

**Chemolumineszenz der Oxalsäureester unter besonderer  
Berücksichtigung substituierter kondensierter benzoider  
Aromaten und ihre Wirkung als Luminophore**



**Jahresarbeit im Fach Chemie  
Vorgelegt von Christopher Lebeau, Jgst.13  
Düren 2006**

## Verzeichnis der Abkürzungen

AcOH	= Essigsäure
BPEA	= Bis-(phenylethynyl)-anthracen
BuLi	= n-Butyllithium
CO	= Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	= Kohlendioxid
CO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	= angeregtes Kohlendioxid
DCM	= Dichlormethan
DNPO	= Bis-(2,4-dinitrophenyl)-oxalat
DPA	= 9,10-Diphenylanthracen
Et <sub>2</sub> O	= Diethylether
EtOH	= Ethanol
FP	= Schmelzpunkt
hν	= Licht
KOH	= Kaliumhydroxid
Luminophor <sup>*</sup>	= angeregtes Luminophor
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	= Natriumhypophosphit
nm	= Nanometer
PE	= Petrolether
PhLi	= Phenyllithium
PhMgBr	= Phenylmagnesiumbromid
PrOH	= n-Propanol
TCPO	= Bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-oxalat
TEA	= Triethylamin
TEA- HCl	= Triethylamin-Hydrochlorid
THF	= Tetrahydrofuran

# Inhalt

<b><u>Einleitung:</u></b> Was ist Chemolumineszenz?.....	4
--	---

## **Theoretischer Teil:**

### **1)Die Peroxyoxalatchemolumineszenz**

1.1)Diskussion des Ablaufs.....	5
1.2)genauere Betrachtung zweier Ester(und ihrer Synthese).....	7

### **2)substituierte kondensierte benzoide Aromaten als Fluorophore**

2.1)Voraussetzung für Fluorophore und Wahl der Substanzklasse.....	9
2.2)Überlegungen zur Synthese ausgewählter (potentieller) Fluorophore .....	12
2.2.1) 9,10-Diphenylanthracen (Kumada-Kupplung).....	13
2.2.2) 9,10-Di-n-butylanthracen.....	21
2.2.3) 9,9'-Bianthryl.....	21
2.2.4) 10,10'-Diphenyl-9,9'-bianthryl.....	22
2.2.5) trans-9-(2-Phenylethenyl)-anthracen (Wittig-Olefinierung).....	23
2.2.6) Bis-(phenylethynyl)-anthracen (Sonogashira-Kupplung).....	26
2.2.7) 5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacen .....	30

## **Experimenteller Teil:**

### **3) Synthesen**

3.1) Bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-oxalat.....	37
3.2) Bis-(2,4-dinitrophenyl)-oxalat.....	40
3.3) 9,10-Diphenylanthracen.....	42
3.3.1) aus Anthrachinon.....	42
3.3.2.) aus 9,10-Dibromanthracen.....	48
3.3.2.1) 9,10-Dibromanthracen.....	52
3.4) 9,10-Di-n-butylanthracen .....	57
3.5) 9,9'-Bianthryl.....	61
3.6) 10,10'-Diphenyl-9,9'-bianthryl aus 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl.....	66
3.7) trans-9-(2-Phenylethenyl)-anthracen.....	67
3.8) Bis-(phenylethynyl)-anthracen.....	70
<b>4) Durchführung der Peroxyoxalatchemolumineszenz.....</b>	<b>76</b>
<b>5) Fazit.....</b>	<b>80</b>
<b>6) Anhang.....</b>	<b>81</b>

## Einleitung

### **Was ist Chemolumineszenz ?**

Chemolumineszenz ist eine Form der Lumineszenz, die durch eine chemische Reaktion hervorgerufen wird. Um allgemein eine Lumineszenz zu erwirken, muss Materie (Luminophor) Energie absorbieren, die anschließend in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben werden kann. Die Art und Weise, mit der die nötige Energie zugeführt wird, charakterisiert die jeweilige Lumineszenz. Ein alltägliches Beispiel ist die Thermolumineszenz, also die durch Zuführung von Wärme erzeugte Lumineszenz, die uns begegnet, wenn wir den leuchtenden Glühfaden einer Glühlampe beobachten. Bei der Chemolumineszenz führt man die Energie mittels einer chemischen Reaktion zu. Man benötigt also hierfür eine exergonische Reaktion.

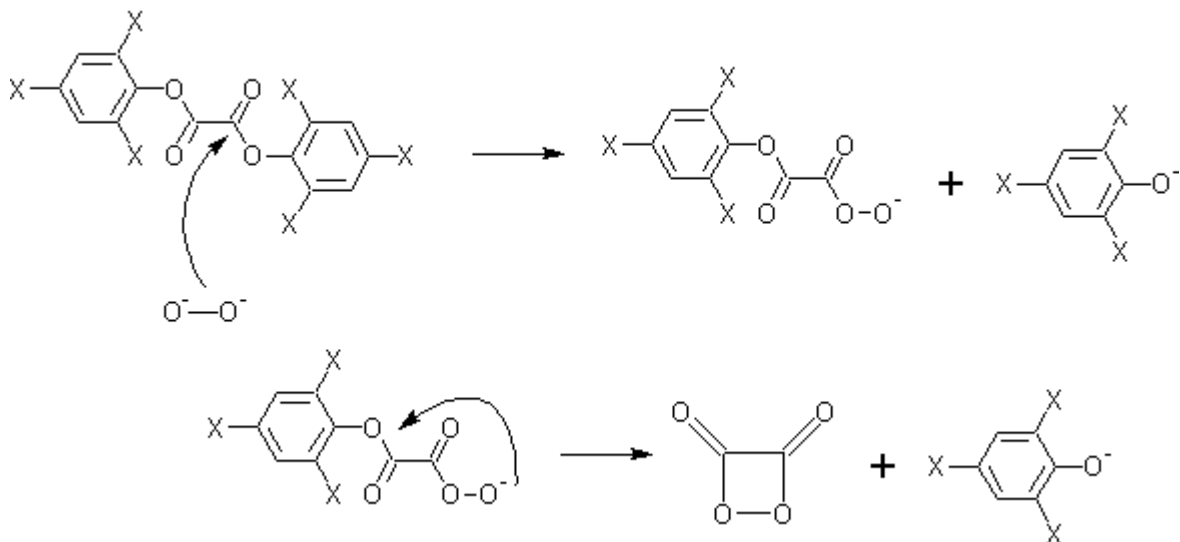
Das Besondere an dieser Reaktion ist, dass die Temperatur deutlich unterhalb der Glühtemperatur der verwendeten Stoffe liegt. Somit wird die Chemolumineszenz auch als „kaltes Licht“ oder „kaltes Feuer“ bezeichnet. Das emittierte Licht muss hierbei nicht unbedingt im sichtbaren Bereich, d.h. bei einer Wellenlänge von ca. 400-800nm liegen. Genauso gut kann es vorkommen, dass eine Emission von deutlich kürzer- oder längerwelligem Licht eintritt. Welches Licht emittiert wird, kann über die Wahl der Reaktanden gesteuert werden. In dieser Arbeit soll nur die Chemolumineszenz im Bereich des sichtbaren Lichts behandelt werden, da diese verständlicherweise viel einfacher im Versuchsablauf beobachtet werden und man sich dadurch teure Messapparaturen ersparen kann. Ebenso hat die Chemolumineszenz von sichtbarem Licht breite Verwendungsmöglichkeiten im Alltag, wenn man an die bekannten „Knicklichter“ als Notlichter oder zum Angeln denkt. Eine andere Möglichkeit zur Verwendung wurde mir durch einen Hobbybiologen zugetragen. Er war der Meinung, dass sich einige Luminophore auch zum Anfärben von bestimmten Bakterien eignen.

# Theoretischer Teil

## 1) Die Peroxyoxalatchemolumineszenz

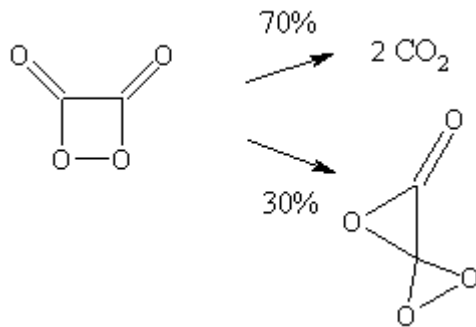
### 1.1) Diskussion des Ablaufs:

Bei der Peroxyoxalatchemolumineszenz reagiert ein Oxalsäureester eines Phenols mit Wasserstoffperoxid. Wie die Reaktion im einzelnen abläuft, wird noch immer diskutiert. Von allgemeiner Beliebtheit ist der Weg über das 1,2-Dioxetandion. Dieses wird in der Weise gebildet, dass das Peroxid die beiden Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen, die, auch bedingt durch ihre Substituenten, partiell stark positiv geladen sind, nucleophil angreift. Bei der nun (zweimal) ablaufenden nucleophilen Substitution werden zwei Moleküle des Nucleofugs (das bei der Veresterung eingesetzte Phenolderivat) und das 1,2-Dioxetandion erhalten:

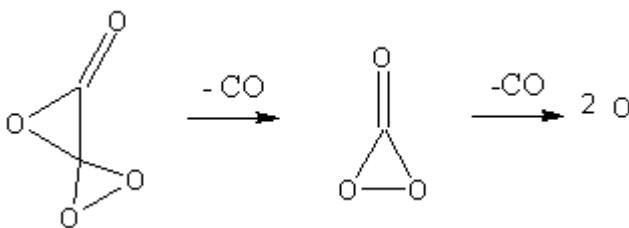


Das 1,2-Dioxetandion ist trotz der bestehenden Ringspannung und der eingebauten reaktiven Heteroatome verhältnismäßig stabil. Erst nach Zusatz von Sensibilatoren zerfällt das 1,2-Dioxetandion. Und zwar auf zwei verschiedenen Wegen:

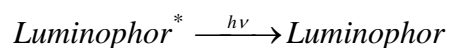
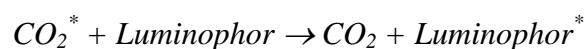
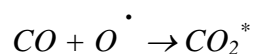
Der größere Teil (70%) zerfällt in zwei Moleküle Kohlenstoffdioxid, der Rest vermutlich zu Oxalsäureperoxyanhydrid.



Dieses substituierte Dioxiran oder vielmehr der Zerfall dieses Moleküls, bildet nun die entscheidende Grundlage für die Lumineszenz. Das sehr instabile Oxalsäureperoxyanhydrid zerfällt seinerseits erstmal unter Abgabe von Kohlenstoffmonoxid zu Dioxiranon. Die Reaktion stoppt an dieser Stelle nicht, sodass es nun auch zu einem Zerfall des Dioxiranons zu einem weiteren Molekül Kohlenstoffmonoxid und atomarem Sauerstoff kommt.



Das Sauerstoffradikal reagiert mit dem reichlich vorhandenen Kohlenstoffmonoxid zu angeregtem Kohlenstoffdioxid. Die Energie der Anregung kann auf den zu Anfang zugesetzten Sensibilisator, das Luminophor, übertragen werden. Das jetzt elektronisch angeregte Luminophor kann in den unangeregten Grundzustand zurückkehren, indem die aufgenommene Energie in Form von Licht abgegeben wird:



Dieser Reaktionsablauf wäre der „Idealfall“. Doch ist es leider nicht so einfach, diesen Fall zu erwirken. Durch das Vorhandensein von recht reaktiven Verbindungen, vor allem der erwähnten Radikale und des Peroxids, kann es durchaus zu einer Vielfalt von unerwünschten Nebenreaktionen kommen, die den Reaktionsablauf hemmen oder erst gar nicht zustande kommen lassen.

Es ist allerdings möglich, die Reaktion durch Wahl geeigneter äußerer Bedingungen, wie dem Lösungsmittel oder dem richtigen pH-Bereich, in die gewünschte Richtung zu lenken.

### *1.2) genauere Betrachtung zweier Ester und ihrer Synthese:*

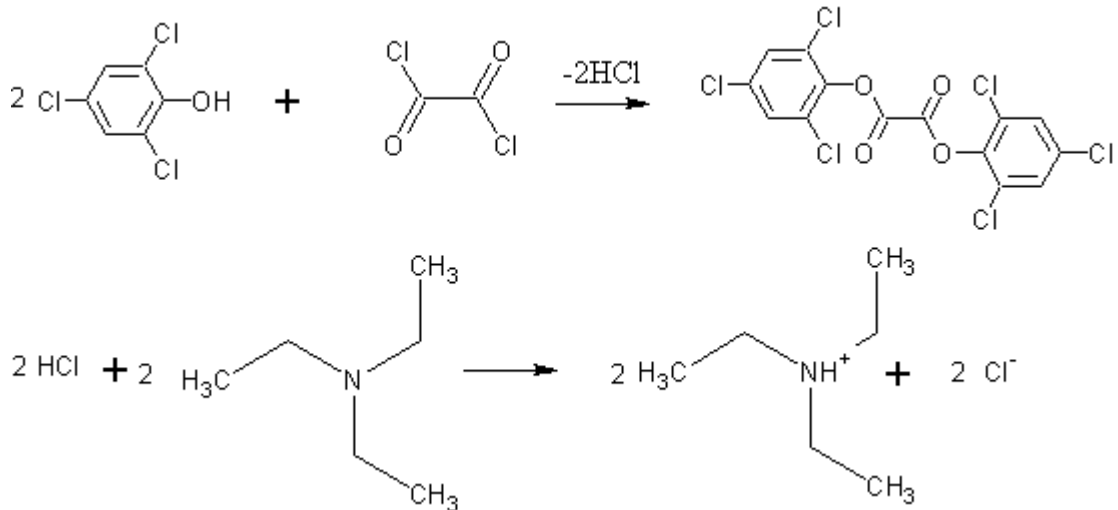
Wie schon ganz zu Beginn kurz erwähnt, verwendet man Oxalsäureester, die aus Oxalsäure und einem Phenolderivat gebildet werden. Als Phenolderivate wählt man zweckmäßigerweise solche, die durch ihre Substituenten einen –I-Effekt bewirken. Besonders bewährt haben sich hier die nitrierten und chlorierten Phenole, wie durch eine Arbeitsgruppe der Cyanamid-Company unter der Leitung von M.M.Rauhut herausgefunden wurde.

Aus diesen Erkenntnissen fiel es nicht besonders schwer, geeignete Ester zu finden. Ich habe mich für die Synthese der Ester TCPO = Bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-oxalat und DNPO = Bis-(2,4-dinitrophenyl)-oxalat entschieden. Sie sind aus Oxalsäure und 2,4,6-Trichlorphenol bzw. 2,4-Dinitrophenol zugänglich. Da die Veresterung eine Gleichgewichtsreaktion ist, musste von vornherein bei der Syntheseroute bedacht werden, wie man das Gleichgewicht auf die Produktseite verlagern kann. Am einfachsten erschien es mir, nicht von Oxalsäure, sondern von seinem Chlorid, dem Oxalylchlorid auszugehen. Durch dieses Edukt, entsteht bei der Veresterung nun nicht außer dem Ester Wasser, sondern Chlorwasserstoff, der im günstigen Fall entweicht, sodass sich nach dem Satz von Le Chatelier das Gleichgewicht nun in die gewünschte Richtung verschiebt.[1]

Um sicher zu gehen, dass der Chlorwasserstoff auch wirklich aus dem Gleichgewicht entfernt wird, setzte ich einen Säurefänger in Form eines tertiären aliphatischen Amins, nämlich Triethylamin(TEA), ein. Dieses fängt den entstehenden Chlorwasserstoff sofort ab unter Bildung von Triethylamin-Hydrochlorid. Ferner muss darauf geachtet werden, dass besonders das Oxalylchlorid wasserempfindlich ist. Aus diesem Grunde muss man in einem wasserfreien Lösungsmittel, hier absolutes Toluol, arbeiten.

Die Herstellung der beiden Ester ist prinzipiell gleich. Statt 2,4,6-Trichlorphenol für TCPO muss man einfach äquimolare Mengen 2,4-Dinitrophenol einsetzen, um zum DNPO zu gelangen.

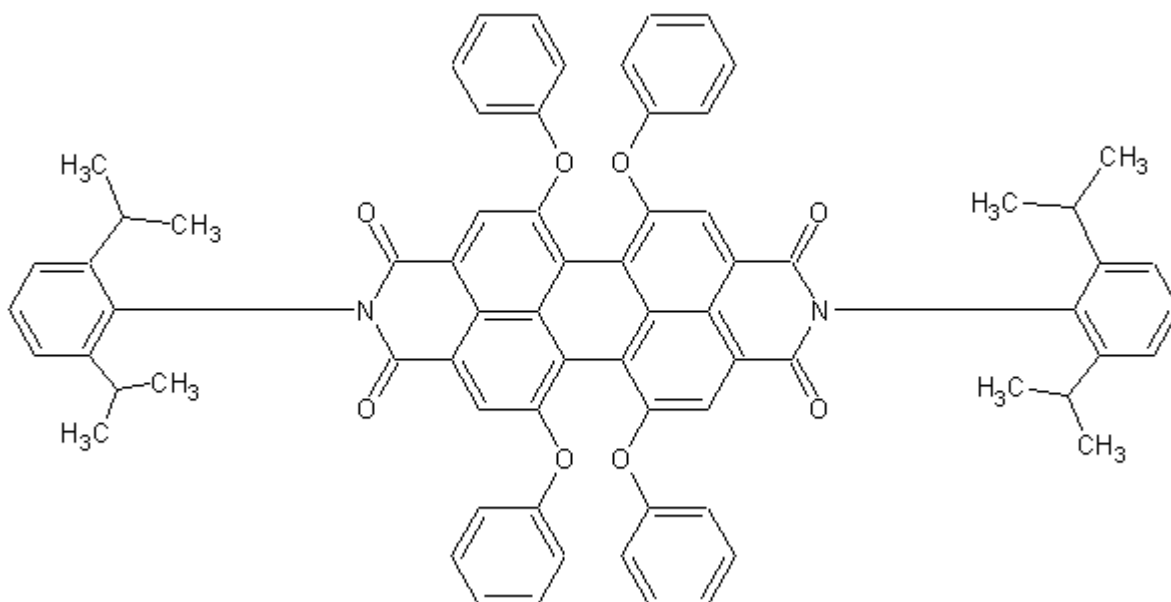
Der Vorgang am Beispiel des Bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-oxalats:



## 2) substituierte kondensierte benzoide Aromaten als Luminophor

### 2.1) Voraussetzungen für Luminophore und Wahl der Substanzklasse

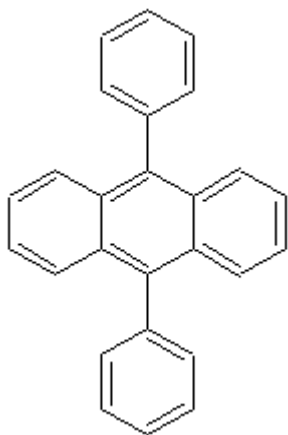
Damit eine ausreichende elektronische Anregung des Luminophors erfolgen kann, sollte es so beschaffen sein, dass die Elektronen des betreffenden Stoffes gut „erreichbar“, großflächig verteilt und in großer Zahl vorhanden sind. Das  $\Pi$ -Elektronensystem der Aromaten ist hierzu hervorragend geeignet. Erst recht, wenn wir ein komplexes System aus mehreren einzelnen  $\Pi$ -Systemen vorliegen haben. Solch eine Situation hätten wir bei den kondensierten benzoiden Aromaten vorliegen. Es eignen sich hierfür gleichermaßen die linear kondensierten Vertreter, vor allem Anthracen und Naphthacen, wie auch die angular kondensierten, wie Phenanthren oder Benz[b]anthracen. Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich, wenn in die betreffenden Moleküle Chromophore, wie z.B. Nitrogruppen, Halogenatome u.ä., eingeführt werden. Wie so etwas im „Extremfall“ aussehen kann, zeigt die BASF mit dem von ihr entwickelten Luminophor „KF 856“:



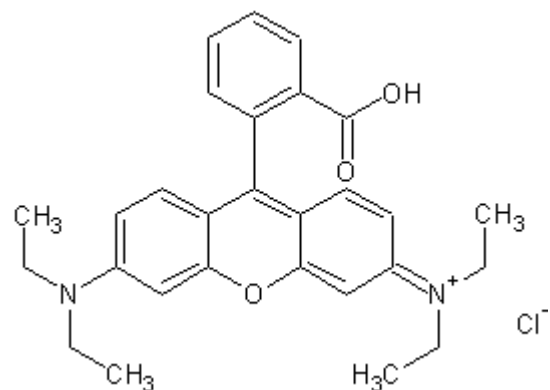
Um ansehnliche Chemolumineszenzen zu erzielen, muss man aber gewiss nicht ganz so weit gehen. Auch „im Kleinen“ sind die Lichtausbeuten nicht zu verachten. Das Grundgerüst, das ich gewählt habe, ist das des Anthracens. Weniger wegen chemischer Aspekte, da gibt es durchaus effizientere Substanzen, sondern mehr, weil es meiner Meinung nach das beste „Preis-Leistungs-Verhältnis“ aufweist. Es ist in großen Mengen recht preisgünstig erhältlich (Lancaster, 250g 10,70Euro) und es bietet viele Variationsmöglichkeiten für Synthesen. Ausgehend vom Anthracen oder von einfachen Derivaten, wobei sich das 9,10-Dibromanthracen als besonders vielfältig erwiesen hat, lassen sich viele Stoffe synthetisieren, die als Luminophore genutzt werden resp. als potentielle Luminophore interessant sein könnten.

