[341] über eine Pd-katalysierte Cyanisierung von Verbindung **62** (Schema 7.17). Als ungiftige Nitril-Quelle wurde dabei gelbes Blutlaugensalz verwendet.^[342] Die Ausbeuten von Verbindung **63** schwanken jedoch stark (16-80 %). Dies wurde auch schon von D. Maus beobachtet (9-61 %).^[310]



Schema 7.17: Synthese von 6-Hydroxypyren-1,3-dicarbonitril (**63**) nach Weissmann *et al.*

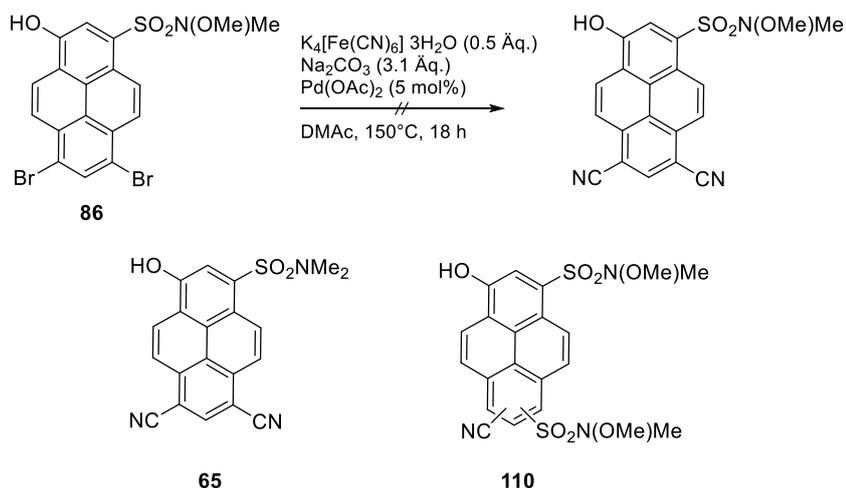
Eine Variation der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der eingesetzten Menge an Palladium-Katalysator, Blutlaugensalz oder der Reaktionszeit führte zu keiner signifikanten Änderung der Ausbeute. Schareina *et al.*^[343] trockneten das Kaliumhexacyanoferrat(II) vor Verwendung, was jedoch bei Weissmann *et al.* und B. Finkler keinen Einfluss auf die Ausbeute hatte.^[17,341] Dagegen beobachtet Weissmann *et al.* einen deutlichen Einfluss der Partikelgröße des gelben Blutlaugensalzes. Eine durchschnittliche Partikelgröße von 312 μm lieferte 99 % Umsatz, wohingegen bei einer Größe von durchschnittlich 464 μm nur 5 % Umsatz in Benzonitril erreicht wurde. Daher wurde auch fein gemörsertes $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Trihydrat getestet. Es konnte jedoch keine signifikante Änderung zu vorherigen Ausbeuten beobachtet werden. Eine mögliche Vergiftung des Pd-Katalysators wie bei D. Maus, konnte nicht beobachtet werden.^[19] Die einmalige oder mehrmalige Zugabe von Palladiumacetat zeigte keine Änderung des Umsatzes. Auch wurden stark unterschiedliche Ausbeuten (28 & 47 %) erhalten, wenn die Reaktion gleichzeitig und unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde. Als Nebenprodukt wurde bei der Reaktion ein nicht zu trennendes Isomergemisch erhalten. Vermutlich handelt es sich dabei um Verbindungen mit jeweils nur einem Nitrilsubstituenten.

Neben der Palladium-katalysierten Variante von Weissmann *et al.*^[341] wurde auch eine Cu-katalysierte Methode von Schareina *et al.*^[343] getestet (Schema 7.18). Dabei wurde als Hauptprodukt ebenfalls ein Isomerenmisch erhalten, sowie das 6,8-Dicarbonitril **63** mit einer Ausbeute von 43 %. Inwiefern die Synthese nach Schareina *et al.* ggü. der von Weissmann *et al.* Vorteile bietet ist noch unklar. Bei reproduzierbaren Ausbeuten wäre diese jedoch deutlich vorzuziehen.



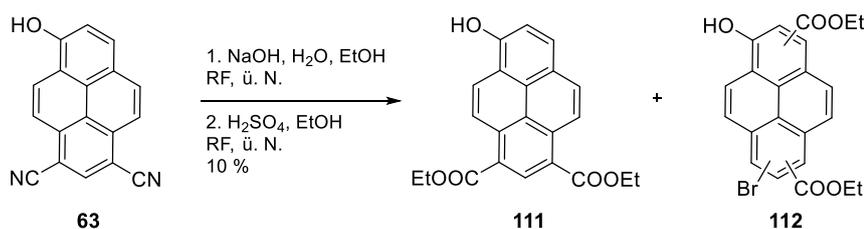
Schema 7.18: Umsetzung von 6,8-Dibromopyrenol (**62**) zur Nitril-Verbindung (**63**) nach Schareina *et al.*

Unter Standardbedingungen werden Nitril-Substituenten bei einer Substitution mit Sulfonsäureestern oder -amiden zur Carbonsäure verseift. Daher erfolgt eine Einführung in der Regel erst nach der Funktionalisierung von Position 3. D. Maus konnte dadurch das Sulfonamid-Derivat **65** und V. Kiefer die Mono-Nitril-Verbindung **110** synthetisieren.^[19,22] Aufgrund dessen wurde die Synthese analog zu D. Maus mit der Sulfonamid-Gruppe von V. Kiefer getestet (Schema 7.19). Das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden. Die Reaktionsverfolgung mittels Dünnschichtchromatographie zeigte die Bildung mehrerer Produkte und einen unvollständigen Umsatz. Eine Erhöhung der verwendeten Katalysatormenge oder der Konzentration des Blutlaugensalzes führten dabei zu keiner Änderung. Die Einführung der Nitrilgruppen lieferte bei 1-Hydroxypyren zwar schwankende Ausbeuten, jedoch konnte immer Produkt isoliert werden. Bei der Synthese von Verbindung **110** wurden mehrere Fraktion erhalten und das gewünschte Produkt in geringer Ausbeute. Das Dimethylsulfonamid-Derivat **65** konnte unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen jedoch in einer Ausbeute von 23 % erhalten werden.^[19] Daher kann vermutet werden, dass das *N,O*-Dimethylhydroxylamid unter diesen Reaktionsbedingungen eine ungeeignete funktionelle Gruppe ist.



Schema 7.19: Einführung von Nitril-Gruppen an schon funktionalisiertem 1-Hydroxypyren und analog erhaltene Verbindungen von D. Maus (**65**) und V. Kiefer (**110**).

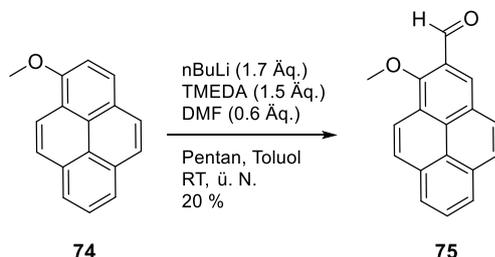
Da Carbonyl-Verbindungen ebenfalls einen elektronenziehenden Effekt auf das Pyren-Gerüst ausüben können (Tab. 2.1), wurde aktiv die Hydrolyse der Nitril-Verbindung **63** getestet. Um die Aufarbeitung einer wasserlöslichen Verbindung zu vermeiden, wurde **63** in den entsprechenden Carbonsäureethylester **111** überführt (Schema 7.20).^[344] Bei der Reaktion konnte noch eine zweite Fraktion isoliert werden, welche im ¹H-NMR ein dreifach substituiertes 1-Hydroxypyren mit zwei Carbonsäureestern (**112**) lieferte. Das MS-Spektrum zeigte eine Verbindung mit einem m/z-Verhältnis von 440.27, sowie dem charakteristischen Isotopenmuster eines Brom-Substituenten (Abb. A. 24). Vermutlich wurde zu Beginn der Syntheseroute dreifach bromiertes 1-Hydroxypyren als unerkannte Nebenverbindung eingesetzt, da ein direkter Austausch einer Nitril-Gruppe des Hexacyanoferrats auf unsubstituierte Aromaten nicht bekannt ist.^[345–349]



Schema 7.20: Synthese des Diesters **111** durch Hydrolyse der Nitril-Verbindung **63**.

Bei Verwendung des Methoxypyrens **74** kann nach Demerseman *et al.*^[265] eine Aldehyd-Funktion an Position 2 eingeführt werden (Schema 7.21). Die Ausbeute von 63 % konnte dabei nicht reproduziert werden. Verbindung **75** wurde nur in einer Ausbeute von 20 % erhalten. In einer Folgereaktion sollte die Bildung eines Imins stattfinden. Dabei wurden zwei Fraktionen erhalten, wobei Eine wiedererhaltenem Edukt **75** zugeordnet werden konnte.^[266] Die zweite Fraktion zeigte im ¹H-NMR deutlich ins Hochfeld verschobene Peaks im Vergleich zu **75**. Da weiterhin die Signale der Aldehyd-Gruppe, sowie aller aromatischen

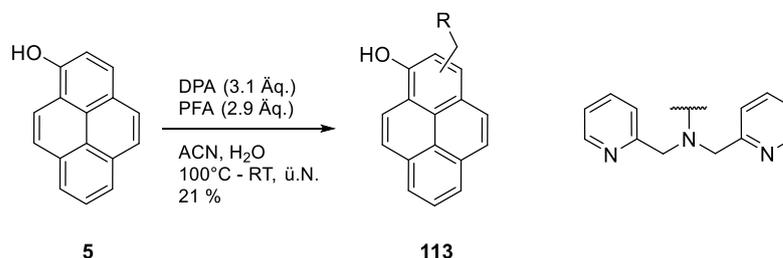
Protonen und Methyl-Protonen im NMR-Spektrum zu erkennen waren, konnte dennoch nicht von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden. Kristallstrukturen der erhaltenen Fraktionen zeigten in beiden Fällen nur Verbindung **75**, was jedoch die Substitution an Position 2 verifiziert (Abb. A. 23).



Schema 7.21: Einführung einer Aldehyd-Funktion an Position 2 des Pyren-Gerüsts.

7.5.6. Einführung von Aminen

Analog zur Synthese der Zn^{2+} -Fluoreszenzsonde von Burdette *et al.*^[184] wurde an Pyrenol die Einführung eines DPA-Substituenten an Position 2 getestet. In einer Mannich-Reaktion konnte vermutlich Verbindung **113** in einer Ausbeute von 21 % erhalten werden (Schema 7.22). Eine schlechte Löslichkeit und große Anzahl an aromatischen Protonen verhinderten eine eindeutige Identifizierung des Substitutionsmusters am Pyren-Gerüst. In hochauflösenden MS-Spektren konnte Verbindung **113** nachgewiesen werden. Die MS-Spektren deuten jedoch auch auf die Bildung größerer Moleküle hin, wobei keine der Massen einer mehrfachen Substitution mit DPA entsprach. Die Lumineszenzspektren zeigten keine Änderung im Vergleich zu Pyrenol (**5**, Abb. A. 26). Dies ist nicht verwunderlich, da das DPA-Molekül über eine Alkyl-Gruppe an das aromatische System gebunden ist und somit nicht zur Delokalisierung der Elektronen beiträgt. Eine analoge Synthese zu Schema 7.22, an 6,8-Dibrompyrenol (**62**), führte zu keiner Produktbildung.



Schema 7.22: Synthese des monosubstituierten Pyrenols **113** zur möglichen Anwendung als Zn^{2+} -Sonde.

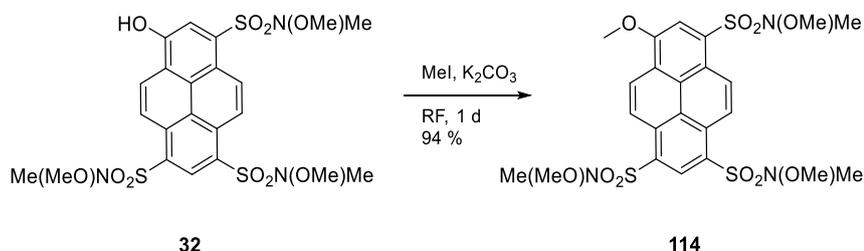
7.6. Substitutionen an Hydroxy- und Aminofunktion

Bei den besprochenen Molekülen beruhen die photosauren Eigenschaften auf der Fähigkeit Protonen im angeregten Zustand zu übertragen. Daher ist die Hydroxy- oder Aminofunktion der Verbindungen elementar um als Photosäure zu agieren. Dennoch ist es gelegentlich sinnvoll diese funktionellen Gruppen zu substituieren, ob innerhalb einer Syntheseroute oder mit der Absicht die Photoazidität zu unterdrücken.

7.6.1. Methylierung

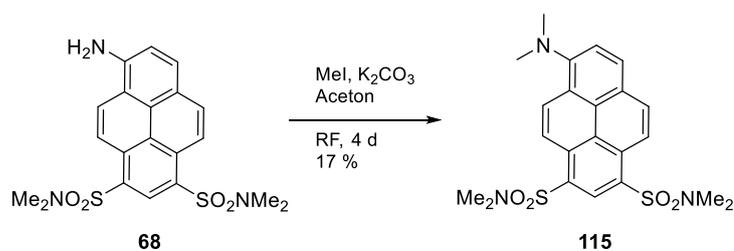
Die Methylierung der Hydroxy-Funktion stellt eine einfache Möglichkeit dar die Photoazidität und den ESPT zu unterdrücken. Die resultierende Verbindung kann z.B. als Referenz zur näheren Charakterisierung der eigentlichen Photosäure dienen.^[44,350]

Zu Herstellung des methylierten Derivats **114** wurde Verbindung **32** mit Methyljodid in Aceton zum Rückfluss erhitzt.^[351] Verbindung **114** konnte dadurch in exzellenter Ausbeute (94 %) isoliert werden (Schema 7.23). Im Vergleich zu Spies *et al.*^[44] wurde die Reaktion nicht in DMSO durchgeführt, was die Aufarbeitung erheblich erleichterte. Dies war möglich, da hier direkt die Sulfonamid-Verbindung **32** methyliert wurde und nicht schon auf Stufe des HPTS (**1**). Spies *et al.* beobachteten bei der früheren Einführung der Methyl-Gruppe eine Verringerung der Ausbeute z.B. von Verbindung **114** im Vergleich zur Synthese der Photosäure. Dieses Problem wurde hier umgangen.



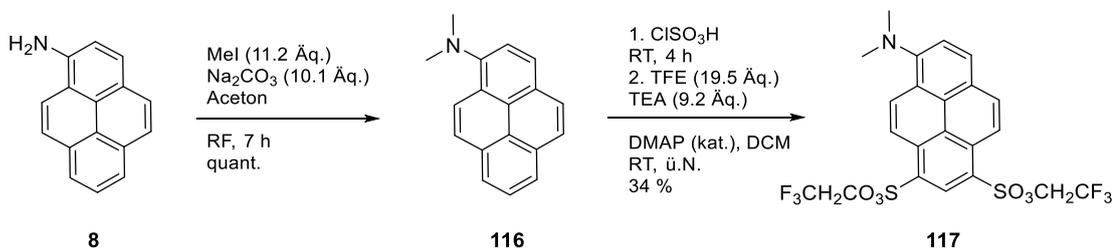
Schema 7.23: Synthese der methylierten Verbindung **114**.

Die Einführung von Methylresten an bereits substituierten 1-Aminopyrenderivaten gestaltet sich im Gegensatz zu den 1-Hydroxypyrenderivaten schwierig. Photosäure **68** zu methylieren gelang erst nach vier Tagen refluxieren und mit einer Ausbeute von 17 % (**115**, Schema 7.24). Mittels Dünnschichtchromatographie war auch nach zwei Tagen immer noch Edukt **68** in der Reaktionslösung nachweisbar. Die nach vier Tagen erhaltenen Fraktionen konnten, bis auf das gewünschte Produkt, nicht weiter identifiziert werden. D. Maus konnte bei der Verwendung der dreifach substituierten Verbindung APTA (**17**) nach einer Reaktionszeit von einem Tag und bei einer sehr hohen Methyljodid-Konzentration, keinen Umsatz feststellen.^[310] Dies zeigt, dass Methylierungen vor Einführung von Substituenten an 1-Aminopyrenen zu bevorzugen sind.



Schema 7.24: Methylierung der Photosäure **68**.

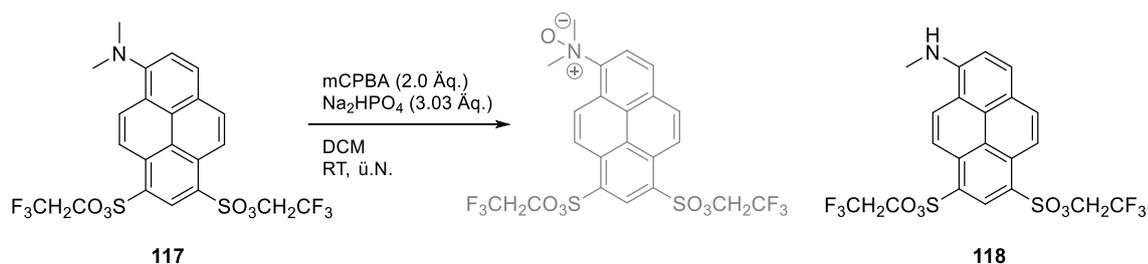
Bei der analogen Methylierung von Pyrenol (**5**) wurde 1-Methoxypyren (**74**) in quantitativer Ausbeute erhalten. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen konnte 1-Aminopyren (**8**) ebenfalls quantitativ methyliert werden (**116**, Schema 7.25). Die weitere Umsetzung zu **117** lieferte dabei leicht höhere Ausbeuten gegenüber nicht methyliertem Aminopyren (Schema 7.4).



Schema 7.25: Quantitative Methylierung von 1-Aminopyren und Weiterreaktion zur substituierten Verbindung **117**.

Die methylierte Verbindung **117** (Schema 7.25) zeigte sich überraschend anfällig gegenüber Oxidation. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte eine Umwandlung an Luft beobachtet werden (Abb. A. 27), welche in DCM mit *m*CPBA auch fluoreszenzspektroskopisch verfolgt werden konnte (Abb. A. 28). Daher wurde getestet die entstehende Verbindung synthetisch zu reproduzieren. Ein vorstellbares Oxidationsprodukt wäre ein *N*-Oxid (Schema 7.26). Nach Lewis *et al.*^[352] bilden sich solche *N*-Oxide bei der Umsetzung von Dimethyl-Anilin-Derivaten mit *m*CPBA. Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren mit dem Edukt **117**, sowie der freien Photosäure **66**, zeigt die Herstellung einer neuen Verbindung (Abb. 7.23 A-C; Abb. A. 29). Die ¹H-NMR- und MS-Spektren wiesen jedoch, anstatt auf die Bildung eines *N*-Oxids, auf die Abspaltung einer einzelnen Methylgruppe und Bildung von Verbindung **118** hin.

Die hergestellte Verbindung **118** stimmt nur in den Emissionsspektren mit dem zuvor beobachteten Oxidationsprodukt überein. In den Anregungsspektren zeigt sich keine Übereinstimmung (Abb. 7.23 B, D). Daher kann nicht davon ausgegangen werden, dass es sich um die gleichen Verbindungen handelt.



Schema 7.26: Umsetzung von Verbindung **117** und potenzielles Reaktionsprodukt **118**.

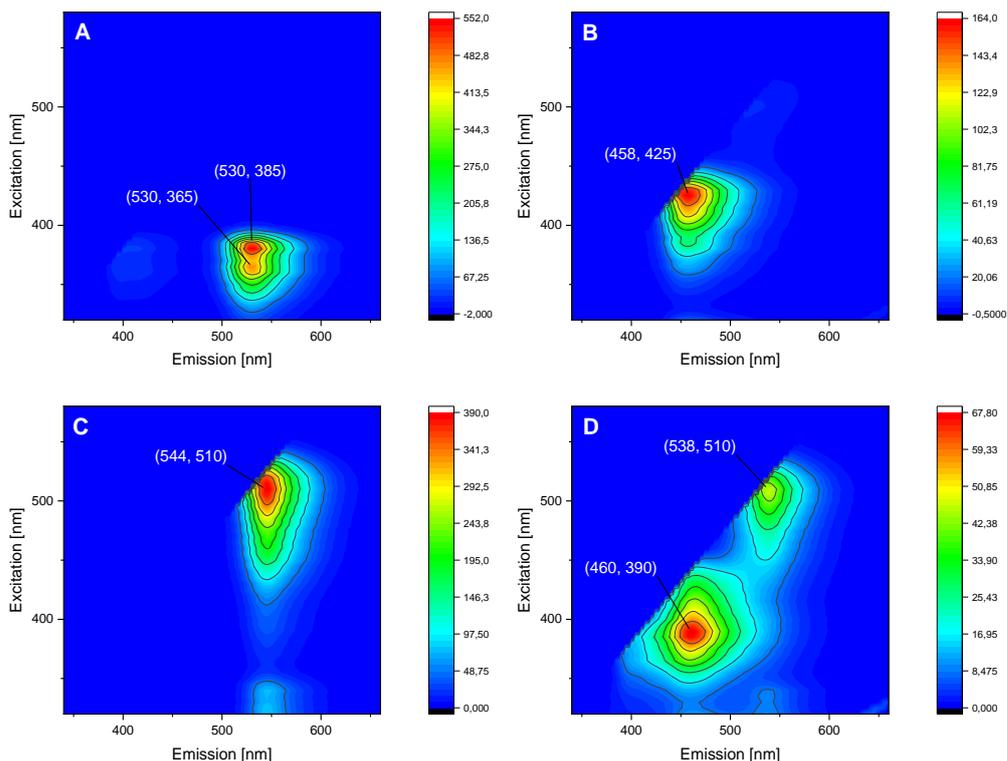
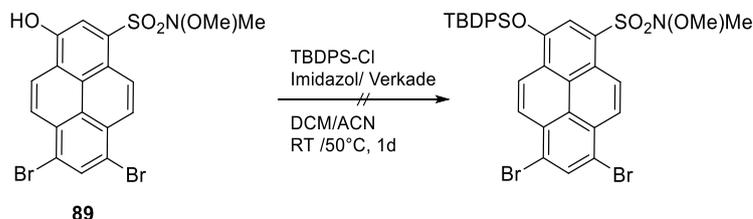


Abb. 7.23: 2D-Fluoreszenzspektren in DCM von A: Verbindung **66** mit HClO_4 , B: potenzielles Reaktionsprodukt **118**, C: Verbindung **117** und D: Oxidationsprodukt von Verbindung **117** aus einem Küvettenexperiment.

7.6.2. Schutzgruppen

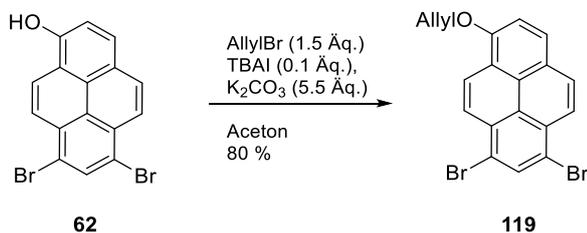
Um etwaige Nebenreaktionen zu verhindern kann es sinnvoll sein die photoazide Gruppe innerhalb einer Syntheseroute zu schützen, beispielsweise bei der Synthese der HPTS-Derivate (vgl. Schema 7.1). Zur Schützung einer phenolischen Hydroxyfunktion eignen sich in der Regel Silizium-basierte Schutzgruppen wie TBDPS.^[353,354] B. Finkler konnte an verschiedenen mono-bromierten Photosäure-Derivaten TBDMS^[355]- und TBDPS^[356]-Schutzgruppen, mit Imidazol als Base und Ausbeuten von 33-86 %, einführen.^[17] Daher wurde an Verbindung **89** die Einführung von TBDPS getestet, um in einer Folgereaktion die Br-Substituenten ersetzen zu können (Schema 7.27). Jedoch konnte bei der Synthese mit Imidazol als Base kein geschütztes Produkt isoliert werden. Bei der Verwendung der Verkade-Base^[357,358] konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung nur die

Schutzgruppe selbst isoliert werden. Obwohl B. Finkler teilweise hohe Ausbeuten der silylierten Verbindungen erhielt, zeigten sich diese mitunter schon bei Aufreinigung als sehr labil. Spätestens bei der bei ihm durchgeführten Palladium-katalysierten CO-Insertion zeigte sich nur eine Abspaltung der Schutzgruppe. Durch die elektronenziehenden Substituenten der Photosäuren ist vermutlich die RO⁻-Spezies so gut stabilisiert, dass es eine hervorragende Abgangsgruppe darstellt.^[17]

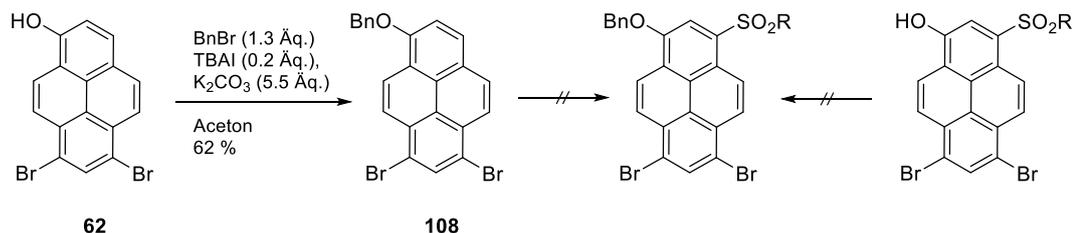


Schema 7.27: Getestete TBDPS-Schätzung der dibromierten Verbindung **89**.

Allyl- und Benzyl-Schutzgruppen stellten sich für Pyren-Derivate dagegen als deutlich stabilere Schutzgruppen heraus.^[17,291] Allyldibrompyrenol **119** konnte mit einer Ausbeute von 80 % synthetisiert werden (Schema 7.28). Die Einführung der Benzyl-Schutzgruppe an 6,8-Dibrompyrenol (**108**) funktionierte in guter Ausbeute von 62 % (Schema 7.29). Jedoch konnte ausgehend davon keine Sulfonamid-Gruppe an Position 3 eingeführt werden. Daher wurde versucht die Hydroxyfunktion nach Einführung eines Sulfonamids zu schützen. Dadurch konnte jedoch nicht das gewünschte Produkt in ausreichender Menge oder Reinform isoliert werden. Dies zeigt das stark unterschiedliche Verhalten von Mono- und Dibrom-Derivaten. Bei vergleichbaren Pyren-Verbindungen mit nur einem Brom-Substituenten können Allyl- und Benzyl-Schutzgruppen auch bei vorhandenen Sulfonsäureamiden in guter Ausbeute (31-76 %) eingeführt werden.^[17,255]



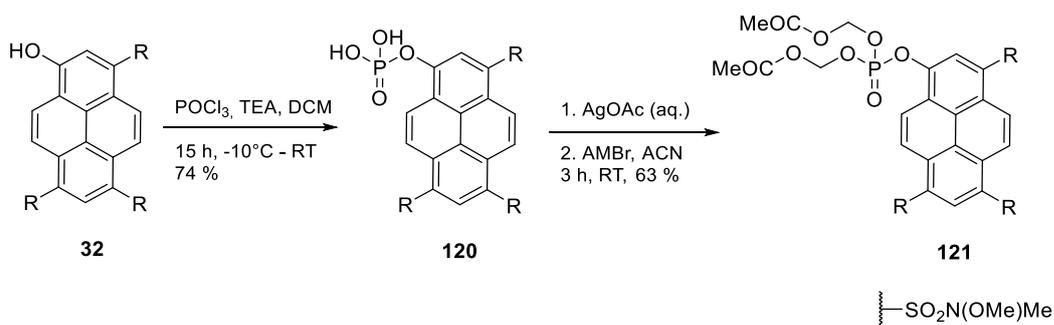
Schema 7.28: Synthese des geschützter Dibrompyrenols mittel Allyl-Schutzgruppe.



Schema 7.29: Schätzung von Dibrompyrenol mit Benzylbromid.

7.6.3. Phosphorylierung

Durch die Substitution der Hydroxyfunktion von Verbindung **32** mit Phosphoroxychlorid werden zwar die photoaziden Eigenschaften verloren, jedoch konnte dadurch ein Enzymsubstrat (**120**) für die alkalische Phosphatase generiert werden.^[16,286] Durch Veresterung der Phosphorsäuregruppe wurde zusätzlich ein zell-permeables Substrat (**121**) erhalten, welches innerhalb der Zelle wieder zu Verbindung **120** gespalten werden kann.^[359,360]



Schema 7.30: Synthese des Enzymsubstrats **120** für den Nachweise alkalischer Phosphatase in Zellen.

Bei der Synthese des Phosphorsäure-Triesters **121** stellte sich heraus, dass nur das Acetoxymethyl-Bromid Reagenz (AMBr) der Firma *Sigma-Aldrich* zum gewünschten Produkt führt. AMBr in vergleichbarer Reinheit von *TCI* zeigte im $^1\text{H-NMR}$ einen unbekanntem Peak bei 5.67 ppm, welcher bei längerer Lagerung anstieg. Im Reagenz von *Sigma-Aldrich* ist dieses Signal nur in extrem geringer Intensität zu finden gewesen (Abb. A. 30). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich das Reagenz von *TCI* mit der Zeit hinweg zersetzt und ein Nebenprodukt gebildet wurde, welches nicht an die Phosphorsäure **120** addieren kann. Vorstellbar wäre z.B. die Bildung eines tertiären Alkohols durch den Angriff eines freien Bromids. Eine Aldol-Addition oder Kondensation kann vermutlich ausgeschlossen werden, da dabei eine deutlich größere Anzahl an Signalen im $^1\text{H-NMR}$ generiert werden würden.

