

Vielseitige Farbstoffsynthesen durch mehrfache Kondensationsreaktionen von Acetylanilinen mit Perylenanhydriden**

Daniel Jänsch, Chen Li, Long Chen, Manfred Wagner und Klaus Müllen*

Professor Wolfgang Lüttke zum 95. Geburtstag gewidmet

Abstract: Mit der Transformation von Rylenen zu neuen Chromophorfamilien wird ein weiterer Schlüsselschritt der Rylenchemie vorgestellt. Die Imidierung von Rylenanhydriden mit 2-Acetylanilinen kann durch die Wahl des Lösungsmittels dahingehend gesteuert werden, dass eine Umsetzung entweder zu einer 4-Hydroxychinolin- (4-HQ) oder einer 4-Oxochinolineinheit (4-OQ) erfolgt. Das 4-HQ-Motiv enthält eine Aminoengruppe, die durch eine intramolekulare Aldolkondensation gebildet wird und damit das erste vinyloge Rylenimid darstellt. Das Konzept der Vinylogisierung wird durch die Verwendung von 2,6-Diacetylanilin weiter entwickelt, wodurch ein 3a-Aza-1,6-phenalendion-erweitertes Rylengerüst mit vollständig eingebettetem Stickstoffatom erhalten wird. Durch Funktionalisierung der Aminoengruppen, z.B. durch Malonsäuredinitrilladdition, können die optischen und elektronischen Eigenschaften weiter modifiziert werden.

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydride und ihre Diimide (PDAs und PDIs) repräsentieren klassische Farbstoffstrukturtypen und haben enormes Interesse sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der industriellen Forschung geweckt (Abbildung 1).^[1] Diese Aufmerksamkeit wurde weiter durch die Verwendung in Selbstorganisationsstudien^[2] und als aktive Komponenten in elektronischen^[3] sowie optoelektronischen^[4] Bauteilen gesteigert.

Seit der Erfindung der PDI-Pigmente durch Kardos^[5] ist dieser Chromophor seit mehr als 100 Jahren Gegenstand der Forschung. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, PDAs und PDIs strukturell zu modifizieren, um z.B. die Absorptions- und Emissionswellenlängen sowie Halbleitereigenschaften zu steuern. Diese Modifikationen umfassen Substitutionen (Abbildung 1) a) am Imidstickstoffatom,^[6] die z.B. zu Perylentetracarbonsäurebisbenzimidazol (PTCBI)^[7] führen, sowie am aromatischen Kern^[8] oder b) Vergrößerung

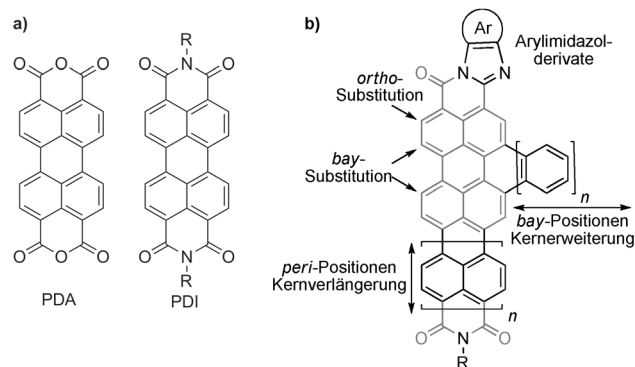


Abbildung 1. a) Strukturen von PDA und PDIs. b) Funktionalisierungsstrategien.

des Perylenkerns zu Terrylen,^[9] Quatterrylen^[10] und gar höheren π -Systemen.^[11]

Hier stellen wir ein elegantes Konzept zur Erweiterung des Rylengerüsts vor, das die Imidierung von Rylenanhydriden mit acetylsubstituierten Anilinen, gefolgt von einer intramolekularen Aldolkondensation, umfasst (Abbildung 2). Es wurde eine Methode entwickelt, durch die der Zugang zu zwei neuartigen Chromophorfamilien selektiv gesteuert werden kann. Die Reaktion von 2-Acetylanilin mit Rylenanhydriden wurde in Richtung eines um 4-Hydroxychinolin (4-HQ) oder um 4-Oxochinolin (4-OQ) erweiterten Rylens dirigiert (Abbildung 2).