Anthracenderivate mit guten Lumineszenzeigenschaften sind z.B. folgende:

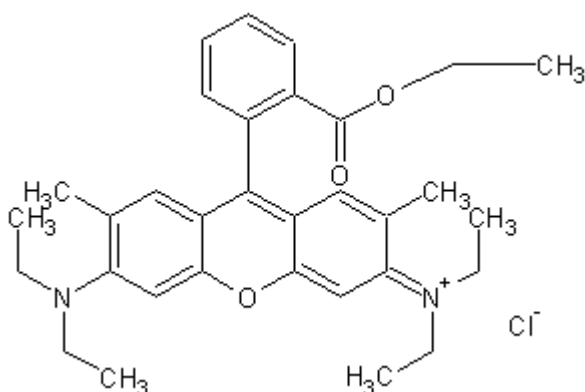
9,10-Diphenylantracen



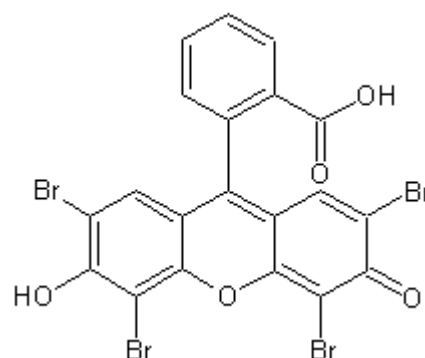
Rhodamin B



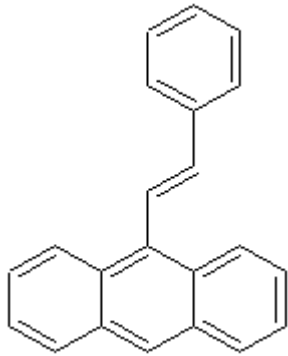
Rhodamin 6G



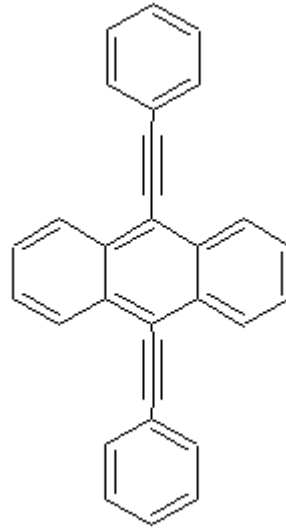
Eosin



trans-9-(2-Phenylethenyl)-anthracen

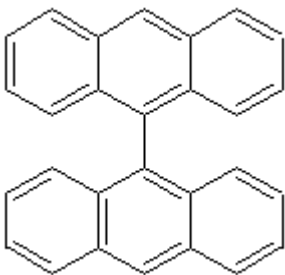


9,10-Bis-(phenylethynyl)-anthracen



von mir erprobt wurde zum Beispiel

9,9'-Bianthryl



## 2.2) Überlegungen zur Synthese ausgewählter (potentieller) Luminophore

Um zufriedenstellende Ergebnisse, sprich Ausbeuten, bei einer Synthese zu erhalten, ist es notwendig, möglichst solche Syntheserouten zu wählen, die ein definiertes Produkt liefern und zudem mit einigermaßen geringem Aufwand zu realisieren sind. Das spielt besonders dann eine Rolle, wenn man nicht über die Mittel verfügt, die zum Beispiel professionelle Labore nutzen können. Ich spreche hier vor allem von modernen Geräten der chemischen Analyse, wie Gaschromatographie oder HPLC. Auch interessant wäre in manchen Fällen die Anwendung von IR oder NMR. Doch das übersteigt wahrlich alle meine Möglichkeiten.

Ich beschränke mich bei der Verfolgung des Fortschritts meiner Synthesen auf die Dünnschichtchromatographie, die mir in den meisten Fällen ausreichende Gewissheit über den Erfolg oder Nichterfolg meiner praktischen Arbeit verschafft.

Als Grundgerüst habe ich, wie eingangs erwähnt, das Anthracen gewählt. Doch mit Anthracen als Edukt kann lassen sich die eingangs gestellten Anforderungen an die Reaktion nicht erfüllen. Das Anthracen selbst ist durch das Fehlen von „echten“ funktionellen Gruppen, wenn man vom  $\pi$ -Elektronensystem absieht, zu undifferenziert. Wenn man ein bestimmtes Produkt haben möchte, zum Beispiel ein alkyliertes oder aryliertes Anthracen, dann kann man durchaus eine entsprechende Reaktion am unsubstituierten Aromaten vornehmen. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für ein gehäuftes Auftreten von Nebenprodukten relativ hoch.

Aus diesem Grunde setze ich für die geplanten Synthesen nur in den seltensten Fällen direkt das Anthracen ein. Vielmehr bediene ich mich einfacher Anthracenderivate, wie dem 9-Anthracencarbaldehyd oder dem 9,10-Dibromanthracen. Letzteres ist sozusagen der Dreh- und Angelpunkt in meinen Synthesen. Es ist einfach, preisgünstig und in hoher Reinheit darzustellen und bietet durch die Substituenten attraktive Angriffsmöglichkeiten für weitere Reaktionen.

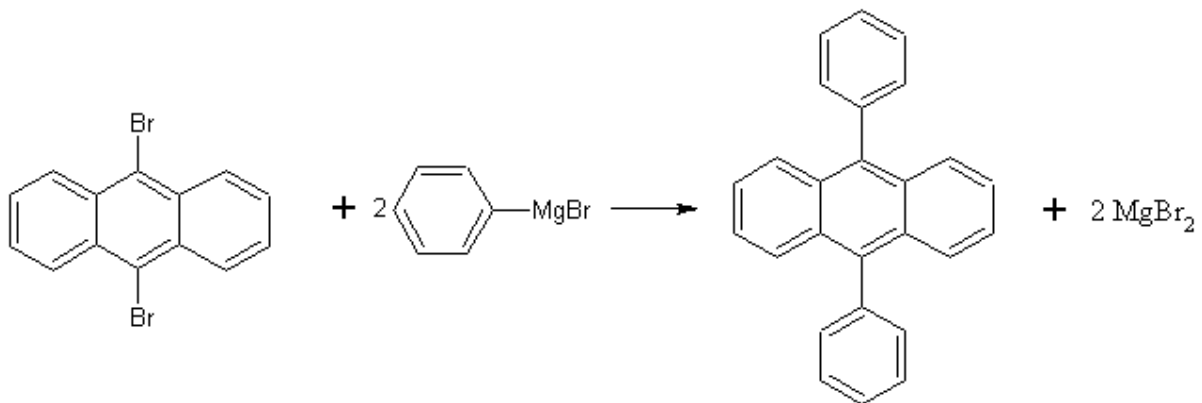
### 2.2.1) 9,10-Diphenylanthracen

Das 9,10-Diphenylanthracen herzustellen, indem man von Anthracen ausgeht und zum Beispiel eine Friedel-Crafts-Reaktion mittels Chlorbenzol und Aluminiumchlorid durchführt, wäre ausführbar und leicht verständlich. Allerdings würden vor allem zwei Probleme hierbei auf einen zukommen. Zum einen ist es die Schwierigkeit den Aromaten an der gewählten Position zu arylieren. Zwar wird das 9,10-Derivat aufgrund der Mesomeriestabilisierung bevorzugt gebildet, aber es ist mehr als wahrscheinlich, dass auch einige andere Derivate erhalten werden, die unerwünscht sind. Es handelt sich dabei nicht nur um Derivate, die an der falschen Position substituiert sind, sondern auch um Derivate, die öfter substituiert wurden, als gewollt. Dies hängt mit dem zweiten Problem zusammen. Durch die Substitution mit einem Phenylrest wird das Anthracengerüst aktiviert, wodurch mehrfache Substitutionen vereinfacht werden. Um gezielt an den Positionen 9 und 10 substituieren zu können, gehe ich von einem Edukt aus, das bereits an diesen Stellen mit reaktiven Gruppen substituiert ist. Nämlich vom 9,10-Dibromanthracen. Das 9,10-Dibromanthracen wird einfach erhalten, indem man Anthracen bromiert. Zwar könnte man jetzt behaupten, dass es hier zu ähnlichen Problemen kommen könnte, wie bei der Arylierung. Dem ist nicht so. Bei dieser Substitution wird der Kern desaktiviert, sodass weitere Substitutionen erschwert werden. Das Hauptprodukt lässt sich auch durch Umkristallisieren in reiner Form erhalten. Als Bromierungsmittel kann man direkt zu elementarem Brom greifen. Normalerweise führt man solche Bromierungen in mehrfach halogenierten Kohlenwasserstoffen durch, vorzugsweise Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff[14]. Allerdings ist besonders Tetrachlorkohlenstoff nicht gerade der Gesundheit zuträglich, sodass es besser ist, auf andere Lösungsmittel umzusteigen. Ausgezeichnet eignet sich hierfür Trimethylphosphat[7]. Es ist zwar auch als „giftig“ gekennzeichnet, aber noch lange nicht mit den Gefahren von Tetrachlorkohlenstoff zu vergleichen. Unter einem Abzug ist dieses Lösungsmittel ohne Probleme zu handhaben. Der Vorteil des Trimethylphosphats liegt noch in einer anderen, ganz entscheidenden Eigenschaft begründet. Trimethylphosphat hat ein gutes Lösungsvermögen für Bromwasserstoff. Der bei der Reaktion in nicht unerheblichem Maße entstehende Bromwasserstoff müsste abgeleitet oder absorbiert werden, was weitere Probleme mit sich ziehen würde. Auch ist es äußerst unangenehm, wenn man beim Weiterverarbeiten des Rückstands im Kolben Bromwasserstoffdämpfen ausgesetzt ist. Bei der Verwendung von Trimethylphosphat ist nichts dergleichen zu bemerken. Der Bromwasserstoff löst sich hervorragend darin und kann nicht in die Umgebung gelangen.

Auch in der Ausbeute steht es dem Ansatz mit Tetrachlorkohlenstoff in nichts nach. Letztlich gibt es noch eine weitere gänzlich ungiftige Variante des Lösungsmittels - Essigsäure. Leider sind hier die Ausbeuten nicht ganz so prächtig und auch das Umkristallisieren bereitet einige Schwierigkeiten. Man muss die erhaltenen Kristalle ein zweites Mal reinigen oder lange im Vakuum trocknen, um sie von dem anhaftenden, durchdringenden Geruch nach Essigsäure zu befreien.

Nun aber zur eigentlichen Synthese:

Ausgehend vom 9,10-Dibromanthracen kann man sehr schnell zum 9,10-Diphenylanthracen gelangen, indem man es in einer Kumada-Kupplung mit einem passenden Grignard-Verbindung umsetzt[9]. In Frage kommt hier Phenylmagnesiumbromid. Die Umsetzung erfolgt nach folgendem Formelschema:

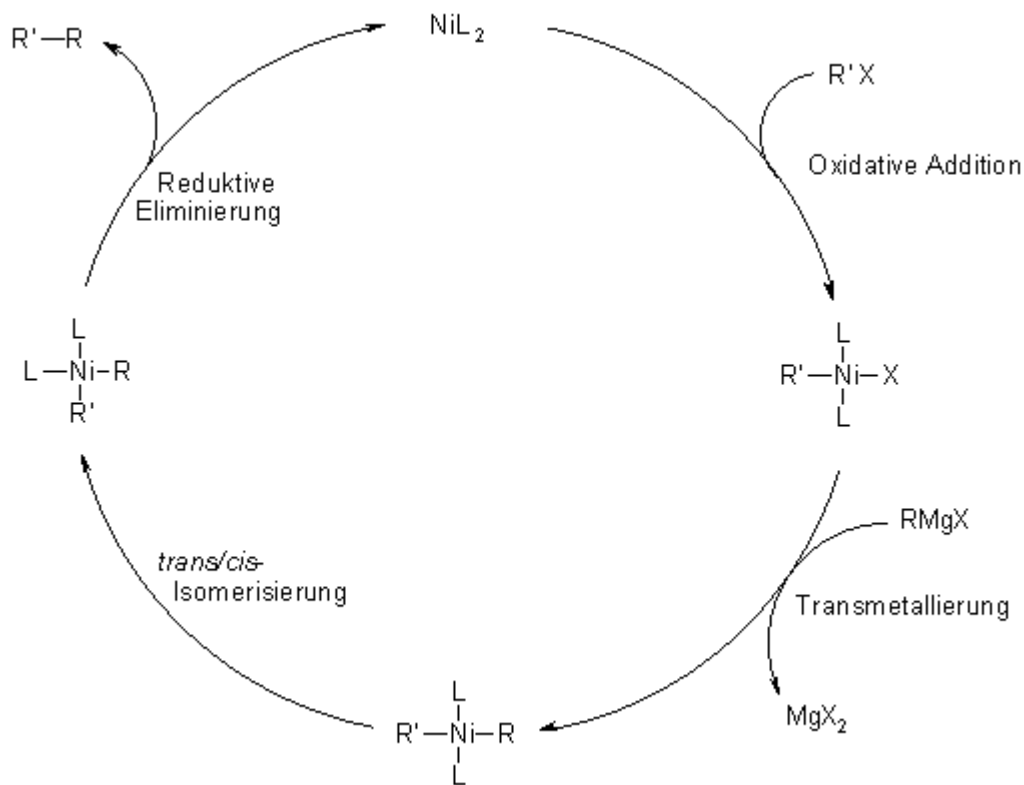


In diesem Schema wird der Ablauf der Kupplung nur in stark vereinfachter und geraffter Form wiedergegeben. Das eigentliche Charakteristikum der Kumada-Kupplung, der sogenannte Kumada-Katalysator und seine Rolle in der Reaktion sind nicht dargestellt. Beim Katalysator handelt es sich um Palladium- oder Nickelkomplexe.

Die Kumada-Kupplung ist überhaupt die erste Kupplung, die sich eines Pd- bzw. Ni-Kat. bedient! Als Liganden wird sehr gerne auf Triphenylphosphin zurückgegriffen. Es ist aber auch möglich, mit Acetylacetonat zu arbeiten. Die Komplexe wären also [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Ni(acac)<sub>2</sub>].

Die Katalyse lässt sich in vier Teilschritte gliedern:

- 1) oxidative Addition
- 2) Transmetallierung
- 3) cis/trans-Isomerisierung
- 4) reduktive Eliminierung



L=Ligand

X= Cl, Br, I

R = Aryl, Alkyl, Vinyl

R' = Aryl, Alkyl

Im ersten Schritt wird an das Nickel oder Palladium das Arylhalogenid addiert. Dabei entsteht ein quadratisch planarer  $\sigma$ -Komplex, in dem das Metall nun nicht mehr in der Oxidationsstufe 0, sondern in der Oxidationsstufe +II vorliegt.

Bei der folgenden Transmetallierung wird das Nickel- oder Palladiumorganyl durch die Grignard-Verbindung zum Diorganyl. Dabei wird das Metall aus dem metallorganischen Reagenz als entsprechendes Metallhalogenid freigesetzt.

Jetzt findet eine cis/trans-Isomerisierung statt, was dazu führt, dass sich die beiden Liganden einerseits und die beiden organischen Reste andererseits auf der gleichen Seite befinden.

Die Katalyse wird mit der eigentlichen Kupplung abgeschlossen. Sie nennt sich auch reduktive Eliminierung, da nach dem Austreten der nun gekuppelten beiden organischen Reste der Katalysator regeneriert wurde, was bedeutet, dass das Katalysatormetall von +II wieder auf 0 reduziert wurde.

Der Vorteil hierbei ist neben der guten Ausbeuten darin zu sehen, dass die praktischen Abläufe bei der Synthese vereinfacht sind. Denn das entstehende Magnesiumbromid ist in den bei diesen Reaktionen verwendeten organischen Solventien, wie Diethylether, unlöslich und fällt daher aus. Man braucht also im Prinzip nur nach der Reaktion vom Rückstand abzufiltrieren und hat das gewünschte Produkt in Lösung.

Die Isolierung des Produktes kann dann einfach dadurch erfolgen, dass man das Lösemittel abrotiert. Wie immer bei Synthesen, in denen metallorganische Reagenzien eine Rolle spielen, muss man beachten, dass solche Substanzen sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit oder auch Luft sind. Die Gefahr der Zersetzung der metallorganischen Verbindungen kann auf verschiedene Weise umgangen werden: Man kann die metallorganische Verbindung und sogar auch den Kumada-Katalysator in situ erzeugen, sodass man in einem praktisch geschlossenen System arbeiten kann, ähnlich einer Barbier-Reaktion.