Die Aufreinigung von Verbindung **121** gestaltet sich aufgrund der Labilität gegenüber Kieselgel schwierig. Daher wurden die Einführung stabilerer Phosphorsäureester an **32** getestet (Abb. 7.24). Für das Phosphorsäure-Derivat **122** war eine säulenchromatographische Aufreinigung möglich. Messungen in Pufferlösung (pH 8) zeigten jedoch eine direkte Abspaltung des Esters, was Verbindung **123** zur Verwendung als zellgängiges Enzymsubstrat unbrauchbar macht. Verbindung **124** wurde nur in sehr geringer Menge erhalten, lässt sich aber mittels Umkerphasen-Chromatographie aufreinigen und zeigte eine gute Löslichkeit in Pufferlösung (pH 8). In Fluoreszenzexperimenten konnte jedoch keine Umsetzung mit alkalischer Phosphatase beobachtet werden. Das Diphenyl-Derivat **125** zeigte sich ähnlich labil gegenüber Kieselgel wie **121** und ist nahezu unlöslich in

Wasser (pH 8). Das Pivalinsäure-Derivat **126** und das Diethyl-Derivat **127** wurden bisher nicht ausreichend getestet, um genaue Aussagen treffen zu können. Verbindung **126** scheint jedoch vielversprechend, da die Verwendung des Pivalinsäurerestes als zellpermeable Schutzgruppe bereits erfolgreich eingesetzt wurde.^[361–363]

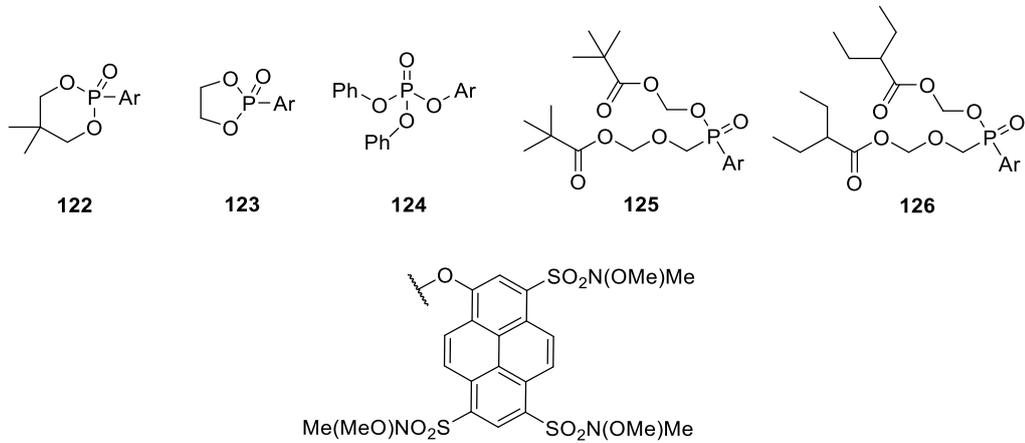


Abb. 7.24: Synthetisierte Phosphorsäuretriester als Enzymsubstrate für die Umsetzung mit alkalischer Phosphatase.

7.7. Anwendungen

7.7.1. Nachweise alkalischer Phosphatase

Die Enzymsubstrate **120** bzw. **121** konnten zum Nachweis alkalischer Phosphatase in Meningeom-Zellen verwendet werden.^[364,365] Mit den synthetisierten Farbstoffen wurde zudem eine ratiometrische Fluoreszenzmessung ermöglicht (Abb. 7.25 A). Dabei findet eine irreversible Änderung der Molekülstruktur in Anwesenheit alkalischer Phosphatase statt.

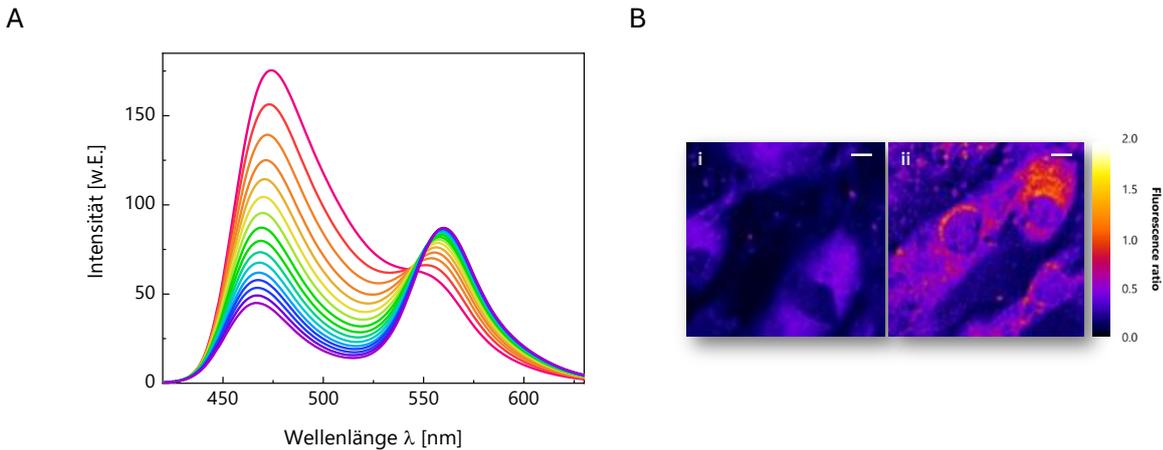
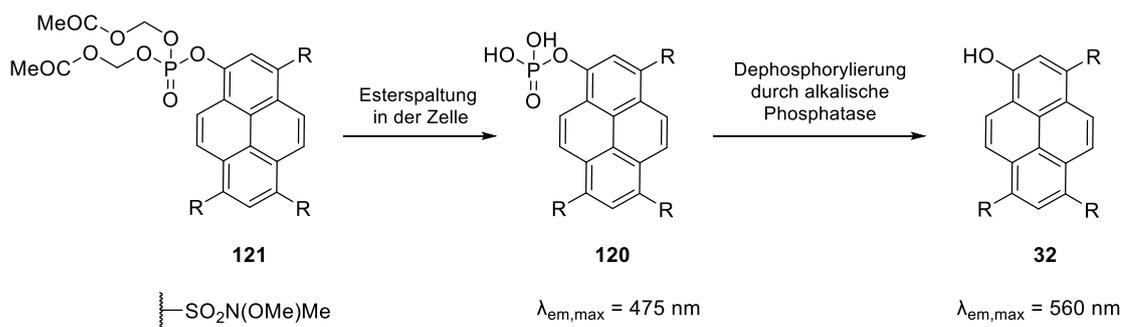


Abb. 7.25: A: Änderung der Fluoreszenzintensität von **120** durch Umsetzung mit alkalischer Phosphatase. B: Vergleich von Meningeom-Tumorzellen ohne (i) und mit (ii) vorhandener alkalischer Phosphatase-Aktivität.

Die Acetoxymethylester-Gruppen in Verbindung **121** werden für die Zellgängigkeit des Fluorophors benötigt, innerhalb der Zelle aber vermutlich durch Hydrolasen gespalten. Liegt ein bösartiger Meningeom-Tumor vor, ist in den Zellen kaum oder keine Aktivität der alkalischen Phosphatase nachweisbar. Die Fluoreszenzintensität des eigentlichen Enzymsubstrats **120** wäre also hoch ($\lambda_{em,max} = 475$ nm). In Anwesenheit von alkalischer Phosphatase, was in der Regel bei gutartigen Meningeomen der Fall ist, würde die Signalintensität der Photosäure **32** ($\lambda_{em,max} = 560$ nm) deutlich ansteigen, da das Phosphat gespalten wird (Schema 7.31).^[366–369] In Kooperation mit dem Universitätsklinikum des Saarlandes konnte der Farbstoff als ein proof-of-concept schon erfolgreich in BEN-MEN-1-Zellen und Meningeom-Zellkulturen verlässlich die An- oder Abwesenheit alkalischer Phosphatase nachweisen (Abb. 7.25 B).^[370]



Schema 7.31: Reaktionsweg zum Nachweis alkalischer Phosphataseaktivität und Grundlage der ratiometrischen Messung mittels Enzymsubstrat **120** und **32**.

7.7.2. Metall-Koordination

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Pyrenderivate mit DPA-Liganden synthetisiert. Eine Kombination aus dem metallkoordinierenden Liganden DPA mit einem Pyrenderivat als Fluorophor könnte eine neuartige, ratiometrische Sonde im sichtbaren Bereich ermöglichen. Die sehr schlechte Löslichkeit der 1-Hydroxyderivate **82** und **84**, sowie die unklare Zusammensetzung der Verbindung **87**, führten zur Auswahl des disubstituierten 1-Aminopyrenderivats **85** als zunächst geeignetstes Sondenmolekül.^[180,371-373] Mit diesem wurden Absorptions- und Fluoreszenztitrations mit verschiedenen Metallsalzen durchgeführt. Bei Bindung eines Metallions an DPA sollte eine Intensitätsänderung in den Lumineszenzspektren erfolgen, bei zusätzlicher Bindung an Hydroxy- oder Aminofunktion eine Änderung der Wellenlängenmaxima.^[373] Mit Verbindung **85** kann zunächst eine Bindung über die NH_2 -Gruppe ausgeschlossen werden. Dadurch würde später ein Vergleich, welchen Einfluss eine photosaure Gruppe auf die Bindung ausübt, möglich.

Aufgrund der hohen Spezifität von DPA gegenüber Zn^{2+} , wurde zunächst dieses Metallion mit Verbindung **85** getestet. Eine Koordination konnte jedoch nicht festgestellt werden. Erst bei hohen $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ -Konzentrationen (1 mM) kommt es zu einem Intensitätsabfall, was eher auf ein unspezifisches Quenchen der Fluoreszenz, z.B. durch das Gegenion, schließen lässt.

Bei der Titration von Cu^{2+} -Ionen wurde wie zu erwarten immer eine Fluoreszenzlöschung beobachtet, weshalb genaue Aussagen über eine Intensitätsänderung in Emissions- und Anregungsspektren schwierig sind. In den Absorptionsspektren ist eine Rotverschiebung (30 nm), sowie Anstieg der Extinktion bei 509 nm zu erkennen (Abb. 7.26). Ähnliche Effekte konnten auch Phapale *et al.*, unter vergleichbaren Bedingungen, mit der DPA-Pyren-Sonde **20** (Abb. 4.1) feststellen. Es kann sich in keinem der Fälle um den Einfluss der Eigenfarbe des verwendeten Kupfersalzes handeln, da $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 795 nm besitzt.^[179] Bei der Absorptionstitration von **85** mit CuCl_2 Dihydrat zeigte sich

eine Sättigung bei 1.2 Äquivalenten des Metallsalzes, was ebenfalls den Ergebnissen von Phapale *et al.* entspricht und auf eine 1:1 Koordination hinweisen würde (Abb. A. 1).

Über eine Verschiebung der Fluoreszenzmaxima bei der Titration mit Cu^{2+} wird bei Phapale *et al.* für Verbindung **20** keine Aussage getroffen.^[179] In ersten Experimenten mit Verbindung **85** konnte eine deutlich bathochrome Verschiebung, unabhängig vom Gegenion, festgestellt werden. Besonders ausgeprägt ist diese in den Anregungsspektren (Abb. 7.26, Abb. A. 6). Bei einer Konzentration an Cu^{2+} -Ionen von $6 \mu\text{M}$ ($\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$) ist dabei zunächst noch eine hypsochrome Verschiebung zu erkennen, die vermutlich auf das Vorliegen unterschiedlicher Spezies hindeutet. Die Quantenausbeute von 83 % von Verbindung **85** führt dazu, dass die Änderung auch über einen größeren Konzentrationsbereich des Kupfersalzes beobachtet werden kann. Bei einem Kupfergehalt von $5 \mu\text{M}$ konnte immer noch eine Quantenausbeute von 16 % gemessen werden, wohingegen beispielsweise Verbindung **20** ohne Cu^{2+} nur eine Fluoreszenzquantenausbeute von 31 % aufweist.

Der Vergleich mit anderen Systemen als Verbindung **20** gestaltet sich schwierig. Beispielsweise zeigte die Kupfer-Sonde von Gosh *et al.* zwar eine bathochrome Verschiebung zusammen mit einer Erhöhung der Extinktion, jedoch ist dies auf die Öffnung des Spirolactamrings des Rhodamin-Fluorophors nach Metallbindung zurückzuführen.^[182]

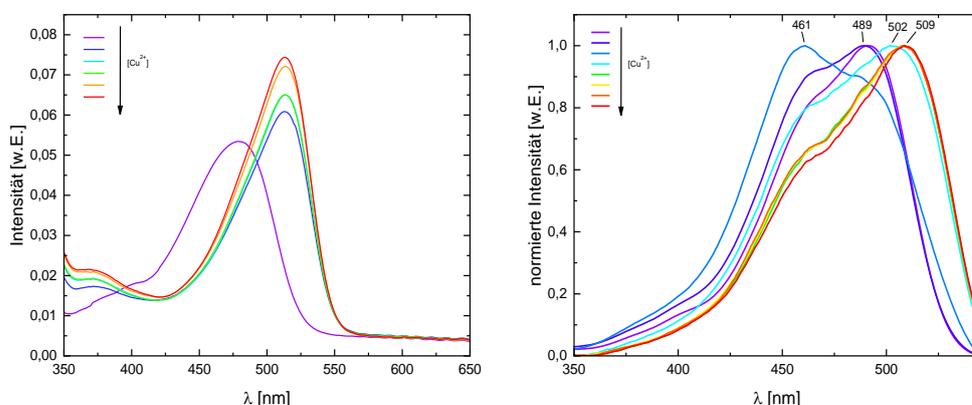


Abb. 7.26: Absorptions- und Anregungsspektren von Verbindung **85** mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Hemipentahydrat in Methanol ($\lambda_{\text{det}} = 560 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 4 \mu\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0\text{-}55 \mu\text{M}$).

Von Interesse könnte auch die Bindung von Lanthanoiden sein, insbesondere im Hinblick auf die Anionen-Detektion in Biologie und Medizin. Aufgrund langer Fluoreszenzlebenszeiten ermöglichen Lanthanoid-Komplexe eine gute Abgrenzung zur kurzlebigen Autofluoreszenz biologischer Proben, sowie ein hohes Signal zu Rauschen Verhältnis.^[374,375]

Zur Überprüfung, ob Verbindung **85** als Komplexbildner in Frage kommt, wurde diese mit verschiedenen Lanthanoidsalzen in Methanol titriert und spektroskopisch verfolgt. Für YbCl_3 zeigte sich eine bathochrome Verschiebung (10 nm) im Absorptionsspektrum. Die Änderung der Wellenlängenmaxima kann dabei nicht auf eine Protonierung des Moleküls

zurückgeführt werden. Wurde Verbindung **85** mit verschiedenen Konzentrationen an TFA versetzt, ist in den Spektren eine hypsochrome Verschiebung bei steigender Protonenkonzentration zu beobachten (Abb. A. 8). Bei der Fluoreszenztitration mit YbCl_3 zeigt sich außerdem eine deutliche Minderung der Intensität in Emissions- und Anregungsspektren (Abb. 7.27, Abb. A. 7).

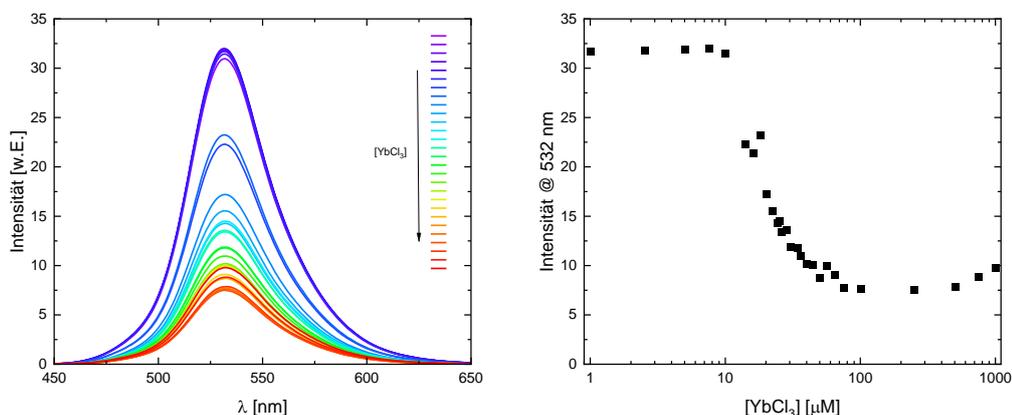


Abb. 7.27: Emissionsspektrum ($\lambda_{em,max} = 532 \text{ nm}$) von Verbindung **85** mit YbCl_3 Hexahydrat und Änderung der Emissionsintensität in Abhängigkeit der YbCl_3 -Konzentration in Methanol ($\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 4 \mu\text{M}$, $[\text{YbCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

Wurde unter den gleichen Bedingungen $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ eingesetzt konnte keine Änderung in den Absorptions- oder Emissionsspektren beobachtet werden (Abb. A. 9), was eine Abhängigkeit der Bindung vom vorhandenen Gegenion zeigt. Einwertige und zweiwertige Metalle wie KCl oder ZnCl_2 scheinen dieses Verhalten im Fall von Verbindung **85** nicht zu zeigen, jedoch konnte bei anderen dreiwertigen Kationen ein vergleichbarer Intensitätsabfall beobachtet werden. Getestet wurden dazu die Chloride folgender Lanthanoide: La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Lu^{3+} , sowie Sb^{3+} . Von diesen zeigte SbCl_3 den größten bathochromen Shift im Absorptionsspektrum ($\Delta = 24 \text{ nm}$) und stärksten Intensitätsabfall im Emissionsspektrum (Abb. 7.28). Die verwendeten Lanthanoide verhalten sich dagegen ähnlich zu YbCl_3 (Abb. A. 10 - Abb. A. 15). Der Grund hierfür könnte eine Abhängigkeit der Bindung von der Größe des Kations sein. Sb^{3+} hat einen Ionenradius von 90-94 pm, wohingegen der Ionenradius der Lanthanoide bei 100-150 pm liegt.^[376]

Die Änderungen in den Lumineszenzspektren zeigten, dass für dreiwertige Metallsalze eine Bindung an **85** stattfindet, die abhängig vom eingesetzten Gegenion und möglicherweise des Ionenradius ist. Dadurch bietet sich die Möglichkeit Verbindung **85** bzw. Derivate aus 1-Aminopyren und DPA als spezifische Anionen-Sonde für Chlorid einzusetzen. Ähnlich zu Chinolin-Verbindungen, welche die Chlorid-Konzentrationen in physiologischen Proben als ON-OFF-Probe detektieren können.^[377,378]

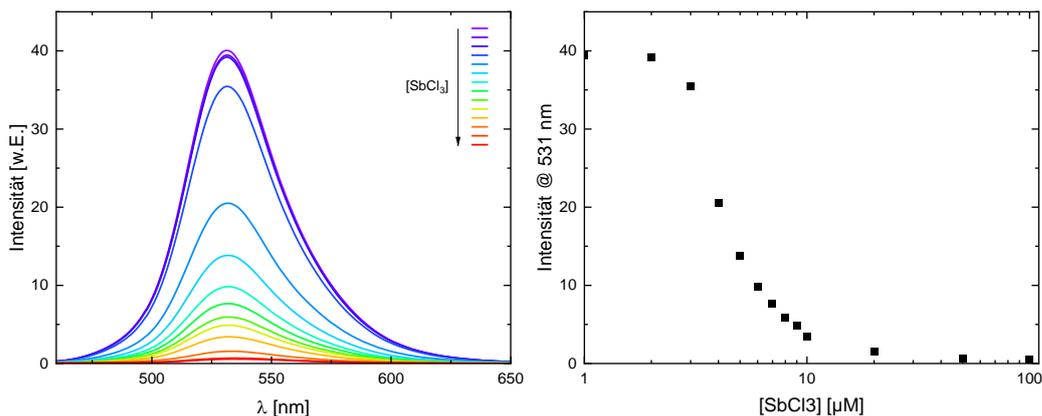


Abb. 7.28: Emissionsspektren ($\lambda_{em,max} = 531 \text{ nm}$) von Verbindung **85** mit SbCl_3 und Änderung der Emissionsintensität in Abhängigkeit der SbCl_3 -Konzentration in Methanol ($\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 3.6 \mu\text{M}$, $[\text{SbCl}_3] = 0\text{-}100 \mu\text{M}$).

Neben Verbindung **85** wurde auch das Pyrenolderivat **113** mit Zn^{2+} -Ionen getestet. Bei einer Koordination von Zn^{2+} -Kationen zwischen DPA und Hydroxygruppe, kann nach Burdette *et al.*^[184] eine hypsochrome Verschiebung in den Fluoreszenzspektren erwartet werden. In den Emissionsspektren konnte keine solche Änderung beobachtet werden, jedoch zeigte sich bei einer hohen Zn^{2+} -Konzentration eine Abnahme der RO-Spezies. Dies könnte auf eine Koordination zwischen Zn^{2+} und ROH-Spezies hindeuten, wodurch der zu beobachtende ESPT abnimmt (Abb. 7.29). In den Anregungsspektren kommt es zu keiner vergleichbaren Intensitätsverringernung, was eine Bindung ausschließlich an die ROH-Spezies bedeuten würde. Auszuschließen ist jedoch nicht, dass es aufgrund der hohen ZnCl_2 -Konzentration auch zu Quenching-Prozessen durch das Gegenion gekommen ist. Außerdem wurde bei den Messungen, analog zu Burdette *et al.*, mit EDTA gearbeitet, was durch die Komplexbildungseigenschaften auch einen unbekanntem Einfluss auf die Messungen ausübt.

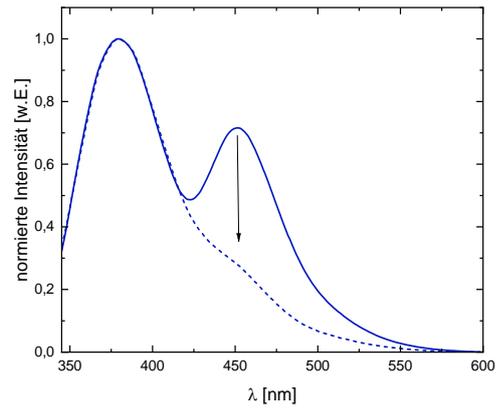


Abb. 7.29: Emissionsspektren von Verbindung **113** in Pufferlösung ohne (durchgezogene Linie) und mit (gestrichelte Linie) ZnCl₂ (pH: 13.4; 50 mM PIPES, 100 mM KCl, 10 μM EDTA, [113] = 13 μM, [ZnCl₂] = 3 mM, λ_{exc} = 330 nm).

8. Zusammenfassung & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten bekannte Methoden teilweise auf die Synthese neuer 1-Hydroxy- oder 1-Aminopyrenderivate übertragen werden, z.B. für die Verbindungen **85** und **86**. Außerdem konnte die Ausbeute des HFIP-Derivats **67** durch optimierte Reaktionsbedingungen deutlich erhöht werden. Nähere Untersuchungen der bekannten Synthese des Pyrenolderivats **32** zeigten eine starke Abhängigkeit der Ausbeute von der eingesetzten Eduktmenge. Dieses *downscaling*-Problem führt zu einer erschwerten Reaktionsoptimierung für neue Verbindungen, da die Edukte oftmals nicht oder nur nach langwierigen Synthesen, in ausreichender Menge vorhanden sind.

Die methylierte Verbindung **117** zeigte eine unerwartete Zersetzung an Luft. Die Reaktion konnte in einem Küvettenexperiment reproduziert und die Umwandlung spektroskopisch verfolgt werden. Die Synthese eines möglichen Oxidationsproduktes zeigte dabei nicht die gleichen spektralen Eigenschaften wie in den vorherigen Experimenten. Daher bedarf es weiterer Synthesen wie z.B. der Ozonolyse von Verbindung **117**, zur Identifizierung des Oxidationsproduktes.^[379–382]

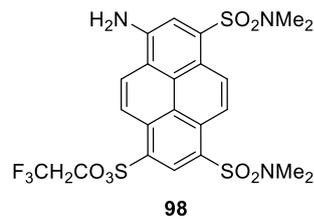
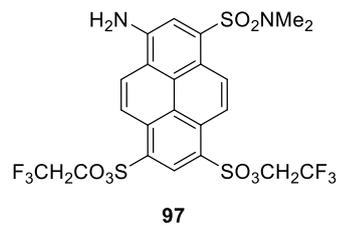
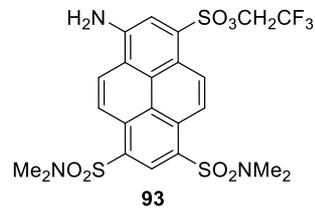
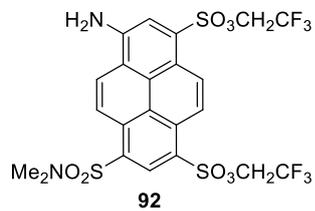
Neue Syntheserouten, wie die getestete Einführung eines einzelnen Sulfonsäuresubstituenten oder von Amin- und Carbonylgruppen sind teilweise schwer zu beurteilen. Unklar ist ob auch hier, wie im Fall von Verbindung **32**, ein *downscaling*-Problem vorliegt oder andere Reaktionsoptimierungen notwendig sind.

Die 1-Aminopyrenderivate **94**, **95** und **96** zeigten eine überraschende Produktbildung. MS-Spektren und eine Einkristallanalyse konnten die Einführung eines Chlorid-Atoms durch ClSO₃H an den Regioisomere zeigen. Der Einsatz von ClSO₃H als Chlorierungsreagenz bei Raumtemperatur und ohne Katalysator ist bisher nicht bekannt. Die Einführung von Chlorid-Substituenten bietet neue synthetische Möglichkeiten für asymmetrische Photosäuren, beispielsweise für Palladium-katalysierte Methoden, die bisher nicht erfolgreich waren.^[383–387]

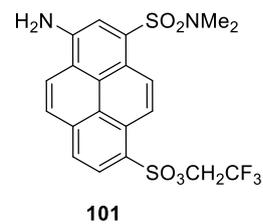
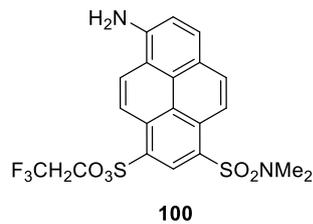
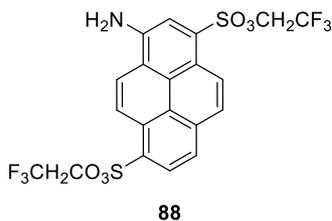
Durch die Isolierung und weitere Umsetzung erhaltener Isomerenfraktionen konnten erfolgreich zehn neue, asymmetrische 1-Aminopyrenderivate synthetisiert werden (Abb. 8.1). Die dabei erhaltenen Substitutionsmuster sind für 1-Aminopyrene bisher nahezu unbekannt und können für 1-Hydroxypyrene bisher nicht oder nur mit großem Aufwand erhalten werden. Über die Bildung entsprechender Diazoniumsalze mit anschließender Phenolverkochung wäre ein Austausch der NH₂- zu OH-Gruppen vorstellbar, wodurch sich die Substitutionsmuster auch auf 1-Hydroxypyrene übertragen ließen.^[21,388–390] Auch bei anderen Reaktionen, wie z.B. der Einführung von CN-Gruppen, wurden Isomerenfraktionen

erhalten. Eine weitere Umsetzung solcher Fraktionen könnte das Spektrum an funktionellen Gruppen nochmals deutlich erweitern.

Drei Sulfon-Substituenten



Zwei Sulfon-Substituenten



Derivate mit Chlorid-Substituent

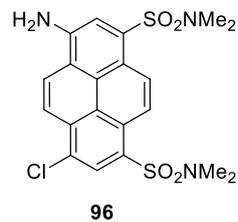
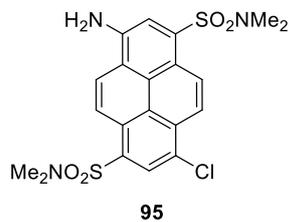
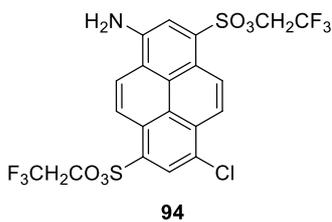


Abb. 8.1: In dieser Arbeit synthetisierte neuartige, asymmetrische 1-Aminopyrenderivate.

Mittels der großen Anzahl asymmetrischer Derivate ließ sich ein Modell zur vereinfachten NMR-Analyse neuer Verbindungen anfertigen. Dieses bietet die Möglichkeit durch die chemischen Verschiebungen von C-6 und C-8, diesen Positionen die entsprechenden Substituenten zuzuordnen. Durch die Synthese weiterer 1-Aminopyrenderivate kann das Modell in Zukunft kontinuierlich erweitert werden und bei Vorliegen ausreichender asymmetrischer 1-Hydroxypyrene auch auf diese Photosäuren übertragen werden.

Durch die synthetisierten Regioisomere konnten die Änderungen in Absorption und Fluoreszenz gegenüber symmetrischer Verbindungen näher analysiert werden. Dabei zeigte sich, dass eine Substitution in Position 3 nahezu keine Effekt auf die Wellenlängenmaxima hat, ganz im Gegensatz zu den Position 6 und 8. Dies bietet die Möglichkeit in Position 3 funktionelle Gruppen einzuführen die z.B. als Linker für die Kupplung an Glasoberflächen in der Einzelmolekülspektroskopie eingesetzt werden können, ohne dabei große spektrale Nachteile einzugehen. Die Stellung der elektronenziehenden Substituenten in den Positionen 6 und 8 zeigte dabei keine Auswirkungen auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren.

Des Weiteren bietet die Funktionalisierung der photosauren Gruppe die Möglichkeit neuer Anwendungen, z.B. das Enzymsubstrat **121**, welches schon erfolgreich zum Nachweis alkalischer Phosphatase in Meningeom-Zellen eingesetzt werden konnte. Da die eingeführten Ester-Gruppen sehr labil sind bezüglich der chromatographischen Aufreinigung, sind weitere Experimente mit anderen Ester-Gruppen notwendig. Einige Phosphorsäuretriester wurden in der vorliegenden Arbeit dafür schon getestet.

Die Verbindung der Metall-koordinierenden Gruppe DPA und einem Pyrenderivat als Fluorophor zeigte für Verbindung **85** keine typische Komplexierung von Zn^{2+} -Ionen. Eine deutliche Änderung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima konnte jedoch bei Zugabe von Cu^{2+} -Ionen festgestellt werden. Dadurch könnte das 1-Aminopyrenderivat **85** als ON-OFF-Sonde in Frage kommen und die Änderung der Emissionsmaxima zusammen mit den guten Quantenausbeuten für spezifische Cu^{2+} -Fluoreszenzmessungen ausgenutzt werden. Gegenüber vergleichbaren Cu^{2+} -Sonden, z.B. Verbindung **20**, fluoresziert das disubstituierte 1-Aminopyrenderivat **85** auch im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, was spektroskopische Analysen vereinfacht. Des Weiteren zeigte sich ein starker Intensitätsabfall in den Emissionsspektren bei der Verwendung von Chloriden verschiedener Lanthanoide, sowie Antimon. Weitere Analyse von Verbindung **85**, z.B. hinsichtlich der Bindungsverhältnisse, könnte die Verwendung als spezifische Sonde für geringste Chlorid-Konzentrationen ermöglichen.^[377,378,391]

9. Experimentelle Daten

9.1. Allgemeine Angaben

Die in der Arbeit verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien der folgenden Unternehmen waren in den Beständen der Arbeitsgruppe vorhanden oder wurde über das Zentrale Chemikalienlager (ZChL) der Universität bezogen und ohne weiter Aufreinigung eingesetzt: *Acros Organics, Alfa Aesar, Carbolution, Carl Roth, Fisher Scientific, Merck, Sigma-Aldrich, TCI*.