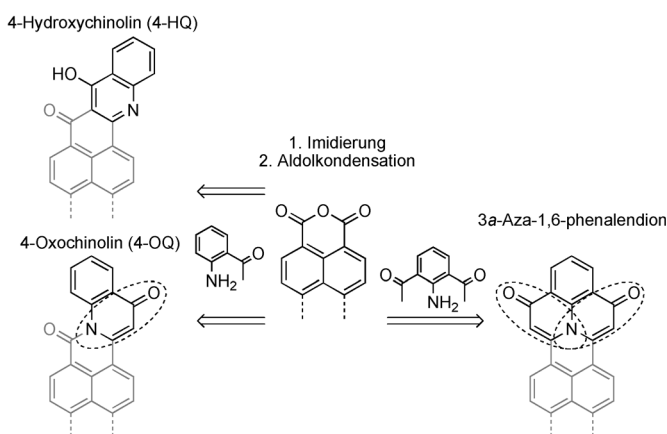


Abbildung 2. Designkonzept zur Erweiterung des π -Systems; Struktur-motive der neuartigen Chromophorfamilien; vinyloge Imidgruppen (gestrichelte Kreise).

[*] D. Jänsch, Dr. C. Li, Dr. L. Chen, Dr. M. Wagner, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

Dr. L. Chen
Department of Chemistry, School of Science
Tianjin University (China)

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die BASF SE und danken Dr. Dieter Schollmeyer für die Kristallstrukturanalysen, Beate Müller für die HPLC-Analysen und Dr. Yulian Zaganyarski für anregende Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409634> zu finden.

Die 4-OQ-erweiterten Rylene können als heterocyclische Benzanthrone und Violanthrone angesehen werden.^[12] Die Nachbarschaft der Hydroxy- und Carbonylgruppe führt zur Bildung stabilisierender Wasserstoffbrücken und Keto-Enol-Tautomerie. Das Aminoenonmotiv des neu gebildeten Sechsrings der 4-HQ-Struktur repräsentiert ein vinyloges Dicarboximid. Das konjugierte System konnte weiter ausgedehnt werden, indem 2,6-Diacetylanilin mit Anhydriden umgesetzt wurde, um eine 3a-Aza-1,6-phenalendioneinheit mit zwei Aminoenonmotiven, die das Stickstoffatom vollständig einbetten, zu erhalten (Abbildung 2).

Die bekannte Kondensation von 2-Acetylanilin mit verschiedenen Anhydriden^[13] hat uns dazu ermutigt, eine Modellreaktion mit Naphthalinmonoanhydrid (NMA) zu erarbeiten. Die meisten gängigen Reaktionsbedingungen für die Imidierung erwiesen sich als ungeeignet. Die Verwendung von Imidazol erreichte nicht nur die effizienteste Imidierung, sondern förderte ebenfalls den anschließenden Kondensationsschritt. Überraschenderweise enthüllten die NMR-spektroskopischen Experimente und die Kristallstrukturanalyse des isolierten Produktes, dass es sich nicht um das erwartete vinyloge Benzo[4,5]isochinolino[2,1-a]chinolin-7,13-dion (**1**), sondern um sein Strukturisomer, 8-Hydroxy-7H-naphtho[1,8-bc]acridin-7-on (**2**) handelt (Schema 1).

Zur Synthese von **1** wurde eine dreistufige Route erarbeitet, welche die Imidierung von NMA mit 2-Bromanilin, Acylierung von **3** durch Stille-Kupplung mit Tributyl(1-etho-