Leider geht dieses Verfahren mit einer verringerten Ausbeute einher. Eine andere Möglichkeit ist die, sich nicht nur auf das in der Apparatur vorhandene „Etherpolster“ zu verlassen, sondern zusätzlich unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten. Dies sollte schon bei den Vorbereitungen zur Synthese, also bei der Einwaage der Substanzen geschehen, da der Katalysator, besonders der Nickelkatalysator, sehr empfindlich gegenüber Oxidation durch Sauerstoff ist.

Während die Kumada-Kupplung bereits 1972 entwickelt wurde, wurde speziell für die Synthese des 9,10-Diphenylanthracens erst im Jahre 2003 eine „Vorschrift“ in Form eines Patents (US 6566572B2) [9] zugänglich, welches durch eine japanische Entwicklergruppe um Kuniaki Okamoto eingereicht wurde. An diesem Patent habe ich mich auch hauptsächlich bei der Durchführung der Synthese orientiert. Leider weist das Patent einen schwerwiegenden Fehler auf: Das verwendete Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) ist völlig ungeeignet.

Normalerweise ist es so, dass man zunächst das Grignard-Reagenz herstellt und anschließend die umzusetzende Substanz zutropft o.ä.. Das war hier auch vorgesehen, indem das 9,10-Dibromanthracen in Tetrahydrofuran gelöst zum Grignard-Reagenz getropft wird. Doch ist 9,10-Dibromanthracen nicht im geringsten in Tetrahydrofuran löslich. Da sich eine Suspension, vor allem, wenn die fein auskristallisierten Nadeln eingesetzt werden, schlecht zutropfen lässt, habe ich also zunächst versucht, dem Patent in der Weise zu folgen, dass ich

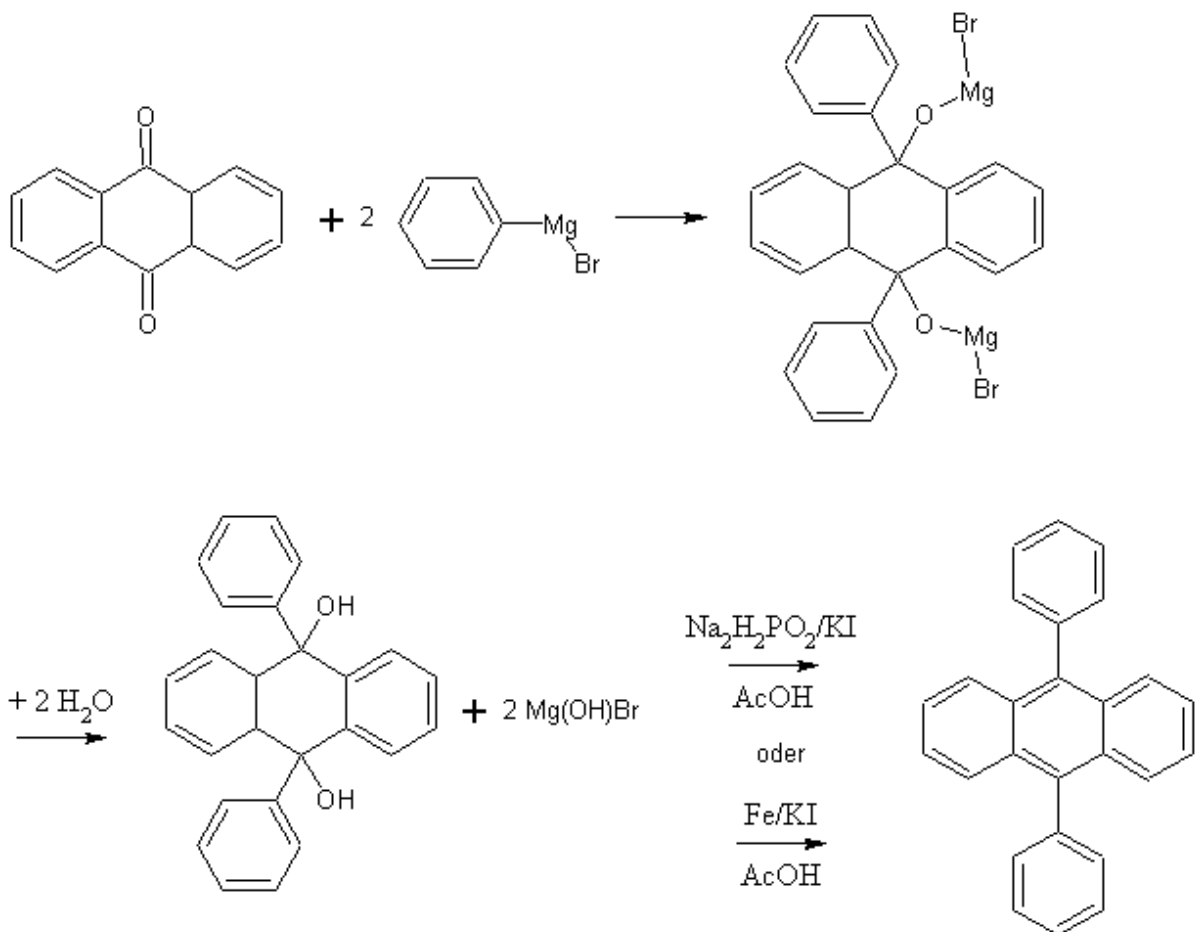
zwar das Lösemittel und damit die Suspension unverändert lasse, aber stattdessen die Suspension des Dibromanthracen direkt zum Ort der Reaktion mache.

Die Ausbeute war leider viel geringer, als erwartet. Nur knappe 16%. Um herauszufinden, ob es an der in situ-Erzeugung des Grignard-Reagenz liegt, habe ich das Grignard-Reagenz getrennt hergestellt und unter Schutzgas über Septen zum Ort der Umsetzung transferiert. Interessanterweise blieb die Ausbeute unverändert. Somit scheidet das Grignard-Reagenz bzw. die in situ-Erzeugung aus. Der Katalysator kann, auch wenn er recht empfindlich ist, eigentlich keinen Schaden genommen haben, da ich ihn ständig unter Schutzgas gehandhabt habe. Die einzige Fehlerquelle konnte jetzt nur noch Suspension des Dibromanthracens sein, das deshalb nicht genügend umgesetzt werden konnte. Die fehlende Umsetzung lässt sich vor allem dadurch leicht nachvollziehen, weil nach der Trennung des Diphenylanthracens vom Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit Toluol immer reichlich Dibromanthracen übriggeblieben ist. Die Lösung dieses Problems liegt darin, dass man ein Lösungsmittel braucht, das zum einem das Dibromanthracen gut löst und zum andern verträglich mit dem Grignard-Reagenz ist. Dies ist nicht ganz einfach, da einige Lösemittel für Dibromanthracen mit Grignard-Reagenzien reagieren. Weiterhin darf durch das Lösungsmittel die Löslichkeit des Katalysators nicht negativ beeinflusst werden. Ich entschied mich letztendlich für drei Lösungsmittelvarianten, die mir geeignet erschienen:

Nämlich eine Mischung aus Toluol und Tetrahydrofuran, Triethylamin und Tetrahydrofuran und schließlich Toluol alleine. Als am besten geeignetes Lösungsmittel hat sich ein Toluol-Tetrahydrofuran-Gemisch im Verhältnis 1:1 herausgestellt. Die Ausbeuten haben sich deutlich verbessert: 65 % im Durchschnitt. Nachdem das grundsätzliche Problem der Synthese gelöst war, konnte ich an anderen Stellen weiterarbeiten. Eine weitere Variationsmöglichkeit bietet der Katalysator. Palladiumkatalysatoren und generell die Katalysatoren mit Triphenylphosphinliganden sind teuer. Einen weitaus kostengünstigeren, aber ebenso effektiven Katalysator stellt Nickelacetylacetonat dar. Nickelacetylacetonat ist leicht aus Nickel(II)-nitrat und Acetylaceton herstellbar. Man muss allerdings darauf achten, dass die Nickelkatalysatoren deutlich empfindlicher gegenüber Oxidation sind, als die Palladiumkatalysatoren ohnehin schon. Hier empfiehlt sich auf jeden Fall das Arbeiten mit Schutzgas. Die Ausbeute ist auch hier mehr als zufriedenstellend. Sie bewegt sich im Bereich um die 70 %.

Eine etwas andere und zugegebenermaßen auch aufwändigere Syntheseroute ist die über Anthrachinon statt über 9,10-Dibromanthracen. Dies ist der Weg, den ich eigentlich gehen wollte, als ich zunächst an keinerlei Informationen zu Synthesewegen für 9,10-Diphenylanthracen gelangen konnte, und daher gezwungen war, einen Syntheseweg selbst zu entwickeln. Ich nahm deshalb das Anthrachinon als Edukt, da es mir in der Reaktivität auch geeignet erschien und ich es zudem in ausreichenden Mengen vorrätig hatte, was bei dem 9,10-Dibromanthracen, bzw. dem Anthracen selbst, nicht der Fall war. Diese Syntheseroute stützt sich auch auf eine Grignardsynthese. Allerdings mit weiteren nachfolgenden Schritten, die zum Teil auch etwas problematisch sind, prinzipiell aber zum Erfolg führen sollten .

Zunächst wird das Anthrachinon mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt und anschließend hydrolysiert. Dadurch erhält man das erste Zwischenprodukt, 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroxyanthracen. Danach werden die beiden Hydroxylgruppen reduziert und man gelangt zum 9,10-Diphenylanthracen.



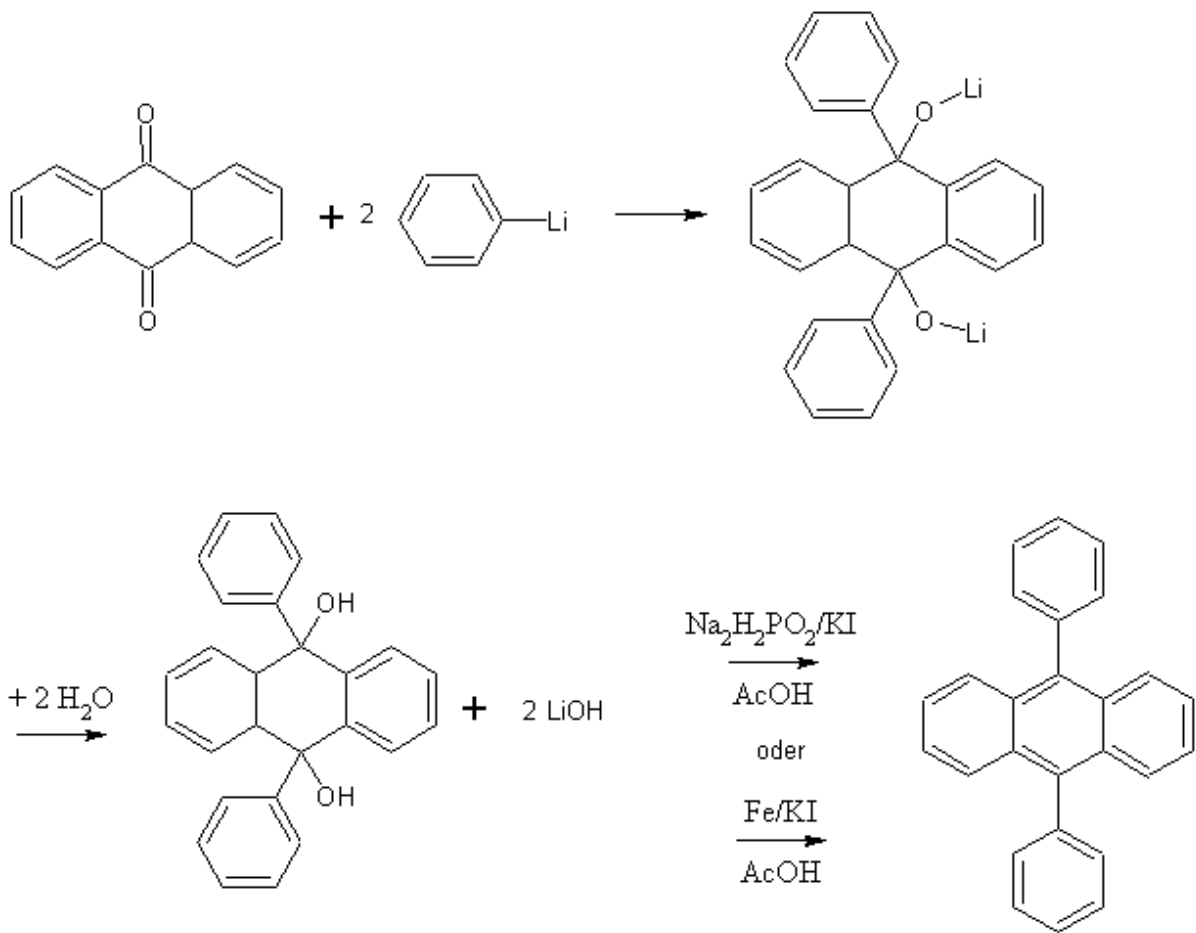
Das Problem, was sich nun ergibt, ist, dass das Reduktionsmittel einerseits so stark sein muss, dass die Hydroxylgruppen vollständig reduziert werden. Andererseits darf das Anthracengerüst nicht gefährdet werden.

Die Lösung dieses Problems fand sich nach längerer Experimentierphase:

Eisen in Eisessig. Leider ist die Reinigung des Produktes etwas schwierig. Später wurde mir auch dankenswerterweise zugetragen, dass in der französischen Literatur[8] dieser Weg bereits erwähnt ist. Leider gab es noch ein ganz anderes entscheidendes Problem, dass sich schon vor Beginn der eigentlichen Synthese herausstellte.

Das Anthrachinon war nämlich nahezu unlöslich in den für Grignard-Synthesen gängigen Lösungsmitteln, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran. Gering löslich ist Anthrachinon in warmem Benzol. Die Löslichkeit ist allerdings, wie sich gezeigt hat, nicht wirklich nennenswert, sodass es unzumutbar und fahrlässig wäre, eine Gefährdung der Grignard-Verbindung beim ständigen Erwärmen in Kauf zu nehmen. Was allerdings möglich ist, ist, eine Suspension des Eduktes zu verwenden, auch wenn es für die Weiterverarbeitung nicht so komfortabel ist, wie eine Lösung. Eine Variante des Weges über Anthrachinon wurde mir durch einem Zufallsfund bekannt. In einer Ausgabe des Chemical Educator[13] von 2000 hat ein chinesisches Team einen sehr ähnlichen Weg veröffentlicht.

Es wurde nur statt des Grignard-Reagenz Phenyllithium verwendet und die Reduktion der Hydroxylgruppen mit Iodid/Hypophosphit statt mit Eisen/Essigsäure vorgenommen.



Diese Syntheseroute wäre so ein Fall, wo man besonders gut die IR-Spektroskopie zur Verfolgung des Synthesefortschritts einsetzen könnte. Da alles in einer Suspension abläuft, kann man schlecht auf das Ausfallen eines Zwischenproduktes oder auf andere hinweisende Änderungen im System achten. Mittels regelmäßiger Probennahme und Auswertung der IR-Spektrogramme ließe sich ziemlich einfach ermitteln, ob die geplanten Umsetzungen auch wirklich eingetreten sind. Eine quantitative Aussage über den Fortschritt der Reaktion wäre z.B. über die Gaschromatographie möglich. Trotz fehlender Kontrolle konnte ich eine zufriedenstellende Ausbeute erzielen. Die Literatur spricht von 60%. Durch Arbeiten in einer Inertgasatmosphäre und Veränderung der Reaktionszeiten konnte ich die Ausbeute nochmals um mehr als 5% steigern. Eine Reinheitskontrolle ist hier besonders einfach über den Schmelzpunkt, aber auch per Dünnschichtchromatographie möglich, da erst das gewollte Endprodukt durch UV-Licht genügend anregbar ist. Das Dibromanthracen kann man durch seine Eigenfarbe (kanariengelb) erkennen. Die Methode über Anthrachinon ist besonders zu empfehlen, da sie, auch was den apparativen Aufwand betrifft, von eher geringem Schwierigkeitsgrad ist. Desweiteren ist die Synthese an sich äußerst rentabel. Die Edukte, also Anthrachinon, Lithium und Brombenzol sind sehr preisgünstig zu haben. Das Produkt

dagegen ist sehr teuer. 5g 9,10-Diphenylanthracen kosten weit über 100 Euro! In die Synthese investieren muss man für diese Menge an Produkt sicherlich weniger als 10 Euro!

### 2.2.2) 9,10-Di-n-butylanthracen

Das Dibutylanthracen synthetisiere ich genau wie Diphenylanthracen. Ich ersetze nur Phenyllithium durch n-Butyllithium. Das n-Butyllithium habe ich aber nicht hergestellt, da es bereits in Form einer 10 molaren Lösung in Hexan bei Aldrich erhältlich ist.

Ich habe diese Synthese aus folgendem Grund ausgewählt:

Mir ist aufgefallen, dass man bei der Variation von Luminophoren meistens nur das  $\Pi$ -System durch die Substituenten erweitert.

Substituenten mit ausgesprochenem +I- oder -I-Effekt werden nicht immer erwähnt.

Die als Zwischenprodukte verwendeten Bromanthracene, also Aromaten mit Substituenten, die einen -I-Effekt ausüben, sind nicht in der Chemolumineszenz förderlich.

Dibutylanthracen wäre ein Beispiel für ein Anthracen mit elektronenschiebenden Substituenten. Ich konnte feststellen, dass auch der +I-Effekt leider nicht für die Chemolumineszenz geeignet ist. Anscheinend liegt die Eignung zur Chemolumineszenz hauptsächlich in der Ausweitung des  $\Pi$ -Elektronensystems begründet. Wahrscheinlich ist es auch sinnvoll, erst nach Ausweitung des  $\Pi$ -Elektronensystems mit dem induktiven Effekt zu experimentieren.

### 2.2.3) 9,9'-Bianthryl

Das 9,9'-Bianthryl kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Die praktikabelste Methode wird wohl die Ullmann-Reaktion[4] sein. Hierbei findet eine Kupplung über das halogenierte Arylderivat unter Einwirkung von Kupfer statt. Sie ist vergleichbar mit der Wurtz-Synthese. Also aus z.B. 9-Bromanthracen entstünde im ersten Schritt Anthrylkupfer, das mit weiterem Bromanthracen, unter Abgabe von Kupferbromid, zu 9,9'-Bianthryl gekuppelt würde. Führt man diese Reaktion mit dem 9,10-Dibromanthracen durch, ließen sich wohl theoretisch schier unendliche kondensierte Anthracenkette erzeugen. Ich denke aber, dass ab einer bestimmten Zahl von „Monomeren“ die Stabilität immer geringer wird, ähnlich dem Fall der linearen Kondensation von benzoiden Aromaten.