NMR-Spektren wurden an einem Kernspinspektrometer der Firma *Bruker*, BioSpin GmbH, Rheinstetten, Deutschland aufgenommen: Bruker Avance II 400. Ausgestattet mit einer 5 mm BBO-Sonde (^1H 400 MHz, ^{13}C 100 MHz, 298 K) und dem Standard Puls-Programm der Topspin 3.2 Software. Die Spektren wurden mit dem Programm MestReNova 14.2.2 von Mestrelab Research S.L. ausgewertet. ^{11}B -NMR-Spektren wurden in Quarzglas-NMR-Röhrchen aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in *parts per million* (ppm) angegeben. S = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden am UV-VIS-Spektrometer V-650 bzw. Fluoreszenzspektrometer FP-6500 der Firma *Jasco Deutschland GmbH*, in Polystyrol- oder Quarzglas Küvetten, aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit OriginPro, Version 2024 oder älter von *OriginLab Corporation*, Northampton, MA, USA.

Fluoreszenz-Quantenausbeuten wurden mittels Absolute PL Quantum Yield Spectrometer C11347 der Firma *Hamamatsu* gemessen. Dazu wurde im Single-Modus dieselbe Anregungswellenlänge gewählt wie in den entsprechenden Emissionsspektren. Die Integration des gemessenen Spektrums erfolgte über die Correction-Funktion der Software und ist bei der Dokumentation mit angegeben.

Die säulenchromatographische Aufreinigung der synthetisierten Farbstoffe erfolgte mit Normalphasen-Kieselgel von *Sigma-Aldrich* (60 Å, 230-400 mesh). Außerdem wurden die Produkte teilweise mit Hilfe des puriFlash XS 420 Säulenautomaten von *Interchim* aufgereinigt. Verwendet wurden dafür folgenden Chromatographiesäulen von *Interchim*: PF-30SIHP-F0040, PF-30SIHP-F0040, PF-30C18HP-F0025, PF-30C18HP-F0040.

Die Massenspektren wurden von der der Servicestelle Massenspektrometrie der Universität des Saarlandes gemessen. Die Ionisation der Proben erfolgte in der Regel mit Elektronenspray-Ionisation, im negativen Modus.

Einkristallstruktur-Analysen wurden an einem Bruker D8 Venture Diffraktometer mit einer abgedichteten Mikrofokusröhre und einem Photon II-Detektor, durch die Servicestelle

Einkristalldiffraktometrie der Universität des Saarlandes, durchgeführt. Es wurde monochromierte $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) verwendet. Die Daten wurden bei 143(2) K gesammelt und in einer Multi-Scan-Methode, um Absorptionseffekte zu korrigieren. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung von SHELXT^[392] gelöst und durch Vollmatrix-Least-Squares-Berechnungen auf F^2 (SHELXL2018^[393]) in der grafischen Benutzeroberfläche Shelxle^[394] verfeinert.

9.2. Synthesevorschriften und analytische Daten

Trinatrium-8-acetoxypyren-1,3,6-trisulfonat

HPTS **1** (3.00 g, 5.73 mmol) und wasserfreies Natriumacetat (95.0 mg, 1.16 mmol) wurden in Essigsäureanhydrid (35 mL) suspendiert und für insgesamt 23.5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit THF (62 mL) verdünnt, abgesaugt, dreimal mit EE und zweimal mit Aceton gewaschen. Da noch Edukt nachgewiesen werden konnte, wurde nochmals eine geringe Menge NaOAc zugegeben und in Ac₂O (35 mL) für 8 h refluxiert. Danach wurde der Aufreinigungsschritt nochmals wiederholt und Trinatrium-8-acetoxypyren-1,3,6-trisulfonat als ein gelblich-grauer Feststoff (2.78 g, 4.91 mmol, 86%) erhalten.^[11,286]

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.23 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 9.14 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 9.10 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 9.07 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.12 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 2.57 (s, 3H).

Verbindung **1**

Trinatrium-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat, HPTS^[11,286]

Pyrentetrasulfonat **30** (14.3 g, 23.4 mmol) wurde in NaOH-Lösung (7.5 M, 50 mL) gelöst und für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde konzentrierte Salzsäure (20 mL) zugegeben. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abgesaugt, mit EE gewaschen und getrocknet. Zur Ausfällung einer weiteren Produktfraktion wurde die Mutterlauge eingeeengt und mit NaCl ausgesalzen, der gelbe Feststoff abgesaugt und wiederum getrocknet. HPTS **1** (8.33 g, 15.9 mmol, 68 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.18 (s, 1 H), 8.31 (d, J = 9.5 Hz, 1 H), 8.87 (d, J = 9.8 Hz, 1 H), 8.99 (d, J = 9.8 Hz, 1 H), 9.00 (s, 1 H), 9.02 (d, J = 9.5 Hz, 1 H), 10.7 (s, 1 H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ 112.6, 118.3, 119.4, 121.0, 122.6, 124.4, 125.0, 125.4, 125.8, 126.6, 127.9, 128.4, 138.8, 139.0, 143.2, 151.3.

Verbindung **30**

Tetranatrium-pyren-1,3,6,8-tetrasulfonat^[11,286]

Pyren **26** (10.0 g, 49.5 mmol) wurde in H₂SO₄ (35.0 mL) suspendiert und Na₂SO₄ (15.0 g, 106 mmol) in kleinen Portionen zugegeben. Zur Reaktionsmischung wurde Oleum (65 Gew. % , 40.0 mL) unter Kühlung im Wasserbad langsam zugegeben. Die tief dunkelgrüne Lösung wurde für 5 h gerührt und im Anschluss auf Eis (etwa 200 mL) gegeben. Der ausgefallene grüne Feststoff wurde abfiltriert, mit EE gewaschen und getrocknet. Für eine

weitere Produktfraktion wurde die Mutterlauge nochmals ausgesalzen. Erhalten wurde das Tetrasulfonat **30** (21.5 g, 35.2 mmol, 71 %) als grüner Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.06 (s, 2 H), 9.14 (s, 4 H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO): δ 124.7, 125.3, 126.8, 127.6, 140.8.

Verbindung **32**

8-Hydroxy-*N,N',N''*-trimethoxy-*N,N',N''*-trimethylpyren-1,3,6-trisulfonamid^[11,286]

Trinatrium-8-acetoxypyren-1,3,6-trisulfonat (3.01 g, 5.31 mmol) wurde in SOCl₂ (14.1 mL, 194 mmol) suspendiert, mit DMF (96 μ L, 1.25 mmol) versetzt und für 5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit H₂O gewaschen. Nach Trocknung im HV wurde das Säurechlorid **81** direkt weiter umgesetzt.

N,O-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid (2.91 g, 29.8 mmol) wurde in DCM (61 mL) suspendiert, TEA (7.00 mL) zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Das in DCM (210 mL) gelöste Säurechlorid **81** wurde portionsweise zur Hydroxylamin-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und für fünf Tage bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde HCl-Lösung (1 M) zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase insgesamt drei Mal mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, PE/EE 6/4 - 3/7, R_f 0.49 PE/EE 4/6) wurde das Sulfonsäureamid **32** (1.52 g, 2.59 mmol, 49 %) als gelber Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 10.94 (s, 1H), 9.50 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 9.46 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 9.31 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 9.29 (s, 1H), 8.98 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 2.97 (s, 3H), 2.95 (s, 3H), 2.92 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 154.86, 136.47, 135.43, 135.21, 131.36, 130.90, 127.25, 126.78, 126.74, 126.28, 125.87, 125.76, 123.93, 123.46, 122.99, 119.07, 63.84, 63.74, 63.71, 39.05, 38.98, 38.98.

Spektroskopische Daten

$\lambda_{\max, \text{abs}}$	508 nm (H ₂ O)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} \text{ 480 nm})$	559 nm (H ₂ O)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} \text{ 580 nm})$	513 nm (H ₂ O)

Verbindung 38

Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat^[11,286]

Trinatrium-8-acetoxypyren-1,3,6-trisulfonat (986 mg, 1.74 mmol) wurde in SOCl₂ (10.0 mL) suspendiert, mit DMF (100 µL, 1.30 mmol) versetzt und für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit H₂O gewaschen und getrocknet.

2,2,2-Trifluorethanol (1.50 mL, 20.5 mmol) wurde unter N₂-Atmosphäre in DCM (20 mL) gelöst und nach Zugabe von TEA (2.00 mL, 14.4 mmol) auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe des Sulfonsäurechlorids und DCM (10 mL) wurde die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt und drei Tage bei RT gerührt. Nach Zugabe von HCl-Lösung (1 M, 80 mL), wurden die Phasen getrennt und zwei Mal mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/EE 7/3 - 1/1, R_f 0.2 PE/EE 1/1) wurde Verbindung **38** (439 mg, 623 µmol, 34 %) als oranger Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.38 (s, 1H), 9.28 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 9.17 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 9.07 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 9.01 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 8.63 (s, 1H), 4.91 (qd, *J* = 8.3, 7.5 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 156.30, 135.30, 134.03, 133.54, 132.31, 130.40, 129.03, 127.16, 126.91, 126.83, 126.31, 125.17, 124.73, 124.68, 123.30, 121.97, 121.93, 121.04, 118.36, 66.90 – 66.15 (m).

Verbindung 39

Tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-yl)-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat^[11,286]

Trinatrium-8-acetoxypyren-1,3,6-trisulfonat (1.00 g, 1.77 mmol) wurde in SOCl₂ (10.0 mL) suspendiert, mit DMF (100 µL, 1.30 mmol) versetzt und für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit H₂O gewaschen und getrocknet.

1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (2.00 mL, 19.0 mmol) wurde unter N₂-Atmosphäre in DCM (20 mL) gelöst und nach Zugabe von TEA (2.00 mL, 14.4 mmol) auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe des Sulfonsäurechlorids und DCM (10 mL) wurde die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt und für 3 Tage bei RT gerührt. Nach Zugabe von HCl-Lösung (1 M, 60 mL), wurden die Phasen getrennt und zwei Mal mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/EE 7/3 - 1/1, R_f 0.1 PE/EE 1/1) wurde **39** (545 mg, 600 µmol, 34 %) als orange-gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton) δ 6.28-6.41 (m, 2 H), 6.47 (sept, $J = 5,6$ Hz, 1 H), 8.68 (s, 1 H), 9.07 (d, $J = 9,8$ Hz, 1 H), 9.10 (d, $J = 9,8$ Hz, 1 H), 9.25 (d, $J = 9,8$ Hz, 1 H), 9.37 (d, $J = 9,8$ Hz, 1 H), 9.42 (s, 1 H).

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton) δ 73.4, 118.8, 121.1, 121.1, 123.3, 125.1, 126.1, 126.5, 126.6, 126.8, 130.3, 131.2, 132.4, 134.0, 134.6, 136.0, 157.1.

Verbindung **53**

6-/8-Bromopyren-1-ol^[16]

1-Hydroxypyren (452 mg, 2.07 mmol) wurde in ACN (abs. 60 mL) gelöst, in einem Eis-Kochsalz-Bad abgekühlt, mit NBS (413 mg, 2.32 mmol) und $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (350 μL , 2.57 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Reaktion vor Licht geschützt ist. Am nächsten Tag wurde NaHSO_3 -Lösung (38 %, 50 mL) und Et_2O (150 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase zweimal mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Et_2O auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch aufgereinigt ($n\text{P}/\text{EE}$ 7/3, R_f 0.35 $n\text{P}/\text{Et}_2\text{O}$ 7/3). Verbindung **53** wird in einer Ausbeute von 64 % erhalten (393 mg, 1.32 mmol).

Hauptisomer:

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.69 (s, 1H), 8.59 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.31 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 8.22 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.08 – 8.01 (m, 2H), 7.90 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H).

Nebenisomer:

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.70 (s, 1H), 8.59 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.48 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 8.22 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.19 – 8.15 (m, 2H), 8.08 – 8.01 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H).

Verbindung **62**

6,8-Dibromopyren-1-ol^[19]

1-Hydroxypyren (1.50 g, 6.88 mmol) wurde in DCM (276 mL) gelöst, im Eisbad abgekühlt und mit Brom (710 μmol , 13.9 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen und dabei vor Lichteinstrahlung geschützt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit Aceton auf Kieselgel aufgezogen. Die säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 65/35 - 1/1, R_f 0.30 $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 6/4) lieferte Verbindung **62** (1.96 mg, 5.22 mmol, 76 %) als braunes Pulver.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.32 (s, 1H), 8.15 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 133.24, 129.22, 128.91, 128.54, 127.09, 124.33, 123.19, 122.85, 121.29, 121.20, 118.93, 118.01, 117.79, 117.74, 117.70, 117.61.

Verbindung **63** (A)

6-Hydroxypyren-1,3-dicarbonitril^[19,341]

Verbindung **62** (189 mg, 501 μ mol) wurde in DMAC (4 mL) gelöst. Nach Zugabe von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ (106 mg, 251 μ mol), Na_2CO_3 (160 g, 1.51 mmol) und $Pd(OAc)_2$ (1.43 mg, 1.2 mol%) wurde die Reaktionslösung zwei Mal gecycelt und über Nacht bei 150 °C gerührt. Um eine mögliche Vergiftung des Katalysators auszuschließen wurde am nächsten Tag nochmal $Pd(OAc)_2$ (3.12 mg, 2.79 mol%) zugegeben und für etwa 4 h bei 150 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*P/EE 9/1 - 1/1, R_f 0.27 *n*P/EE 7/3) und Verbindung **63** als gelb-brauner Feststoff (108 mg, 403 μ mol, 80 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 8.92 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.56 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 156.71, 135.55, 134.43, 134.16, 131.85, 130.04, 123.43, 121.03, 119.36, 117.59, 117.35, 115.60, 103.17, 66.30.

Spektroskopische Daten

$\lambda_{\max, \text{abs}}$	433 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}}$ (λ_{exc} 410 nm)	475 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}}$ (λ_{det} 490 nm)	433 nm (DMSO)
QY (λ_{exc} 410 nm, λ_{det} 429-599 nm)	80 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
$C_{18}H_7N_2O[M-H]^-$	267.05639	267.05761

Verbindung **63** (B)

6-Hydroxypyren-1,3-dicarbonitril^[343]

Verbindung **62** (251 mg, 538 μ mol) wurde zusammen mit $K_4Fe(CN)_6$ (113 mg, 306 μ mol), DMAC (2 mL), KI (24.6 mg, 148 μ mol), Natriumcarbonat (14.7 mg, 139 μ mol), $CuBF_4$ Hexahydrat (26.8 mg, 1.44 mol%) und DMEDA (72 μ L, 669 μ mol) über Nacht bei 140 °C

gerührt. Es erfolgte eine weitere Zugabe des Kupferkatalysators (11.8 mg, 0.64 mol%) und es wurde nochmals über Nacht bei 140 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM verdünnt und mit Wasser gewaschen. Es erfolgten zwei säulenchromatographische Aufreinigungsschritte (1. *n*P/EE 9/1 - 1/1, *R_f* 0.15 *n*P/EE 7/3; 2. *n*P/EE 7/3 - 6/4, *R_f* 0.21 *n*P/EE 7/3). Verbindung **63** (62.0 mg, 234 μmol, 43 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 8.90 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.54 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.51 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.33 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.21 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H).

Verbindung **66**

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat^[18]

1-Aminopyren (**8**, 502 mg, 2.31 mmol) wurde für 3 h in Chlorsulfonsäure (5.5 mL) bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallenen rote Feststoffe wurde zügig abgesaugt und im Hochvakuum für bis zu einer Stunde getrocknet. Danach wurde der Feststoff in Acetonitril (abs., 20 mL) gelöst, Triethylamin (1 mL, 7.21 mmol), Trifluorethanol (1.6 mL, 22.1 mmol), sowie eine Spatelspitze DMAP zugegeben und über Nacht bei RT, unter Stickstoff-Atmosphäre, gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt, der Feststoff in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, PE/EE 7/3 - 1/1, *R_f*: 0.69 in PE/EE 1/1) lieferte Verbindung **66** (358 mg, 661 μmol, 29 %) als roten Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 9.12 (s, 1H), 8.99 (d, *J*=9.5, 1H), 8.66 (d, *J*=9.5, 1H), 8.57 – 8.51 (m, 2H), 8.47 (d, *J*=8.6, 1H), 7.73 (d, *J*=8.6, 1H), 7.15 (s, 2H), 4.78 (qd, *J*=8.3, 2.6, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 151.50, 136.06, 135.66, 135.59, 134.64, 132.22, 129.55, 127.93, 125.73, 124.88, 121.95, 121.87, 120.90, 120.22, 118.26, 116.74, 114.56, 66.04 (q, *J*=37.3).

¹⁹F NMR⁸ (376 MHz, Aceton) δ = -72.60.

Spektroskopische Daten	
λ _{max, abs}	510 nm (DMSO)
λ _{max, em} (λ _{exc} 490 nm)	546 nm (DMSO)
λ _{max, exc} (λ _{det} 560 nm)	514 nm (DMSO)
QY (λ _{exc} 450 nm, λ _{det} 467-648 nm)	80 %

⁸ Die Referenzierung erfolgt mit TFA als interner Standard (δ = -76.87 ppm).

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₂₀ H ₁₄ F ₆ NO ₆ S ₂ [M+H] ⁺	542.01612	542.01662

Verbindung **67**

Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-yl) 6-aminopyren-1,3-disulfonat^[18]

1-Aminopyren (503 mg, 2.31 mmol) wurde für 2 h in Chlorsulfonsäure (5.5 mL) bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallenen rote Feststoffe wurde zügig abgesaugt und im Hochvakuum etwa eine Stunde getrocknet. Danach wurde der Feststoff in trockenem Acetonitril (20 mL) gelöst, trockenes Triethylamin (1 mL, 7.21 mmol), 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (2.40 mL, 22.8 mmol), sowie eine Spatelspitze DMAP zugegeben und über Nacht bei RT, unter Stickstoff-Atmosphäre, gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt, der Feststoff in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, 1. nP/DCM 1/1 - nP/DCM/EE 1/8/1; 2. PE/EE 7/3-1/1, R_f 0.21 in PE/EE 7/3) lieferte Verbindung **67** (407 mg, 628 µmol, 27 %) als roten Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 9.12 (s, 1H), 9.05 (d, *J*=9.4, 1H), 8.64 (d, *J*=9.4, 1H), 8.61 (d, *J*=8.9, 1H), 8.52 (d, *J*=9.0, 1H), 8.49 (d, *J*=8.6, 1H), 7.73 (d, *J*=8.6, 1H), 7.34 (s, 2H), 6.28 – 6.16 (m, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 152.52, 136.73, 136.54, 135.99, 135.67, 132.41, 130.52, 127.56, 125.58, 122.57, 121.89, 121.04, 119.96, 117.90, 117.09, 114.50, 74.12 – 71.45 (m).

¹⁹F NMR⁹ (376 MHz, Aceton) δ = -71.99, -72.01.

Spektroskopische Daten	
λ _{max, abs}	524 nm (DMSO)
λ _{max, em} (λ _{exc} 490 nm)	554 nm (DMSO)
λ _{max, exc} (λ _{det} 575 nm)	526 nm (DMSO)
QY (λ _{exc} 500 nm, λ _{det} 511-654 nm)	89 %

⁹ Die Referenzierung erfolgt mit TFA als interner Standard (δ = -76.87 ppm).

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₂₂ H ₁₀ F ₁₂ NO ₆ S ₂ [M-H] ⁻	675.97634	675.98037

Verbindung 686-Amino-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-tetramethylpyren-1,3-disulfonamid, APDA^[18]

1-Aminopyren (**8**, 501.9 mg, 2.31 mmol) wurde in ClSO₃H (5.5 mL) gelöst und für 3.5 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und im HV getrocknet. Nach Zugabe von HNMe₂-Lösung (40 % in H₂O, 10 mL, 79.1 mmol) wurde über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit HCl-Lösung (1 M) angesäuert und mit DCM extrahiert. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff mittels Aceton auf Kieselgel aufgezogen und zwei Mal säulenchromatographisch gereinigt (1. SiO₂, PE/EE 4/6, R_f 0.61 PE/EE 4/6; 2. SiO₂, PE/EE 1/1, R_f 0.37 PE/EE 4/6). Verbindung **68** (205.2 mg, 476 μmol, 21 %) wurde als roter Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.03 (s, 1H), 8.98 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 8.81 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.76 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 8.38 – 8.31 (m, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.67 (s, 2H), 2.87 (s, 7H), 2.87 (s, 6H).

Verbindung 751-Methoxy-pyren-2-carbaldehyd^[265,266]

1-Methoxy-pyren (**74**, 409 mg, 1.76 mmol) wurde in *n*Pentan (8 mL) suspendiert. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und TMEDA (270 μL, 1.79 mmol) und *n*Buli (2.5 M, 800 μL, 2.00 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich von dunkel-orange zu einem rötlich-braun, wobei sich ein schwarzer Feststoff an der Kolbenwand abscheidet. Nach 3.5 h rühren bei Raumtemperatur, wurde DMF (43.2 μL, 561 μmol) und Toluol (176 μL) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Da noch Edukt detektiert werden konnte, wurde nochmals *n*Buli (2.5 M, 400 μL, 1.0 mmol), TMEDA (130 μL, 861 μmol) und *n*Pentan (2 mL) zugegeben. Nach einer Stunde rühren bei RT, erfolgte auch eine weitere Zugabe von DMF (43.2 μL, 561 μmol) und Toluol (176 μL). Die Reaktionslösung wurde nochmals über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag erfolgte die Zugabe von HCl-Lösung (1 M) und EE. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *n*P 100 % - DCM 100 %, R_f 0.46 *n*P/DCM 1/1). Verbindung **75** wurde in einer Ausbeute von 20 % (90.5 mg, 348 μmol) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.81 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.37 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.19 – 8.09 (m, 4H), 8.05 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.23 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 190.70, 157.46, 132.18, 131.98, 129.41, 128.40, 127.74, 127.59, 126.02, 125.67, 125.55, 124.71, 124.66, 124.03, 121.14, 65.98.

Verbindung **82**

8-Hydroxy-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-hexakis(pyridin-2-ylmethyl)pyren-1,3,6-trisulfonamid^[11]

Natrium-8-acetoxypyren-1,3,6-trisulfonat (929 mg, 1.64 mmol) wurde in SOCl₂ (7.3 mL), zusammen mit DMF (37.0 μL, 48.0 μmol), zum Rückfluss erhitzt. Nach sechs Stunden wurde die Reaktionslösung auf Eis gegeben und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde das Säurechlorid in DCM (86 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine Lösung aus DPA (1.00 mL, 5.56 mmol) und Triethylamin (3.20 mL) in DCM (12 mL) wurde langsam zur Säurechlorid-Lösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (RP-SiO₂, H₂O/EtOH Gradient, R_f 0.53 H₂O/EtOH 2/8). Verbindung **82** (37.6 mg, 37.6 μmol, 2 %) wurde als braunrotes Harz erhalten.

Spektroskopische Daten	
λ _{max, abs}	417 nm (DMSO)
λ _{max, em} (λ _{exc} 410 nm)	490+576 nm (DMSO)
λ _{max, exc} (λ _{det} 500 nm)	430 nm (DMSO)
QY (λ _{exc} 360 nm, λ _{det} 400-650 nm)	29 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₅₂ H ₄₂ N ₉ O ₇ S ₃ [M-H] ⁻	1001,24476	1000.23600

Verbindung **84**

8-Hydroxy-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-hexakis(pyridin-2-ylmethyl)pyren-1,3,6-trisulfonamid^[11]

Verbindung **53** (305 mg, 1.03 mmol) wurde in DCM (49 mL) gelöst, mittels Eis-Kochsalz-Bad abgekühlt und mit ClSO₃H (650 μL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT kommen gelassen. Nach Zugabe von SOCl₂ (380 μL) am nächsten Tag wurde nochmal für 5 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der verbliebene Feststoff wieder in DCM (6.5 mL) gelöst und mit DCC (1.95 mg, 9.46 mmol) versetzt. DPA (456 μL, 2.53 mmol), TEA (1.30 mL) und DMAP (615 mg, 5.04 mmol) wurden separat in DCM (6 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die DPA-Lösung wurde zum Säurechlorid gegeben und für 3 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt mit DCM auf Isolute aufgezogen und mittels Säulenautomat und RP-Kieselgel

zweimal gesäult (RP-SiO₂, H₂O/MeOH Gradient, R_f 0.59, H₂O/EtOH 2/3). Verbindung **84** (242 mg, 242 μmol, 24 %) wurde als braun-gelber Feststoff erhalten.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	403 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 360 \text{ nm})$	441 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 450 \text{ nm})$	403 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 360 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 400\text{-}535 \text{ nm}$)	42 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₅₂ H ₄₂ N ₉ O ₇ S ₃ [M-H] ⁻	1000,23748	1000,23268

Verbindung **85**

6-Amino-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)pyren-1,3-disulfonamid^[18]

Chlorsulfonsäure (5.5 mL) wurde auf 0°C gekühlt und 1-Aminopyren (**8**, 499 mg, 2.30 mmol) portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h gerührt und dann vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallenen rote Feststoffe wurde abgesaugt und in Acetonitril (43 mL) gelöst. Nach Zugabe von TEA (3.00 mL, 21.6 mmol), DPA (0.64 mL, 3.56 mmol) und katalytischen Mengen DMAP wurde die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an einem Flash-Säulenautomat mit RP-Säule (H₂O/ACN Gradient). Verbindung **85** (R_f: 0.25 H₂O/ACN 2/8, 79.1 mg, 107 μmol, 5 %) wurde als roter Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.12 (s, 1H), 8.68 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 8.56 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 8.20 (dddd, *J* = 6.9, 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 4H), 8.07 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.32 (tt, *J* = 7.6, 1.9 Hz, 5H), 7.23 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.22 – 7.11 (m, 4H), 6.88 (dddd, *J* = 7.9, 4.5, 3.1, 1.1 Hz, 4H), 5.26 (s, 2H), 4.76 (s, 4H), 4.74 (s, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 156.02, 155.99, 149.18, 145.69, 136.51, 136.48, 132.92, 132.74, 132.65, 130.96, 129.55, 128.46, 127.86, 126.67, 125.19, 124.55, 122.64, 122.35, 122.03, 121.04, 118.99, 115.13, 114.48, 53.41, 53.39.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	488 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm})$	526 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 570 \text{ nm})$	495 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 430 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 449\text{-}639 \text{ nm}$)	67 %

Verbindung **86**6-Amino-*N*¹,*N*³-dimethoxy-*N*¹,*N*³-dimethylpyren-1,3-disulfonamid^[18]

1-Aminopyren (500 mg, 2.30 mmol) wurde für 2 h in Chlorsulfonsäure (5.50 mL) bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallenen rote Feststoffe wurde zügig abgesaugt und im Hochvakuum etwa eine Stunde getrocknet. Danach wurde der Feststoff in trockenem Acetonitril (20 mL) gelöst, Triethylamin (1.00 mL, 7.21 mmol), *N,O*-Dimethylhydroxylamin Hydrochlorid (2.13 g, 21.8 mmol), sowie eine katalytische Menge DMAP zugegeben und über Nacht bei RT, unter Stickstoff-Atmosphäre, gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt, der Feststoff in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, PE/EE 6/4 - 3/7, R_f: 0.21 PE/EE 6/4) lieferte **86** (226 mg, 488 μmol, 21 %) als roten Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 9.11 (s, 1H), 9.11 (d, *J*=9.6, 1H), 8.96 (d, *J*=9.2, 1H), 8.82 (d, *J*=9.7, 1H), 8.39 (dd, *J*=9.2, 0.5, 1H), 8.35 (d, *J*=8.5, 1H), 7.67 (d, *J*=8.5, 1H), 6.81 (s, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 2.95 (s, 3H), 2.94 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 149.90, 137.20, 136.96, 135.24, 134.25, 133.04, 127.96, 127.90, 125.77, 122.13, 122.08, 122.00, 121.12, 119.93, 116.14, 114.83, 63.40, 63.36, 38.72, 38.64.

Spektroskopische Daten	
λ _{max, abs}	501 nm (DMSO)
λ _{max, em} (λ _{exc} 460nm)	544 nm (DMSO)
λ _{max, exc} (λ _{det} 565 nm)	501 nm (DMSO)
QY (λ _{exc} 430 nm, λ _{det} 482-672 nm)	89 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₂₀ H ₂₂ N ₃ O ₆ S ₂ [M+H] ⁺	464.09445	464.09555

Verbindung **87**6-Amino-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)pyren-1,3-disulfonamid^[18]

1-Aminopyren (500 mg, 2.30 mmol) wurde mit ClSO₃H (5.5 mL) für 4 d bei RT gerührt. Nachdem die Reaktionslösung auf Eis gegeben wurde, wurde der ausgefallenen Feststoff abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Danach wurde der Feststoff in Acetonitril gelöst (60 mL), mit DPA (1.40 mL, 7.78 mmol), TEA (1.00 mL) und katalytischen Mengen DMAP versetzt. Nachdem mehrmals gecycelt wurde, um Sauerstoff zu entfernen, wurde über Nacht bei RT gerührt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte mittels

Säulenautomat und RP-Kieselgel. Zunächst mit einem H₂O/ACN Gradient (R_f 0.77, H₂O/EtOH 2/3) und nochmal mit einem H₂O/EtOH Gradient (R_f 0.05, H₂O/EtOH 8/2). Verbindung **87** wurde als rot-oranger Feststoff (215 mg, 290 µmol, 13 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.37 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 9.04 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.65 – 8.60 (m, 1H), 8.55 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 8.38 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.15 – 8.02 (m, 4H), 7.75 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.28 – 7.22 (m, 4H), 7.06 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 6.79 (q, *J* = 5.8 Hz, 4H), 5.89 (s, 2H), 4.60 (s, 8H).