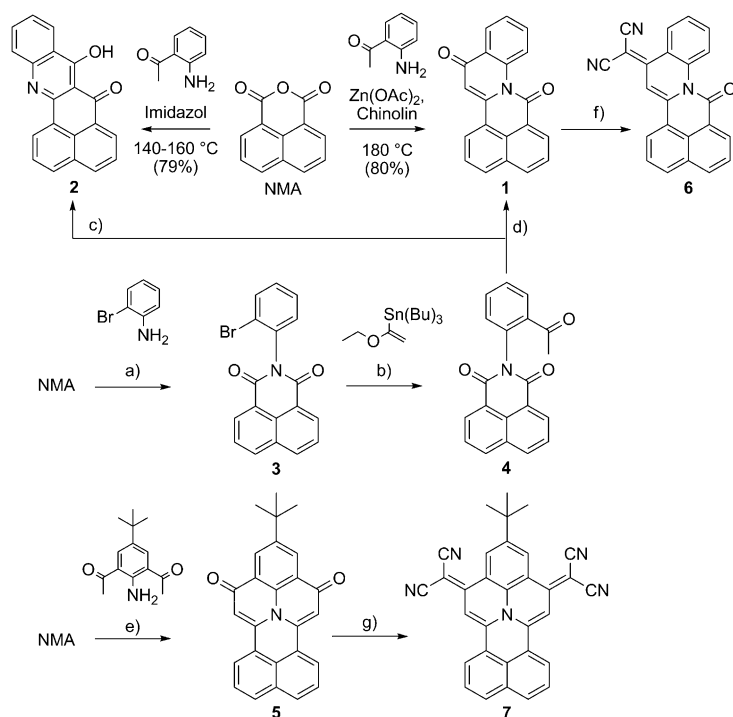
xyvinyl)zinn und Aldolkondensation der Acetylgruppe mit der Carbonylgruppe des Imids umfasst. Wurde Imidazol als Kondensationsmittel für die letzte Stufe verwendet, wurde das 4-HQ-Derivat **2** in 93 % Ausbeute erhalten. Wurde jedoch Chinolin als Lösungsmittel unter Zusatz katalytischer Mengen Zinkacetat eingesetzt, wurde selektiv der 4-OQ-Chromophor **1** ausgehend von **4** in 82 % Ausbeute gebildet. Durch die direkte Umsetzung von NMA mit 2-Acetylanilin in Chinolin wurde **1** in einer Stufe in 80 % Ausbeute erhalten (Schema 1).

Der Einfluss von Imidazol auf den Reaktionsverlauf wurde detailliert mithilfe von HPLC-Analytik und NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildungen S7 und S9 in den Hintergrundinformationen, SI). Die Reaktion verlief über eine schnelle Imidierung unter Bildung von **4**. Die Aldolkondensation zu **1** begann innerhalb der ersten Stunde und ging mit einer Umlagerung von **1** zu **2** einher. Durch die Bildung des 4-HQ-Derivats **2** nach Umsetzen des vinylogenen Naphthalinmonoimids (NMI) **1** mit Imidazol konnte der Umlagerungsprozess bewiesen werden (Abbildung S8 der SI). Im Unterschied dazu konnten bei der Verwendung von Chinolin nur Spuren von **2**, selbst bei erhöhten Temperaturen und nach Zugabe von Zinkacetat, detektiert werden. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf der Imidierung wird dem nucleophilen Charakter des Imidazols zugeschrieben. Dieses kann die Amidbindung in **1** nucleophil angreifen und als Abgangsgruppe beim anschließenden Ringschluss unter Bildung des thermodynamisch stabileren Isomers **2** fungieren. Diese Stabilität kommt durch einen zusätzlichen aromatischen Ring und intramolekulare Wasserstoffbrücken zustande (Abbildung S2 der SI).

Die Reaktionsbedingungen wurden weiterhin auf die Kondensation von NMA mit 2,6-Diacetyl-4-*tert*-butylanilin angewendet, um 3a-Aza-1,6-phenalendionnaphthalin (**5**) in 25 % Ausbeute zu erhalten. Die Ausbeute an **5** konnte auf 52 % gesteigert werden, indem ein dreifacher Überschuss an NMA eingesetzt wurde. Die Verwendung von Chinolin anstelle von Imidazol führte zu längeren Reaktionszeiten, ohne die Ausbeuten zu erhöhen (49 %).

Die Reaktivitäten der vinylogenen Aminoenon-Carbonylgruppen gegenüber Olefinierungen wurden durch die Reaktion von **1** und **5** mit Malonsäuredinitril getestet. Mit zwei sowie zehn Äquivalenten Malonsäuredinitril reagierten ausschließlich die Aminoenongruppen von **1** in einer Knoevenagel-Kondensation, während die Amidcarbonyleinheiten unverändert blieben, und das Kondensationsprodukt **6** konnte in 31 bzw. 42 % Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **6** wurde durch 2D-NMR-Spektroskopie bestätigt. Beide Carbonylgruppen von **5** reagierten mit Malonsäuredinitril, und **7** wurde in Form glänzender violetter Kristalle in 41 % Ausbeute erhalten. Folglich kann die Carbonylgruppe des Enonamins leichter olefiniert werden als die Carbonylgruppe eines Imids.