Vor nicht allzu langer Zeit wurde ja behauptet, ein Heptacen hergestellt zu haben, was aber mittlerweile wieder heftig bezweifelt wird. (Bendikov, M. ; Wudl, F. ; Perepichka, D. F. Chem.Rev. 2004, 104, 4891)

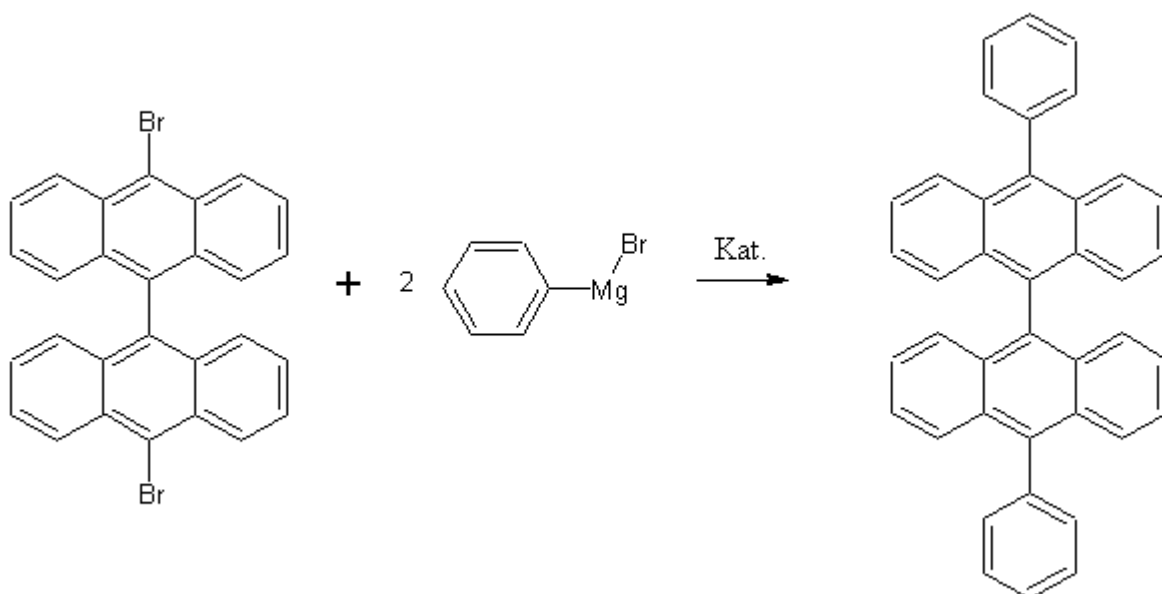
Ich habe mich für eine reduktive Kupplung von Anthrachinon entschieden[7].

Wie der Mechanismus genau abläuft, konnte meinerseits nicht ausreichend geklärt werden. Ich nehme Zwischenstufen auf der Basis von Radikalen an.

Leider besteht hierbei die Gefahr, dass nicht die gewünschte Kupplung eintritt, sondern das Anthrachinon nur zum Anthracen reduziert wird. Das ist leider auch in bedeutendem Maße eingetreten, wie man am Dünnschichtchromatogramm erkennen kann und sich in der sehr geringen Ausbeute (25%) zeigte. Das vermehrte auftreten von Nebenreaktionen und die geringe Ausbeute könnten ein Indiz für den schon vermuteten radikalischen Vorgang sein.

#### 2.2.4) 10,10'-Diphenyl-9,9'-bianthryl

Bei der Synthese von 10,10'-Diphenyl-9,9'-bianthryl geht man genauso vor, wie bei der Synthese von 9,10-Diphenylanthracen. Das heißt, dass man zunächst durch Bromierung mit elementarem Brom das 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl synthetisiert und dann in einer Kumada-Kupplung mit Phenylmagnesiumbromid umsetzt:



### 2.2.5) *trans*-9-(2-Phenylethenyl)-anthracen

Zur Synthese von *trans*-9-(2-Phenylethenyl)-anthracen wende ich die Wittig-Olefinierung an. Sie ist vom präparativen Anspruch her leicht zu realisieren und erzielt hat gute Ausbeuten.

Zunächst mal zum Ablauf der Wittig-Synthese[5]:

Die Wittig-Synthese ist eine Additions-Eliminierungsreaktion.

Um eine Wittig-Synthese durchführen zu können, benötigt man das sogenannte

Wittig-Reagenz. Es lässt sich herstellen, indem man ein Triphenylphosphoniumsalz mit einer starken Base, wo meist Natriumhydrid oder Phenyllithium verwendet wird, umsetzt. Durch Deprotonierung entsteht das Wittig-Reagenz, das durch zwei Grenzformeln beschreibbar ist.

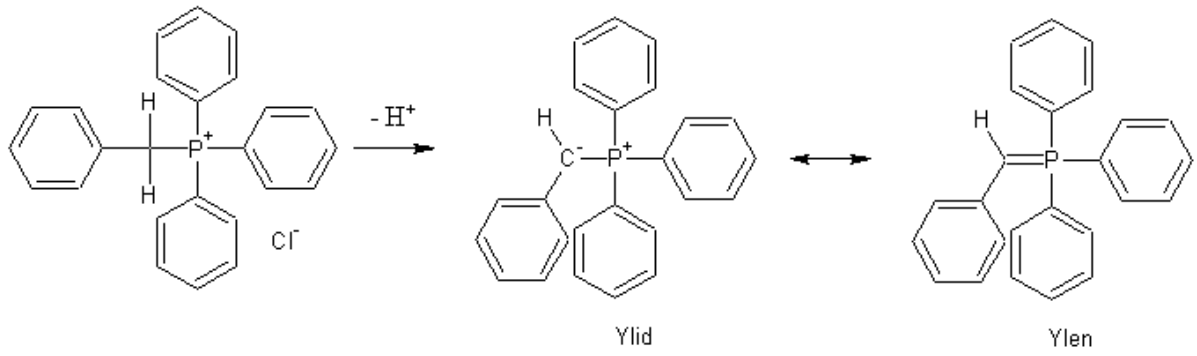
In der ersten Form geht man vom entstehenden Carbanion, einem Zwitterion (positive Ladung am Phosphor) aus. In der zweiten Form wurde mit dem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff eine C-P-Doppelbindung ausgebildet. Das erste Mesomer bezeichnet man wegen seiner salzartigen Struktur als Ylid, das zweite Mesomer wegen der Doppelbindung als Ylen.

Nun findet die weitere Reaktion zwischen dem Wittig-Reagenz (Ylid) und einer Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) aus. Das Ylid kann hierbei mit seinem stark nucleophilen Zentrum, dem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff, aber auch mit dem elektrophilen Zentrum, dem positiv geladenen Phosphor, angreifen. Tatsächlich läuft die Reaktion aber in zwei Stufen ab. Zuerst wird die C-C-Bindung über eine nucleophile Addition am positiv geladenen Carbonylkohlenstoff geknüpft. Dadurch erhalten wir eine zwitterionische Zwischenstufe (negative Ladung beim Carbonylsauerstoff, positive Ladung weiterhin beim Phosphor), die man als Betain bezeichnet. Jetzt findet eine O-P-Knüpfung statt, was zu einer heterozyklischen Vierringverbindung führt, dem Oxaphosphetan.

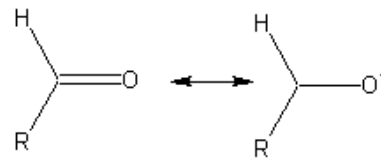
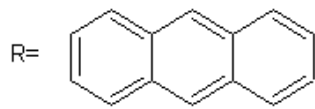
Anschließend werden die Bindungen im Oxaphosphetan zyklisch verschoben, wodurch das Zielmolekül (das Alken) sowie Triphenylphosphinoxid erhalten werden.

Das ist die Eliminierung. Das Reaktionsschema am Beispiel der hier zu betrachtenden Synthese:

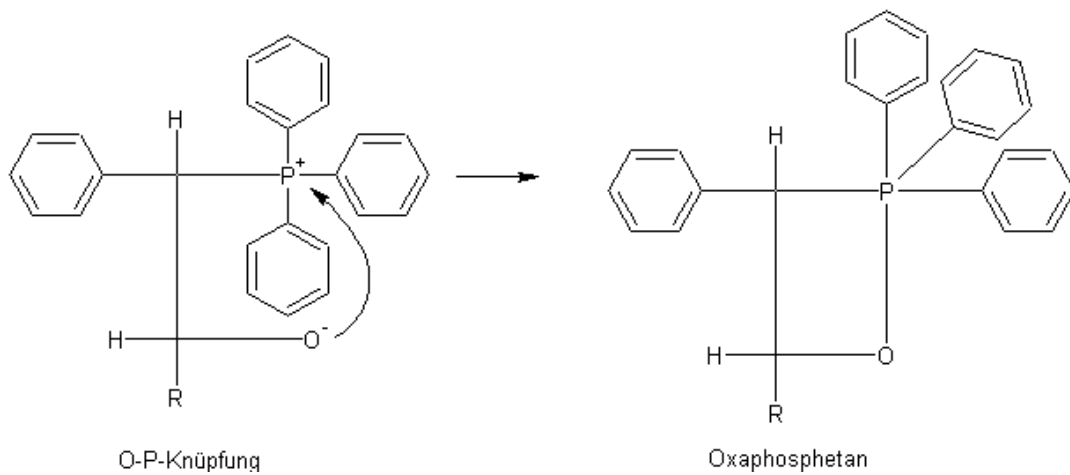
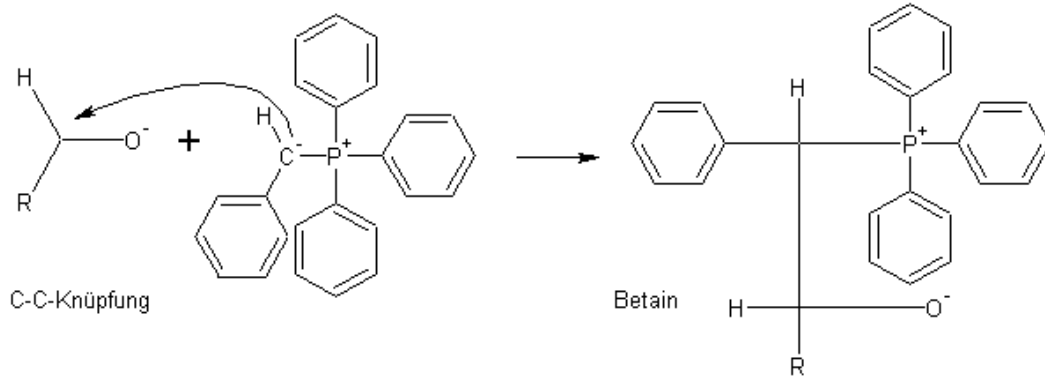
Darstellung des Wittig-Reagenz

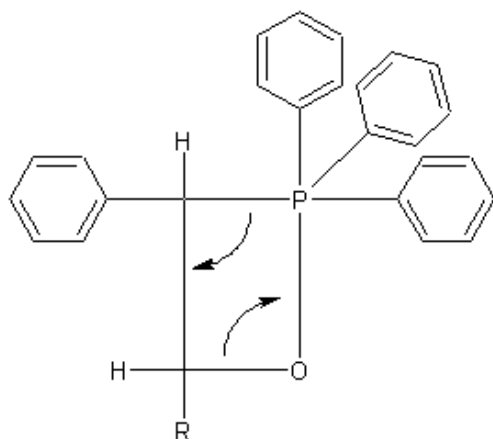


Umsetzung mit 9-Anthracencarbaldehyd

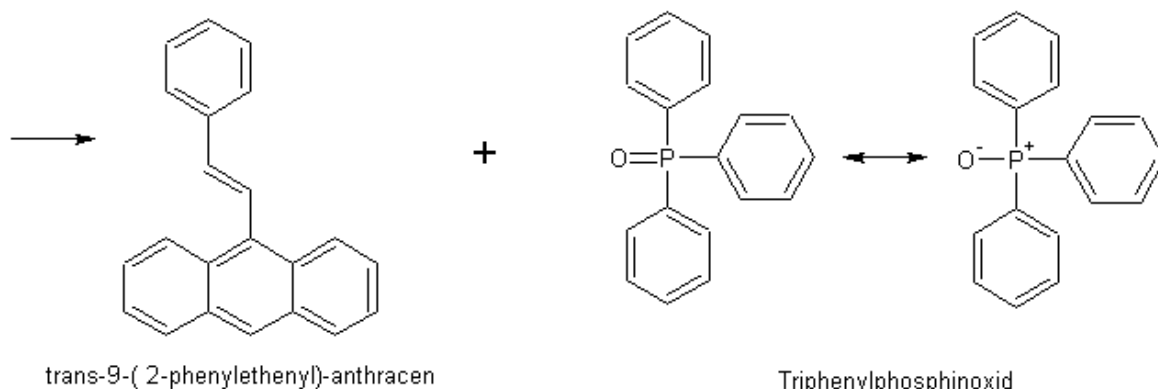


Mesomerie bei Carbonylverbindungen





Cyclische Verschiebung der Bindungen



Damit man die Synthese erfolgreich durchführen kann, muss unter wasserfreien und am besten auch sauerstofffreien Bedingungen gearbeitet werden, weil das Wittig-Reagenz recht empfindlich gegenüber diesen möglichen Einflüssen reagiert.

Darauf ist auch bei der Wahl der Lösungsmittel zu achten. Als besonders vorteilhaft erweisen sich polare aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO). Falls diese Lösungsmittel nicht ausreichen sollten, was aber ein sehr seltener Fall ist, könnte man auch zu Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) greifen, das ein wirklich ausgezeichnete Vertreter dieser Klasse Lösungsmittel ist. Der Verwendung stünde nur die Cancerogenität des HMPT im Wege. Wie schon eingangs erwähnt, erzeugt man das Wittig-Reagenz durch Deprotonierung des Phosphoniumsalzes mit einer starken Base. Im Normalfall wendet man für diesen Zweck Natriumhydrid oder Phenyllithium an[1]. Bei den besonders gut stabilisierten Triphenylphosphoniumsalzen kann man aber auch auf weitaus ungefährlichere und daher auch leichter handhabbare Basen zurückgreifen. In diesem Beispiel war bereits der Einsatz von konzentrierter Natronlauge(50%ig) erfolgreich.

Problematisch bei der Wittig-Olefinierung ist, dass hierbei nicht selektiv das cis- oder das trans-Isomer des Alkens alleine entsteht, sondern immer ein Gemisch dieser beiden gebildet wird. Zwar kann man durch die Wahl geeigneter Substituenten im Phosphoniumsalz z.B. oder durch den Einsatz von Lithiumsalzen die Mengenverhältnisse in gewisser Weise beeinflussen, jedoch gestaltet sich das als recht schwierig und ist nicht universell anzuwenden[17].

Wie die hier zur Diskussion stehende Synthese abläuft, kann durch Kontrolle per Dünnschichtchromatographie nicht eindeutig aufgeklärt werden. Um festzustellen, ob beide Isomere gebildet werden, muss man sich der NMR-Spektroskopie oder vielleicht auch der Röntgenstrukturanalyse bedienen. Falls dann hier beide Formen nachgewiesen werden, kann man die Mengenverhältnisse evtl. direkt am NMR-Spektrogramm oder ansonsten per Gaschromatographie ermitteln.

#### 2.2.6) *Bis-(phenylethynyl)-anthracen*

Um das Bis-(phenylethynyl)-anthracen(BPEA) darzustellen, bediene ich mich der sogenannten Sonogashira-Hagihara-Kupplung[20][21]. Hierbei wird ein Arylhalogenid mit einem Acetylderivat unter Verwendung eines Palladium-Kupfer-Katalysators und eines Amins gekuppelt.

Der Mechanismus ist sehr gut mit dem der Kumada-Kupplung vergleichbar. Der eingesetzte Palladiumkatalysator übernimmt auch die genau gleiche Funktion. Doch welche Rolle spielen der Kupferkatalysator und das Amin? Diese beiden Hilfsmittel sind das eigentlich besondere an der Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Sie ermöglicht quasi eine „Kumada-Kupplung“, jedoch ohne empfindliche Grignard-Reagenzien zu nutzen. Das metallorganische Reagenz, in diesem Fall ein Kupferarylat, wird durch die Katalyse kurzzeitig für die Dauer der Kupplung zur Verfügung gestellt.

Zur Darstellung des hier betrachteten Produktes wird 9,10-Dibromanthracen mit Phenylacetylen durch Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und Kupfer(I)-iodid in Triethylamin gekuppelt.

Ablauf der Reaktion:

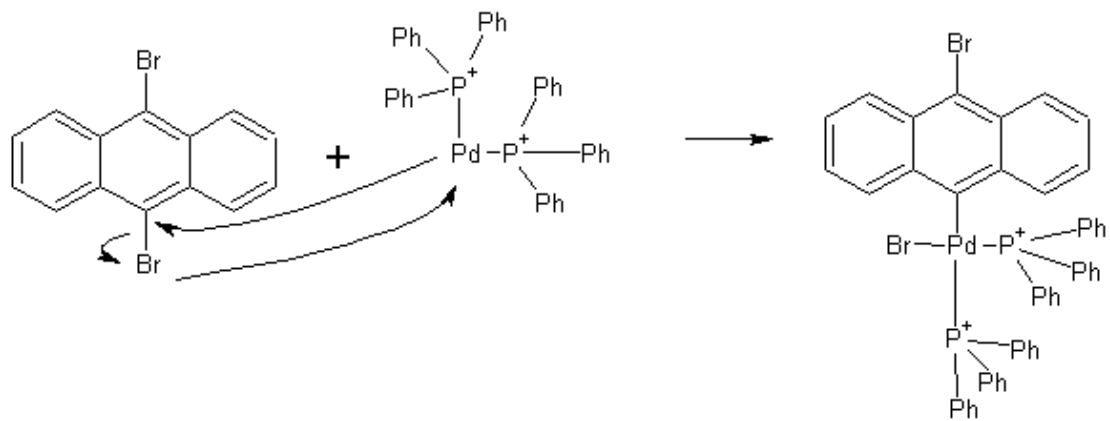
Zuerst findet eine Insertion des Palladium(II) zwischen der Kohlenstoff-Halogen-Bindung des Dibromanthracens statt (Oxidative Addition). Dann folgt die Kupfer-Katalyse.

Das Phenylacetylen kann, da das H-Atom an der Dreifachbindung acide ist, leicht durch Triethylamin deprotoniert werden. Das daraus entstehende Carbanion greift das Kupfer(I)-iodid in einem nucleophilen Angriff ( $S_N2$ ) an. Man sollte deshalb auch unbedingt zum Iodid des Kupfers greifen, weil Iodid eine gutes Nucleofug ist und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt daher positiv beeinflusst werden kann.