Spektroskopische Daten

λ _{max, abs}	493 nm (DMSO)
λ _{max, em} (λ _{exc} 460 nm)	543 nm (DMSO)
λ _{max, exc} (λ _{det} 570 nm)	506 nm (DMSO)
QY (λ _{exc} 460 nm, λ _{det} 482-660 nm)	94 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₄₀ H ₃₄ N ₇ O ₄ S ₂ [M+H] ⁺	740.21082	742.18333

Verbindung **88**

Bis(2,2,2-trifluoroethyl) 3-aminopyren-1,8-disulfonat

1-Aminopyren (499 mg, 2.30 mmol) wurde für 2 h in Chlorsulfonsäure (5.5 mL) bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene rote Feststoff wurde zügig abgesaugt und im Hochvakuum für bis zu einer Stunde getrocknet. Danach wurde der Feststoff in trockenem Acetonitril (20 mL) gelöst, Triethylamin (1.00 mL, 7.21 mmol), Trifluorethanol (1.6 mL, 22.1 mmol), sowie eine katalytische Menge DMAP zugegeben und über Nacht bei RT, unter Stickstoff-Atmosphäre, gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt, der Feststoff in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine zweifache säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, 1. PE/EE 7/3 - 1/1, R_f 0.72 PE/EE 1/1; 2. PE/EE 6/4 - 1/1, R_f 0.51 DCM) lieferte **88** (49.9 mg, 92.2 µmol, 4 %) als rot-orangen Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 8.91 (d, *J*=9.7, 1H), 8.72 (d, *J*=9.8, 1H), 8.69 (d, *J*=8.3, 1H), 8.65 (d, *J*=9.2, 1H), 8.38 (d, *J*=8.3, 1H), 8.34 – 8.31 (m, 2H), 6.83 (s, 2H), 4.79 (dq, *J*=14.5, 8.3, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 146.46, 137.93, 131.01, 130.22, 130.00, 128.34, 127.15, 126.69, 126.29, 125.51, 124.85, 124.80, 124.67, 122.10, 122.04, 121.25, 119.45, 118.38, 117.56, 65.88 (qd, *J*=37.3, 21.5).

¹⁹F NMR ¹⁰(376 MHz, Aceton) $\delta = -72.67, -72.68$.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	459 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 430 \text{ nm})$	521 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 550 \text{ nm})$	459 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 430 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 464\text{-}665 \text{ nm}$)	>99 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2 [\text{M}+\text{H}]^+$	542.0162	542.0165

Verbindung 89

3-Amino-6,8-dibromo-*N*-methoxy-*N*-methylpyren-1-sulfonamid^[19]

Verbindung **62** (250 mg, 666 μmol) wurde in DCM (30 mL) gelöst und auf etwa 0 °C gekühlt. ClSO_3H (250 μL , 3.76 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 6 h gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von SOCl_2 (125 μL , 1.72 mmol) und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe einer weiteren Portion SOCl_2 (200 μL , 2.76 mmol) wurde die Reaktionslösung für 4.5 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und das Säurechlorid wieder in DCM (60 ml) gelöst. Nach Abkühlen der Reaktionslösung mittels Eis-Kochsalz-Bad erfolgte die Zugabe des *N,O*-Dimethylhydroxylamin Hydrochlorids (210.1 mg, 2.51 mmol), TEA (1 mL), DMAP (415.7 mg, 3.40 mmol) und DCC (694.0 mg, 4.82 mmol). Es wurde über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde zwei Mal mit HCl-Lösung (1 M) und ein Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels erfolgte die säulenchromatographische Aufreinigung mittels mit EE gewaschenem Kieselgel (SiO_2 , PE/EE 1/9, R_f 0.13 PE 100%). Verbindung **89** (854 mg, 1.71 mmol, >99 %) wurde als Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.64 (s, 1H), 9.37 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.80 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.53 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 8.48 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.89 (s, 3H).

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 350 \text{ nm})$	420 nm (EtOH)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 420 \text{ nm})$	368 nm (EtOH)

MS (APPI+)	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}_4\text{S} [\text{M}]^+$	496.89266	496.89288

¹⁰ Die Referenzierung erfolgt mit TFA als interner Standard ($\delta = -76.87$ ppm).

Verbindung **90**6-Hydroxy-*N,N*-dimethylpyren-1-sulfonamid^[257]

1-Hydroxypyren (604 g, 2.77 mmol) wurde in DCM (60 mL) gelöst und im Eisbad abgekühlt. Nach Zugabe von ClSO₂H (0.4 mL) wurde die Reaktionslösung über Nacht langsam auf RT kommen gelassen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Dimethylamin-Lösung (40 % in H₂O, 6 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von HCl-Lösung (1 M) wurde mit DCM extrahiert und ein schwarzer, unlöslicher Feststoff abfiltriert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Aceton auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, PE/EE 7/3 - 1/1, R_f 0.54 PE/EE 6/4). Verbindung **90** wurde mit einer Ausbeute von 2 % (7.30 mg, 22.4 μmol) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 8.37 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 2.83 (s, 6H).

Verbindungen **92, 93 & 94**

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-3-amino-6-(*N,N*-dimethylsulfamoyl)pyren-1,8-disulfonat,
2,2,2-Trifluoroethyl-3-amino-6,8-bis(*N,N*-dimethylsulfamoyl)pyren-1-sulfonat,
Bis(2,2,2-trifluoroethyl) 3-amino-8-chloropyren-1,6-disulfonat

Ein Aminopyren-Isomerengemisch mit Trifluorethanol-Sulfonsäure-Resten aus der Synthese von Verbindung **66** (68.5 mg, 126.5 μmol) wurde mit Chlorsulfonsäure (1.2 mL) versetzt und für 4 d bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallenen rote Feststoffe wurde zügig abgesaugt, im Hochvakuum getrocknet und mit Dimethylamin-Lösung (40 wt.% in H₂O, 6 mL) versetzt. Nach 5 d rühren bei RT, wurde die Reaktionslösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit HCl-Lösung (1 M) verdünnt und mit DCM extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, PE/EE 7/3 - 4/6) lieferte drei Produktfraktionen.

Fraktion 1 lieferte Verbindung **94** (15.0 mg, 26.1 μmol, 21 %¹¹).

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 8.99 (d, *J*=9.5, 1H), 8.80 (d, *J*=9.7, 1H), 8.77 (d, *J*=9.7, 1H), 8.71 (s, 1H), 8.45 (d, *J*=9.5, 1H), 8.36 (s, 1H), 7.07 (s, 2H), 4.82 (p, *J*=8.4, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 131.97, 130.60, 130.11, 129.11, 125.50, 123.70, 120.77, 66.62, 60.53.

¹¹ Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte unter der Annahme, dass es sich bei dem eingesetzten Isomerengemisch um verschiedene Regioisomere von Verbindung **66** handelte.

¹⁹F NMR (376 MHz, Aceton) $\delta = -74.46, -74.48$.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	484 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm})$	531 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 550 \text{ nm})$	490 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 471\text{-}661 \text{ nm}$)	85 %

Fraktion 2 lieferte das dreifach-substituierte Aminopyren **92** (8.6 mg, 13.3 μmol , 11 %¹¹) als orangenen Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) $\delta = 9.19$ (s, 1H), 9.05 (d, $J=9.7$, 1H), 9.02 (d, $J=9.8$, 1H), 8.95 (d, $J=9.7$, 1H), 8.85 (d, $J=9.6$, 1H), 8.41 (s, 1H), 7.30 (s, 2H), 4.85 (qd, $J=8.3, 1.7$, 4H), 2.93 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) $\delta = 148.64, 134.76, 134.37, 133.35, 131.94, 129.43$ (d, $J=2.9$), 127.84, 127.78, 127.10, 124.66, 123.44, 118.41, 118.13, 117.85, 66.26 (d, $J=37.4$), 37.77.

¹⁹F NMR (376 MHz, Aceton) $\delta = -74.41, -74.46$.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 470 \text{ nm})$	551 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 575 \text{ nm})$	508 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 470 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 497\text{-}700 \text{ nm}$)	83 %

Fraktion 3 lieferte Verbindung **93** (30.8 mg, 51.9 μmol , 41 %¹¹) als gelb-braunen Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) $\delta = 9.19$ (d, $J=9.7$, 1H), 9.12 (s, 1H), 9.06 (d, $J=9.8$, 1H), 8.96 (d, $J=9.8$, 1H), 8.82 (d, $J=9.7$, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.08 (s, 2H), 4.82 (q, $J=8.3, 2\text{H}$), 2.92 (s, 6H), 2.90 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) $\delta = 172.82, 129.71, 129.62, 65.75, 59.65, 38.84$.

¹⁹F NMR (376 MHz, Aceton) $\delta = -74.37, -74.42$.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	490 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm})$	541 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 570 \text{ nm})$	499 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 471\text{-}673 \text{ nm}$)	71 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
Fraktion 1		
$C_{20}H_{11}ClF_6NO_6S_2[M-H]^-$	573.96260	573.96456
Fraktion 2		
$C_{22}H_{17}F_6N_2O_8S_3[M-H]^-$	647.00567	647.00788
Fraktion 3		
$C_{22}H_{21}F_3N_3O_7S_3[M-H]^-$	592.04992	592.05447

Verbindung **95** & **96**

3-Amino-6-chloro- N^1, N^1, N^8, N^8 -tetramethylpyren-1,8-disulfonamid, 3-Amino-8-chloro- N^1, N^1, N^6, N^6 -tetramethylpyren-1,6-disulfonamid

Ein Aminopyren-Isomerengemisch mit *N,O*-Dimethylhydroxylamin-Sulfonsäure-Resten aus der Synthese von Verbindung **86** (182.1 mg, 393 μmol^{12}) wurde mit Chlorsulfonsäure (2.5 mL) versetzt und für 3 d bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallenen rote Feststoffe wurde zügig abgesaugt, im Hochvakuum getrocknet und mit Dimethylamin-Lösung (40 wt.% in H_2O , 10 mL) versetzt. Nach 2 d rühren bei RT, wurde die Reaktionslösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit HCl-Lösung (1 M) verdünnt und mit DCM extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , PE/EE 1/1 – 3/7, 2. PE/EE 6/4 – 4/6) lieferte zwei Produktfraktionen.

Fraktion 1 lieferte Verbindung **96** (11.4 mg, 25.3 μmol , 6 %¹²).

1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.14 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 8.90 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 8.73 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.48 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 8.21 (s, 1H), 2.89 (s, 3H), 2.86 (s, 3H).

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\text{max, abs}}$	462 nm (DMSO)
$\lambda_{\text{max, em}} (\lambda_{\text{exc}} 430 \text{ nm})$	522 nm (DMSO)
$\lambda_{\text{max, exc}} (\lambda_{\text{det}} 550 \text{ nm})$	467 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 430 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 449\text{-}639 \text{ nm}$)	81 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
$C_{20}H_{19}ClN_3O_4S_2[M-H]^-$	464.0511	464.05177

Fraktion 2 lieferte Verbindung **95** (17.0 mg, 37.7 μmol , 10 %¹²).

1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.27 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 9.09 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 8.62 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.33 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 8.21 (s, 1H), 2.87 (s, 3H), 2.86 (s, 3H).

¹² Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte unter der Annahme, dass es sich bei dem eingesetzten Isomerengemisch um verschiedene Regioisomere von Verbindung **86** handelte.

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 146.49, 134.48, 132.76, 129.70, 129.45, 127.90, 127.58, 124.24, 124.12, 119.83, 119.62, 118.09, 117.27, 37.94, 37.88.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	468 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm})$	515 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} 550 \text{ nm})$	470 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 467\text{-}639 \text{ nm}$)	87 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}_2[\text{M-H}]^-$	464.0511	464.04709

Verbindungen **97**, **99**, **98**, **17**

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-amino-8-(*N,N*-dimethylsulfamoyl)pyren-1,3-disulfonat
 2,2,2-Trifluoroethyl-6/8-amino-3,8/6-bis(*N,N*-dimethylsulfamoyl)pyren-1-sulfonat
 2,2,2-Trifluoroethyl-8-amino-3,6-bis(*N,N*-dimethylsulfamoyl)pyren-1-sulfonat
 8-Amino-*N'*,*N'*,*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid

Disubstituiertes Aminopyren **66** (154.9 mg, 286 μmol) wurde mit Chlorsulfonsäure (2.7 mL) für 4 d bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegeben, abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Das Sulfonsäurechlorid wurde in Dimethylamin-Lösung (40 wt.% in H_2O , 6 mL) gelöst und für 5 d bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit HCl-Lösung (1 M) verdünnt und mit DCM extrahiert. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PE/EE 6/4–4/6) wurden zwei Produktfraktionen erhalten.

Fraktion 1 wurde nochmal säulenchromatographisch gereinigt (*n*Pentan/EE 1/1, R_f 0.52) und lieferte ein Isomerengemisch (1:0.2) aus den Verbindungen **97** (26 %) und **99** (5 %) als rot-oranger Feststoff.

Verbindung **97**

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 9.45 (d, $J=9.7$, 1H), 9.22 (s, 1H), 9.00 (d, $J=9.6$, 1H), 8.79 (d, $J=9.5$, 1H), 8.67 (d, $J=9.6$, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.38 (s, 2H), 4.84 (qd, $J=8.3, 4.0$, 4H), 2.91 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 149.84, 138.03, 136.09, 134.79, 132.50, 132.07, 129.00, 127.80, 126.91, 124.80, 123.89, 123.21, 122.33, 122.05, 119.58, 118.38, 118.12, 116.72, 66.91 – 65.57 (m), 37.91.

¹⁹F NMR¹³ (376 MHz, Aceton) δ = -72.75, -72.76.

¹³ Die Referenzierung erfolgt mit TFA als interner Standard (δ = -76.87 ppm).

Verbindung **99**

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.35 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 9.16 (s, 1H), 8.97 – 8.90 (m, 2H), 8.80 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.17 (s, 2H), 4.84 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 2.92 (s, 6H), 2.89 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 148.80, 136.92, 134.92, 134.58, 131.80, 130.82, 128.38, 127.91, 127.55, 123.65, 122.54, 120.72, 119.30, 118.32, 117.89, 67.09 – 65.57 (m), 37.79.

¹⁹F NMR ¹⁴(376 MHz, Aceton) δ = -72.71.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	511 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}}$ (λ_{exc} 480 nm)	554 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}}$ (λ_{det} 565 nm)	516 nm (DMSO)
QY (λ_{exc} 470 nm, λ_{det} 497-700 nm)	84 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_3[\text{M-H}]^-$	647,00567	647,0079
$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_3[\text{M-H}]^-$	592,04992	592,05259

Fraktion 2 wurde nochmal säulenchromatographisch gereinigt (*n*Pentan/EE 1/1, R_f 0.18) und lieferte ein Isomeregemisch (1:0.2) aus **98** (12 %) und **17** (3 %) als orangen Feststoff.

Verbindung **98**

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 9.39 (d, J =9.7, 1H), 9.14 (s, 1H), 9.13 – 9.06 (m, 1H), 8.89 (d, J =9.6, 1H), 8.65 (d, J =9.7, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.20 (s, 2H), 4.83 (q, J =8.3, 2H), 2.89 (s, 6H), 2.89 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 148.81, 137.04, 136.02, 133.48, 131.81, 131.01, 127.77, 127.61, 124.23, 123.49, 119.61, 118.36, 118.01, 117.05, 65.96, 37.90, 37.77.

¹⁹F NMR (376 MHz, Aceton) δ = -74.37.

Verbindung **17**

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ = 9.28 (d, J =9.8, 1H), 9.14 (s, 1H), 9.10 (d, J =10.4, 1H), 8.95 (d, J =9.8, 1H), 8.80 (d, J =9.7, 1H), 8.25 (s, 1H), 6.99 (s, 2H), 2.90 (s, 6H), 2.89 (s, 6H), 2.88 (s, 6H).

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	499 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}}$ (λ_{exc} 460 nm)	548 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}}$ (λ_{det} 570 nm)	506 nm (DMSO)
QY (λ_{exc} 450 nm, λ_{det} 471-673 nm)	80 %

¹⁴ Die Referenzierung erfolgt mit TFA als interner Standard (δ = -76.87 ppm).

Verbindungen **100** & **101**2,2,2-trifluoroethyl-8-amino-3-(*N,N*-dimethylsulfamoyl)pyren-1-sulfonat2,2,2-trifluoroethyl-6-amino-8-(*N,N*-dimethylsulfamoyl)pyren-1-sulfonat

APDA (**68**, 191.5 mg, 444 μ mol) wurden für 3 d bei RT mit Chlorsulfonsäure (2 mL) gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegeben, abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Das Sulfonsäurechlorid wurde in trockenem Acetonitril (8 mL) gelöst. Nach Zugabe von TEA (0.6 mL, 4.33 mmol), TFE (0.6 mL, 8.28 mmol) und katalytischen Mengen DMAP, wurde das Reaktionsgemisch für 3 d bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt, der Feststoff in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE) lieferte zwei Produktfraktionen:

Fraktion 1 lieferte ein Isomeregemisch (1:1, 16.3 mg) aus Verbindung **66** (3 %) & **101** (4 %) als orange-roten Feststoff.

Verbindung **66**

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton) δ = 9.12 (s, 1H), 9.01 (d, $J=9.5$, 1H), 8.67 (d, $J=9.5$, 1H), 8.58 (d, $J=9.0$, 1H), 8.53 (d, $J=9.0$, 1H), 8.50 (d, $J=8.6$, 1H), 7.75 (d, $J=8.6$, 1H), 7.16 (s, 1H), 4.78 (qd, $J=8.4$, 3.0, 4H).

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, Aceton) δ = -74.49.

Verbindung **101**

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton) δ = 9.18 (d, $J=9.4$, 1H), 8.80 (d, $J=9.7$, 1H), 8.73 (d, $J=9.7$, 1H), 8.33 (d, $J=8.3$, 1H), 8.20 (s, 1H), 8.10 (d, $J=9.7$, 1H), 6.76 (s, 2H), 4.72 (q, $J=8.2$, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, Aceton) δ = -74.45.

Spektroskopische Daten

λ_{abs}	475 & 510 nm (DMSO)
$\lambda_{\text{max, em}} (\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm})$	535 nm (DMSO)
$\lambda_{\text{max, exc}} (\lambda_{\text{det}} 560 \text{ nm})$	513 nm (DMSO)
QY ($\lambda_{\text{exc}} 460 \text{ nm}, \lambda_{\text{det}} 476\text{-}658 \text{ nm}$)	87 %

Fraktion 2 wurde nochmal säulenchromatographische gereinigt (SiO_2 , *nP/EE* 9/1 - 1/1, R_f 0.79 *nP/EE* 1/1) und lieferte Verbindung **100** (4.4 mg, 9.05 μ mol, 2%) als roten Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton) δ = 9.08 (s, 1H), 8.91 (dd, $J=9.5$, 0.5, 1H), 8.80 (d, $J=9.1$, 1H), 8.66 (d, $J=9.5$, 1H), 8.44 (d, $J=9.1$, 1H), 8.41 (d, $J=8.5$, 1H), 7.71 (d, $J=8.5$, 1H), 6.93 (s, 2H), 2.88 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ = 135.86, 134.48, 133.44, 131.51, 128.51, 122.03, 120.33, 119.31, 116.35, 37.78.

¹⁹F NMR (376 MHz, Aceton) δ = -74.40.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	500 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{em}}$ (λ_{exc} 460 nm)	541 nm (DMSO)
$\lambda_{\max, \text{exc}}$ (λ_{det} 550 nm)	505 nm (DMSO)
QY (λ_{exc} 460 nm, λ_{det} 476-658 nm)	87 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
Fraktion 1		
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2$	540.00157	540.00460
$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$	485.04582	485.04867
Fraktion 2		
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$	485.04582	485.04782

Verbindung 102

2,7-Di-*tert*-butylpyren^[317]

Pyren (**26**, 501 mg, 2.47 mmol) wurde unter N_2 -Atmosphäre in DCM (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von AlCl_3 (68.9 mg, 517 μmol) verfärbte sich die Reaktionslösung von hellgelb zu dunkelbraun. Es wurde auf 0 °C gekühlt und *tert*-Butylchlorid (252.0 mg, 2.72 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur kommen gelassen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , PE 100 % - PE/EE 1/1, R_f 0.35 PE 100 %). Symmetrisches Di-*tert*-butylpyren (299 mg, 951 μmol , 38 %) wurde zusammen mit einem asymmetrisch, einfach substituierten Nebenprodukt (80.7 g, 313 μmol , 13 %) erhalten.

Symmetrisch:

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.21 (s, 4H), 8.05 (s, 4H), 1.61 (s, 18H).

Asymmetrisch:

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.25 (s, 1H), 8.17 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.07 (d, J = 0.8 Hz, 2H), 7.98 (dd, J = 8.0, 7.2 Hz, 1H), 1.62 (s, 4H).

Verbindung 1041-(6-/8-(Tert-butyl)pyren-1-yl)ethan-1-on^[317]

1-Acetylpyren (1.50 g, 6.15 mmol) wurde in DCM (abs. 30 mL) gelöst, mit *t*Butylchlorid (750 μ L, 6.81 mmol) versetzt und auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von AlCl₃ (821 mg, 6.16 mmol) wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, PE/EE 9/1, R_f 0.29 PE/EE 9/1) und Verbindung **104** in einer Ausbeute von 13 % (248 mg, 827 μ mol) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.07 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.29 (q, *J* = 1.9 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 2.90 (s, 3H), 1.60 (s, 9H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 202.38, 149.76, 134.04, 131.73, 131.08, 130.51, 130.13, 130.01, 129.49, 127.08, 127.04, 125.04 (d, *J* = 2.4 Hz), 123.88, 123.83, 123.47, 122.65, 35.38, 32.00, 23.96.

Verbindung 1056,8-Bis(trifluoromethyl)pyren-1-ol^[19]

AgF (141 mg, 1.11 mmol) und TMSiCF₃ (197 μ L, 1.33 mmol) wurden in DMF (10 mL) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre für 20 min bei RT gerührt. Nach Zugabe von Kupfer-Pulver (107 mg, 1.68 mmol) wurde für weiter 4 h bei RT gerührt. Danach wurde 6,8-Dibrompyrenol (188 mg, 500 μ mol) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde mit DCM über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, PE/Et₂O 6/4). Erhalten wurde eine Produktmischung aus mindestens zwei Verbindungen.

¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO) δ -57.28, -57.49, -57.64, -57.85.

Verbindung 1086-(Benzyloxy)-1,3-dibromopyren^[255]

Verbindung **62** (300 mg, 800 μ mol) wurde zusammen mit Kaliumcarbonat (610 mg, 4.42 mmol), TBAI (37.6 mg, 117 μ mol) und Benzylbromid (123 μ L, 1.04 mmol) in Aceton (54 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von EE wurde mit HCl-Lösung (1 M), sowie gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, PE/DCM 95/5 - 85/15, R_f 0.32 PE/DCM 9/1). Verbindung **108** (336 mg, 721 μ mol, 80 %) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.66 – 8.61 (m, 2H), 8.45 (dd, J = 8.6, 7.5 Hz, 1H), 8.38 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 1H), 8.34 – 8.27 (m, 1H), 8.15 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.00 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.70 – 7.59 (m, 2H), 7.46 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.42 – 7.34 (m, 1H), 5.57 (d, J = 3.3 Hz, 2H).

Verbindung **109**

2,2'-(6-(Benzyloxy)pyren-1,3-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)^[337]

Benzyl-geschütztes 6,8-Dibromopyrenol (**108**, 300 mg, 643 μ mol) wurde vorgelegt und mit B₂pin₂ (528 mg, 2.08 mmol), KOAc (402 mg, 4.10 mmol), PdCl₂pddf (49.7 mg, 68.0 μ mol) und Dioxan (35 mL) versetzt. Die orangene Suspension wurde mehrere Minuten entgast und über Nacht auf 90 °C erhitzt. Nachdem via Dünnschichtchromatographie kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Reaktionslösung mit Wasser und Chloroform extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographische aufgereinigt (SiO₂, PE/DCM 7/3 – 4/6, R_f 0.34 PE/DCM 7/3) und lieferte die borylierte Verbindung **109** in einer Ausbeute von 25 % (89.8 mg, 160 μ mol).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.08 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.92 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 8.67 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.66 – 7.59 (m, 2H), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.50 – 7.41 (m, 2H), 7.42 – 7.33 (m, 1H), 5.41 (s, 2H), 1.51 (s, 12H), 1.51 (s, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.38, 142.20, 139.43, 139.12, 137.30, 128.86, 128.73, 128.07, 127.53, 127.30, 126.28, 125.90, 125.81, 125.22, 124.34, 122.78, 120.41, 109.36, 83.87, 83.85, 70.85, 25.20.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ 31.33.

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₃₅ H ₃₈ B ₂ O ₅ [M+H] ⁺	561,29781	561,29673

Verbindung **111** & **112**

Diethyl-6-bromo-8-hydroxypyren-1,3-dicarboxylat, Diethyl-6-hydroxypyren-1,3-dicarboxylat^[344]

Dicyanopyrenol **63** (164.4 mg, 613 μ mol) wird zusammen mit NaOH-Plättchen (253.3 mg, 6.33 mmol) in Wasser (2.6 mL) und Ethanol (0.5 mL, 99.8%) suspendiert. Nach etwa 19 h Rückfluss wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit DCM gewaschen. Die wässrige Phase wird mit 1 M HCl-Lösung angesäuert und nochmals mit EE extrahiert und mit NaCl-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen werden jeweils über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird daraufhin mit konzentrierter Schwefelsäure (1.3 mL) und Ethanol (10 mL)

versetzt und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird mit EE verdünnt und mit Wasser, sowie gesättigter NaHCO₃-Lösung, gewaschen. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Schwefelsäure angesäuert und mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (nP/EE 9/1 – 7/3) konnten zwei Fraktionen isoliert werden.

Fraktion 1 lieferte ein 1-Hydroxypyrenderivat mit zwei Carbonsäureethylestern und einem Brom-Substituenten (**112**, 22.1 mg, 50.1 µmol, 8 %) als gelb-brauner Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.30 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 9.20 (s, 1H), 9.13 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.79 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.34 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 4.58 (dd, *J* = 7.1, 1.8 Hz, 6H), 1.54 (s, 6H).

Spektroskopische Daten	
λ _{max, abs}	387 nm (DMSO)
λ _{max, em} (λ _{exc} 360 nm)	569 nm (DMSO)
λ _{max, exc} (λ _{det} 580 nm)	417 nm (DMSO)
QY (λ _{exc} 360 nm, λ _{det} 484-638 nm)	3 % (DMSO)

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₂₂ H ₁₇ BrO ₅ [M-H] ⁻	439.0187	439.0195

Fraktion 2 liefert Verbindung **111** (22.0 mg, 60.7 µmol, 10 %) als grün-braunen Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.19 (dd, *J* = 9.5, 1.2 Hz, 1H), 9.14 (s, 1H), 9.04 (dd, *J* = 9.3, 1.4 Hz, 1H), 8.70 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 8.28 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 4.55 (qd, *J* = 7.1, 2.5 Hz, 4H), 1.51 (tdd, *J* = 7.1, 2.4, 0.6 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 167.77, 167.75, 155.19, 135.20, 135.14, 132.27, 131.80, 130.08, 126.37, 126.19, 125.96, 124.60, 123.59, 122.81, 122.43, 122.05, 118.91, 114.96, 61.88, 14.72.

Spektroskopische Daten	
λ _{max, abs}	420 nm (DMSO)
λ _{max, em} (λ _{exc} 380 nm)	477 nm (DMSO)
λ _{max, exc} (λ _{det} 520 nm)	423 nm (DMSO)
QY (λ _{exc} 380 nm, λ _{det} 410-630 nm)	99 % (DMSO)

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₂₂ H ₁₈ O ₅ [M-H] ⁻	361.10815	361.10849

Verbindung **113**

2-((Bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)pyren-1-ol

DPA (265 μL , 1.47 mmol) und PFA (41.2 mg, 1.37 mmol) wurden in ACN (3.6 mL) suspendiert und für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Danach erfolgte die Zugabe von Pyrenol (**5**, 103 mg, 471 μmol) in ACN (2.8 mL) und H_2O (2.8 mL). Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt mit kochendem Ethanol versetzt und direkt wieder in einem Eis-Kochsalzbad abgekühlt. Die gebildeten braun-gelben Kristalle wurden abfiltriert und mit kaltem H_2O gewaschen. Das Rohprodukt wurde auf Kieselgel aufgezogen und zwei Mal säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , 1. nP/EE 7/3 - 1/9, R_f Startfleck nP/EE 4/6; 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 4/96, R_f 0.1). Verbindung **113** (41.9 mg, 97.6 μmol , 21 %) wurde als grün-brauner Feststoff erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 12.20 (s, 1H), 8.65 – 8.55 (m, 3H), 8.15 – 7.99 (m, 3H), 7.93 – 7.89 (m, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.84 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.62 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 2H), 7.36 (dt, J = 7.8, 1.1 Hz, 2H), 7.19 – 7.16 (m, 1H), 7.15 (dd, J = 4.9, 1.2 Hz, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.98 (s, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.23, 152.58, 149.07, 136.96, 131.96, 131.85, 127.14, 126.82, 125.97, 125.90, 125.88, 125.20, 124.35, 123.96, 123.79, 123.75, 123.41, 122.40, 122.06, 120.65, 119.48, 59.27, 57.66.

Spektroskopische Daten

$\lambda_{\text{max, abs}}$	351 nm (DMSO)
$\lambda_{\text{max, em}}$ (λ_{exc} 370 nm)	397 nm (DMSO)
$\lambda_{\text{max, exc}}$ (λ_{det} 420 nm)	353 nm (DMSO)
QY (λ_{exc} 370 nm, λ_{det} 380-600 nm)	3 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}[\text{M}-\text{H}]^-$	428,17684	428,17868

Verbindung **114***N*¹,*N*³,*N*⁶,8-Tetramethoxy-*N*¹,*N*³,*N*⁶-trimethylpyren-1,3,6-trisulfonamid

Verbindung **32** (110 mg, 187 μmol) wurde zusammen mit MeI (13 μL , 209 μmol) und K_2CO_3 (51.0 mg, 369 μmol) in Aceton (12 mL) gelöst und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Am nächsten Tag wurde nochmals MeI (13 μL , 209 μmol) zugegeben und weiter zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde abkühlen gelassen und weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wiederum unter vermindertem Druck

entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, PE/EE 1/1, R_f 0.54 PE/EE 1/1) und lieferte Verbindung **114** als gelben Feststoff (106.3 mg, 177 µmol, 94 %).