Des Weiteren wurde der Einfluss der unterschiedlichen Erweiterungsstrategien auf die optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht



Schema 1. Syntheserouten zum vinylogenen NMI **1** und seinem 4-HQ-Isomer **2**, zum vinylogenen NMI **5** und zu den Produkten **6** und **7** der Olefinierung mit Malonsäuredinitril: a) Chinolin, Zn(OAc)₂, 180 °C, 16 h, 84%; b) 1. [Pd(PPh₃)₄], Toluol, 110 °C, 18 h, 2. 2 M HCl (aq), 72%; c) Imidazol, 140 °C, 6 h, 93%; d) Chinolin, Zn(OAc)₂, 180 °C, 24 h, 82%; e) Zn(OAc)₂, Base, 140–180 °C, 10–52%; f) AcOH, Ac₂O, Malonsäuredinitril, Rückfluss, 31%; g) AcOH, Ac₂O, Malonsäuredinitril, Rückfluss, 41%.

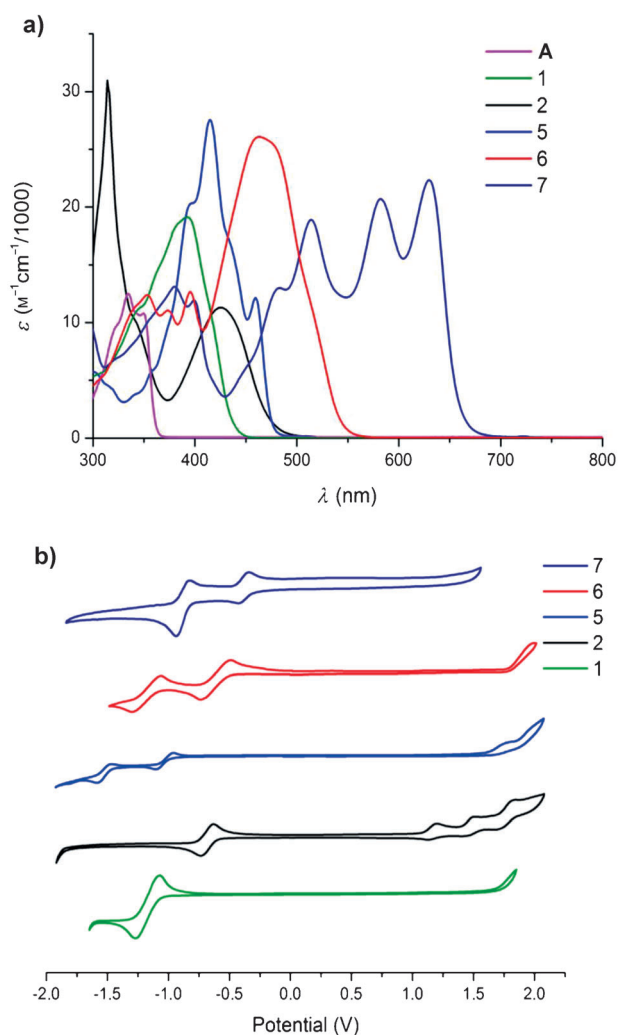


Abbildung 3. a) Absorptionsspektren von **1** (grün), **2** (schwarz), **5** (blau), **6** (rot), **7** (cyan) und 2,5-Di-*tert*-butylphenyl-NMI (**A**; magenta) in CH_2Cl_2 (10^{-5} M); b) Cyclovoltammogramme von **1** (grün), **2** (schwarz), **5** (blau), **6** (rot) und **7** (cyan) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 Vs^{-1} .

und mit jenen von 2,5-Di-*tert*-butylphenylnaphthalinmononitrid (**A**)^[14] verglichen. Die Ausdehnung des konjugierten Systems des 4-OQ-Naphthalins **1** verursacht eine Rotverschiebung um $\Delta\lambda = 57 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\lambda 392} = 19100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gegenüber **A** (Abbildung 3). Die Umlagerung und Aromatisierung von **1** zu 4-HQ-Naphthalin **2** verursacht eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung zu einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$. Die Integration des Stickstoffatoms in das Gerüst des 3*a*-Aza-1,6-phenalendions führt zu einem Absorptionsmaximum von **5** bei $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$ mit einer starken Rotverschiebung ($\Delta\lambda = 80 \text{ nm}$) gegenüber **A**. Durch das erweiterte π -System verdoppelt sich der molare Extinktionskoeffizient ($\epsilon_{\lambda 415} = 27000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gegenüber dem von **A** ($\epsilon_{\lambda 335} = 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und **2** ($\epsilon_{\lambda 425} = 11300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Absorptionsspektren der Malonsäuredinitriladdukte **6** und **7** weisen vier Absorptionsbanden in einem breiten Bereich von 430 bis 660 nm auf.