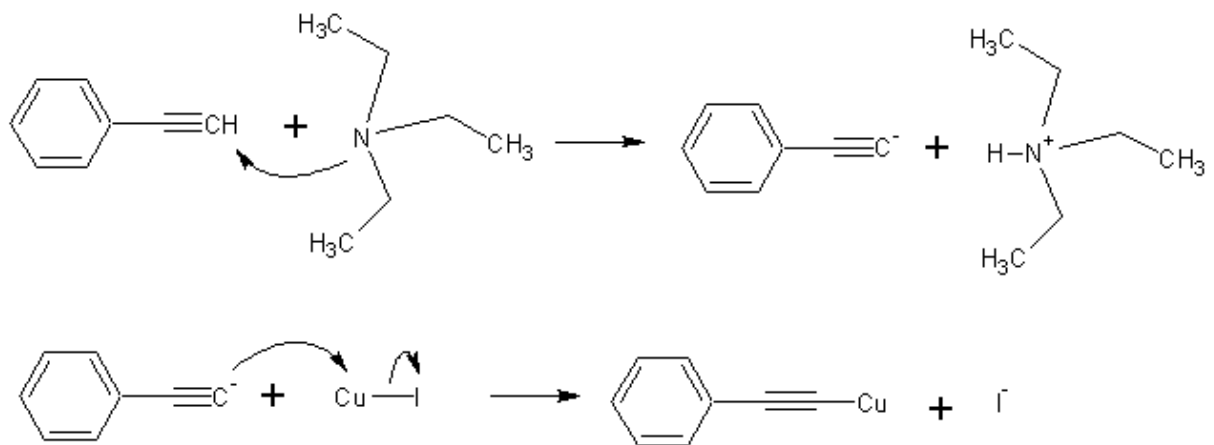
Durch die nucleophile Substitution erhält man das für die Kupplung notwendige metallorganische Reagenz. Das Kupferphenylacetylid ist nicht sonderlich stabil. Es geht nun bei der Transmetallierung einen zyklischen Übergangszustand mit dem Palladium und dem an diesem ebenfalls gebundenen Brom ein.

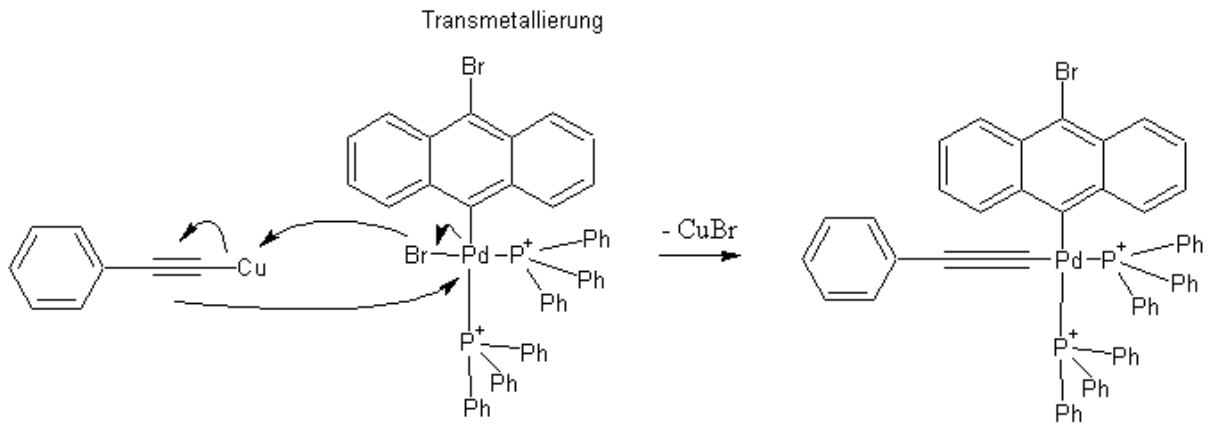
Hierbei wird Kupferbromid abgespalten. Das in der Lösung vorhandene Iodid steht mit dem Bromid im Gleichgewicht. Da das Iodid stabiler ist, wird das Bromid verdrängt, sodass Kupfer(I)-iodid erhalten und der Kupferkatalysator dadurch regeneriert wird, das dadurch dem Kreislauf wieder zur Verfügung steht. Die letzten beiden Schritte stimmen mit denen bei der Kumada-Kupplung überein. Es folgt also die cis/trans-Isomerisierung und letztlich die eigentliche Kupplung durch reduktive Eliminierung. Jetzt ist auch der Palladiumkatalysator regeneriert.

oxidative Addition

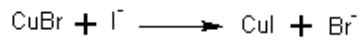


Bildung des metallorganischen Reagenz

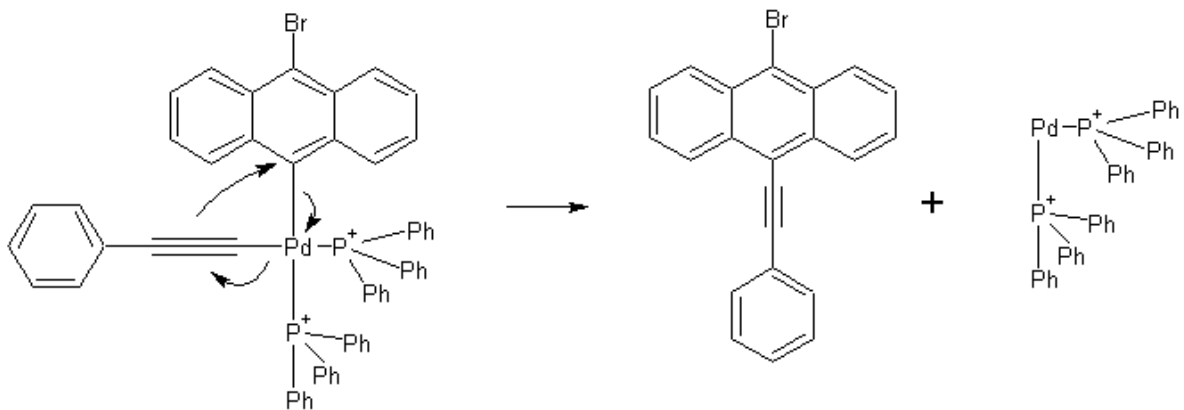




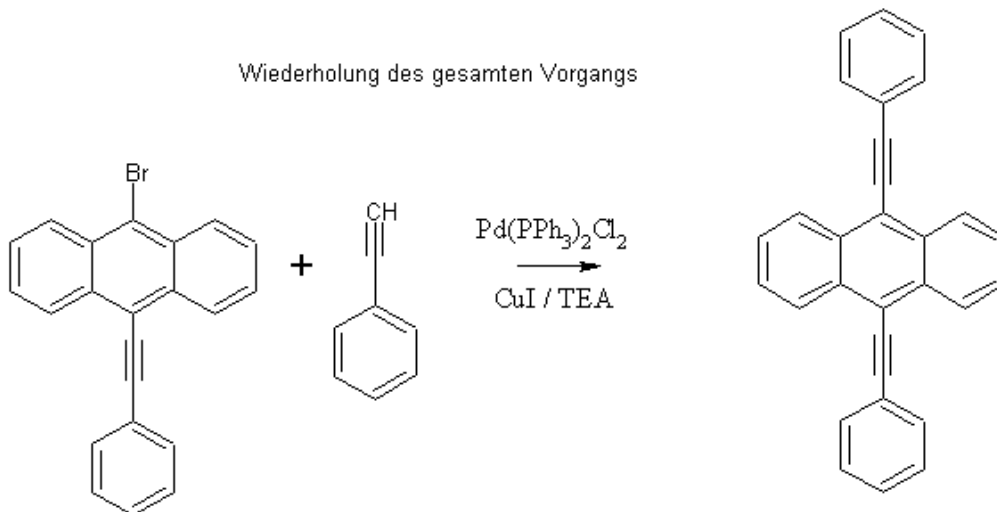
Regeneration des Kupferkatalysators



cis/trans-Isomerisierung und reduktive Eliminierung



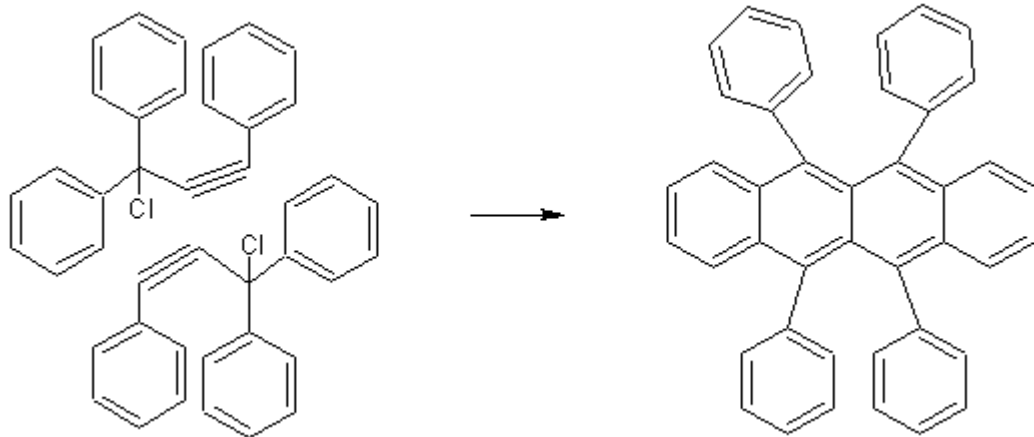
Wiederholung des gesamten Vorgangs



### 2.2.7) 5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacen (Rubren)

Interessante Wege zur Darstellung von 5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacen finden sich im „Fieser und Fieser“[2]:

- 1) Moureau et al. haben 1929 veröffentlicht, dass man Rubren mittels einer Cyclisierung von 2 Mol 1-Chlor-1,1,3-triphenyl-2-propin darstellen kann:



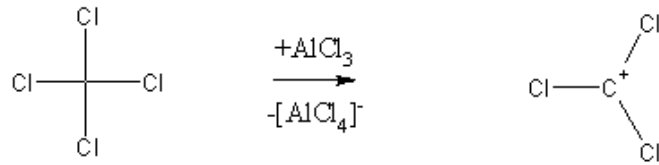
Die Cyclisierung wird durch einfaches Erhitzen herbeigeführt, was die Reaktion besonders interessant macht. Genauere Informationen bzgl. der Reaktionsbedingungen konnten mangels Originalliteratur leider noch nicht gefunden werden.

Desweiteren könnte die Herstellung des Eduktes Schwierigkeiten bereiten. Zwei Syntheserouten halte ich hierbei für am besten geeignet:

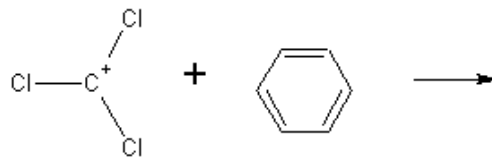
Die erste Möglichkeit wäre die Umsetzung von Dichlordiphenylmethan, welches aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mittels Friedel-Crafts-Alkylierung dargestellt wird, mit Phenylacetylen in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung analog zu den Vorgängen bei der Synthese von Bis-(phenylethynyl)-anthracen:

## Herstellung von Dichlordiphenylmethan:

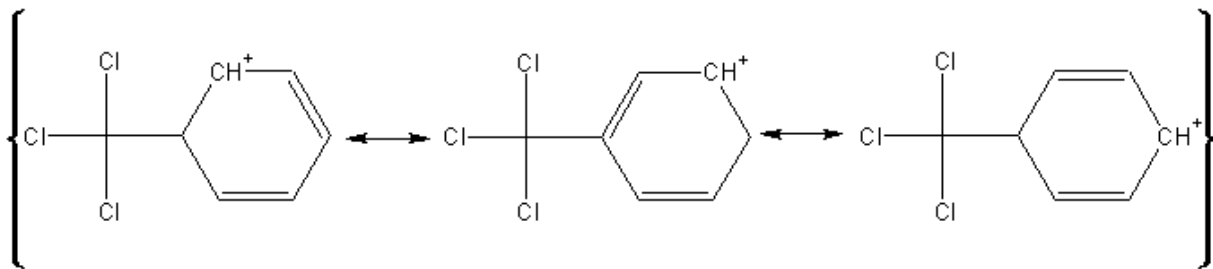
Bildung des Carbokations



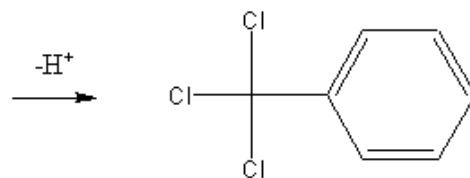
Angriff des Carbokations auf das pi-Elektronensystem des Benzol