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.39 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 9.36 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 9.20 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 9.16 (s, 1H), 8.84 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 4.27 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 2.83 (s, 3H), 2.81 (s, 3H), 2.80 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 156.10, 136.01, 135.47, 135.19, 131.37, 130.91, 127.31, 126.76, 126.54, 126.12, 126.10, 125.78, 124.46, 124.14, 114.20, 63.88, 63.77, 63.74, 57.60, 39.15, 39.04, 39.02.

Verbindung **116**

N,N-Dimethylpyren-1-amin^[18]

1-Aminopyren (300 mg, 1.38 mmol) wurde zusammen mit Natriumcarbonat (1.47 g, 13.9 mmol) und MeI (860 µL, 13.8 mmol) in Aceton suspendiert. Die Reaktionslösung wurde für vier Stunden zum Rückfluss erhitzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag eine weitere Portion MeI (100 µL, 1.61 mmol) zugegeben und wieder für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, das Rohprodukt in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) sowie H₂O versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt **116** (355 mg, 1.45 mmol, >99 %) ohne weitere Aufreinigung verwendet.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 8.47 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.22 – 8.10 (m, 4H), 8.06 – 7.96 (m, 3H), 7.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 3.04 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 150.12, 132.60, 132.29, 128.27, 127.88, 127.01, 126.96, 126.73, 126.41, 126.27, 125.98, 125.28, 125.21, 125.18, 124.38, 117.59, 45.82.

Verbindung **117**

Bis(2,2,2-trifluoroethyl) 6-(dimethylamino)pyren-1,3-disulfonat^[18]

Verbindung **116** (348 mg, 1.42 mmol) wurde für vier Stunden bei Raumtemperatur in ClSO₃H (7.00 mL) gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf Eis gegeben und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Säurechlorid wurde in DCM (80 mL) suspendiert und mit TFE (2.00 mL, 27.6 mmol), TEA (1.80 mL, 13.0 mmol) und einer katalytischen Menge DMAP versetzt. Nachdem die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/EE 8/2 - 1/1, R_f 0.32 PE/EE 8/2). Verbindung **117** wurde über zwei Stufen in einer Ausbeute von 34% (268 mg, 471 µmol) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.21 (s, 1H), 9.04 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 8.81 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 8.69 – 8.63 (m, 3H), 8.05 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 4.81 (qd, J = 8.3, 2.8 Hz, 4H), 3.33 (s, 6H).

¹⁹F NMR (376 MHz, Aceton) δ -74.47, -74.48.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	492 nm (DCM)
$\lambda_{\max, \text{em}}$ (λ_{exc} 450 nm)	547 nm (DCM)
$\lambda_{\max, \text{exc}}$ (λ_{det} 550 nm)	511 nm (DCM)

Verbindung 115

6-(Dimethylamino)-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-tetramethylpyren-1,3-disulfonamid

Verbindung **68** (99.9 mg, 232 μ mol) wurde zusammen mit Kaliumcarbonat (67.7 g, 490 μ mol) in Aceton (17 mL) für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von MeI (35 μ L, 562 μ mol) und die Reaktionslösung wurde über Nacht refluxiert. Am nächsten Tag wurde nochmals MeI (20 μ L, 321 μ mol) zugegeben und nochmals über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Da via Dünnschichtchromatographie noch Edukt nachgewiesen werden konnte, wurde zusätzlich nochmals eine kleine Menge Kaliumcarbonat und NaOH zugegeben, sowie weitere zwei Tage zum Rückfluss erhitzt und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in EE gelöst und mit Wasser gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, PE/EE 1/1, R_f 0.58 PE/EE 1/1) und Verbindung **115** (18.1 mg, 39.4 μ mol, 17 %) als roter Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.14 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 9.10 (s, 1H), 9.02 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 8.85 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 8.50 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.46 (dd, J = 9.4, 0.5 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.19 (s, 6H), 2.90 (s, 6H), 2.89 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 153.84, 133.96, 133.45, 130.94, 130.76, 129.61, 128.10, 127.94, 126.01, 125.84, 125.44, 123.06, 122.69, 121.94, 118.99, 45.91, 37.96, 37.93.

Verbindung 118

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-(methylamino)pyren-1,3-disulfonat^[352]

Verbindung **117** (185 mg, 325 μ mol) wurde zusammen mit Natriumhydrogenphosphat (140 mg, 985 μ mol) und *m*CPBA (85.1 mg, 493 μ mol) in DCM (4 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Da via Dünnschichtchromatographie noch Edukt zu erkennen war, wurde nochmals *m*CPBA (26.7 mg, 155 μ mol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung versetzt und mit Wasser

gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch zweimal aufgereinigt (1. RP-SiO₂, H₂O/EtOH Gradient; 2. SiO₂, PE/EE 8/2 - 1/1, R_f 0.29 PE/EE 7/3). Erhalten wurde Verbindung **118** als gelb-brauner Feststoff (52.8 mg).

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 10.82 (s, 1H), 9.25 (s, 1H), 9.07 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.84 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.71 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.68 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.63 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.83 (qd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 4H), 2.98 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 158.13, 135.57, 135.30, 135.20, 133.81, 131.73, 129.69, 127.12, 125.09, 124.80, 124.15, 124.11, 123.75, 122.05, 120.40, 118.61, 116.65, 66.23 (q, *J* = 37.2 Hz), 30.59.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{abs}}$	425 nm (DCM)
$\lambda_{\max, \text{em}} (\lambda_{\text{exc}} \text{ 390 nm})$	457 nm (DCM)
$\lambda_{\max, \text{exc}} (\lambda_{\text{det}} \text{ 480 nm})$	425 nm (DCM)
QY ($\lambda_{\text{exc}} \text{ 490 nm}, \lambda_{\text{det}} \text{ 500-670 nm}$)	26 %

MS (ESI)	Berechnet	Gefunden
C ₂₁ H ₁₄ F ₆ NO ₆ S ₂ [M-H] ⁻	554,01722	554.01653

Verbindung **119**

6-(Allyloxy)-1,3-dibromopyren

Verbindung **62** (200 mg, 532 μmol) wurde zusammen mit Kaliumcarbonat (407 mg, 2.95 mmol), TBAI (17.5 mg, 54.3 μmol) und Allylbromid (68.8 μL, 796 μmol) in Aceton gelöst. Die Reaktionslösung wurde für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt in EE gelöst und mit HCl-Lösung (1 M) und Wasser gewaschen. Es erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, PE 100 % - PE/DCM - 1/1, R_f 0.23 PE 100%) und Verbindung **119** (178 mg, 428 μmol, 80 %) wurde als braun-grünes Harz erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.45 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.17 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.02 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.25 (ddt, *J* = 17.3, 10.4, 5.1 Hz, 1H), 5.59 (dd, *J* = 17.3, 1.6 Hz, 1H), 5.42 (dd, *J* = 10.5, 1.5 Hz, 1H), 4.87 (dt, *J* = 5.1, 1.6 Hz, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171.28, 153.47, 133.45, 133.18, 129.66, 129.55, 128.98, 126.87, 126.59, 125.06, 124.62, 124.43, 123.30, 123.02, 120.46, 118.40, 118.33, 110.38, 69.78.

Verbindung **120**3,6,8-Tris(*N*-methoxy-*N*-methylsulfamoyl)pyren-1-yl dihydrogen phosphat^[16]

Photosäure **32** (101 mg, 171 μmol) wurde in DCM (15 mL) gelöst, mit TEA versetzt (250 μL , 1.80 mmol) und auf -10°C gekühlt. POCl_3 (271 μL , 2.90 mmol) wurde ebenfalls in DCM (40 mL) verdünnt und auf -10°C gekühlt. Die Photosäure-Lösung wurde langsam zur POCl_3 -Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf RT kommen gelassen. Daraufhin wurde mit Wasser, HCl-Lösung (1 M) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (8 mL) über Nacht gerührt, das Lösungsmittel entfernt und Verbindung **120** (95.0 mg, 142 μmol , 83 %) ohne weitere Aufreinigung direkt weiter umgesetzt.

^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9.49 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 9.42 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 9.33 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H), 9.22 (s, 1H), 8.96 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 8.89 (s, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 2.90 (s, 3H), 2.87 (s, 3H), 2.85 (s, 3H).

^{31}P NMR (162 MHz, Aceton) δ -5.57.

Spektroskopische Daten

$\lambda_{\text{max, em}}$ (λ_{exc} 400 nm)	475 nm (pH 8)
$\lambda_{\text{max, exc}}$ (λ_{det} 510 nm)	420 nm (pH 8)

Verbindung **121**

((Hydroxy((3,6,8-tris(*N*-methoxy-*N*-methylsulfamoyl)pyren-1-yl)oxy)phosphoryl)bis(oxy))bis(methylen)-diacetat

Die phosphorylierte Verbindung **120** (75.9 mg, 114 μmol) wurde in Wasser (25 mL) gelöst. Zur Ausfällung des Silbersalzes wurde gesättigte AgOAc -Lösung (20 mL) zugegeben und der Feststoff abzentrifugiert. Um überschüssiges Silber zu entfernen, wurde der Feststoff mit Wasser (25 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde das Silbersalz in ACN (3 mL) gelöst und es erfolgte die Zugabe von Bromomethylacetat (25.0 μL , 114 μmol). Die Reaktionslösung wurde für 45 min bei RT gerührt. ACN wurde im Hochvakuum entfernt, der verbliebene Rückstand in DCM aufgenommen und gebildetes AgCl abzentrifugiert. Aufgrund der Instabilität der Verbindung gegenüber Kieselgel wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet. Die Verbindung wurde, nach Trocknung unter vermindertem Druck, als Rohprodukt (58.6 mg, 72.2 μmol , 63 %) verwendet.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.60 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 9.56 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H), 9.47 (dd, $J = 10.1, 0.5$ Hz, 1H), 9.36 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.87 – 5.74 (m, 4H), 3.82 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 2.91 (s, 3H), 2.91 (s, 3H), 2.89 (s, 3H), 2.07 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.27, 169.13, 144.70, 134.77, 134.44, 134.09, 131.01, 129.73, 129.55, 128.90, 128.45, 127.66, 126.85, 126.71, 126.24, 125.42, 125.24, 123.01, 83.29, 83.24, 63.82, 63.69, 39.03, 38.90, 38.86, 20.61.

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ -8.95.

Spektroskopische Daten	
$\lambda_{\max, \text{em}}$ (λ_{exc} 370 nm)	455 nm (pH 8)
$\lambda_{\max, \text{exc}}$ (λ_{det} 510 nm)	411 nm (pH 8)

Verbindung **122**

8-((5,5-Dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)oxy)-*N*¹,*N*³,*N*⁶-trimethoxy-*N*¹,*N*³,*N*⁶-trimethylpyren-1,3,6-trisulfonamid

Photosäure **32** (130.6 mg, 222 μmol) wurde zusammen mit TEA (50.0 μL, 361 μmol) und katalytischen Mengen DMAP in DCM (abs. 15 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. 2-Chloro-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid (82.5 mg, 447 μmol) wurde ebenfalls in DCM (abs. 10 mL) gelöst, auf 0°C gekühlt und zur Photosäure-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT gebracht und über Nacht bei RT gerührt. Am nächsten Tag wurde zwei Mal mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung lieferte Verbindung **122** (187.2 mg, 254 μmol).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.59 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 9.56 (dd, *J* = 10.2, 1.3 Hz, 1H), 9.45 (dd, *J* = 10.1, 1.4 Hz, 1H), 9.37 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 8.84 – 8.76 (m, 2H), 4.53 – 4.48 (m, 2H), 4.32 – 4.18 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.77 (s, 6H), 2.92 (s, 3H), 2.91 (s, 3H), 2.90 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.03 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171.34, 145.48, 145.41, 134.84, 134.46, 134.19, 129.84, 129.63, 128.27, 127.35, 126.73, 126.54, 126.09, 125.98, 125.56, 125.37, 125.30, 122.38, 79.28, 79.21, 63.81, 63.71, 63.69, 39.07, 38.88, 29.84, 21.76.

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ -13.75.

Verbindung **124**

*N*¹,*N*³,*N*⁶-Trimethoxy-*N*¹,*N*³,*N*⁶-trimethyl-8-((2-oxido-1,3,2-dioxaphospholan-2-yl)oxy)pyren-1,3,6-trisulfonamid

Photosäure **32** (130.9 mg, 223 μmol) wurde zusammen mit TEA (50.0 μL, 361 μmol) und katalytischen Mengen DMAP in DCM (abs. 15 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. 2-Chloro-1,3,2-dioxaphospholan-2-oxid (30.0 μL, 331 μmol) wurde ebenfalls in DCM (abs. 10 mL) gelöst, auf 0°C gekühlt und zur Photosäure-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde

langsam auf RT gebracht und über Nacht bei RT gerührt. Am nächsten Tag wurde zwei Mal mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Umkehrphasen-Säule versucht aufzureinigen. Es konnte jedoch kein Produkt (**124**) isoliert werden.

Verbindung **125**

((Hydroxy((3,6,8-tris(*N*-methoxy-*N*-methylsulfamoyl)pyren-1-yl)oxy)phosphoryl)bis(oxy))bis(methylen)pivalat

Photosäure **32** (151 mg, 257 µmol) wurde mit DMAP (7.2 mL) und TEA (50 µL) in DCM (15 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und Diphenylphosphorylchlorid (88.3 µL, 426 µmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und für 4 Stunden gerührt. Es wurde mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, die Phasen getrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Es erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung, wobei nur Verbindung **32** wieder erhalten wurde.

Verbindung **126**

((Hydroxy((3,6,8-tris(*N*-methoxy-*N*-methylsulfamoyl)pyren-1-yl)oxy)phosphoryl)bis(oxy))bis(methylen)di-pivalat

Phosphorylierte Verbindung **120** (100.4 mg, 150 µmol) wurde in Wasser (25 mL) gelöst. Zur Ausfällung des Silbersalzes wurde gesättigte AgOAc-Lösung (20 mL) zugegeben und der Feststoff abzentrifugiert. Um überschüssiges Silber zu entfernen, wurde der Feststoff mit Wasser (25 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde das Silbersalz in ACN (5 mL) gelöst und es erfolgte die Zugabe von Chlormethylpivalat (43.2 µL, 300 µmol). Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Es erfolgte eine zweite Zugabe des Reagenz (4.20 µL, 29.1 µmol) und es wurde weiter bei RT gerührt. ACN wurde im Hochvakuum entfernt, der verbliebene Rückstand in DCM aufgenommen und gebildetes AgCl abzentrifugiert. Aufgrund der Instabilität der Verbindung gegenüber Kieselgel wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet. Verbindung **126** wurde, nach Trocknung unter vermindertem Druck, als Rohprodukt erhalten.

Verbindung **127**

((Hydroxy((3,6,8-tris(*N*-methoxy-*N*-methylsulfamoyl)pyren-1-yl)oxy)phosphoryl) bis(oxy))bis(methylen)dipropionat

Phosphorylierte Verbindung **120** (95.0 mg, 142 µmol) wurde in Wasser (25 mL) gelöst. Zur Ausfällung des Silbersalzes wurde gesättigte AgOAc-Lösung (25 mL) zugegeben und der Feststoff abzentrifugiert. Um überschüssiges Silber zu entfernen, wurde der Feststoff mit Wasser (25 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde das Silbersalz in ACN

(3 mL) gelöst und es erfolgte die Zugabe von Chloro-methyl-2-ethylbutyrat (45.4 μ L, 284 μ mol). Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von weiterem Reagenz (28.0 μ L, 175 μ mol) wurde nochmal für eine Stunde bei RT gerührt. ACN wurde im Hochvakuum entfernt, der verbliebene Rückstand in DCM aufgenommen und gebildetes AgCl abzentrifugiert. Aufgrund der Instabilität der Verbindung gegenüber Kieselgel wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet. Verbindung **127** wurde, nach Trocknung unter vermindertem Druck, als Rohprodukt (71.7 mg, 77.6 μ mol, 55 %) verwendet.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.60 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H), 9.58 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 9.50 – 9.46 (m, 2H), 9.37 (s, 1H), 9.33 (s, 1H), 8.91 – 8.79 (m, 4H), 3.84 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.92 (s, 3H), 2.91 (s, 3H), 2.88 (s, 3H), 2.28 (ddd, $J = 8.5, 5.5, 3.0$ Hz, 2H), 1.74 – 1.61 (m, 8H), 0.91 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H).

10. Anhang

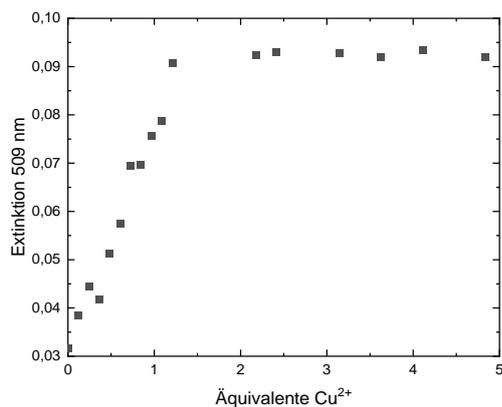


Abb. A. 1: Auftragung der Extinktionsänderung bei der Titration von Verbindung **85** gegen die verwendete Konzentration an CuCl_2 Dihydrat in Methanol.

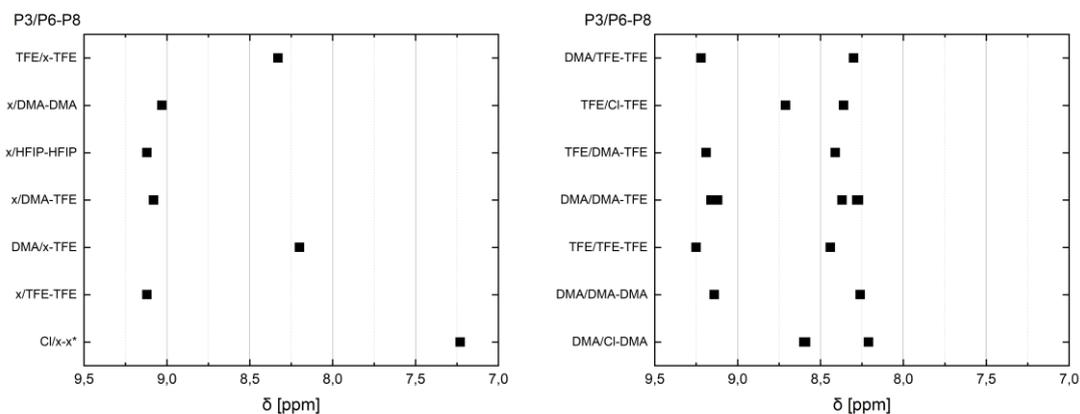


Abb. A. 2: Übersicht über die chemischen Verschiebungen der Singulets von zweifach (links) und dreifach (rechts) substituiertem 1-Aminopyren in Aceton- d_6 (P =Position am Pyrengerüst, wobei keine Unterscheidung zwischen $P6$ & $P8$ gemacht wird; TFE = $-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, DMA = $-\text{SO}_2\text{NMe}_2$; x=kein Substituent; *durch ChemDraw berechnete Verschiebung).

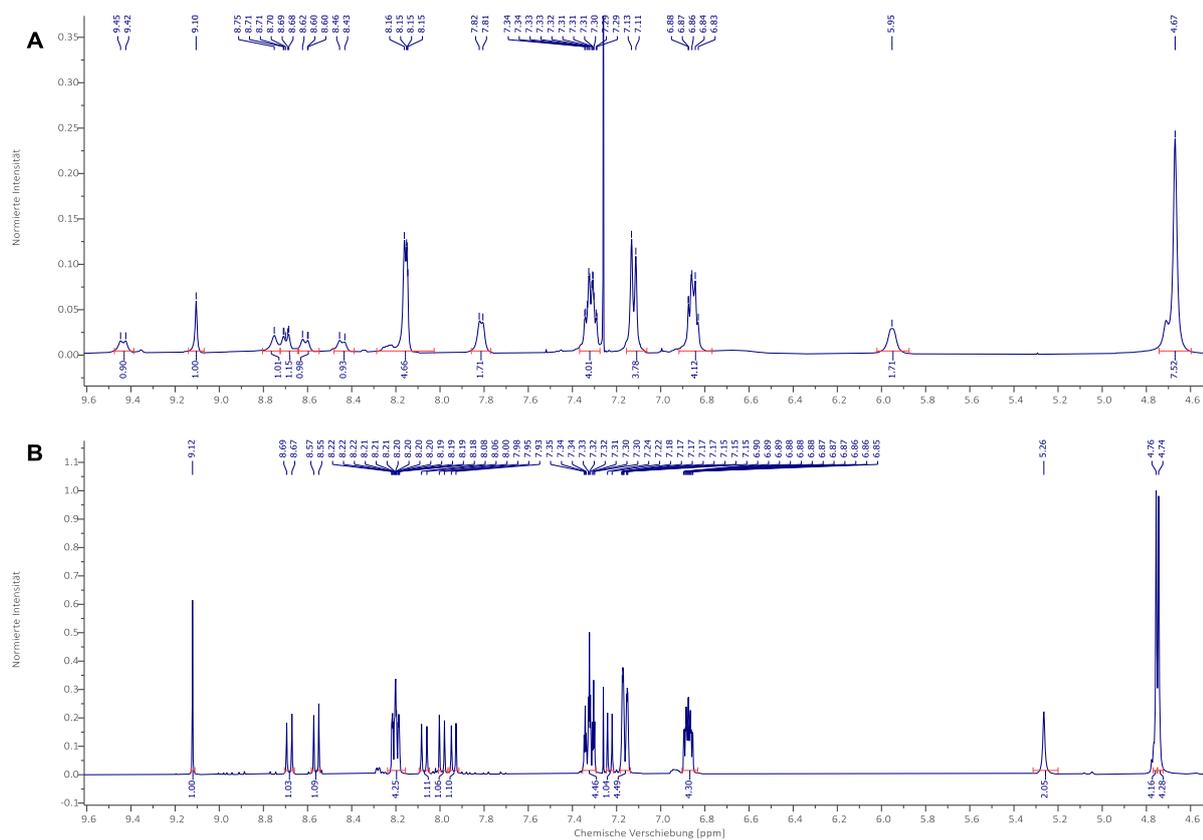


Abb. A. 3: $^1\text{H-NMR}$ Spektren der zweifach substituierten Aminopyren-Derivate **87** (A) und **85** (B) in CDCl_3 .

Tab. A. 1: Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie Quantenausbeuten von Verbindung **87** in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm] (λ_{exc})	QY [%]	$\lambda_{\text{exc,QY}}$ [nm]	$\lambda_{\text{det,QY}}$ [nm]
Aceton	474	529 (430)	80	430	442-660
ACN	468	530 (430)	77	430	450-660
DCM	458	512 (430)	57	430	441-634
DMSO	493	543 (460)	94	460	482-660
EtOH	485	539 (450)	92	450	477-660
EtOH+TFA	512	555 (475)	35	475	497-644
H ₂ O	473	546 (430)	78	430	477-660
MeOH	481	538 (450)	85	450	470-660

Tab. A. 2: Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie Quantenausbeuten von Verbindung **85** in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm] (λ_{exc})	QY [%]	$\lambda_{\text{exc,QY}}$ [nm]	$\lambda_{\text{det,QY}}$ [nm]
Aceton	467	522 (430)	69	430	450-652
Aceton+TFA	492	532 (450)	4	450	462-650
Aceton+NaOH	478	532+597 (400)	14	400	488-686
ACN	463	523 (430)	69	430	453-660
DCM	448	503 (420)	77	420	441-631
DMSO	488	537 (450)	91	450	465-655
EtOH	482	532 (440)	78	440	463-663
EtOH+TFA	499	536 (450)	5	450	481-635
MeOH	480	532 (440)	74	440	461-660

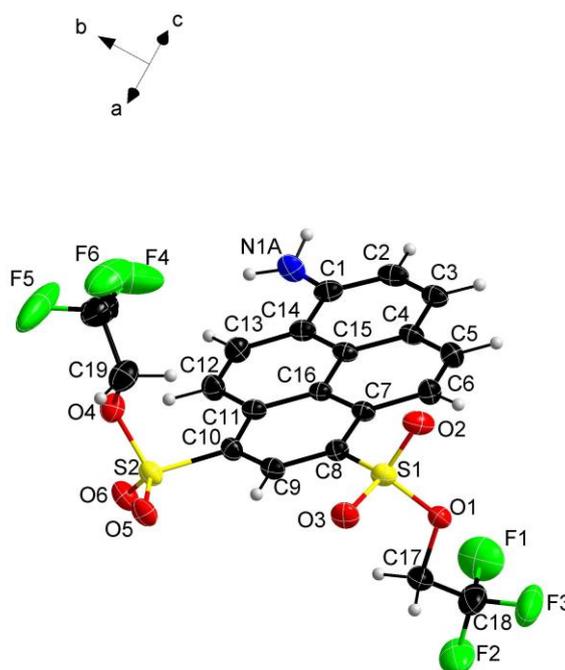


Abb. A. 4: Kristallstruktur der Verbindung **66**.

Tab. A. 3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **66**.

Identification code	5474_a_tw
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₃ F ₆ N O ₆ S ₂
Formula weight	541.43
Temperature	143(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 8.6694(5) Å b = 20.7651(12) Å c = 11.7788(7) Å
Volume	2118.3(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.698 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.345 mm ⁻¹
F(000)	1096
Crystal size	0.260 x 0.180 x 0.020 mm ³
Theta range for data collection	2.352 to 25.679°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 0, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	12050
Independent reflections	12050 [R(int) = ?]
Completeness to theta = 25.242°	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.6180
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12050 / 4 / 339
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1297
R indices (all data)	R1 = 0.0867, wR2 = 0.1483
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.395 and -0.404 e.Å ⁻³

Tab. A. 4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalent isotropic displacement-Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Verbindung **66**.

	x	y	z	U (eq)
S(1)	651(1)	4104(1)	913(1)	26(1)
S(2)	4376(1)	6135(1)	1176(1)	27(1)
F(1)	3529(5)	2845(2)	2654(3)	81(1)
F(2)	4890(4)	2585(2)	1246(4)	77(1)
F(3)	2607(4)	2203(1)	1385(4)	78(1)
F(4)	1192(5)	7257(3)	2727(4)	118(2)
F(5)	1951(5)	7922(2)	1520(5)	120(2)
F(6)	-232(4)	7454(2)	1239(4)	85(1)
O(1)	1333(3)	3410(1)	1214(2)	28(1)
O(2)	-907(4)	4054(1)	1221(2)	34(1)
O(3)	983(4)	4246(1)	-243(2)	32(1)
O(4)	3501(4)	6785(1)	1461(3)	32(1)
O(5)	4141(4)	6005(1)	-12(2)	32(1)
O(6)	5896(4)	6245(1)	1634(3)	34(1)
C(1)	3308(5)	5461(2)	6742(4)	28(1)
N(1A)	4047(9)	5891(4)	7434(6)	32(2)
C(2)	2515(5)	4972(2)	7257(4)	31(1)
C(3)	1725(5)	4511(2)	6620(4)	28(1)
N(1B)	884(9)	4086(4)	7194(6)	30(2)
C(4)	1704(5)	4530(2)	5418(3)	24(1)
C(5)	866(5)	4081(2)	4732(3)	29(1)
C(6)	845(5)	4102(2)	3580(3)	27(1)
C(7)	1684(5)	4583(2)	3011(3)	22(1)
C(8)	1722(5)	4626(2)	1806(3)	23(1)
C(9)	2560(5)	5099(2)	1283(3)	24(1)
C(10)	3393(5)	5546(2)	1923(3)	24(1)
C(11)	3406(5)	5540(2)	3137(3)	23(1)
C(12)	4223(5)	5999(2)	3829(3)	29(1)
C(13)	4188(5)	5971(2)	4982(3)	29(1)
C(14)	3355(5)	5495(2)	5545(3)	25(1)
C(15)	2534(5)	5024(2)	4880(3)	22(1)
C(16)	2544(5)	5049(2)	3666(3)	21(1)
C(17)	2866(6)	3285(2)	864(4)	36(1)
C(18)	3465(7)	2725(2)	1548(5)	50(2)
C(19)	1944(6)	6844(2)	1012(5)	41(1)
C(20)	1223(8)	7370(3)	1615(6)	60(2)

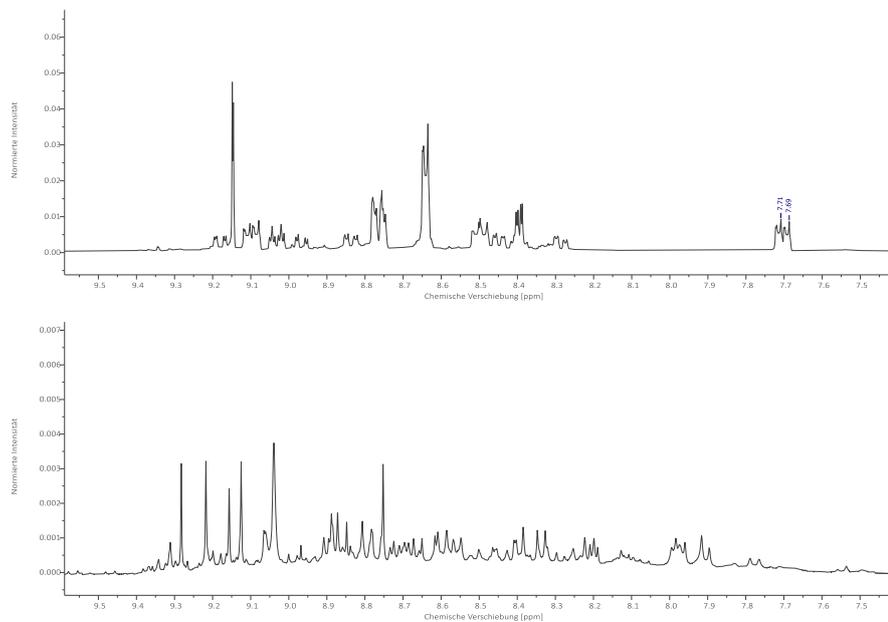


Abb. A. 5: Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der disubstituierten Säurechloride von 1-Aminopyren nach Aufarbeitung durch Eis (oben) und durch Hydrolyse im Exsikkator (unten) in Aceton- d_6 .