Die Energieniveaus der Molekülorbitale von **1**, **2**, **5**, **6** und **7** wurden durch Cyclovoltammetrie bestimmt (Abbildung 3).

Tabelle 1: Optische und elektronische Eigenschaften von **1**, **2** und **5–7**.

	λ [nm] ^[a]	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$E_{\text{red}}^{[b]}$ [V]	$E_{\text{ox}}^{[b]}$ [V]	$E_{\text{g}}^{[c]}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{[d]}$ [eV] ^[d]	$E_{\text{HOMO}}^{[e]}$ [eV] ^[e]
1	392	19100	−1.07	—	2.85	−3.34	−6.18 ^[f]
2	425	11300	−0.59	1.10	2.63	−3.81	−5.50
5	415	27000	−0.92	1.60	2.62	−3.48	−6.00
6	463	26100	−0.72	—	2.25	−3.68	−5.93 ^[f]
7	630	23200	−0.32	—	1.89	−4.08	−5.97 ^[f]

[a] UV/Vis-Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich in CH_2Cl_2 .

[b] Bestimmt durch Cyclovoltammetriemessungen in 0.1 M Bu_4NPF_6 -Lösung in CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 Vs^{-1} .

[c] Optische Bandlücke $E_{\text{g}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$; λ_{onset} ermittelt aus der Steigung der langwelligsten Absorptionsbande. [d] Berechnet gegen Vakuumniveau nach $E_{\text{LUMO}} = -4.80 \text{ eV} - (E_{\text{red}} - E_{\text{Fc}})$. [e] Berechnet gegen Vakuumniveau nach $E_{\text{HOMO}} = -4.80 \text{ eV} - (E_{\text{ox}} - E_{\text{Fc}})$. [f] Berechnet aus der optischen Bandlücke E_{g} nach $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{g}}$.

Die photophysikalischen und elektrochemischen Daten sowie die HOMO- und LUMO-Energien sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die LUMO-Energien von −3.34 und −3.42 eV für **2** bzw. **5** sprechen für eine geringe Elektronenaffinität. Die Kondensation mit Malonsäuredinitril führte zu niedrigeren LUMO-Energien von −3.68 und −4.11 eV für **6** und **7**, was diese Verbindungen zu möglichen Kandidaten als n-Typ-Halbleiter macht.

Die Röntgenstrukturanalyse des Einkristalls von **7** enthüllte, dass das 3*a*-Aza-1,6-phenalendionmotiv nahezu planar, jedoch gegenüber der Naphthalineinheit um $12\text{--}15^\circ$ verdreht ist (Abbildung 4). Der intermolekulare Abstand von ca. 3.5 Å spricht für eine schwache Wechselwirkung.

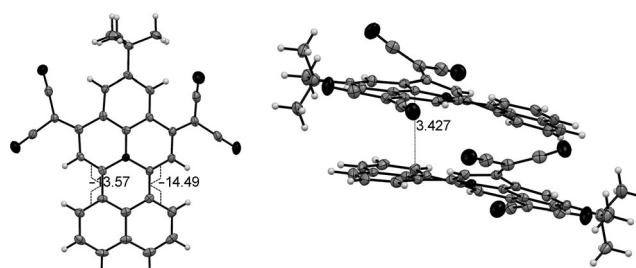


Abbildung 4. Struktur von **7** im Kristall (Ellipsoiddarstellung mit 50% Wahrscheinlichkeit, N-Atome schwarz); links: Torsionswinkel in **7**, rechts: Packung in der Elementarzelle.

Der drastische Einfluss der neuartigen Struktur motive auf die optischen Eigenschaften motivierte uns, dieses Konzept in Richtung perylenbasierter Nahinfrarot-Farbstoffe auszudehnen. Zuerst wurde 2-Acetylanilin mit Tetra-*tert*-octylphenoxyperylenmonoanhydrid **8** umgesetzt. Mit Chinolin als Lösungsmittel und unter Zusatz katalytischer Mengen von Zinkacetat wurde die OQ-Verbindung **9** in 46 % Ausbeute als pinkfarbener Feststoff erhalten. Deren Strukturisomer **10** wurde als violetter Feststoff aus der Imidazolschmelze in 55 % Ausbeute isoliert.