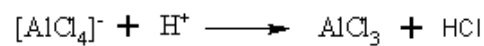
Mesomerie des sigma-Komplex



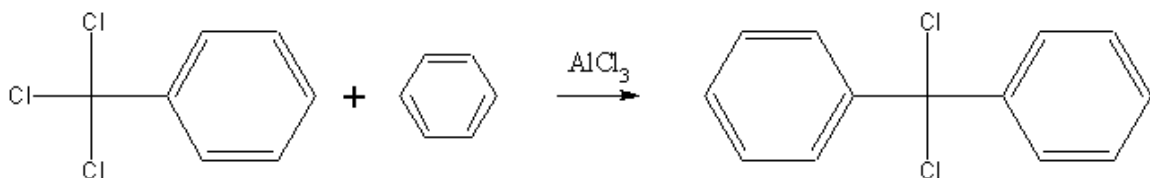
Rearomatisierung



Regeneration des Katalysators

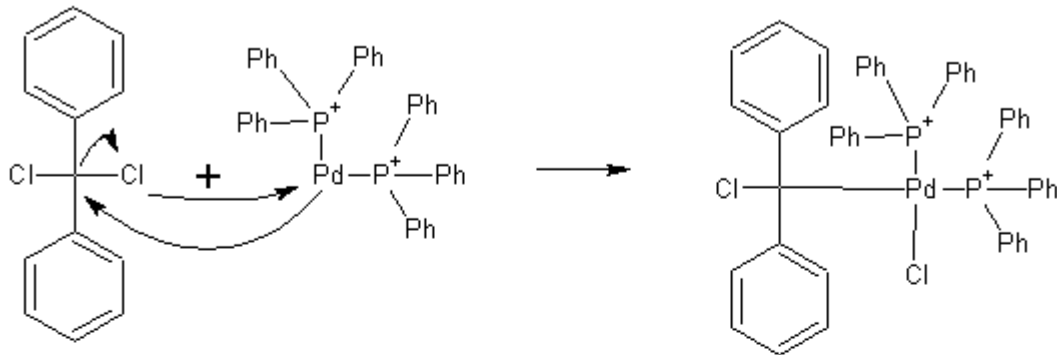


Wiederholung des Vorgangs

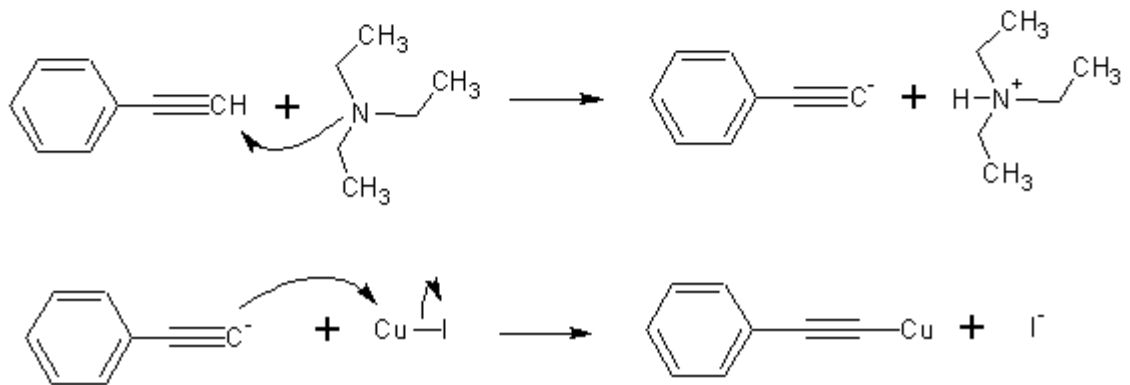


## Anschließende Sonogashira-Hagihara-Kupplung:

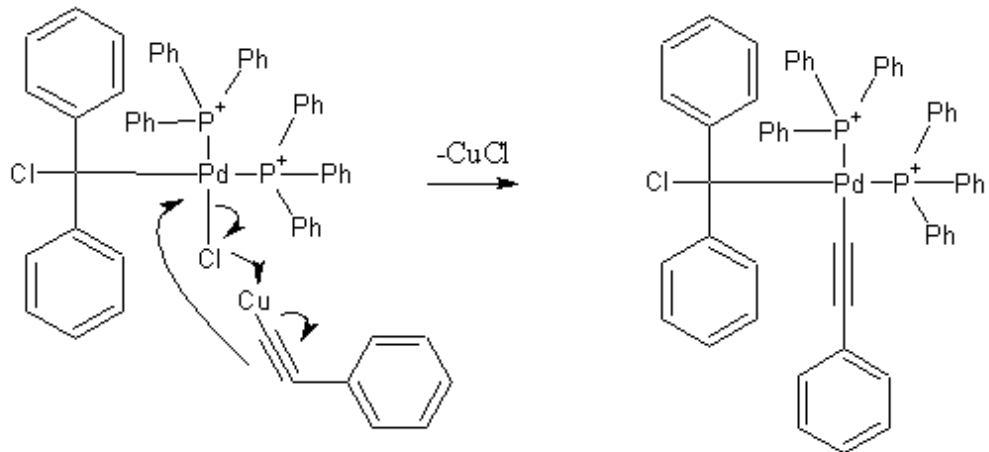
oxidative Addition



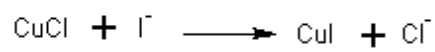
Bildung des metallorganischen Reagenz



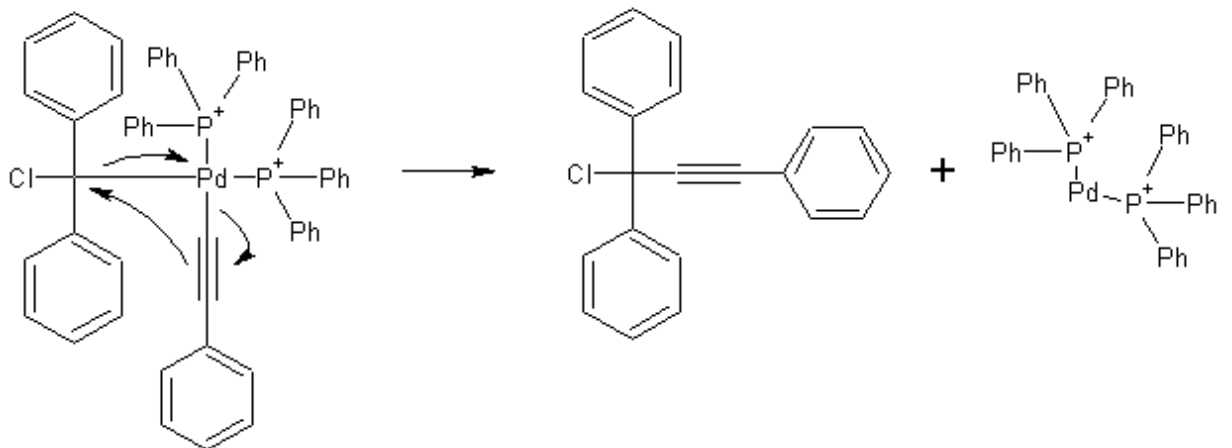
### Transmetallierung



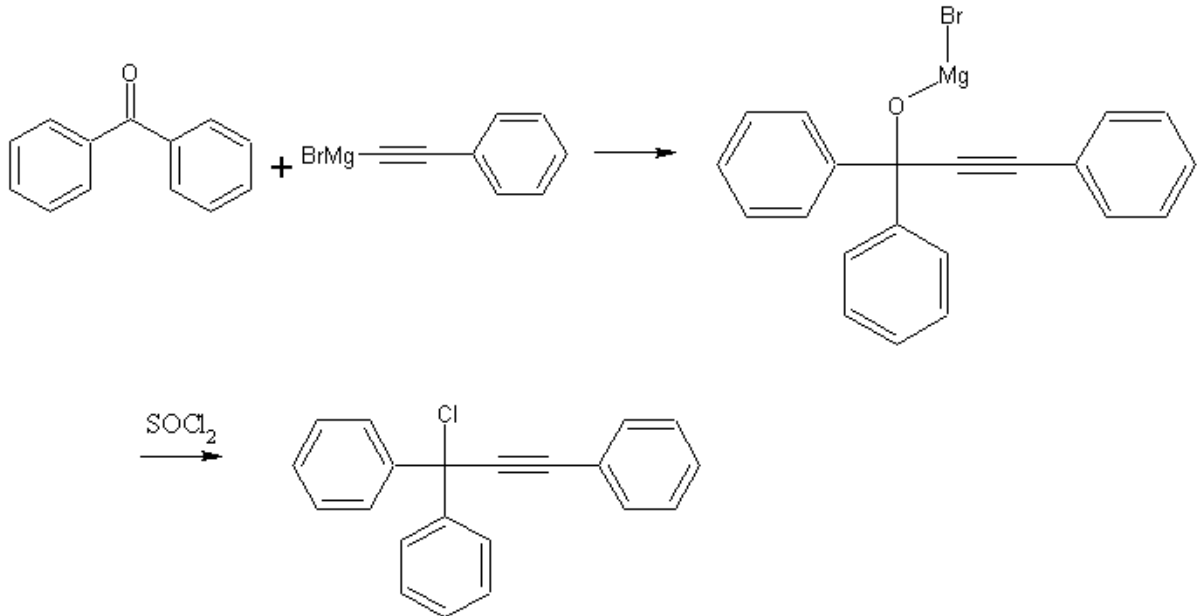
### Regeneration des Katalysators



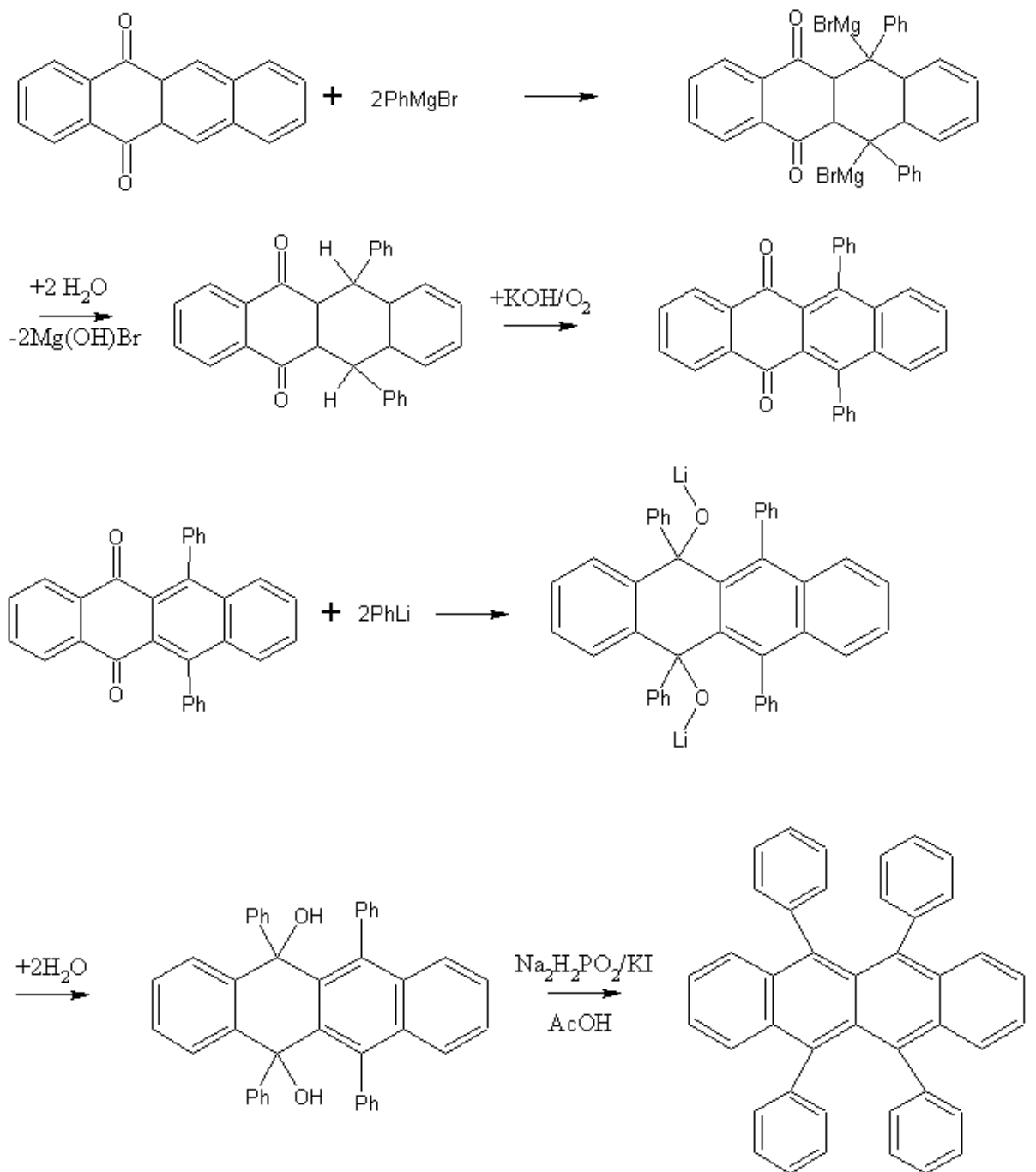
### cis/trans-Isomerisierung und reduktive Kupplung



Eine zweite Möglichkeit, die gleichermaßen denkbar ist und zum Erfolg führen sollte, wäre die Umsetzung von Benzophenon mit Phenylethynylmagnesiumbromid. Die nötige Chlorierung wird mit Thionylchlorid im Anschluss durchgeführt:

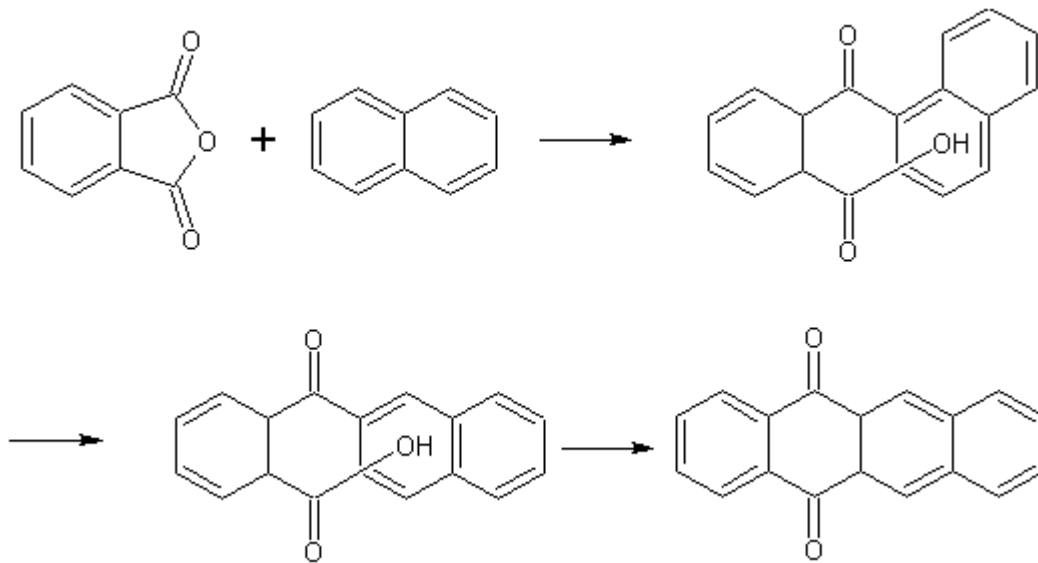


- 2) Einer ganz andere Syntheseroute ist an die des 9,10-Diphenylanthracens angelehnt. Man beginnt mit einer Umsetzung von Naphthacenchinon mit Phenylmagnesiumbromid. Normalerweise nimmt man an, dass hierbei das Grignard-Reagenz die beiden vorhandenen Carbonylfunktionen angreift. Dies ist aber bei Naphthacenchinon nicht der Fall. Stattdessen findet eine sogenannte Grignard-Addition an den Positionen 1 und 4 statt. Generell ist auch eine 1,2-Addition denkbar, jedoch scheidet sie hier aus, da sterische Effekte eine Addition an diesen Positionen verhindern. Nach der obligatorischen Hydrolyse wird mit Sauerstoff in alkoholischer Kalilauge oxidiert. Die ersten beiden Phenylreste an den Positionen 6 und 11 sind nun integriert. Die anderen beiden nötigen Substitutionen an C5 und C12, also an den Orten der Carbonylgruppen, werden mit Phenyllithium vorgenommen. Das heißt in der gleichen Weise, wie bei der Darstellung von 9,10-Diphenylanthracen. Nach der Hydrolyse werden die entstandenen Hydroxylgruppen mit Natriumphosphit/Kaliumiodid in Eisessig reduziert.



Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren liegt in der Beschaffung des Eduktes (Naphthacenchinon). Es ist zwar kommerziell erhältlich, allerdings recht teuer (2,5g 45€ bei Acros Organics). Wohl empfehlenswert ist die Herstellung desselbigen. Laut eines asiatischen Chemieforums gelingt dies aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin, welche zunächst zu  $\alpha$ -Naphthoylbenzoesäure reagieren, die anschließend in  $\beta$ -Naphthoylbenzoesäure umgelagert wird.

Zum Schluss folgt der Ringschluss unter Kondensation zum Naphthacenchinon:



Als Katalysatoren sollen hierbei Natriumchlorid und Aluminiumchlorid dienen.

Falls diese Reaktion wirklich in gewünschter Richtung und mit entsprechend guter Ausbeute abläuft, wäre dies eine äußerst interessante Möglichkeit, im Nachhinein das ebenfalls teure Rubren in größerem Maßstab zu einem erträglichen Preis zu synthetisieren.

## Experimenteller Teil:

### 3)Synthesen

#### 3.1) Bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-oxalat

##### Geräte:

- 100 ml Dreihalskolben
- Thermometer
- Rückflusskühler
- Trockenrohr
- Kühlbad (Eiswasser)
- Magnetrührer
- Vorrichtung zur Saugfiltration

##### Chemikalien:



#### 2,4,6-Trichlorphenol

R: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Haut. Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen. Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.



#### Oxalylchlorid

R: Reagiert heftig mit Wasser. Giftig beim Einatmen. Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase. Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.

S: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



### Triethylamin

R: Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Kühl aufbewahren. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



### Toluol

R: Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen.

S: Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Berührung mit den Augen vermeiden. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

### Durchführung:

Man bestückt den Dreihalskolben mit einem Rührfisch, Thermometer und Rückflusskühler mit Trockenrohr.

Der zweite Seitenhals wird mit einem Stopfen verschlossen.

Dann werden im Kolben 4,94 g (0,025 mol) 2,4,6-Trichlorphenol vorgelegt und unter Rühren in genügend wasserfreiem Toluol gelöst. Man benötigt ungefähr 40 ml.

Anschließend kühlt man die Lösung auf unter 10°C ab und gibt vorsichtig 3,5 ml (0,025 mol) Triethylamin hinzu.



Wenn das gesamte Triethylamin zugegeben ist, lässt man weiter abkühlen, und zwar auf unter 5 °C (aber über 0 °C). Jetzt kann das Oxalylchlorid zugefügt werden.

Dies sollte in Portionen zu 0,1-0,2 ml geschehen, da die Temperatur besonders nach den ersten Portionen sehr rasch ansteigt. Insgesamt werden 1,1 ml (0,0125 mol) Oxalylchlorid benötigt. Nachdem ungefähr die Hälfte des Oxalylchlorids zugesetzt wurde, beginnt das Produkt schon, auszufallen.



Nach der Oxalylchloridzugabe lässt man den Ansatz für mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen. Danach wird das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein gelblicher Rückstand. Dieser wird so lange mit Petrolether digeriert, bis er weiß ist. Das dauert ca. 20min. Der jetzt weiße Rückstand wird abgenutscht, mit reichlich Wasser, um Triethylamin-Hydrochlorid zu lösen, und danach mit Petrolether (Siedebereich = 40-60 °C) gewaschen.

Das Produkt wurde ebenfalls aus Petrolether (Siedebereich = 40-60 °C) umkristallisiert. Man kann auch Toluol verwenden.



Ausbeute: 5,16 g = 46 % d.Th.

Identifizierung:  
FP = 191 °C

### 3.2) Bis-(2,4,-dinitrophenyl)-oxalat

#### Geräte:

- 100 ml Dreihalskolben
- Thermometer
- Rückflusskühler
- Trockenrohr
- Kühlbad (Eiswasser)
- Magnetrührer
- Vorrichtung zur Saugfiltration

#### Chemikalien:



2,4-Dinitrophenol

R: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Gefahr kumulativer Wirkungen. Sehr giftig für Wasserorganismen

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.



Oxalylchlorid

R: Reagiert heftig mit Wasser. Giftig beim Einatmen. Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase. Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.

S: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



Triethylamin

R: Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Kühl aufbewahren. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



Toluol

R: Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen.

S: Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Berührung mit den Augen vermeiden. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

### Durchführung:

Man bestückt den Dreihalskolben mit einem Rührfisch, Thermometer und Rückflusskühler. Der zweite Seitenhals wird mit einem Stopfen verschlossen.

Dann werden im Kolben 4,6 g (0,025 mol) 2,4,-Dinitrophenol vorgelegt und unter Rühren in genügend wasserfreiem Toluol gelöst. Man benötigt ungefähr 40 ml.

Anschließend gibt man 3,5 ml (0,025 mol) Triethylamin hinzu. Wenn das gesamte Triethylamin zugegeben ist, lässt man auf unter 5 °C (aber über 0 °C) abkühlen. Jetzt kann das Oxalylchlorid zugefügt werden. Dies sollte in Portionen zu 0,1-0,2 ml geschehen, da die Temperatur besonders nach den ersten Portionen sehr rasch ansteigt.

Im Ganzen werden 1,1 ml (0,0125) Oxalylchlorid benötigt. Nachdem ungefähr die Hälfte des Oxalylchlorids zugesetzt wurde, beginnt das Produkt schon, auszufallen.

Nach der Oxalylchloridzugabe lässt man den Ansatz für mehrere Stunden, am besten über Nacht stehen. Danach wird das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein gelblicher Rückstand.

Dieser wird so lange mit Petrolether (Siedebereich = 40-60 °C) digeriert, bis er weiß ist.

Das dauert ca. 20 min. Der jetzt weiße Rückstand wird abgenutscht, mit reichlich Wasser, um Triethylamin-Hydrochlorid zu lösen, und danach mit Petrolether gewaschen.

Das Produkt wurde aus Petrolether (Siedebereich = 40-60 °C)

Ausbeute: 5,38g = 51 % d.Th.

(die geringe Ausbeute ist hier wohl hauptsächlich auf den Wasseranteil (15 %) des Dinitrophenols zurückzuführen. Eine vorherige Trocknung ist daher zu empfehlen.)

Identifizierung:

FP = 189 °C

### 3.3) 9,10-Diphenylanthracen

#### 3.3.1) 9,10-Diphenylanthracen aus Anthrachinon

##### Geräte:

- 250 ml Dreihalskolben
- Tropftrichter
- Rückflusskühler
- Heizbad/Heizpilz
- Magnetrührer
- Kühlbad(Eiswasser)
- Vorrichtung zur Saugfiltration

##### Chemikalien:



##### Lithium

R: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase. Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Behälter trocken halten. Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



##### Diethylether

R: Hochentzündlich. Kann explosionsfähige Peroxide bilden. Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.



##### Brombenzol

R: Entzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.



Anthrachinon

R: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.

Natriumhypophosphit

Kaliumiodid



Eisessig

R: Entzündlich. Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon

Durchführung:

Zuerst wiegt man 0,8g (0,115 mol) Lithium ab und schlägt es mit einem Hammer zu flachen Plättchen. Die Plättchen (ca. 1mm dick) kann man dann in kleinere Stückchen zurechtschneiden. Diese gibt man in 50ml wasserfreien Diethylether.



Diese besteht aus einem Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr sowie einem Rührfisch bestückt ist.

Auf den Rückflusskühler wird noch ein Trockenrohr aufgesetzt.

Unter den Dreihalskolben setzt man einen Heizpilz (der zunächst noch ungenutzt bleibt) und einen Magnetrührer.



An das Gaseinleitungsrohr schließt man die Schutzgaszufuhr an. Sofern man das günstige Baumarktgas verwendet, sollte man unbedingt außer der obligatorischen Sicherheitsflasche noch eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung (Entfernung von Sauerstoff) und ein Trockenrohr/einen Trockenturm mit Natronkalk (Entfernung von Wasser) vorschalten. Dieses Vorgehen ist zu empfehlen, aber hier nicht zwingend notwendig. Es geht auch ohne Trocknung und Reinigung. Die Ausbeuteverluste sind auch kaum merklich. Das Wichtigere hierbei ist, dass trockener Ether verwendet wird. In den Dreihalskolben legt man, nachdem die Apparatur mit Schutzgas gespült wurde, das Lithium in Diethylether vor.

Den Tropftrichter befüllt man mit einer Lösung aus 4 ml (0,038 mol) Brombenzol, welches getrocknet und gereinigt wird, indem man mit Calciumchlorid schüttelt und über Calciumhydrid einer fraktionierten Destillation unterwirft oder indem man es durch Aluminiumoxid säult und ebenfalls rektifiziert, in 50 ml wasserfreien Diethylether. Unter kräftigem Rühren wird nun das Brombenzol zum Lithium getropft. Die Kühlung muss hierbei schon eingeschaltet sein, da sich der Diethylether bei der Reaktion erwärmt (manchmal bis zum Sieden).

Das Gemisch verfärbt sich dabei gräulich:



Nachdem das Zutropfen des Brombenzol beendet ist, erhitzt man noch eine knappe Stunde unter Rückfluss. Die Schutzgaszufuhr kann hier unterbrochen werden. Das sich bildende Etherpolster reicht hier aus. Danach hat sich fast das gesamte Lithium umgesetzt. Wenige Lithiumstückchen sind noch zu erkennen. Das Reaktionsgemisch ist jetzt fast schwarz.



Die Heizhaube wird abgenommen und das Gemisch mit Eiswasser heruntergekühlt. Nun gibt man unter Schutzgas und wieder kräftigem Rühren 5 g (0,024 mol) Anthrachinon zu.

Das Gemisch färbt sich nun orange.



Jetzt kann die Schutzgaszufuhr beendet werden.

Es wird noch für 20 min unter Rückfluss erhitzt und dann wieder abgekühlt. Nach dem Abkühlen der Lösung werden unter Rühren vorsichtig 100 ml Wasser zugegeben. Nach einer halben Stunde, und wenn kein Lithium mehr sichtbar ist, wird der Rückstand abgenutscht und in den vorher verwendeten Kolben gegeben. Eine Reinigung des Kolbens ist nicht notwendig.