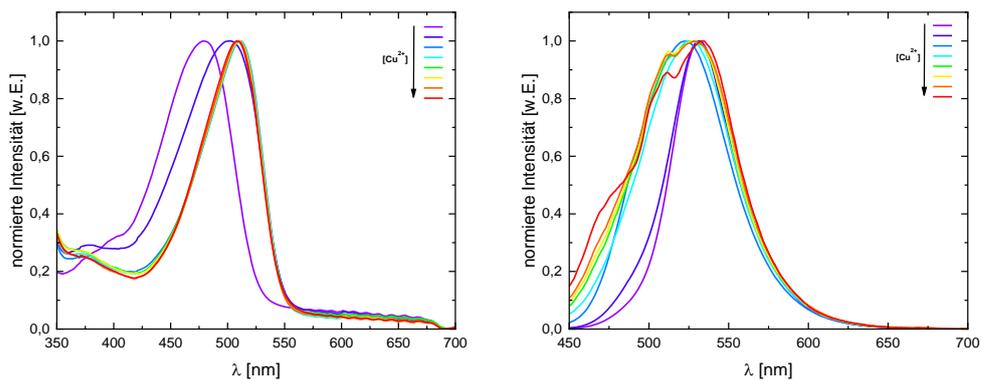


Abb. A. 6: Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$) von Verbindung **85** mit CuCl_2 Dihydrat in Methanol ($[\mathbf{85}] = 4 \mu\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0\text{-}55 \mu\text{M}$).

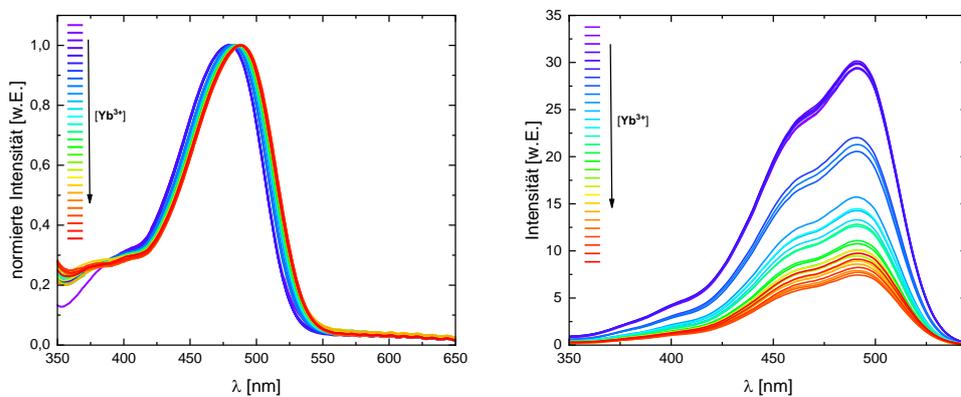


Abb. A. 7: Absorptions- und Anregungsspektren ($\lambda_{\text{det}} = 560 \text{ nm}$) von Verbindung **85** mit YbCl_3 Hexahydrat in Methanol ($[\mathbf{85}] = 4 \mu\text{M}$, $[\text{YbCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

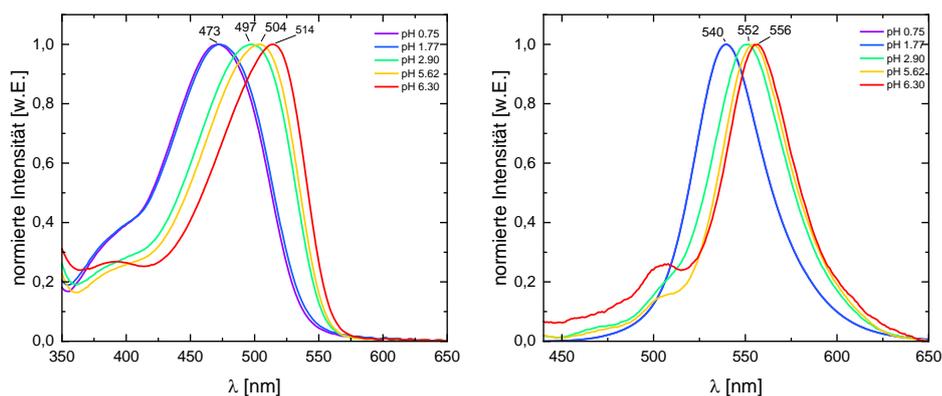


Abb. A. 8: Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$) von Verbindung **85** in Methanol mit unterschiedlicher Konzentration an TFA.

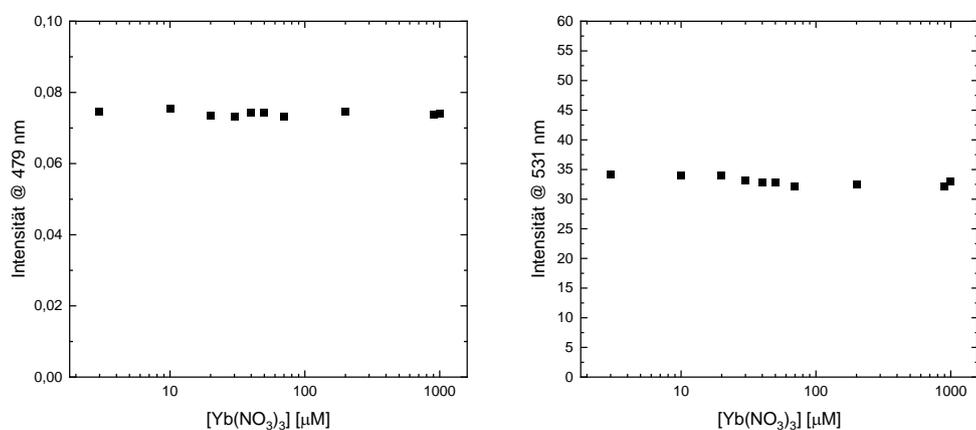


Abb. A. 9: Änderung der Extinktion ($\lambda_{\text{abs, max}} = 479 \text{ nm}$) und Emissionsintensität ($\lambda_{\text{em, max}} = 531 \text{ nm}$) von Verbindung **85** in Abhängigkeit der $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ Pentahydrat-Konzentration in Methanol ($[\mathbf{85}] = 3.29 \mu\text{M}$, $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

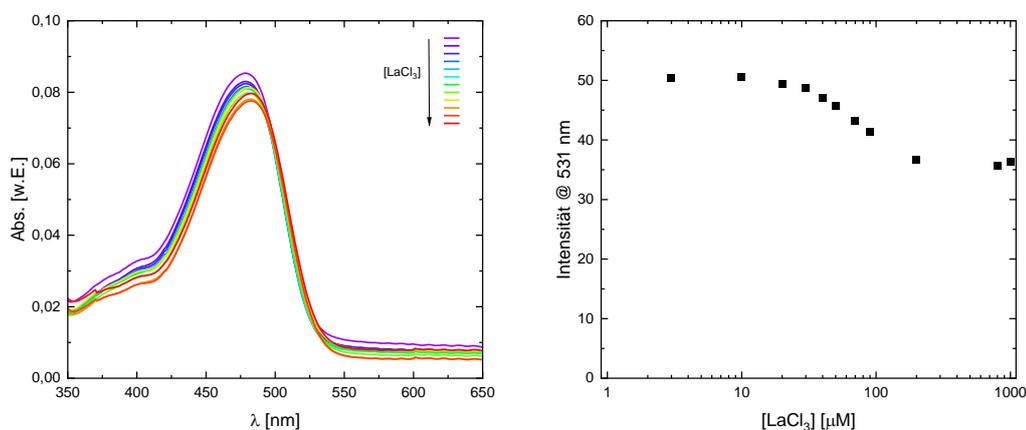


Abb. A. 10: Absorptionsspektren und Emissionsänderung von Verbindung **85** mit LaCl_3 Heptahydrat in MeOH ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 5.4 \mu\text{M}$, $[\text{LaCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

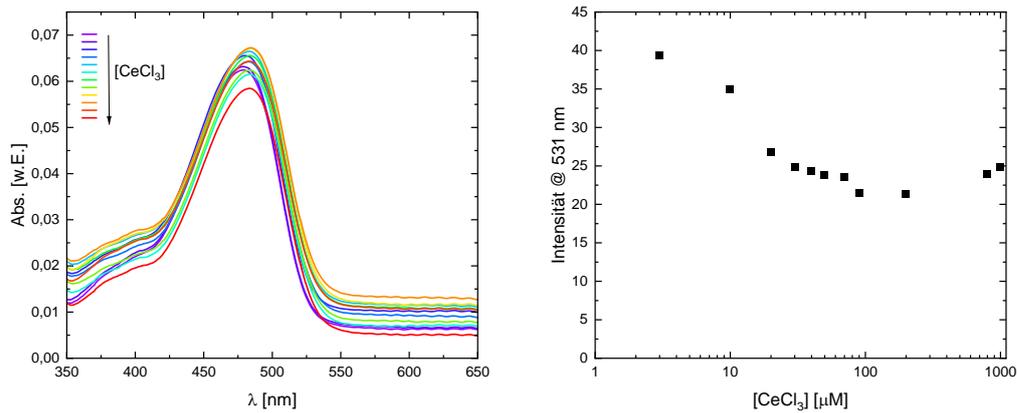


Abb. A. 11: Absorptionsspektren und Emissionsänderung von Verbindung **85** mit CeCl_3 Heptahydrat in MeOH ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 3.8 \mu\text{M}$, $[\text{CeCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

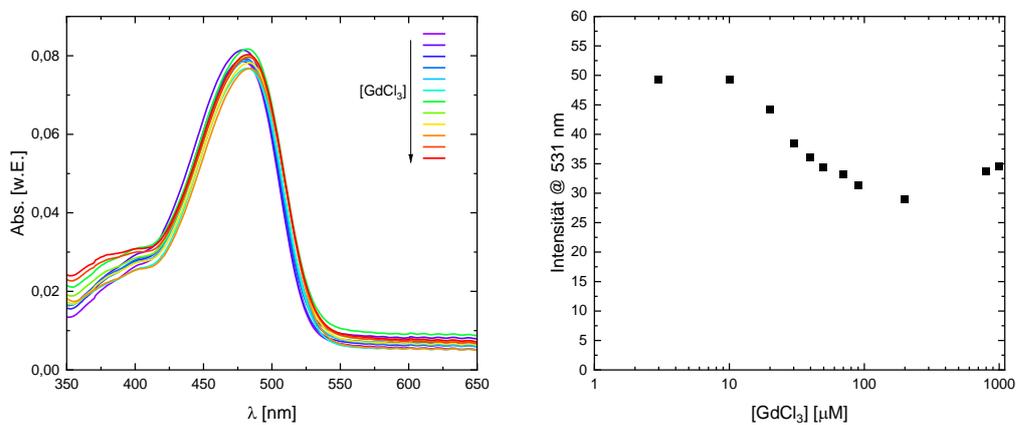


Abb. A. 12: Absorptionsspektren und Emissionsänderung von Verbindung **85** mit GdCl_3 in MeOH ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 4.9 \mu\text{M}$, $[\text{GdCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

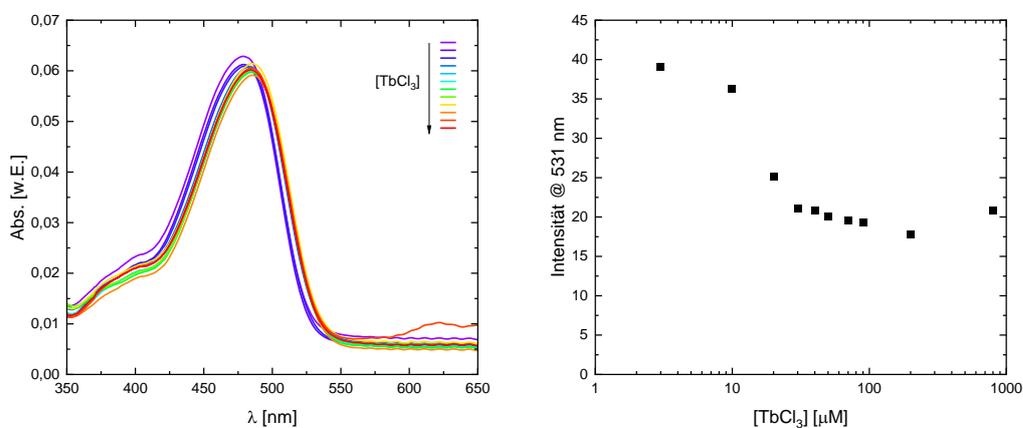


Abb. A. 13: Absorptionsspektren und Emissionsänderung von Verbindung **85** mit TbCl_3 Hexahydrat in MeOH ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 3.8 \mu\text{M}$, $[\text{TbCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

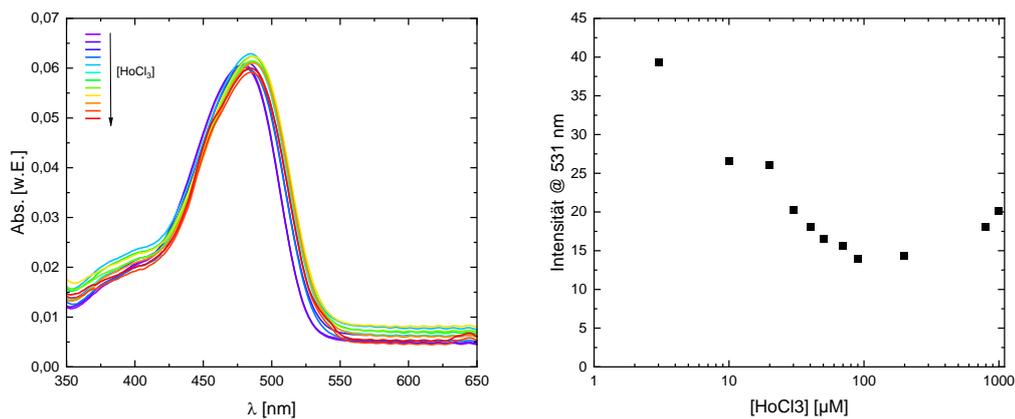


Abb. A. 14: Absorptionsspektren und Emissionsänderung von Verbindung **85** mit HoCl_3 Hexahydrat in MeOH ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 3.7 \mu\text{M}$, $[\text{HoCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

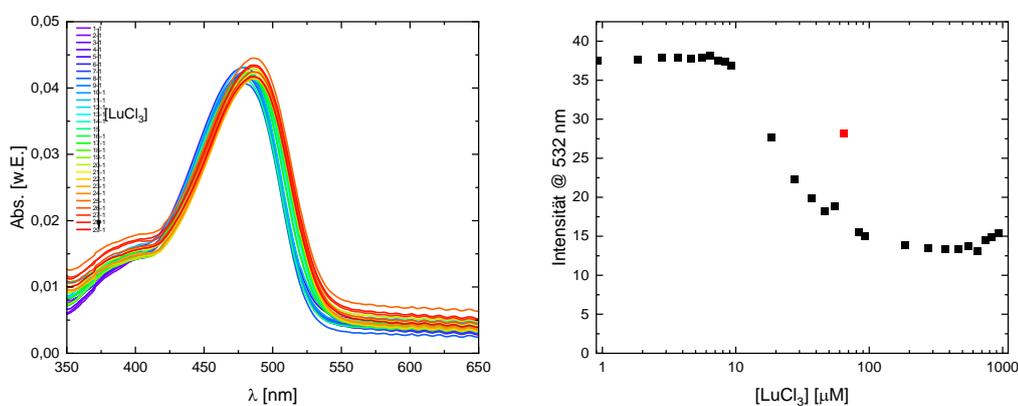


Abb. A. 15: Absorptionsspektren und Emissionsänderung von Verbindung **85** mit LuCl_3 Hexahydrat in MeOH ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, $[\mathbf{85}] = 2.3 \mu\text{M}$, $[\text{LuCl}_3] = 0\text{-}1 \text{ mM}$).

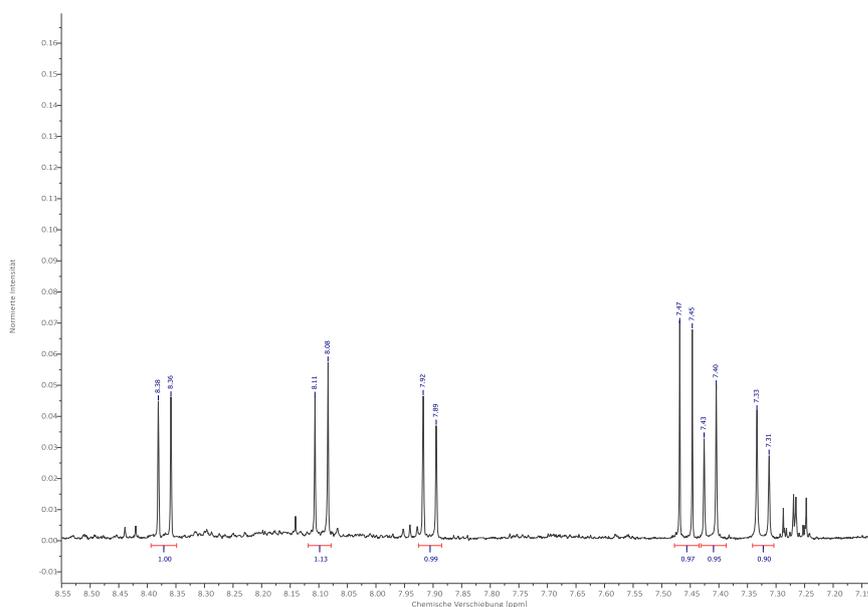


Abb. A. 16: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **90** in Aceton d_6 .

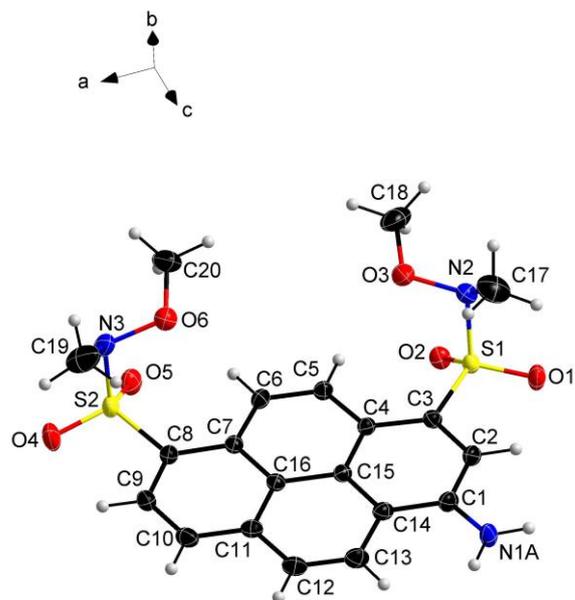


Abb. A. 17: Kristallstruktur des Nebenproduktes **91**.

Tab. A. 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung des kristallisierten Nebenprodukts **91**.

Identification code	sh5475_a
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₆ S ₂
Formula weight	463.52
Temperature	143(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 13.3429(4) Å b = 9.0742(2) Å c = 16.9263(4) Å
Volume	2038.80(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.510 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.306 mm ⁻¹
F(000)	968
Crystal size	0.260 x 0.220 x 0.180 mm ³
Theta range for data collection	2.048 to 27.901°.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	30882
Independent reflections	4864 [R(int) = 0.0295]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.7147
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4864 / 5 / 306
Goodness-of-fit on F ²	1.130
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0932
R indices (all data)	R ₁ = 0.0383, wR ₂ = 0.0944
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.379 and -0.373 e.Å ⁻³

Tab. A. 6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalent isotropic displacement-Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Verbindung **91**.

	x	y	z	U (eq)
S(1)	1503(1)	7462(1)	4513(1)	19(1)
S(2)	6892(1)	6452(1)	3201(1)	26(1)
O(1)	609(1)	7176(1)	4892(1)	29(1)
O(2)	2163(1)	8621(1)	4816(1)	23(1)
O(3)	1892(1)	8259(2)	3146(1)	36(1)
O(4)	7913(1)	5952(2)	3212(1)	42(1)
O(5)	6698(1)	7859(1)	3534(1)	30(1)
O(6)	5411(1)	6837(1)	2189(1)	30(1)
N(2)	1062(1)	7970(2)	3591(1)	26(1)
N(3)	6471(1)	6566(2)	2230(1)	30(1)
C(1)	2077(1)	3132(2)	4678(1)	22(1)
N(1A)	1518(1)	1925(2)	4844(1)	26(1)
C(2)	1646(1)	4536(2)	4673(1)	21(1)
C(3)	2176(1)	5777(2)	4481(1)	18(1)
C(4)	3178(1)	5684(2)	4271(1)	17(1)
C(5)	3768(1)	6909(2)	4065(1)	19(1)
C(6)	4715(1)	6746(2)	3856(1)	19(1)
C(7)	5181(1)	5325(2)	3831(1)	18(1)
C(8)	6160(1)	5066(2)	3598(1)	21(1)
C(9)	6576(1)	3659(2)	3601(1)	25(1)
C(10)	6038(1)	2456(2)	3827(1)	25(1)
N(1B)	6218(8)	995(11)	3720(6)	34(3)
C(11)	5061(1)	2640(2)	4048(1)	20(1)
C(12)	4494(1)	1401(2)	4272(1)	24(1)
C(13)	3555(1)	1563(2)	4484(1)	25(1)
C(14)	3077(1)	2977(2)	4482(1)	20(1)
C(15)	3617(1)	4248(2)	4273(1)	17(1)
C(16)	4625(1)	4075(2)	4054(1)	17(1)
C(17)	401(2)	6907(2)	3147(1)	43(1)
C(18)	1854(2)	9780(2)	2910(1)	43(1)
C(19)	6607(2)	5239(2)	1760(1)	49(1)
C(20)	5219(2)	8320(2)	1937(1)	39(1)

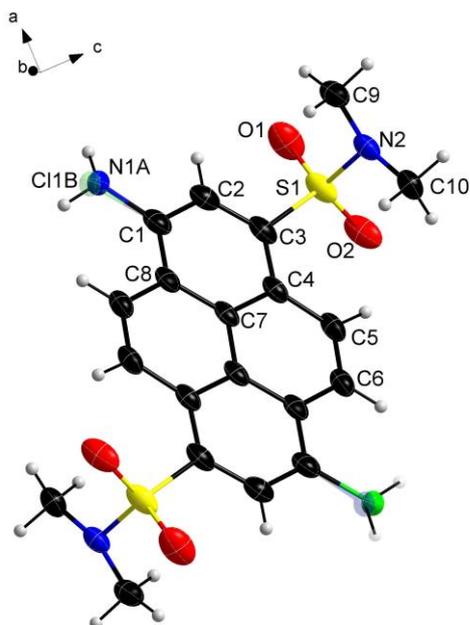


Abb. A. 18: Kristallstruktur von Verbindung **95**.

Tab. A. 7: : Kristalldaten und Strukturverfeinerung des kristallisierten Nebenprodukts **95**.

Identification code	sh5485_a
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₁ Cl N ₃ O ₄ S ₂
Formula weight	466.97
Temperature	143(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 10.5970(6) Å b = 5.3615(3) Å c = 17.0621(8) Å
Volume	969.36(9) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.600 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.449 mm ⁻¹
F(000)	486
Crystal size	0.200 x 0.180 x 0.020 mm ³
Theta range for data collection	1.922 to 27.148°.
Index ranges	-13<=h<=13, -6<=k<=6, -21<=l<=21
Reflections collected	12330
Independent reflections	2140 [R(int) = 0.0385]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.7010
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2140 / 2 / 147
Goodness-of-fit on F ²	1.102
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1231
R indices (all data)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1326
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.773 and -0.404 e.Å ⁻³

Tab. A. 8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalent isotropic displacement-Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Verbindung **95**.

	x	y	z	U (eq)
Cl(1B)	8973(5)	10401(8)	4181(3)	46(1)
N(1A)	8962(18)	9860(40)	4242(11)	46(1)
S(1)	7494(1)	4327(1)	6423(1)	37(1)
O(1)	8682(2)	3299(4)	6187(1)	54(1)
O(2)	6474(2)	2674(3)	6589(1)	49(1)
N(2)	7772(2)	5897(4)	7225(1)	32(1)
C(1)	7832(3)	9260(5)	4689(2)	38(1)
C(2)	8028(2)	7371(5)	5232(1)	36(1)
C(3)	7041(2)	6522(4)	5688(1)	32(1)
C(4)	5801(2)	7480(4)	5603(1)	29(1)
C(5)	4730(2)	6582(4)	6025(1)	33(1)
C(6)	3582(2)	7600(5)	5926(1)	34(1)
C(7)	5614(2)	9458(4)	5052(1)	28(1)
C(8)	6634(2)	10369(5)	4599(1)	31(1)
C(9)	8880(2)	7559(5)	7209(2)	40(1)
C(10)	6678(2)	7042(5)	7605(2)	36(1)

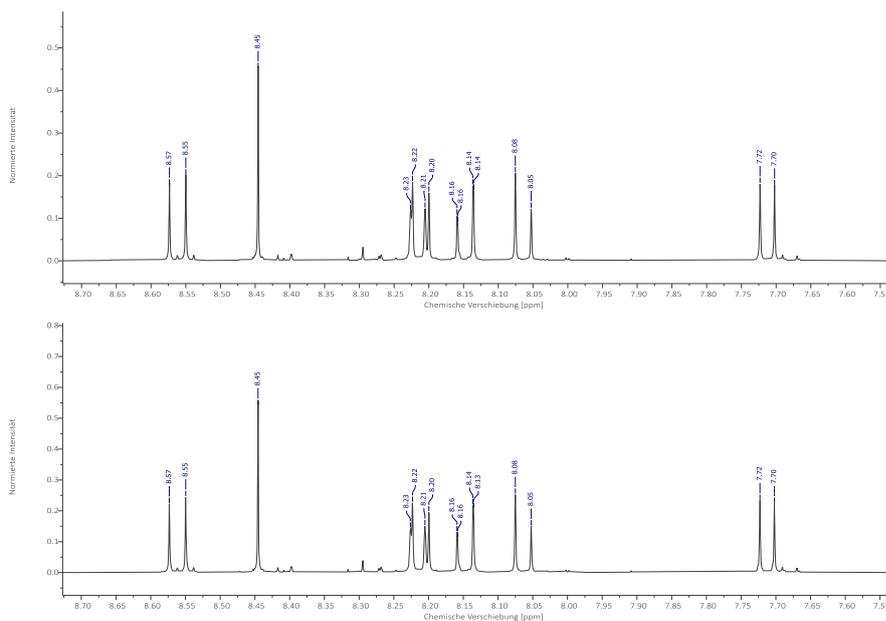


Abb. A. 19: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 6,8-Dibromopyrenol (**62**) in $\text{Aceton-}d_6$ (oben: nach der Reaktion, unten: Lagerung der NMR-Probe für einen Tag unter Raumlicht).

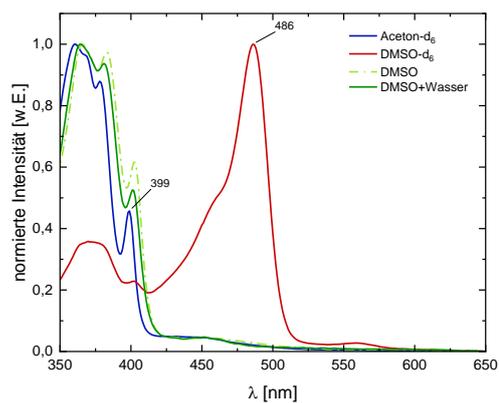


Abb. A. 20: Vergleich der Absorptionsspektren von Dibromopyrenol **62** in Aceton- d_6 , DMSO- d_6 und nicht deuteriertem DMSO aus Ansatz B.

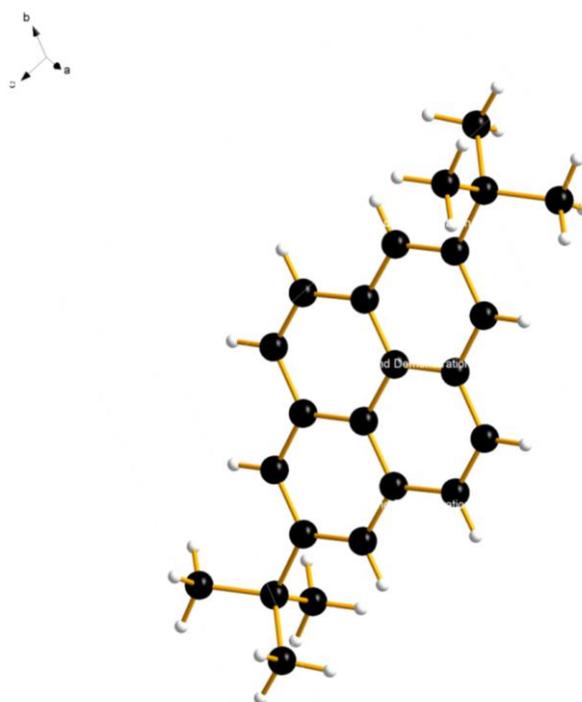


Abb. A. 21: Symmetrisch substituiertes Pyren **102** mit zwei tert-Butyl-Resten (CSD Database: AWUBEC, BUTPYR10)

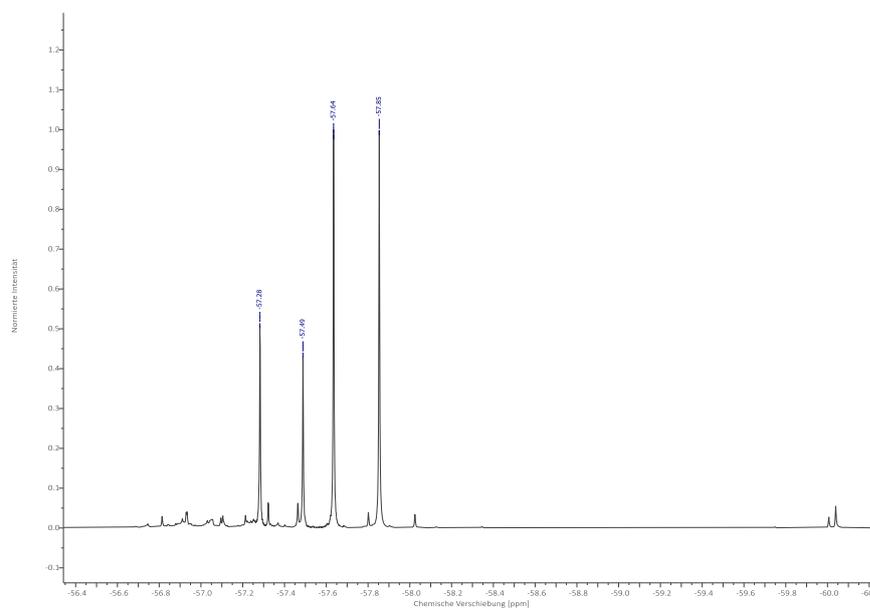


Abb. A. 22: ^{19}F -NMR in DMSO der Synthese von 6,8-Dibrompyrenol **62** mit CuCF_3 .

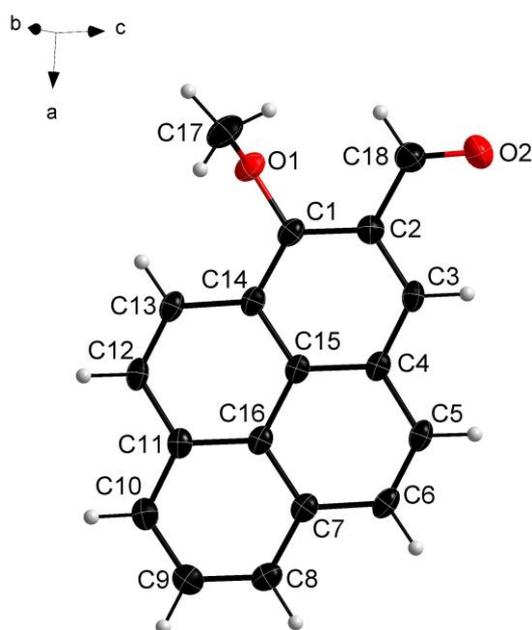


Abb. A. 23: Kristallstruktur von Verbindung **75**.

Tab. A. 9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung des kristallisierten Nebenprodukts **75**.

Identification code	sh5477_a
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₂ O ₂
Formula weight	260.28
Temperature	143(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 41.043(2) Å b = 3.8640(3) Å c = 15.2291(9) Å
Volume	2412.6(3) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.433 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.093 mm ⁻¹
F(000)	1088
Crystal size	0.220 x 0.180 x 0.040 mm ³
Theta range for data collection	1.987 to 27.174°.
Index ranges	-52<=h<=52, -4<=k<=4, -19<=l<=19
Reflections collected	9308
Independent reflections	2595 [R(int) = 0.0327]
Completeness to theta = 25.242°	97.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.6466
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2595 / 0 / 182
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1294
R indices (all data)	R1 = 0.0780, wR2 = 0.1468
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.222 e.Å ⁻³

Tab. A. 10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalent isotropic displacement-Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Verbindung **75**.

	x	y	z	U (eq)
O(1)	5490(1)	5326(4)	4118(1)	29(1)
O(2)	5414(1)	1018(5)	6510(1)	48(1)
C(1)	5764(1)	3766(6)	4487(1)	23(1)
C(2)	5750(1)	2302(6)	5327(1)	24(1)
C(3)	6030(1)	895(5)	5738(1)	23(1)
C(4)	6328(1)	973(5)	5341(1)	21(1)
C(5)	6622(1)	-387(6)	5762(1)	24(1)
C(6)	6910(1)	-244(6)	5373(1)	26(1)
C(7)	6934(1)	1248(6)	4514(1)	23(1)
C(8)	7230(1)	1427(6)	4095(1)	26(1)
C(9)	7245(1)	2925(6)	3268(1)	28(1)
C(10)	6968(1)	4250(6)	2841(1)	26(1)
C(11)	6666(1)	4119(5)	3228(1)	23(1)
C(12)	6374(1)	5497(6)	2813(1)	24(1)
C(13)	6085(1)	5409(6)	3202(1)	25(1)
C(14)	6059(1)	3882(5)	4054(1)	22(1)
C(15)	6344(1)	2473(5)	4490(1)	20(1)
C(16)	6649(1)	2610(5)	4075(1)	21(1)
C(17)	5314(1)	3321(7)	3455(1)	38(1)
C(18)	5440(1)	2199(7)	5781(1)	34(1)

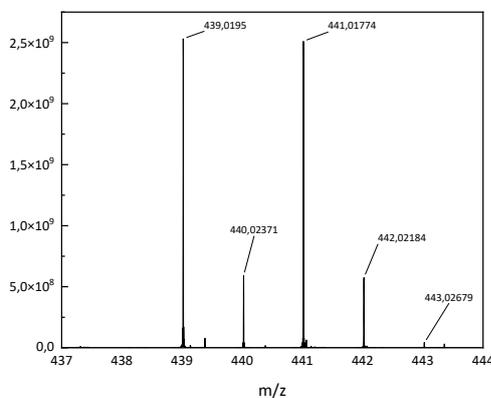


Abb. A. 24: MS-Spektrum (ESI, negativ) von Verbindung **112**, mit charakteristischem Br-Isotopenmuster. m/z : 441.02 (100.0 %), 439.02 (99.0%), 440.02 (23.9%), 442.02 (23.3%), 443.02 (3.6%).

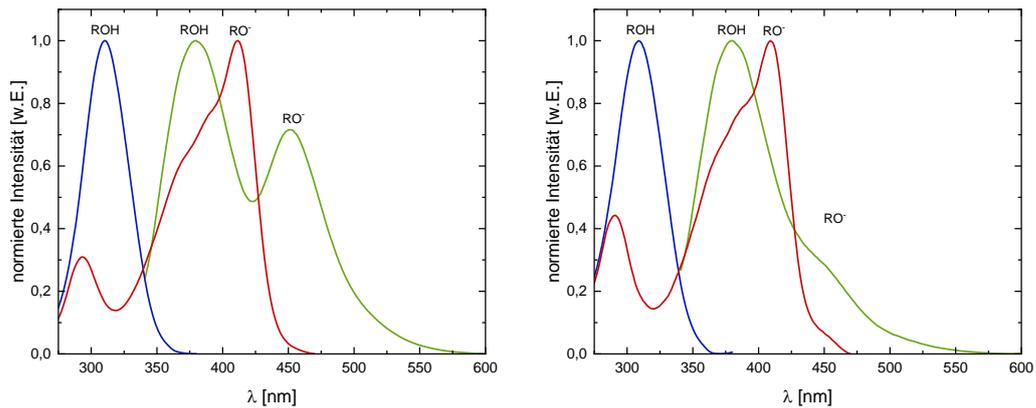


Abb. A. 25: Anregungsspektren ($\lambda_{det} = 400, 490 \text{ nm}$) und Emissionsspektren ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$) von Verbindung **113** in Pufferlösung ohne (links) und mit (rechts) ZnCl_2 (pH: 13.4; 50 mM PIPES, 100 mM KCl, 10 μM EDTA, $[\mathbf{113}] = 13 \mu\text{M}$, $[\text{ZnCl}_2] = 3 \text{ mM}$).

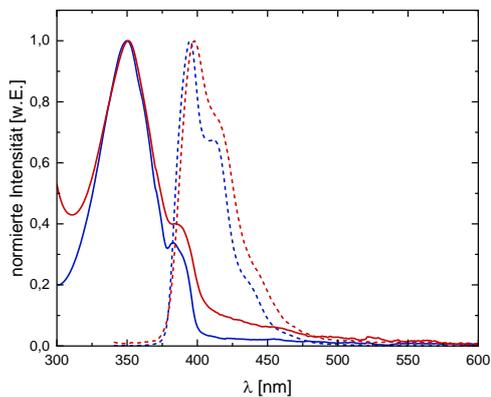


Abb. A. 26: Absorptions- und Emissionsspektren von Verbindung **5** (blau) und **113** (rot) ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$).

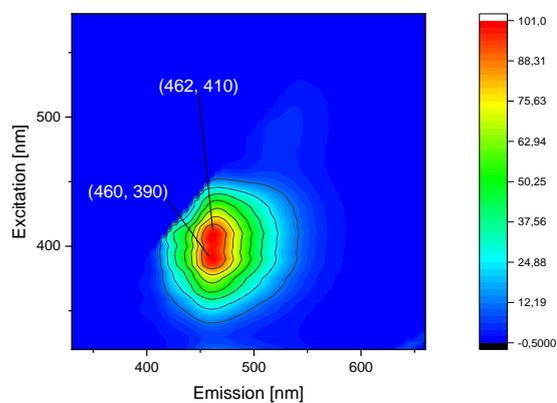


Abb. A. 27: 2D-Fluoreszenzspektrum des Oxidationsprodukts von **117**, welches nach einem Tag auf der Dünnschichtplatte entsteht.

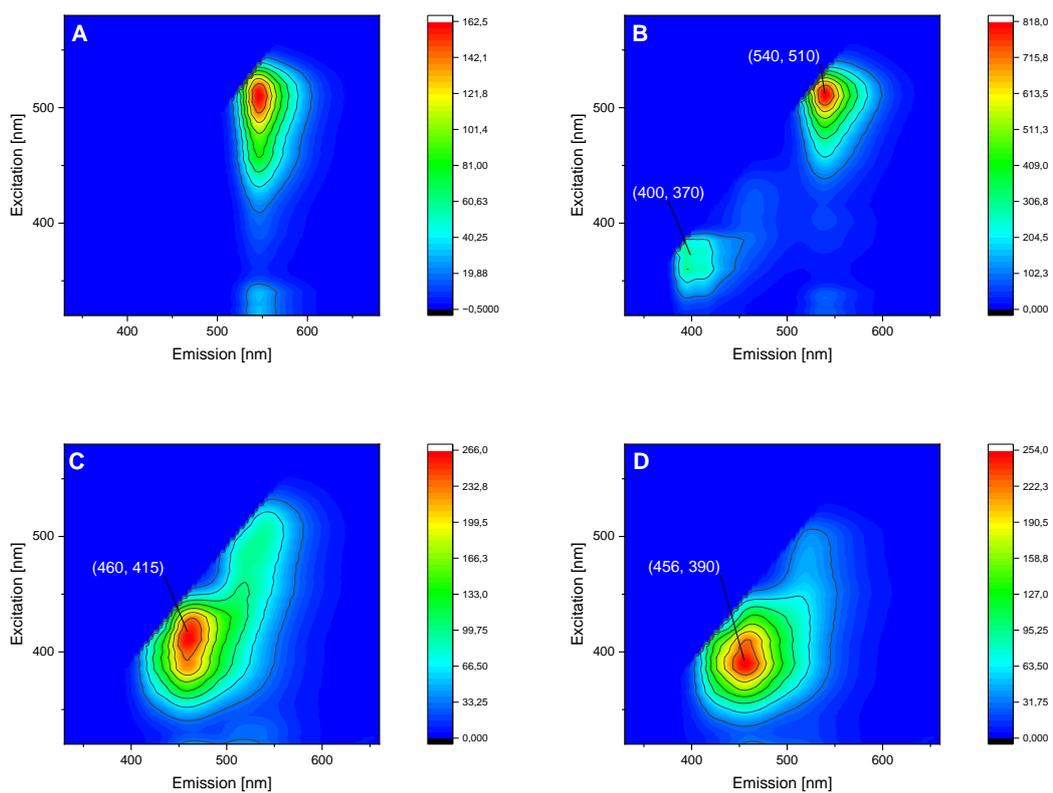


Abb. A. 28: 2D-Fluoreszenzspektren der zeitabhängigen Umsetzung von **117** mit mCPBA in DCM (A: ohne mCPBA, B: nach 3 d, C: 18 d, D: 25 d).

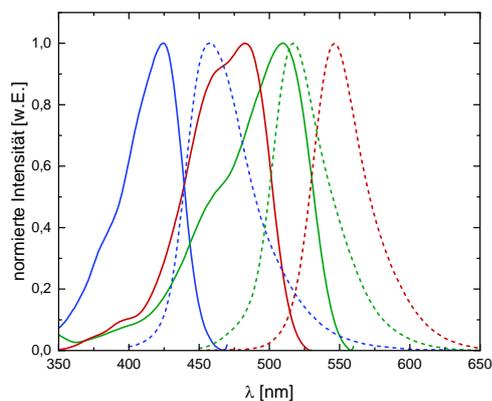


Abb. A. 29: Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren zwischen dem möglichen Oxidationsprodukt **118** (blau, $\lambda_{det} = 480 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$), **66** (rot, $\lambda_{det} = 540 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$) und **117** (grün, $\lambda_{det} = 570 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$) in DCM.

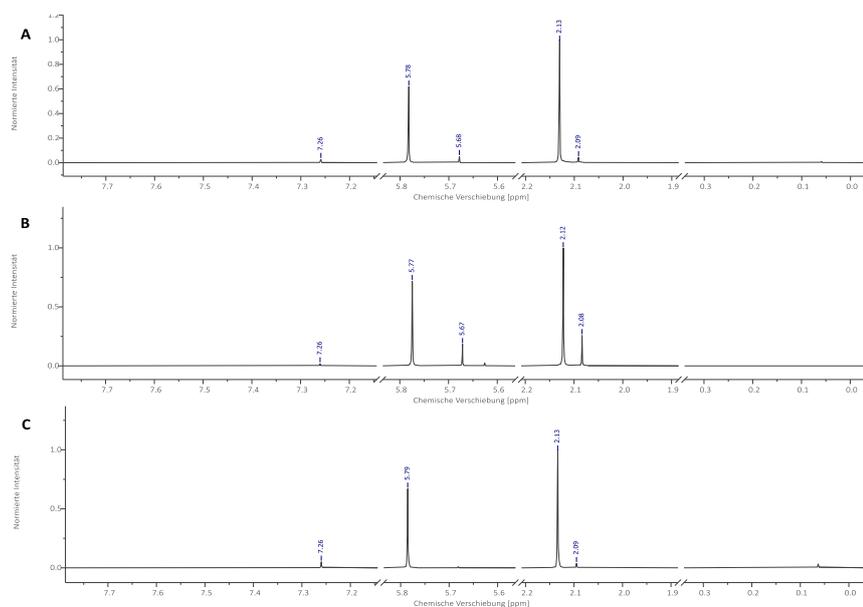


Abb. A. 30: Vergleich der AMBr-Reagenzien. A: AMBr von TCI, B: AMBr von TCI nach längerer Lagerung, C: AMBr von Sigma-Aldrich.

Tab. A. 11: Ausgewählte ^{13}C -Verschiebungen verschiedener asymmetrischer 1-Aminopyrrenderivate und Vergleich mit symmetrischen Verbindungen in Aceton- d_6 .

C8 [ppm]	C6 [ppm]	C3 [ppm]	Verbindung
Drei Substituenten			
136.00	135.00	134.50	18
133.63	132.70	135.06	17
134.37	134.76	133.35	92
133.2	134.06	134.26	93
136.02	133.48	137.04	98
136.09	134.79	138.03	97
Zwei Substituenten			
136.06	135.59		66
134.70	134.60		68
135.86	134.66		100
137.93		131.01	88
Mit Chlorid Substituent			
130.16	132.76	134.48	95
137.24	133.22	131.09	94

Tab. A. 12: Absorptions- und Emissionsmaxima verschiedener asymmetrischer 1-Aminopyrendervative und Vergleich mit symmetrischen Verbindungen in DMSO.

$\lambda_{\text{abs, max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em, max}}$ [nm]	Verbindung
Drei Substituenten		
508	548	92
490	541	93
499	548	98
511	554	97
513	558	18
489	539	17
Zwei Substituenten		
463	521	88
475	535	101
500	541	100
510	546	66
487	533	68
Mit Chlorid Substituent		
468	515	95
467	522	96
484	531	94

11. Literaturverzeichnis

- [1] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Bioenerg.* **2006**, 1757, 969–980.
- [2] C. J. Chang, M. C. Y. Chang, N. H. Damrauer, D. G. Nocera, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Bioenerg.* **2004**, 1655, 13–28.
- [3] A. P. Demchenko, *BBA Adv.* **2023**, 3, 100085.
- [4] M. Eigen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 1–19.
- [5] A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 3381–3465.
- [6] S. Y. Reece, D. G. Nocera, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, 78, 673–699.
- [7] R. Nandi, N. Amdursky, *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 2728–2739.
- [8] O. F. Mohammed, J. Dreyer, B.-Z. Magnes, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 625–636.
- [9] D. B. Spry, A. Goun, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 230–237.
- [10] C. Spies, S. Shomer, B. Finkler, D. Pines, E. Pines, G. Jung, D. Huppert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9104–9114.
- [11] B. Finkler, C. Spies, M. Vester, F. Walte, K. Omlor, I. Riemann, M. Zimmer, F. Stracke, M. Gerhards, G. Jung, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, 13, 548–562.
- [12] N. Sülzner, B. Geissler, A. Grandjean, G. Jung, P. Nuernberger, *ChemPhotoChem* **2022**, 6, e202200041.
- [13] J. Knorr, N. Sülzner, B. Geissler, C. Spies, A. Grandjean, R. J. Kutta, G. Jung, P. Nuernberger, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, 21, 2179–2192.
- [14] N. Sülzner, C. Hättig, *J. Phys. Chem. A* **2022**, 126, 5911–5923.
- [15] D. Maus, A. Grandjean, G. Jung, *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 9025–9030.
- [16] B. Finkler, I. Riemann, M. Vester, A. Grüter, F. Stracke, G. Jung, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, 15, 1544–1557.
- [17] B. Finkler, Synthese und Charakterisierung von „Super“-Photosäuren auf Pyrenolbasis zur Verwendung als vielseitige Werkzeuge in Chemie und Biowissenschaften, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2017**.
- [18] D. Maus, Synthese und Charakterisierung neuartiger Photosäuren auf Basis von Pyren und Diazapyren, Protonentransfer in konzentrierter Schwefelsäure, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2021**.
- [19] D. Maus, Synthese und Charakterisierung von asymmetrischen Pyrenolderivaten, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, **2014**.
- [20] M. Heitmann, Boronsäureester auf Pyrenolbasis, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, **2021**.
- [21] M. Heitmann, Synthese, Reaktionen und Untersuchung von Diazoniumsalzen auf Basis von Photosäuren, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, **2018**.
- [22] V. Kiefer, Synthese von bisubstituierten Pyrenol-Derivaten zur Untersuchung des intramolekularen ESPTs, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, **2021**.
- [23] B. Finkler, Synthese ratiometrischer Fluoreszenzfarbstoffe zur enzymatischen Spaltung, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2011**.
- [24] A. A. Freitas, F. H. Quina, A. C. Fernandes, A. A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 4188–4196.
- [25] F. D. Lewis, L. E. Sinks, W. Weigel, M. C. Sajimon, E. M. Crompton, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2443–2451.
- [26] I. Presiado, Y. Erez, R. Simkovitch, S. Shomer, R. Gepshtein, L. Pinto da Silva, J. C. G. Esteves da Silva, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 10770–10779.
- [27] Y. Erez, I. Presiado, R. Gepshtein, L. Pinto da Silva, J. C. G. Esteves da Silva, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 7452–7461.
- [28] Y. Erez, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 8075–8082.
- [29] J. J. van Thor, P. M. Champion, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2023**, 74, 123–144.
- [30] H. Kagel, M. Frohme, J. Glökler, *J. Cell. Biotechnol.* **2018**, 4, 23–30.

- [31] O. S. Wolfbeis, E. Furlinger, H. Kroneis, H. Marsoner, *Fresenius Z. Für Anal. Chem.* **1983**, 314, 119–124.
- [32] H. R. Kermis, Y. Kostov, P. Harms, G. Rao, *Biotechnol. Prog.* **2002**, 18, 1047–1053.
- [33] H. Kagel, F. F. Bier, M. Frohme, J. F. Glökler, *Sci. Rep.* **2019**, 9, 14372.
- [34] S. Kohse, A. Neubauer, A. Pazidis, S. Lochbrunner, U. Kragl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9407–9411.
- [35] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1949**, 36, 186–187.
- [36] T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, 42–46.
- [37] T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner, E. Vauthey, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 10826–10939.
- [38] K. Weber, *Z. Phys. Chem.* **1931**, 15, 18–44.
- [39] A. Weller, *Berichte Bunsenges. Phys. Chem.* **1952**, 56, 662–668.
- [40] N. Agmon, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 13–35.
- [41] L. M. Tolbert, K. M. Solntsev, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 19–27.
- [42] G. Jung, S. Gerharz, A. Schmitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 1416–1426.
- [43] T. Förster, *Pure Appl. Chem.* **1970**, 24, 443–450.
- [44] C. Spies, B. Finkler, N. Acar, G. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 19893–19905.
- [45] H. H. Richtol, B. R. Fitch, *Anal. Chem.* **1974**, 46, 1749–1754.
- [46] F. Han, W. Liu, C. Fang, *Chem. Phys.* **2013**, 422, 204–219.
- [47] T.-H. Tran-Thi, T. Gustavsson, C. Prayer, S. Pommeret, J. T. Hynes, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 421–430.
- [48] O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2005**, 310, 83–86.
- [49] P. Leiderman, L. Genosar, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5965–5977.
- [50] P. Changenet, T. Gustavsson, I. Lampre, *J. Chem. Educ.* **2020**, 97, 4482–4489.
- [51] A. R. Walker, B. Wu, J. Meisner, M. D. Fayer, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. B* **2021**, 125, 12539–12551.
- [52] R. Gepshtein, P. Leiderman, L. Genosar, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9674–9684.
- [53] R. Simkovitch, N. Karton-Lifshin, S. Shomer, D. Shabat, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 3405–3413.
- [54] A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.* **1996**, 207, 477–498.
- [55] I. Y. Martynov, A. B. Demyashkevich, B. M. Uzhinov, M. G. Kuz'min, *Russ. Chem. Rev.* **1977**, 46, 1–15.
- [56] R. Simkovitch, S. Shomer, R. Gepshtein, D. Huppert, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 2253–2262.
- [57] T. Kumpulainen, A. Rosspeintner, B. Dereka, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 4516–4521.
- [58] J. L. Pérez-Lustres, F. Rodriguez-Prieto, M. Mosquera, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5408–5418.
- [59] A. Grandjean, Die Umgebungsabhängigkeit des Protonentransfers, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2022**.
- [60] M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **1991**, 3, 2084–2103.
- [61] G. Granucci, J. T. Hynes, P. Millié, T.-H. Tran-Thi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12243–12253.
- [62] N. Agmon, W. Rettig, C. Groth, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1089–1096.
- [63] L. N. Silverman, D. B. Spry, S. G. Boxer, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 10244–10249.
- [64] D. B. Spry, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 084508.
- [65] N. Alarcos, B. Cohen, A. Douhal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 2658–2671.
- [66] K. Meyer, Z. Liu, N. Müller, J.-M. Mewes, A. Dreuw, T. Buckup, M. Motzkus, T. Pfeifer, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, 112, 15613–15618.

- [67] N. A. Carmona, B. Cohen, J. A. Organero, A. Douhal, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2012**, *234*, 3–11.
- [68] O. F. Mohammed, J. Dreyer, B.-Z. Magnes, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 625–636.
- [69] J. T. Hynes, T.-H. Tran-Thi, G. Granucci, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2002**, *154*, 3–11.
- [70] K. László, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *265*, 32–39.
- [71] E. L. Wehry, L. B. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4234–4238.
- [72] A. Bryson, R. W. Matthews, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 401–410.
- [73] L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10593–10600.
- [74] J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, in *Advances in Physical Organic Chemistry* (Hrsg.: V. Gold), Academic Press, **1976**, S. 131–221.
- [75] J. C. Joshi, D. D. Pant, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *59*, 529–532.
- [76] A. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4862–4871.
- [77] D. D. Rosebrook, W. W. Brandt, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3857–3862.
- [78] J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, T. Senyushkina, W. Flasche, N. P. Ernsting, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5635–5639.
- [79] T. G. Kim, M. R. Topp, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10060–10065.
- [80] E. Bardez, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, J. M. G. Martinho, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4131–4136.
- [81] A. V. Popov, E.-A. Gould, M. A. Salvitti, R. Hernandez, K. M. Solntsev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14914.
- [82] N. Karton-Lifshin, I. Presiado, Y. Erez, R. Gepshtein, D. Shabat, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 85–92.
- [83] N. Karton-Lifshin, E. Segal, L. Omer, M. Portnoy, R. Satchi-Fainaro, D. Shabat, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10960–10965.
- [84] N. Karton-Lifshin, L. Albertazzi, M. Bendikov, P. S. Baran, D. Shabat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20412–20420.
- [85] L. F. Cotter, P. J. Brown, R. C. Nelson, K. Takematsu, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 4301–4310.
- [86] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, California, **2006**.
- [87] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [88] J. Ditkovich, T. Mukra, D. Pines, D. Huppert, E. Pines, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 2690–2701.
- [89] M. Prémont-Schwarz, T. Barak, D. Pines, E. T. J. Nibbering, E. Pines, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 4594–4603.
- [90] E. W. Driscoll, J. R. Hunt, J. M. Dawlaty, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2093–2099.
- [91] L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8163–8165.
- [92] C. Clower, K. M. Solntsev, J. Kowalik, L. M. Tolbert, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3114–3122.
- [93] E. Fasani, M. Fagnoni, D. Dondi, A. Albinì, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2037–2045.
- [94] M. Gudem, A. Hazra, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4845–4853.
- [95] E. Pines, D. Huppert, N. Agmon, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5620–5630.
- [96] E. Pines, D. Huppert, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 88–91.
- [97] E. Pines, D. Huppert, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3576–3577.
- [98] N. Barrash-Shiftan, B. Brauer, E. Pines, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 743–750.
- [99] T.-H. Tran-Thi, C. Prayer, Ph. Millié, P. Uznanski, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2244–2255.
- [100] W. Liu, F. Han, C. Smith, C. Fang, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 10535–10550.
- [101] N. Amdursky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 32023–32032.
- [102] R. Simkovitch, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1973–1982.
- [103] N. Amdursky, R. Simkovitch, D. Huppert, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 13859–13869.

- [104] N. Amdursky, Y. Lin, N. Aho, G. Groenhof, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116*, 2443–2451.
- [105] K. Kano, J. H. Fendler, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Biomembr.* **1978**, *509*, 289–299.
- [106] M. P. Wehnt, C. A. Winschel, A. K. Khan, T. L. Guo, G. R. Abdrakhmanova, V. Sidorov, *J. Liposome Res.* **2013**, *23*, 37–46.
- [107] S.-C. Bunz, Capillary Electrophoresis-Mass Spectrometry for the Identification of Aminopyrene Trisulfonic Acid Labeled Glycans, Dissertation, Friedrich-Schiller Universität Jena, **2013**.
- [108] D. Smolkova, R. Cmelik, J. Lavicka, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2023**, *163*, 117068.
- [109] M. Vester, A. Grueter, B. Finkler, R. Becker, G. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10281–10288.
- [110] K. Gu, Y. Liu, Z. Guo, C. Lian, C. Yan, P. Shi, H. Tian, W.-H. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26622–26629.
- [111] Y.-S. He, C.-G. Pan, H.-X. Cao, M.-Z. Yue, L. Wang, G.-X. Liang, *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *265*, 371–377.
- [112] Z. Song, R. T. K. Kwok, E. Zhao, Z. He, Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Liu, B. Z. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17245–17254.
- [113] N. Wang, Y. Wang, J. Gao, X. Ji, J. He, J. Zhang, W. Zhao, *The Analyst* **2018**, *143*, 5728–5735.
- [114] Y. Xia, L. Wang, J. Li, X. Chen, J. Lan, A. Yan, Y. Lei, S. Yang, H. Yang, J. Chen, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 8969–8976.
- [115] M. D. Yilmaz, H. A. Oktem, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 4221–4225.
- [116] H. Zhang, G. Feng, Y. Guo, D. Zhou, *Nanoscale* **2013**, *5*, 10307–10315.
- [117] Z. Zhang, J. Fan, Y. Zhao, Y. Kang, J. Du, X. Peng, *ACS Sens.* **2018**, *3*, 735–741.
- [118] S. M. Basheer, N. S. P. Bhuvanesh, A. Sreekanth, *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *105*, 110127.
- [119] M. Dong, J. Tang, Y. Lv, Y. Liu, J. Wang, T. Wang, J. Bian, C. Li, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *226*, 117645.
- [120] N. I. Georgiev, M. D. Dimitrova, Y. D. Todorova, V. B. Bojinov, *Dyes Pigments* **2016**, *131*, 9–17.
- [121] M. Ghosh, S. Mandal, S. Ta, D. Das, *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *249*, 339–347.
- [122] K. Nie, B. Dong, H. Shi, L. Chao, X. Duan, X.-F. Jiang, Z. Liu, B. Liang, *Dyes Pigments* **2019**, *160*, 814–822.
- [123] K. Rezaeian, H. Khanmohammadi, S. G. Dogaheh, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 2158–2166.
- [124] P. Sharma, K. Kumar, S. Kaur, S. Kaur, G. Bhargava, S. Kumar, P. Singh, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2020**, *388*, 112151.
- [125] S. Ta, S. Das, M. Ghosh, M. Banerjee, S. K. Hira, P. P. Manna, D. Das, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, *209*, 170–185.
- [126] O. S. Wolfbeis, *BioEssays* **2015**, *37*, 921–928.
- [127] M. S. Mehata, H. B. Tripathi, *J. Lumin.* **2002**, *99*, 47–52.
- [128] C. D. Geddes, *Meas. Sci. Technol.* **2001**, *12*, R53–R88.
- [129] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, **2006**.
- [130] S. Liu, J. Wang, Y. Shi, Y. Zhai, Y. Lv, P. Zhang, Z. Wang, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *265*, 120365.
- [131] M. Pushina, A. Penavic, S. Farshbaf, P. Jr. Anzenbacher, *ACS Sens.* **2021**, *6*, 4001–4008.
- [132] Y. Yao, J. Li, Y. Zhou, T. Gao, H. Li, P. Yan, *Dyes Pigments* **2021**, *192*, 109441.
- [133] A. P. Demchenko, *Methods Appl. Fluoresc.* **2023**, *11*, 033002.
- [134] P. Rodríguez-Sevilla, S. A. Thompson, D. Jaque, *Adv. NanoBiomed Res.* **2022**, *2*, 2100084.
- [135] W.-L. Cui, M.-H. Wang, Y.-H. Yang, J.-Y. Wang, X. Zhu, H. Zhang, X. Ji, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *474*, 214848.