Zu dem Rückstand gibt man noch 15 g (0,09 mol) Kaliumiodid, 15 g (0,14 mol) Natriumhypophosphit und 100ml Eisessig. Die Mengen sind auf einen erhaltenen Rückstand von 10 g berechnet (Feuchtausbeute), müssen also dementsprechend angepasst werden.

Es wird erneut für 30 min unter Rückfluss erhitzt.  
Nach dem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt kristallinisch aus.



Es wird abgenutscht und aus Eisessig umkristallisiert.  
Man trocknet das Produkt im Vakuum, um auch den anhaftenden Geruch nach Essigsäure zu entfernen.  
Dabei erhält man das Produkt in feinen Nadeln.  
Normalerweise ist das Produkt vollkommen weiß. Hier ist es beige, ins gelbliche gehend. Das macht aber nichts.

Eine kleine Probe des DPA:



Ausbeute: 5,2 g = 65 % d.Th.

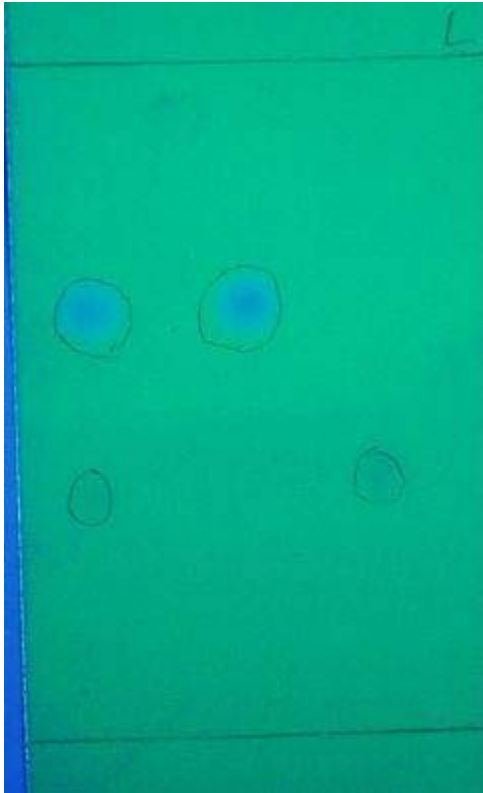
Identifizierung

FP = 246 °C.

DC:

Stationäre Phase: Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator(254 nm)

Mobile Phase: Heptan/Essigester/PE(Siedebereich = 40-60 °C) 5:1:1



Links: synthetisiertes Diphenylanthracen

Mitte: Diphenylanthracen-Referenz

Rechts: Anthrachinon-Referenz

Dass das Produkt mit Anthrachinon verunreinigt ist, war mehr oder weniger klar. Diese Verunreinigung ist aber nur gering. Interessant ist allerdings, dass kein dritter Fleck auftritt, der auf ein einfach substituiertes Produkt schließen lassen würde. Also scheint die Reaktion doch sehr gut durchzulaufen. Um das zu verifizieren, wäre eine Probennahme während der Synthese notwendig. Damit sollte sich der Zeitpunkt, wenn die Zweitsubstitution eintritt, ermitteln lassen.

### 3.3.2) 9,10-Diphenylanthracen aus 9,10-Dibromanthracen

#### Geräte:

- 50 ml Zweihalskolben
- Tropftrichter
- Rückflusskühler
- Heizbad/Heizpilz
- Magnetrührer
- Kühlbad(Eiswasser)
- Vorrichtung zur Saugfiltration

#### Chemikalien:



#### Brombenzol

R: Entzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.



#### Magnesium (Späne nach Grignard)

R: Leichtentzündlich. Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Behälter trocken und dicht geschlossen halten. Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.



#### Iod

R: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut. Sehr giftig für Wasserorganismen

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Dampf nicht einatmen. Berührung mit den Augen vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.



Salzsäure konz.

R: Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

9,10-Dibromanthracen



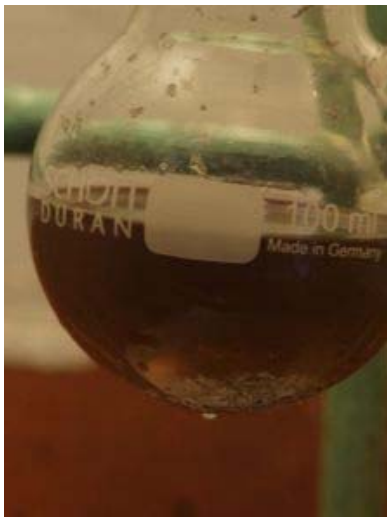
Tetrahydrofuran

R: Leichtentzündlich. Kann explosionsfähige Peroxide bilden. Reizt die Augen und die Atmungsorgane.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

#### Durchführung:

2,03 g (0,083 mol) Magnesiumspäne werden in einen Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Trockenrohr und Tropftrichter gegeben. Dazu fügt man ein paar Iodkristalle und überschichtet mit 40 ml THF. Die THF-Phase ist aufgrund des Iods rot gefärbt.



Jetzt lässt man vorsichtig 9 ml (0,085 mol) Brombenzol zutropfen. Nach kurzer Zeit springt die Reaktion an, was am Sieden des THF und der beginnenden Trübung zu erkennen ist.



Damit die Reaktion nicht zu stürmisch wird, kühlt man von außen mit kaltem Wasser. Jetzt wird unter Rühren bei 50°C eine Suspension von 11,66 g (0,035 mol) Dibromanthracen, und 0,025 g (0,000036 mol) Palladiumkatalysator (oder Nickelacetylacetonat) in 25 ml THF zugetropft.



Man lässt noch ca. eine Stunde bei dieser Temperatur weiterrühren und versetzt dann mit 12 ml konz. Salzsäure. Anschließend schüttelt man mit 120ml Toluol aus, engt auf 30 ml ein, nutsch den Rückstand ab und kristallisiert aus Eisessig um. Toluol ist ebenfalls verwendbar.

Ausbeute: 9,36 g = 81,7 % d.Th.

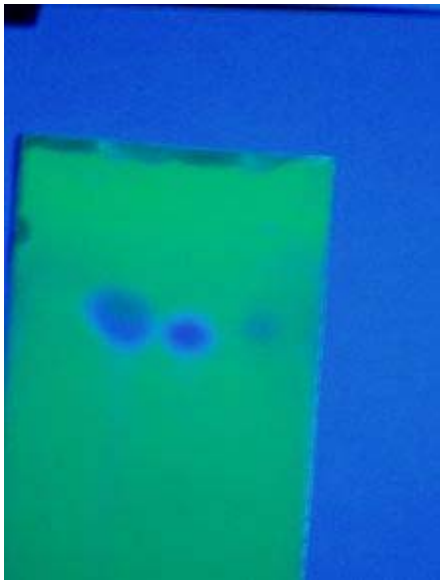
## Identifizierung

FP = 246 °C

DC:

Stationäre Phase: Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator(254 nm)

Mobile Phase: Heptan/Essigester/PE (Siedebereich = 40-60 °C) 5:1:1



Links: synthetisiertes Diphenylanthracen

Mitte: Diphenylanthracen-Referenz

Rechts: Dibromanthracen-Referenz

Das Produkt ist, wie erkennbar, leicht mit Dibromanthracen verunreinigt.

### 3.3.2.1) 9,10-Dibromanthracen

#### Methode 1)

#### Geräte:

- 250 ml Dreihalskolben
- Tropftrichter
- Rückflusskühler
- Heizbad/Heizhaube
- Magnetrührer
- Vorrichtung zur Saugfiltration

#### Chemikalien:

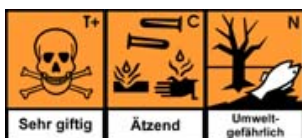
#### Anthracen



#### Tetrachlormethan

R: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen. Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben. Gefährlich für die Ozonschicht.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Dampf nicht einatmen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen Information zur Wiederverwendung / Wiederverwertung beim Hersteller / Lieferanten erfragen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.



#### Brom

R: Sehr giftig beim Einatmen. Verursacht schwere Verätzungen. Sehr giftig für Wasserorganismen

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

### Durchführung:

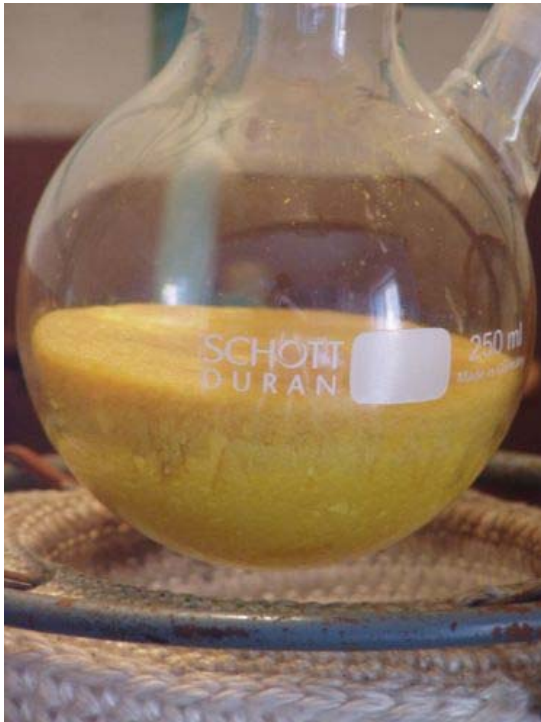
In den Zweihalskolben, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter ausgerüstet ist, werden 10 g (0,056 mol) Anthracen in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Unter kräftigem Rühren tropft man nun langsam 6 ml (0,116 mol) Brom zu, wofür ca. 1,5h benötigt werden.



Nachdem ungefähr die Hälfte des Broms zugesetzt wurde, fällt bereits ein Teil des Dibromanthracens aus, was das Rühren mit dem Rührfisch deutlich erschwert. Es kann sogar vorkommen, dass gar kein Rühren mehr möglich ist. Aus diesem Grunde ist es vielleicht sinnvoller, nicht mit einem Magnetrührer zu arbeiten, sondern mit einem KPG-Rührer und einem kräftigen Rührwerk.



Wenn das gesamte Brom zugegeben wurde, erhitzt man das Gemisch noch für eine Stunde zum Sieden. Während der gesamten Reaktion und besonders beim abschließenden Erhitzen werden größere Mengen Bromwasserstoff frei.



Nach dem Abkühlen des Gemisches wird abgenutscht, mit wenig vorgekühltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet.



Umkristallisiert wurde aus Essigsäure. Toluol und Tetrachlorkohlenstoff eignen sich in gleicher Weise.

Ausbeute: 16,03 g = 85 % d.Th.

Identifizierung:

FP = 218 °C

## Methode 2)

### Geräte:

- 100 ml Zweihalskolben
- Tropftrichter
- Rückflusskühler
- Magnetrührer
- Vorrichtung zur Saugfiltration

### Chemikalien:

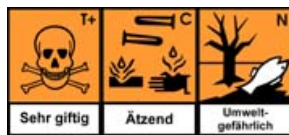
#### Anthracen



#### Trimethylphosphat

R.: Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Kann vererbare Schäden verursachen.

S: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



#### Brom

R: Sehr giftig beim Einatmen. Verursacht schwere Verätzungen. Sehr giftig für Wasserorganismen

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

### Durchführung:

Man legt 4,46 g (0,025 mol) Anthracen in 50 ml Trimethylphosphat vor und lässt aus dem Tropftrichter unter schnellem Rühren ein Lösung von 3 ml (0,058 mol) Brom in 20 ml Trimethylphosphat zutropfen.



Nach achtzehnstündigem Stehen wurde abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert werden.



Ausbeute: 7,57 g = 90 % d.Th.

### Identifizierung:

FP = 219 °C

### 3.4) 9,10-Di-n-butylanthracen

#### Geräte:

- 250 ml Dreihalskolben
- Tropftrichter
- Rückflusskühler
- Heizbad/Heizpilz
- Magnetrührer
- Kühlbad(Eiswasser)
- Vorrichtung zur Saugfiltration
- Septum
- Spritze mit Kanüle

#### Chemikalien:



#### Diethylether

R: Hochentzündlich. Kann explosionsfähige Peroxide bilden. Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.



#### Anthrachinon

R: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.



#### n-Butyllithium, 10 M in Hexan

R: Selbstentzündlich an der Luft. Verursacht Verätzungen. Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase. Gesundheitsschädlich beim Einatmen.

S: Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Beschmutzte getränkte Kleidung sofort ausziehen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Zum Löschen trockenen Sand und kein Wasser verwenden. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

#### Natriumhypophosphit

Kaliumiodid



Eisessig

R: Entzündlich. Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon

### Durchführung:

Der Dreihalskolben wird mit Rückflusskühler, Trockenrohr, Gaseinleitungsrohr, Septum und Rührfisch ausgestattet. Desweiteren werden 5,2 g (0,025 mol) Anthrachinon in 50 ml absoluten Diethylether vorgelegt. Anschließend wird securiert, also im dreimaligen Wechsel evakuiert und mit Schutzgas gespült. Vor der Einleitung wird das Argon mittels einer alkalischen Pyrogallollösung (Entfernung von Sauerstoff) und Natronkalk (Trocknung) gereinigt.

Jetzt werden 5 ml (0,05 mol) der BuLi-Lösung der Vorratsflasche entnommen und über das Septum zum Anthrachinon gegeben.



Dabei färbt sich das Gemisch sofort rot.



Es wird noch für 15 Minuten unter Reflux erhitzt und nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser, das aus einem Tropftrichter zugegeben wird, hydrolysiert.



Nach fünfzehnminütigem Rühren wird das Zwischenprodukt (Diol) scharf abgesaugt, gewogen und mit der benötigten Menge Natriumhypophosphit, Kaliumiodid und Eisessig zurück in den Kolben gegeben. Pro 10 g des Diols benötigt man 15 g (0,14 mol) Natriumhypophosphit, 15 g (0,09 mol) Kaliumiodid und 100 ml Eisessig.



Man erhitzt für 30 min zum Sieden und nutsch nach dem Erkalten das Endprodukt ab, dass aus Eisessig umkristallisiert wird.



Ausbeute: 5,56 g = 76,57 % d.Th.

#### Identifizierung

DC:

Stationäre Phase: Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator(254 nm)

Mobile Phase: Heptan/Essigester/PE (Siedebereich = 40-60 °C) 5:1:1

Eine Auswertung war leider nicht möglich, da eine ausreichende Trennung des Substanzgemisches nicht erfolgreich war. Das lag wahrscheinlich am falschen Laufmittel. Das dennoch Produkt entstanden ist, lässt sich an der Fähigkeit zur Chemolumineszenz erkennen, die beim Edukt nicht vorhanden ist.

### 3.5) 9,9'-Bianthryl

#### Geräte:

- 250 ml Zweihalskolben
- Rückflusskühler
- Tropftrichter
- Heizbad/Heizpilz
- Vorrichtung zur Saugfiltration

#### Chemikalien:



Anthrachinon

R: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

S: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.



Eisessig

R: Entzündlich. Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



Salzsäure konz.

R: Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

Zinn, Granalien

### Durchführung:

Man baut eine Apparatur bestehend aus Zweihalskolben, Rückflusskühler und Tropftrichter auf. Das ganze wird in einen Heizpilz gesetzt.



In den Kolben werden 40 g (0,336 mol) Zinn, 10 g (0,055 mol) Anthrachinon in 120 ml Eisessig vorgelegt.

Es wird zum Sieden erhitzt und innerhalb 2h werden 60 ml konz. Salzsäure zugetropft. Anschließend erhitzt man noch ca. 2h weiter.



Nach dem Erhitzen wird noch heiß abdekantiert und lässt die Lösung erkalten.

Dabei scheidet sich das Bianthryl kristallinisch aus.



Es wird abgenutscht und mit wenig verdünnter Salzsäure (2N) gewaschen. Danach kristallisiert man aus Toluol um.

Ausbeute : 4,73 g = 25 % d. Th.

Identifizierung:

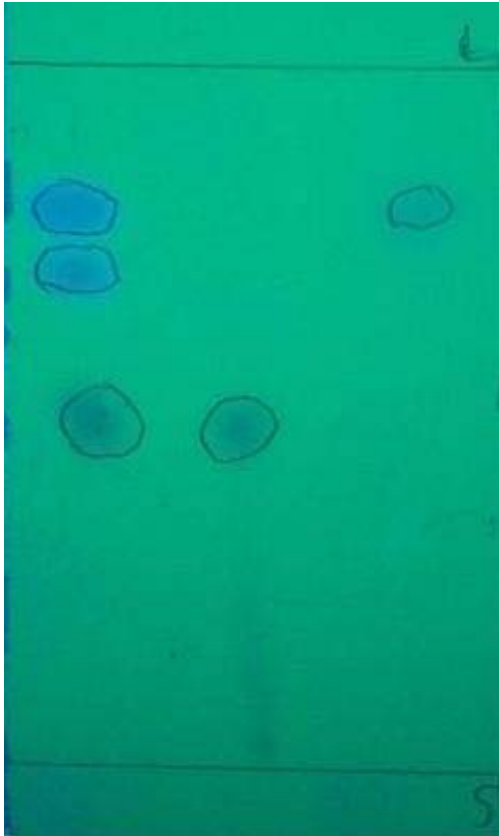
FP = 306 °C

DC:

Stationäre Phase : Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator(254 nm)

Mobile Phase: Heptan / Essigester / PE (Siedebereich = 40-60 °C) 5:1:1

Vor der Reinigung:



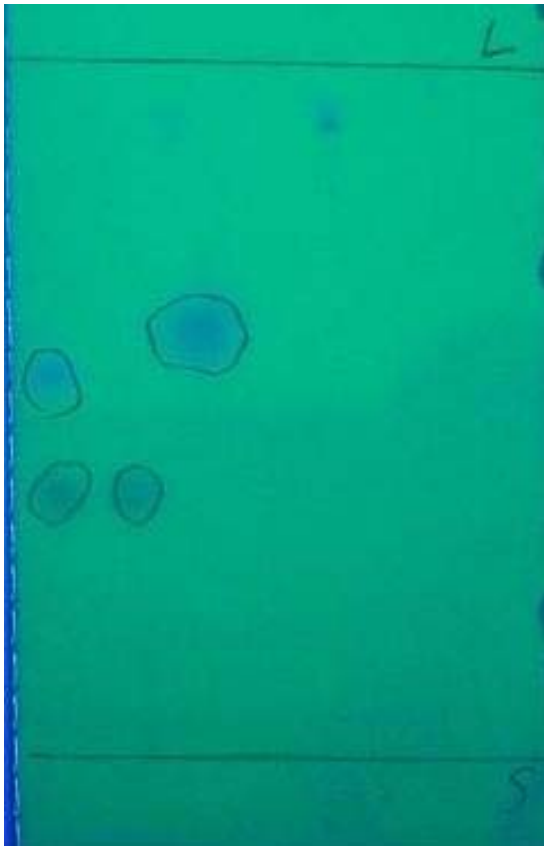
Links: synthetisiertes Bianthryl

Mitte: Anthrachinon-Referenz

Rechts: Anthracen-Referenz

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, kommt es bei der Reaktion oft dazu, dass keine Kupplung stattfindet, sondern bis zum Anthracen reduziert wird. Das ist hier ersichtlich. Der Fleck links in der Mitte gehört also zum Bianthryl. Ein weiterer Grund für die geringe Ausbeute ist die fehlende Umsetzung des Anthrachinons. Es muss noch recht viel Anthrachinon vorhanden sein, da der zugehörige Fleck stark ausgeprägt ist.