- [136] A. T. Aron, K. M. Ramos-Torres, J. A. Jr. Cotruvo, C. J. Chang, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2434–2442.
- [137] S. Kolemen, E. U. Akkaya, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *354*, 121–134.
- [138] A. P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing: Volume 2: Target Recognition and Imaging*, Springer Nature, Cham, Schweiz, **2023**.
- [139] Y. He, Y. Wang, G. Mao, C. Liang, M. Fan, *Anal. Chim. Acta* **2022**, *1191*, 339251.
- [140] S. Kainth, B. Maity, N. P. Shetti, S. Basu, R. R. Kakarla, *Nano-Struct. Nano-Objects* **2023**, *33*, 100931.
- [141] L. Chen, D. Liu, J. Peng, Q. Du, H. He, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *404*, 213113.
- [142] A. Clasen, S. Wenderoth, I. Tavernaro, J. Fleddermann, A. Kraegeloh, G. Jung, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 35695–35705.
- [143] J. Yao, K. Zhang, H. Zhu, F. Ma, M. Sun, H. Yu, J. Sun, S. Wang, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 6461–6468.
- [144] L. Zhao, C. Zhao, J. Zhou, H. Ji, Y. Qin, G. Li, L. Wu, X. Zhou, *J. Mater. Chem. B* **2022**, *10*, 7309–7327.
- [145] L. Liu, L. Ga, J. Ai, *Biosens. Bioelectron.* **2022**, *213*, 114456.
- [146] K. Bhattacharya, M. Kundu, S. Das, S. Samanta, S. S. Roy, M. Mandal, N. K. Singha, *Macromol. Rapid Commun.* **2023**, *44*, 2200594.
- [147] R. Chang, C.-Y. Chen, L. Gao, Y. Li, Z.-H. Lee, H. Zhao, A. C.-H. Sue, K.-C. Chang, *Org. Biomol. Chem.* **2024**, *22*, 745–752.
- [148] C. K. Gordon, L. Nass, S. Chan, N. J. L. K. Davis, *Luminescence* **2024**, *39*, e4653.
- [149] X. Li, G. Gao, K. Wang, Z. Chen, Z. Gao, Q. Qin, L. Chen, B. Zou, *J. Rare Earths* **2023**, *42*, 1429–1436.
- [150] F. W. Pratiwi, C.-H. Hsia, C. W. Kuo, S.-M. Yang, Y.-K. Hwu, P. Chen, *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *84*, 133–140.
- [151] J. Cui, H. Nie, X. Liang, J. Bai, X. Zhang, *J. Mol. Liq.* **2022**, *366*, 120325.
- [152] Q. Dai, W. Liu, X. Zhuang, J. Wu, H. Zhang, P. Wang, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 6559–6564.
- [153] Y. Hu, S. Guo, J. Peng, Y. Fan, F. Wang, L. Lu, H. Fu, X. Chen, Y. She, *Sens. Actuators B Chem.* **2023**, *392*, 134064.
- [154] S. Karuppanan, J.-C. Chambron, *Chem. – Asian J.* **2011**, *6*, 964–984.
- [155] J. Liang, H.-B. Liu, J. Wang, *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *489*, 61–66.
- [156] T. Liu, Z. Huang, R. Feng, Z. Ou, S. Wang, L. Yang, L.-J. Ma, *Dyes Pigments* **2020**, *174*, 108102.
- [157] H. Nie, Y. Liang, C. Han, R. Zhang, X. Zhang, H. Yan, *Dyes Pigments* **2019**, *168*, 42–48.
- [158] Y. Wu, J. Wang, F. Zeng, S. Huang, J. Huang, H. Xie, C. Yu, S. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1511–1519.
- [159] A. M. Agafontsev, T. A. Shumilova, A. S. Oshchepkov, F. Hampel, E. A. Kataev, *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26*, 9991–9997.
- [160] X. Xia, F. Zeng, P. Zhang, J. Lyu, Y. Huang, S. Wu, *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *227*, 411–418.
- [161] L.-J. Zhang, Z.-Y. Wang, X.-J. Cao, J.-T. Liu, B.-X. Zhao, *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *236*, 741–748.
- [162] S. Gharami, K. Aich, D. Sarkar, P. Ghosh, N. Murmu, T. K. Mondal, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 1857–1863.
- [163] Q. Huang, X.-F. Yang, H. Li, *Dyes Pigments* **2013**, *99*, 871–877.
- [164] J. E. Whitaker, R. P. Haugland, F. G. Prendergast, *Anal. Biochem.* **1991**, *194*, 330–344.
- [165] A. Chandra, S. Prasad, H. luele, F. Colella, R. Rizzo, E. D’Amone, G. Gigli, L. L. del Mercato, *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27*, 13318–13324.
- [166] U. Diwan, V. Kumar, R. K. Mishra, N. K. Rana, B. Koch, M. K. Singh, K. K. Upadhyay, *Anal. Chim. Acta* **2016**, *929*, 39–48.
- [167] M. N. Amputu, J. Naimhwaka, V. Uahengo, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 27022–27043.
- [168] W. Feng, L. Bai, S. Jia, G. Feng, *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *260*, 554–562.

- [169] S. Munan, M. Ali, R. Yadav, K. Mapa, A. Samanta, *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 11633–11642.
- [170] S.-L. Shen, X.-F. Zhang, S.-Y. Bai, J.-Y. Miao, B.-X. Zhao, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 13341–13346.
- [171] Y.-H. Yan, X.-L. Cui, Z.-Y. Li, M.-M. Ding, Q.-L. Che, J.-Y. Miao, B.-X. Zhao, Z.-M. Lin, *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1137*, 47–55.
- [172] W. Zhao, X. Liu, H. Lv, H. Fu, Y. Yang, Z. Huang, A. Han, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4293–4298.
- [173] B. Roy, A. Sreenivasa Rao, K. Han Ahn, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7774–7779.
- [174] R.-M. Zhao, Y. Hu, P. Chen, M.-W. Hei, X.-Q. Yu, J. Zhang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 21945–21956.
- [175] R. Cao, M. Zhang, W. Tang, J. Wu, M. Wang, X. Niu, Z. Liu, F. Hao, H. Xu, *J. Fluoresc.* **2023**, *33*, 1565–1576.
- [176] C. Kuang, Y. Li, X. Zhang, J. Wang, S. Zhao, Y. Sun, M. Li, *Dyes Pigments* **2023**, *220*, 111702.
- [177] T. C. Pham, H. S. Kim, S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2021**, *42*, 140–143.
- [178] C. V. Esteves, J. Costa, H. Bernard, R. Tripier, R. Delgado, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 6589–6600.
- [179] D. Phapale, A. Gaikwad, D. Das, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *178*, 160–165.
- [180] N. N. Vitharana, C. Kaushalya, T. Perera, S. P. Deraniyagala, W. M. C. Sameera, A. T. Cooray, *ACS Omega* **2022**, *7*, 28342–28350.
- [181] H. Kobayashi, K. Katano, T. Hashimoto, T. Hayashita, *Anal. Sci.* **2014**, *30*, 1045–1050.
- [182] K. Ghosh, D. Tarafdar, A. Majumdar, C. G. Daniliuc, A. Samadder, A. R. Khuda-Bukhsh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 47802–47812.
- [183] S. Sivagnanam, P. Mahato, P. Das, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 3942–3983.
- [184] S. C. Burdette, G. K. Walkup, B. Spingler, R. Y. Tsien, S. J. Lippard, *ACS Publ.* **2001**, *132*, 7831–7841.
- [185] S. K. Lee, M. G. Choi, J. Choi, S.-K. Chang, *Sens Actuators B Chem* **2015**, *207*, 303–307.
- [186] Z. Kowser, H. Tomiyasu, X. Jiang, U. Rayhan, C. Redshaw, T. Yamato, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 4055–4062.
- [187] B. A. Wong, S. Friedle, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7142–7152.
- [188] S. A. de Silva, A. Zavaleta, D. E. Baron, O. Allam, E. V. Isidor, N. Kashimura, J. M. Percarpio, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2237–2240.
- [189] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Chem. Commun.* **1996**, *21*, 2399–2400.
- [190] H. T. Ngo, X. Liu, K. A. Jolliffe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4928.
- [191] A. Ojida, Y. Mito-oka, M. Inoue, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6256–6258.
- [192] S. W. Cho, A. S. Rao, S. Bhunia, Y. J. Reo, S. Singha, K. H. Ahn, *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, *279*, 204–212.
- [193] A. W. Varnes, R. B. Dodson, E. L. Wehry, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 946–950.
- [194] G. Sivaraman, M. Iniya, T. Anand, N. G. Kotla, O. Sunnapu, S. Singaravadel, A. Gulyani, D. Chellappa, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *357*, 50–104.
- [195] Z. Kowser, U. Rayhan, T. Akther, C. Redshaw, T. Yamato, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2173–2200.
- [196] Y. Li, X. Zhang, B. Zhu, J. Xue, Z. Zhu, W. Tan, *The Analyst* **2011**, *136*, 1124.
- [197] S. Wu, X. Ma, Y. Wang, J. Zhou, X. Li, X. Wang, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, *249*, 119330.
- [198] P. F. Li, Y. Y. Liu, W. J. Zhang, N. Zhao, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3788–3793.
- [199] H. Lv, R. Ma, X. Zhang, M. Li, Y. Wang, S. Wang, G. Xing, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 5495–5501.
- [200] A. M. Dmytrejchuk, S. N. Jackson, R. Meudom, J. D. Gorden, B. L. Merner, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 10660–10667.

- [201] P. G. Ghasemabadi, T. Yao, G. J. Bodwell, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6494–6518.
- [202] K. Ogino, S. Iwashima, H. Inokuchi, Y. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 473–477.
- [203] M. J. S. Dewar, R. D. Dennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3804–3808.
- [204] T. Yamato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1993**, *24*, 3127–3137.
- [205] S. W. Kim, L. A. Schwartz, J. R. Zbieg, C. E. Stivala, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 671–676.
- [206] X. Feng, J.-Y. Hu, C. Redshaw, T. Yamato, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 11898–11916.
- [207] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2005**, *16*, 2172.
- [208] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1–159.
- [209] W. Zeng, T. Y. Gopalakrishna, H. Phan, T. Tanaka, T. S. Herng, J. Ding, A. Osuka, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14054–14058.
- [210] S. M. Elbert, A. Haidisch, T. Kirschbaum, F. Rominger, U. Zschieschang, H. Klauk, M. Mastalerz, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 10585–10590.
- [211] K. K. Laali, M. A. Arrica, T. Okazaki, S. D. Bunge, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 6093–6105.
- [212] L. I. L. Cabral, M. S. C. Henriques, J. A. Paixão, M. L. S. Cristiano, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4547–4550.
- [213] F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 73–83.
- [214] M. Monarul Islam, X. Feng, C.-Z. Wang, S. Rahman, A. Alodhayb, P. E. Georghiou, T. Matsumoto, J. Tanaka, C. Redshaw, T. Yamato, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 1269–1274.
- [215] R. K. Kawade, C. Hu, N. R. Dos Santos, N. Watson, X. Lin, K. Hanson, I. V. Alabugin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14352–14357.
- [216] W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1972**, 2074–2079.
- [217] D. B. Walker, J. Howgego, A. P. Davis, *Synthesis* **2010**, *2010*, 3686–3692.
- [218] J. M. Casas-Solvas, J. D. Howgego, A. P. Davis, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 212–232.
- [219] E. Tietze, O. Bayer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1939**, *540*, 189–210.
- [220] T. Oberhauser, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4504–4506.
- [221] S. Von Niementowski, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 3325–3337.
- [222] T. F. Macrae, S. Horwood Tucker, *J. Chem. Soc. Resumed* **1933**, 1520–1523.
- [223] J. W. Cook, W. H. S. Thomson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1945**, 395–399.
- [224] R. F. Robbins, *J. Chem. Soc. Resumed* **1960**, 2553–2556.
- [225] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953–1010.
- [226] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [227] S. Diring, F. Camerel, B. Donnio, T. Dintzer, S. Toffanin, R. Capelli, M. Muccini, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18177–18185.
- [228] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260–7314.
- [229] X. Feng, X. Wang, C. Redshaw, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 6715–6753.
- [230] S. Tanii, M. Arisawa, M. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14078–14080.
- [231] T. M. S. K. Pathiranage, Z. Ma, C. M. Udamulle Gedara, X. Pan, Y. Lee, E. D. Gomez, M. C. Biewer, K. Matyjaszewski, M. C. Stefan, *ACS Omega* **2021**, *6*, 27325–27334.
- [232] H. A. Alidağı, S. O. Tümay, A. Şenocak, S. Yeşilot, *Dyes Pigments* **2018**, *153*, 172–181.
- [233] Q. Sun, H.-Y. Zhu, J.-F. Wang, X. Chen, K.-R. Wang, X.-L. Li, *Bioorganic Chem.* **2018**, *79*, 126–130.
- [234] T. Kawazoe, H. Yanai, Y. Hagiya, K. Funabiki, T. Matsumoto, *Chem. - Eur. J.* **2023**, *29*, e202301703.
- [235] H. Lai, D. Zhu, X. Peng, J. Zhang, J. Lalevée, P. Xiao, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 1991–2000.
- [236] Y. Suzuki, Y. Mizuta, A. Mikagi, T. Misawa-Suzuki, Y. Tsuchido, T. Sugaya, T. Hashimoto, K. Ema, T. Hayashita, *ACS Sens.* **2023**, *8*, 218–227.

- [237] R. Walker, M. Majewska, D. Pocięcha, A. Makal, J. M. Storey, E. Gorecka, C. T. Imrie, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 461–470.
- [238] J. C. Lennox, E. O. Danilov, J. L. Dempsey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 16353–16358.
- [239] F. E. Cappuccio, J. T. Suri, D. B. Cordes, R. A. Wessling, B. Singaram, *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 521–533.
- [240] J. T. Suri, D. B. Cordes, F. E. Cappuccio, R. A. Wessling, B. Singaram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5857–5859.
- [241] S. Gamsey, J. T. Suri, R. A. Wessling, B. Singaram, *Langmuir* **2006**, *22*, 9067–9074.
- [242] Z. Sharrett, S. Gamsey, L. Hirayama, B. Vilozny, J. T. Suri, R. A. Wessling, B. Singaram, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1461.
- [243] L. R. Ruhaak, G. Zauner, C. Huhn, C. Bruggink, A. M. Deelder, M. Wuhrer, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 3457–3481.
- [244] J. M. Garber, O. B. Fordwour, W. F. Zandberg, in *Carbohydrate-Protein Interactions* (Hrsg.: D.W. Abbott, W.F. Zandberg), Springer US, New York, NY, **2023**, S. 223–239.
- [245] E. A. Savicheva, G. Yu. Mitronova, L. Thomas, M. J. Böhm, J. Seikowski, V. N. Belov, S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5505–5509.
- [246] E. A. Savicheva, J. Seikowski, J. I. Kast, C. R. Grünig, V. N. Belov, S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3720–3726.
- [247] J. Krenkova, M. Liskova, R. Cmelik, G. Vigh, F. Foret, *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1095*, 226–232.
- [248] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 905–913.
- [249] D. Schulte-Frohlinde, H. Hermann, *Berichte Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 562–567.
- [250] K. N. Solov'ev, E. A. Borisevich, *Phys.-Uspekhi* **2005**, *48*, 231–253.
- [251] H. Maeda, R. Ueno, T. Furuyama, M. Segi, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2020**, *392*, 112428.
- [252] T. Li, R. Giasson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9890–9893.
- [253] T. Itoh, T. Mase, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4587–4590.
- [254] C. Mispelaere-Canivet, J.-F. Spindler, S. Perrio, P. Beslin, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5253–5259.
- [255] A. C. Clasen, Modifizierungen von Photosäuren zur Immobilisierung und bioanalytische Anwendungen, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, **2015**.
- [256] A.-C. Andres, Synthese und Charakterisierung asymmetrischer Pyrenol-Derivate zur Untersuchung der Protonierungsdynamik, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, **2018**.
- [257] D. Pines, J. Ditkovich, T. Mukra, Y. Miller, P. M. Kiefer, S. Daschakraborty, J. T. Hynes, E. Pines, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2440–2451.
- [258] R. J. Cremlyn, *Chlorsulfonic Acid - A Versatile Reagent*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2002**.
- [259] P. Roethlisberger, V. Kaliginediand, C. J. Leumann, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 2022–2025.
- [260] S. Ludwanowski, D. Hoenders, K. Kalayci, H. Frisch, C. Barner-Kowollik, A. Walther, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 805–808.
- [261] S. Hermann, H.-A. Wagenknecht, *J. Pept. Sci.* **2017**, *23*, 563–566.
- [262] P. W. Kamm, J. P. Blinco, A.-N. Unterreiner, C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3991–3994.
- [263] K. Fukuhara, N. Miyata, *Chem. Res. Toxicol.* **1995**, *8*, 27–33.
- [264] K. El-Bayoumy, S. S. Hecht, *Cancer Res.* **1983**, *43*, 3132–3137.
- [265] P. Demerseman, J. Einhorn, R. Royer, J.-F. Gourvest, *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 39–43.
- [266] Y. Zhou, H. N. Kim, J. Yoon, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 125–128.
- [267] H. Maeda, T. Akai, M. Segi, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4377–4380.
- [268] B. Zielinska, *Polycycl. Aromat. Compd.* **1990**, *1*, 207–211.

- [269] R. Odani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11045–11052.
- [270] Y. Gao, M. Zhang, C. Wang, Z. Yang, X. Huang, R. Feng, C. Qi, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14231–14234.
- [271] A. Dalal, S. A. Babu, *Synthesis* **2021**, *53*, 3307–3324.
- [272] S. Rej, N. Chatani, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6699–6706.
- [273] S. Pradhan, P. B. De, T. Punniyamurthy, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4883–4890.
- [274] S. Biswas, N. R. Bheemireddy, M. Bal, B. F. Van Steijvoort, B. U. W. Maes, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13112–13123.
- [275] Y. Xie, Y. Yang, L. Huang, X. Zhang, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1238–1241.
- [276] M. Iwasaki, W. Kaneshika, Y. Tsuchiya, K. Nakajima, Y. Nishihara, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11330–11338.
- [277] S. M. Khake, N. Chatani, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4394–4401.
- [278] B. Rungtaweeworanit, A. Butsuri, K. Wongma, K. Sadorn, K. Neranon, C. Nerungsi, T. Thongpanchang, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1816–1818.
- [279] M. Kaur, S. Pramanik, M. Kumar, V. Bhalla, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2007–2021.
- [280] J.-J. Tian, N.-N. Zeng, N. Liu, X.-S. Tu, X.-C. Wang, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 295–300.
- [281] K. Yan, B. Li, B. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2113–2118.
- [282] E. Tan, A. I. Konovalov, G. A. Fernández, R. Dorel, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5561–5564.
- [283] B. Sadowski, B. Yuan, Z. Lin, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117188.
- [284] Z. Yang, J. Tang, Z. Chen, X.-F. Wu, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 7288–7293.
- [285] J. Ying, L.-Y. Fu, G. Zhong, X.-F. Wu, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5694–5698.
- [286] J. Dräger, Dual emittierende Phosphatase-Substrate, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, **2018**.
- [287] P. J. Oldershaw, Aromatic Sulfonations and Related Reactions, Dissertation, Victoria University of Manchester, **1970**.
- [288] N. H. Christensen, K. Persson, B. Thorkilsen, H. Halvarson, L. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 954–966.
- [289] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, Hch. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1653–1658.
- [290] E. Gebauer-Fülneegg, H. Figdor, *Monatshefte Chem.* **1927**, *48*, 627–638.
- [291] A. C. Clasen, Immobilisierbare Pyrenderivate zur Anwendung als pH-Sonde, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2019**.
- [292] C. Kozak, *Chem. Zentralblatt* **1963**, *134*, 13144.
- [293] I. R. A. Bernard, G. E. Chivers, R. J. W. Cremlyn, K. G. Mootoosamy, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 171–178.
- [294] G. E. Chivers, R. J. W. Cremlyn, T. N. Cronje, R. A. Martin, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1573–1582.
- [295] R. J. W. Cremlyn, T. Cronje, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1979**, *6*, 495–504.
- [296] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [297] F. Terrier, in *Modern Nucleophilic Aromatic Substitution*, John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, S. 1–94.
- [298] F. Terrier, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 77–152.
- [299] S. C. Miller, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4632–4635.
- [300] T. Javorskis, E. Orentas, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 13423–13439.
- [301] Y. Katayama, K. Watanabe, Y. Nishiyama, S. Yokoshima, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1326–1330.
- [302] P. Spieß, A. Sirvent, I. Tiefenbrunner, J. Sargueil, A. J. Fernandes, A. Arroyo-Bondía, R. Meyrelles, D. Just, A. Prado-Roller, S. Shaaban, D. Kaiser, N. Maulide, *Chem. – Eur. J.* **2023**, *29*, e202301312.
- [303] M. Heitmann, *Laborjournal M. Heitmann*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2024**.

- [304] T. D. Sheppard, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1043.
- [305] I. Saikia, A. J. Borah, P. Phukan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6837–7042.
- [306] L. G. Voskressensky, N. E. Golantsov, A. M. Maharramov, *Synthesis* **2016**, *48*, 615–643.
- [307] X. Feng, J.-Y. Hu, H. Tomiyasu, Z. Tao, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, L. Horsburgh, S. J. Teat, X.-F. Wei, T. Yamato, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 8835–8848.
- [308] L. Zöphel, D. Beckmann, V. Enkelmann, D. Chercka, R. Rieger, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6960.
- [309] D. Zych, *Molecules* **2019**, *24*, 2551.
- [310] D. Maus, *Laborjournal D. Maus*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2021**.
- [311] T. Förster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 333–343.
- [312] J. Hoche, H.-C. Schmitt, A. Humeniuk, I. Fischer, R. Mitrić, M. I. S. Röhr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 25002–25015.
- [313] R. Ishimatsu, S. Tashiro, K. Nakano, *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127*, 9346–9355.
- [314] B. Manna, D. K. Palit, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 24470–24487.
- [315] C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Chem. Soc.* **1877**, *32*, 725–791.
- [316] M. Rueping, B. J. Nachtsheim, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*.
- [317] Y. Miura, E. Yamano, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 359.
- [318] M. Renz, B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, 737–750.
- [319] R. K. Sehgal, S. Kumar, *Org. Prep. Proced. Int.* **1989**, *21*, 223–225.
- [320] R. D. Patil, S. Adimurthy, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 726–744.
- [321] O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475–4521.
- [322] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2195–2198.
- [323] H. Beckers, H. Bürger, P. Bursch, I. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 41–50.
- [324] G. K. S. Prakash, R. Krishnamurti, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 393–395.
- [325] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [326] A. Lishchynskyi, M. A. Novikov, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, P. Novák, V. V. Grushin, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11126–11146.
- [327] O. A. Tomashenko, E. C. Escudero-Adán, M. Martínez Belmonte, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7655–7659.
- [328] A. I. Konovalov, A. Lishchynskyi, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13410–13425.
- [329] P. Eisenberger, S. Gischig, A. Togni, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 2579–2586.
- [330] I. Kiettsch, P. Eisenberger, A. Togni, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 768–771.
- [331] J. Charpentier, N. Früh, A. Togni, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 650–682.
- [332] T. Liu, Q. Shen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2342–2345.
- [333] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [334] T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Rec.* **2004**, *3*, 271–280.
- [335] X. Wang, L. Feng, L. Zhang, *Dyes Pigments* **2013**, *97*, 318–323.
- [336] B. Finkler, *Laborjournal B. Finkler*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2017**.
- [337] T. Wang, N. Zhang, K. Zhang, J. Dai, W. Bai, R. Bai, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9679–9682.
- [338] C. D. Roy, H. C. Brown, *Monatsh Chem* **2007**, *138*, 879–887.
- [339] P. K. Verma, S. Mandal, K. Geetharani, *ACS Catal.* **2018**, 4049–4054.
- [340] K. Stanek, R. Koller, A. Togni, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7678–7685.
- [341] S. A. Weissman, D. Zewge, C. Chen, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1508–1510.
- [342] A. M. Nauth, T. Opatz, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 11–23.
- [343] T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem Commun* **2004**, 1388–1389.
- [344] G. Shi, C. Shao, S. Pan, J. Yu, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 38–41.
- [345] J. Richardson, S. P. Mutton, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4922–4931.
- [346] Z. Xu, Y. Xiao, H. Ding, C. Cao, H. Li, G. Pang, Y. Shi, *Synthesis* **2015**, *47*, 1560–1566.
- [347] R. I. Patel, S. Sharma, A. Sharma, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3166–3200.

- [348] M. Utsugi, H. Ozawa, E. Toyofuku, M. Hatsuda, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 693–698.
- [349] J. Zhang, X. Chen, T. Hu, Y. Zhang, K. Xu, Y. Yu, J. Huang, *Catal. Lett.* **2010**, *139*, 56–60.
- [350] C. Spies, Solvent- and Time-Dependent Fluorescence of Photoacids Based on Pyranine, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2014**.
- [351] N. Bouider, W. Fhayli, Z. Ghandour, M. Boyer, K. Harrouche, X. Florence, B. Pirotte, P. Lebrun, G. Faury, S. Khelili, *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 1735–1746.
- [352] R. S. Lewis, M. F. Wisthoff, J. Grissmerson, W. J. Chain, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3832–3835.
- [353] C. Huang, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10844–10845.
- [354] L. Shen, K.-M. Shin, K.-T. Lee, J.-H. Jeong, *Arch. Pharm. Res.* **2004**, *27*, 816–819.
- [355] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190–6191.
- [356] S. Hanessian, P. Lavalley, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2975–2977.
- [357] H. Schmidt, C. Lensink, S. K. Xi, J. G. Verkade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *578*, 75–80.
- [358] B. A. D'Sa, D. McLeod, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5057–5061.
- [359] C. Schultz, M. Vajanaphanich, A. T. Harootunian, P. J. Sammak, K. E. Barrett, R. Y. Tsien, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 6316–6322.
- [360] D. Rosen, D. Bloor-Young, J. Squires, R. Parkesh, G. Waters, S. R. Vasudevan, A. M. Lewis, G. C. Churchill, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2012**, *418*, 353–358.
- [361] Y. Hwang, P. A. Cole, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1555–1556.
- [362] T. Lavergne, C. Baraguey, C. Dupouy, N. Parey, W. Wuensche, G. Sczakiel, J.-J. Vasseur, F. Debart, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5719–5731.
- [363] S. Ramachandran, N. Makukhin, K. Haubrich, M. Nagala, B. Forrester, D. M. Lynch, R. Casement, A. Testa, E. Bruno, R. Gitto, A. Ciulli, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 6345.
- [364] I. Niedermayer, H. Kolles, W. Henn, K. D. Zang, W.-I. Steudel, W. Feiden, *Pathol.* **1997**, *18*, 353–358.
- [365] D. N. Louis, A. Perry, P. Wesseling, D. J. Brat, I. A. Cree, D. Figarella-Branger, C. Hawkins, H. K. Ng, S. M. Pfister, G. Reifenberger, R. Soffietti, A. von Deimling, D. W. Ellison, *Neuro-Oncol.* **2021**, *23*, 1231–1251.
- [366] I. Niedermayer, W. Feiden, W. Henn, H. Steilen-Gimbel, W.-I. Steudel, K. D. Zang, *J. Neuropathol. Exp. Neurol.* **1997**, *56*, 879–886.
- [367] P. Müller, W. Henn, I. Niedermayer, R. Ketter, W. Feiden, W.-I. Steudel, K. D. Zang, H. Steilen-Gimbel, *Clin. Cancer Res.* **1999**, *5*, 3569–3577.
- [368] M. J. Bello, A. Pestaña, J. A. Rey, J. M. De Campos, M. E. Kusak, J. Vaquero, J. L. Sarasay, *Genes. Chromosomes Cancer* **1994**, *9*, 296–298.
- [369] R. Ketter, S. Urbschat, W. Henn, W. Feiden, N. Beerenwinkel, T. Lengauer, W.-I. Steudel, K. D. Zang, J. Rahnenführer, *Int. J. Cancer* **2007**, *121*, 1473–1480.
- [370] S. Hemmer, X. Hui, J. Dräger, J. Menges, E. C. Schwarz, J. Oertel, L. Kaestner, G. Jung, S. Urbschat, *Neurosurg. Rev.* **2024**, *eingereicht*.
- [371] S. Del Piero, R. Fedele, A. Melchior, R. Portanova, M. Tolazzi, E. Zangrando, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4683–4691.
- [372] M. A. R. Raycroft, C. I. Maxwell, R. A. A. Oldham, A. S. Andrea, A. A. Neverov, R. S. Brown, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10325–10333.
- [373] T. Darshani, N. Thushara, P. Weerasuriya, F. R. Fronczek, I. C. Perera, T. Perera, *Polyhedron* **2020**, *185*, 114592.
- [374] C. Alexander, Exploring New Paths Towards Biological Anion Recognition by Lanthanide Complexes, Dissertation, University of Oxford, **2022**.
- [375] S. E. Bodman, S. J. Butler, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2716–2734.
- [376] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **1988**.
- [377] A. S. Verkman, *Amercian J. Physiol. - Cell Physiology* **1990**, *259*, C375–C388.
- [378] D. Arosio, G. M. Ratto, *Front. Cell. Neurosci.* **2014**, *8*, 1–12.
- [379] P. S. Bailey, S. S. Bath, F. Dobinson, F. J. Garcia-Sharp, C. D. Johnson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 697–702.

- [380] M. F. A. Hendrickx, C. Vinckier, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7574–7580.
- [381] E. J. Moriconi, B. Rakoczy, W. F. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4618–4623.
- [382] P. C. Singer, M. D. Gurol, *Water Res.* **1983**, *17*, 1163–1171.
- [383] F. Jin, P. N. Confalone, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3271–3273.
- [384] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211.
- [385] J. R. Martinelli, T. P. Clark, D. A. Watson, R. H. Munday, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8612–8615.
- [386] N. P. Reddy, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4807–4810.
- [387] G. A. Molander, S. L. J. Trice, S. D. Dreher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17701–17703.
- [388] I. Filbrich, Diazoniumpyrenderivate, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, **2015**.
- [389] J. H. Ridd, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1961**, *15*, 418–441.
- [390] L. He, G. Qiu, Y. Gao, J. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6965–6971.
- [391] M. Mukhtarov, L. Liguori, T. Waseem, F. Rocca, S. Buldakova, D. Arosio, P. Bregestovski, *Front. Mol. Neurosci.* **2013**, *6*, 1–12.
- [392] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *A71*, 3–8.
- [393] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *C71*, 3–8.
- [394] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.