Nach der Reinigung:



Links: synthetisiertes Bianthryl  
Mitte: Anthrachinon-Referenz  
Rechts: Anthracen-Referenz

Im Gegensatz zum vorherigen Chromatogramm fehlt nun der 3.Fleck, der zum Anthracen gehört, bei der Bianthrylprobe. Das Anthracen konnte also erfolgreich bei der Reinigung entfernt werden. Desweiteren ist der Fleck für Anthrachinon schwächer geworden, was besagt, dass hier auch ein Teil durch das Umlösen entfernt werden konnte.

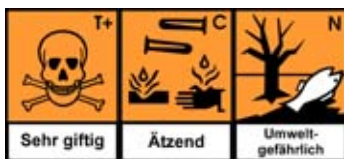
### 3.6) 10,10'-Diphenyl-9,9'-bianthryl

10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl:

#### Geräte:

- 50 ml Rundkolben
- Rückflusskühler
- Magnetrührer
- Destillierbrücke
- Heizbad

#### Chemikalien:



Brom

R: Sehr giftig beim Einatmen. Verursacht schwere Verätzungen. Sehr giftig für Wasserorganismen

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

9,9'-Bianthryl



Schwefelkohlenstoff

R: Leichtentzündlich. Reizt die Augen und die Haut. Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen. Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

#### Durchführung:

Im Rundkolben werden 4 g (0,011 mol) Bianthryl in 40 ml Schwefelkohlenstoff vorgelegt. Nun fügt man aus einem Tropftrichter unter Rühren und bei einer Temperatur von 25 °C eine Lösung von 1,5 ml (0,03 mol) Brom in 10 ml Schwefelkohlenstoff zu. Nach ungefähr einer Stunde wird das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,92 g = 16,32 % d.Th.

Leider hat sich ein Großteil des Produktes an der Luft unter Verfärbung zersetzt. Deshalb konnte das geplante Diphenylbianthryl leider nicht synthetisiert werden. An Gründen für die Zersetzung und eine andere Umsetzungsmöglichkeit wird gesucht.

### 3.7) *trans*-9-(2-Phenylethenyl)-anthracen

#### Geräte:

- 100 ml Rundkolben
- Magnetrührer
- Vorrichtung zur Saugfiltration

#### Chemikalien:

Anthracen-9-carbaldehyd

S: Staub nicht einatmen. Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.



Benzyltriphenylphosphoniumchlorid

R: Giftig beim Verschlucken.

S: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen.



Natronlauge konz. (50%)

R: Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



n-Propanol

R: Leichtentzündlich. Gefahr ernster Augenschäden. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.  
S: Behälter dicht geschlossen halten. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Berührung mit der Haut vermeiden. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen.



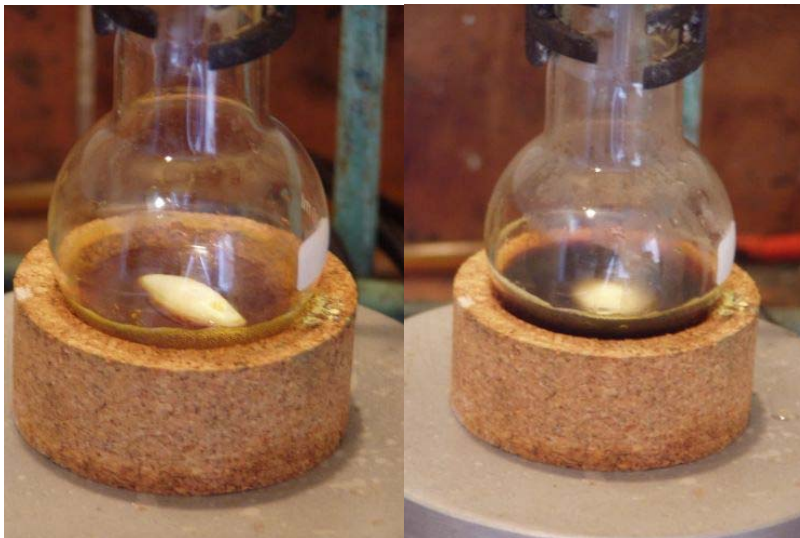
N,N-Dimethylformamid

R: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen. Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut. Reizt die Augen

S: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen . Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

### Durchführung:

In den Kolben werden 1,15 g (0,005 ml) Anthracencarbaldehyd und 2 g (0,005 ml) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid in 5 ml Dimethylformamid vorgelegt. Unter sehr kräftigem Rühren gibt man nun mittels einer Pipette tropfenweise Natronlauge zu. Insgesamt 3 ml. Das Gemisch färbt sich unter Erwärmung langsam von leicht orange nach dunkelbraun, fast schwarz.



Es wird noch eine Stunde weitergerührt. Dann fällt man mit einer Lösung aus 20 ml n-Propanol und 20 ml Wasser aus. Das ausgefallene Produkt kann nun abgenutscht und aus etwas n-Propanol umgelöst werden.

Aus dem Filtrat kann durch vorsichtiges Abdampfen noch weiteres Produkt gewonnen werden.



Ausbeute: 1 g = 65 % d.Th.

Identifizierung:

DC:

Stationäre Phase: Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator (254 nm)

mobile Phase: Heptan/Ethylacetat/PE (Siedebereich = 40-60 °C) 5:1:1



Links: Produkt

Rechts: Anthracen-9-carbaldehyd

Man kann schwach erkennen, dass im Produkt nicht umgesetztes Edukt enthalten ist.

### 3.8) Bis-(phenylethynyl)-anthracen

#### Geräte:

- 250 ml Dreihalskolben
- Rückflusskühler
- Gaseinleitungsrohr
- Heizbad
- Magnetrührer
- Septum
- Spritze mit Kanüle
- Scheidetrichter 500ml
- Vorrichtung zur Saugfiltration

#### Chemikalien:

##### 9,10-Dibromanthracen



##### Phenylacetylen

R: Entzündlich. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut. Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

S: Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



##### Triethylamin

R: Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Verursacht schwere Verätzungen.

S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Kühl aufbewahren. Von Zündquellen fern halten - Nicht rauchen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen



##### Kupfer(I)-iodid

R: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

S: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

## Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid



2n Salzsäure

R: Reizt die Augen und die Haut. Reizt die Atmungsorgane.

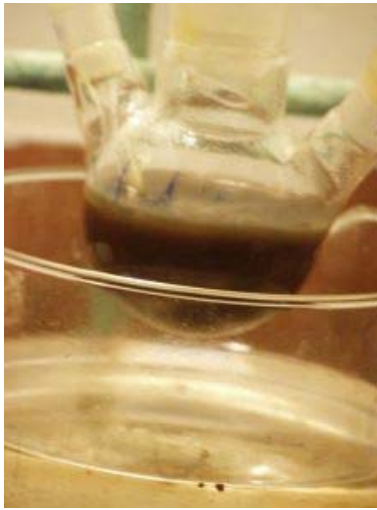
S: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

### Durchführung:

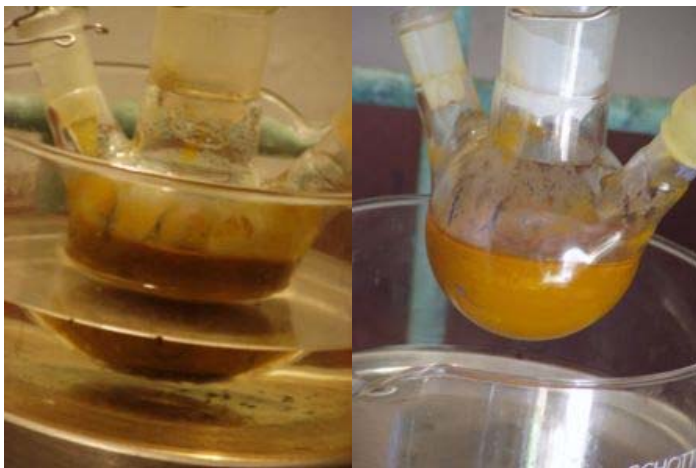
Der mit Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Septum bestückte Dreihalskolben wird mit sorgfältig gereinigtem Argon gespült. Dann werden unter Argon 2,26 g (0,0067 mol) Dibromanthracen, 150mg (0,0008 mol) Kupfer(I)-iodid, 250mg (0,00035 mol) des Palladiumkatalysators in 60 ml (0,43 mol) Triethylamin vorgelegt. Das Dibromanthracen und Kupfer(I)-iodid müssen gründlich im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet werden. Beim Kupfer(I)-iodid muss der Exsikkator zusätzlich mit Alufolie umwickelt werden, da Kupfer(I)-iodid durch Licht eine zersetzt wird. Das Triethylamin wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend entgast . Das Entgasen geschieht, indem man unter Einleiten von Schutzgas unter Rückfluss zum Sieden erhitzt oder indem man mit flüssigem Stickstoff einfriert und anschließend unter Vakuum auftauen lässt.



Jetzt spritzt man unter Argon 1,7 ml (0,015 mol) ebenfalls vorher entgastes Phenylacetylen ein.  
Das Gemisch färbt sich sofort rotbraun.



Es wird unter Argon für 1h bei Raumtemperatur gerührt und das Rühren (immer noch unter Argon) für weitere 9 Stunden bei 80 °C fortgesetzt.  
Dabei hellt sich die Farbe des Reaktionsgemisches nach und nach auf.



Nach beendeter Reaktion gießt man das Reaktionsgemisch in 200 ml eiskalte 2N-Salzsäure.

Danach wird dreimal mit je 50 ml DCM ausgeschüttelt



Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet.



Zum Schluss wird das DCM unter Vakuum abgedampft und das Rohprodukt aus Isopropanol umgelöst.



Ausbeute: 1,41 g = 56 % d.Th.

Die verhältnismäßig niedrige Ausbeute ist wohl auf das zum Ende der Reaktion fehlende Schutzgas zurückzuführen.

## Identifizierung

DC:

Stationäre Phase: Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator(254 nm)

Mobile Phase: Heptan/Essigester/PE (Siedebereich = 40-60 °C) 5:1:1



1) Verfolgung der Reaktion:

- 30min Reaktionszeit
- 1h Reaktionszeit
- 3h Reaktionszeit
- 5h Reaktionszeit

Es ist zu erkennen, dass nach 30min noch keine Kupplung erfolgt ist. Doch bereits nach einer Stunde ist die Konzentration des Produktes so hoch, dass eine vollständige Trennung nicht mehr erreicht wird. Es bilden sich „Schwänze“. Weiterhin erkennt man nicht umgesetztes Dibromanthracen und zudem das Produkt der ersten Kupplung.

Die Bandenabfolge ist von oben nach unten:

- Dibromanthracen
- 9-Brom-10-phenylethynyl-anthracen
- 9,10-Bis-(phenylethynyl)-anthracen

2) Anschließendes DC:



Links: Probennahme nach 10h Reaktionszeit  
Mitte: gereinigtes BPEA  
Rechts: Dibromanthracen

Hier sieht man nochmal gut die einzelnen Bestandteile bzw. die Ergebnisse der Kupplungen.  
Wie oben:

- 9,10-Dibromanthracen
- Bis-(phenylethynyl)-anthracen
- Phenylethynylanthracen

Daneben fällt noch ein vierter Fleck auf, der nicht zugeordnet werden kann  
Er findet sich auch beim gereinigten Produkt noch.

#### 4) Durchführung der Peroxyoxalatchemolumineszenz

Um die Chemolumineszenz durchzuführen vermischt man gleiche Volumina Dimethylphthalat und tert-Butanol. Dazu gibt man eine Spatelspitze des Oxalsäureesters und des Luminophors. Falls sich beides nur schlecht löst, beschleunigt man den Lösungsvorgang durch Zugabe von wenigen Tropfen Methylenchlorid.

Zum Schluss muss man nur noch etwas Natriumsalicylat zufügen und kräftig schütteln. Nach kurzer Zeit beginnt das intensive Leuchten, das lange anhält.

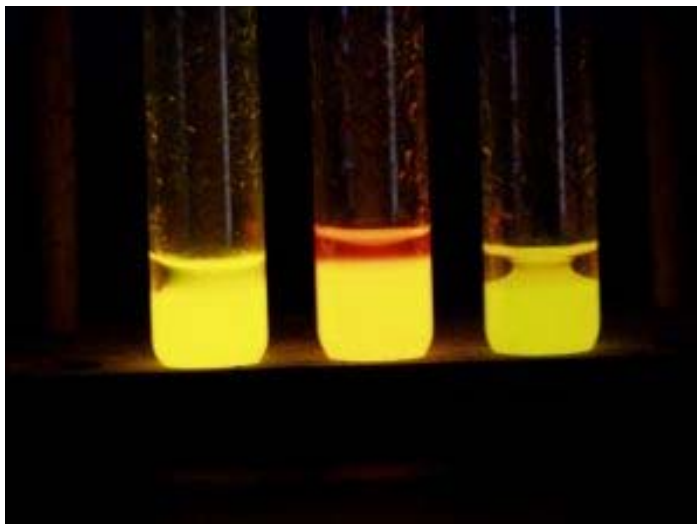
Statt des oben genannten Lösungsmittelgemischs, kann man auch ein Gemisch aus Ethylacetat und Acetonitril im Verhältnis 80 : 20 nehmen. Das funktioniert meist ähnlich gut. Das Natriumsalicylat lässt sich durch einen Tropfen einer 2N Natronlauge ersetzen.

Hier ein paar Eindrücke der Chemolumineszenzen:

9,10-Diphenylanthracen



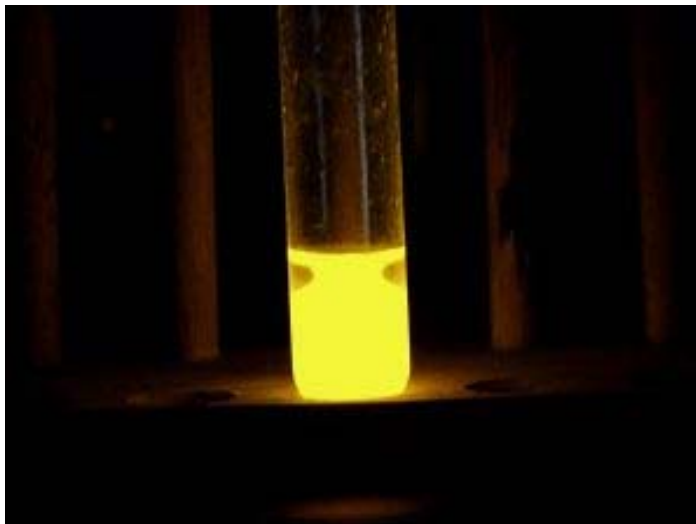
Eosin (gelblich, selbst hergestellt, bläulich)



trans-9-Phenylethenylantracen



Rubren (5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacen)



9,9'-Bianthryl



9,10-Bis-(phenylethynyl)-anthracen



Weitere schöne Effekte kann man auch mit bestimmten Naturstoffen, wie zum Beispiel Chlorophyll, erzielen.

Besonders interessant lässt sich dies verwirklichen, indem man einen Teebeutel (Sorte Pfefferminz) in die Oxalat-Lösung taucht.

## 5) Fazit und Ausblick

Ich konnte mit dieser Arbeit zeigen, dass es ohne größeren Aufwand möglich ist, interessante Luminophore auf der Basis von substituierten kondensierten benzoiden Aromaten herzustellen. Außerdem habe ich zum Teil feststellen können, welche Art von Substituenten Chemolumineszenz fördern und welche nicht.

Weitere Synthesen dieser Art sind bereits in Planung.

Ganz besonders stolz bin ich auf die erfolgreichen Versuche mit dem 9,9'-Bianthryl.

Wie mir bekannt geworden ist, wurde ein Einsatz dieser Substanz in der hier betrachteten Chemolumineszenz noch nicht durchgeführt.

Da dies mir aber anscheinend als erster gelungen ist, werde ich mein Wissen zum 9,9'-Bianthryl und seinen Derivaten erweitern und anschließend versuchen, meine Erkenntnisse in einer Fachzeitschrift zu publizieren.

Die nächsten Ziele sind zum einen die Synthese des 10,10'-Diphenyl-9,9'-bianthryl und anderer Bianthryle, die zum jetzigen Zeitpunkt ja leider nicht möglich war und zum anderen die Synthese des 5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacens (Rubren).

Außerdem möchte ich mich an die Synthese von Perylenen heranwagen.

Weiterhin stehen Strukturuntersuchungen zum trans-9-Phenylethenylanthracen (Wittig-Reaktion) mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse an. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen möchte ich die Synthese im Hinblick auf Selektivität weiter verbessern.

## 6) Anhang

### Literaturverzeichnis:

- [1] Organikum, Autorenkollektiv, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976
- [2] Fieser und Fieser, Organische Chemie, Verlag Chemie, Basel, 1982
- [3] CD Römpp Chemielexikon, Thieme, Stuttgart, 1995
- [4] March, Advanced organic chemistry, Wiley & Sons, New York, 1992
- [5] Vollhardt, Schore, Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [6] Kunze, Markus, „Neue Fluoreszenzfarbstoffe mit Anthracen- und Fluoranthrengerüst“, Dissertation, LMU München, 2004
- [7] Behrens, Thomas, „Darstellung von tricyclischen benzoiden Kohlenwasserstoffen mit elektronenziehenden Substituenten“, Dissertation, Universität Hamburg, 1999
- [8] Dufraisse, Charles , Etienne, Andre , „Technique pour effectuer des reactions avec des corps peu solubles, College de France, Paris, 1947
- [9] Okamoto et al. , Process for producing 9,10-Diphenylanthracene, United States Patent, US 6,566,572 B2, 2003
- [10] Sonogashira, Tohda, Hagihara, “a convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines”, Tetrahedron Letters, 50, pp. 4467-4470, 1975
- [11] Thorand, Krause, “improved procedures for the palladium-catalyzed coupling of terminal alkynes with aryl bromides”, Journal of organic chemistry, 1998, 63, pp. 8551-8553
- [12] Maryanoff, Reitz, Duhl-Emsweiler, “Stereochemistry of the Wittig-reaction. Effect of nucleophilic groups in the phosphonium ylide”, Journal of American Chemical Society, 1985, 107, pp. 217-226
- [13] Zhi, Yang, Lu, Wang , “Synthesis and verification of 9,10-Diphenylanthracene”, Chemical Educator, 2000, 5, pp.187-189
- [14] Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.207 ; Vol.3, p.41

## Danksagung

Mein Dank geht vor allem an *Dipl. Chem. Andreas Poser, Jena*, der mir zu jeder Zeit mit allem nur erdenklichen Rat zur Seite stand und damit einen nicht unerheblichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet hat.