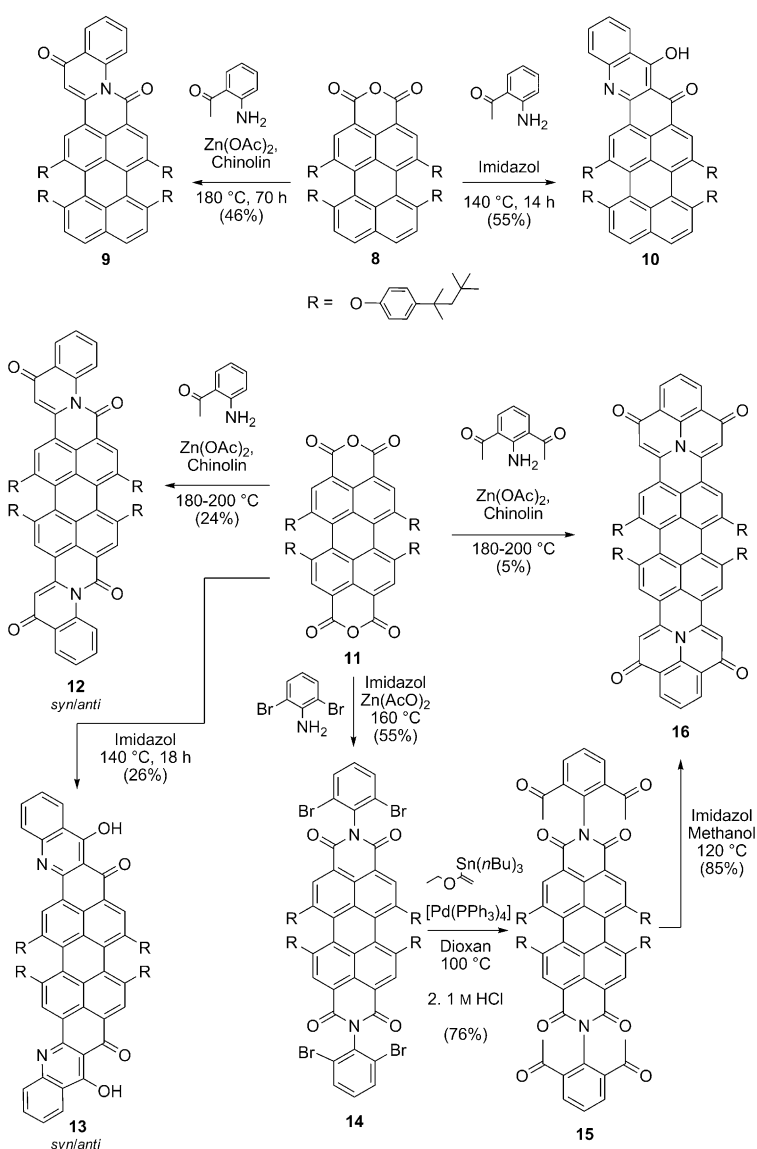
Die Umsetzung des literaturbekannten Tetra-*tert*-octylphenoxy-PDA (**11**)^[15] mit 2-Acetylanilin in Chinolin unter Zusatz katalytischer Mengen von Zinkacetat führte zum blauen Produkt **12** als Mischung der *syn*- und *anti*-Isomere in

24% Ausbeute. Mit Imidazol als Lösungsmittel wurde die Umlagerung zu dem zweifach 4-HQ-erweiterten Perylen **13** erzielt, das als grüner Feststoff in 26% Ausbeute erhalten wurde.

Die direkte Kondensation von 2,6-Diacetylanilin^[16] mit PDA **11** in Chinolin mit Zinkacetat ergab eine komplexe Reaktionsmischung, aus der die Zielverbindung **16** in lediglich 5% Ausbeute isoliert wurde. Die niedrigen Ausbeuten dieser Reaktion können erklärt werden durch a) die geringe Nucleophilie des Amins, b) die Selbstkondensation des Acetylanilins in einer Friedländer-Reaktion^[17] und c) partielle Decarboxylierung.^[18] Nach zahlreichen Versuchen, die Ausbeuten zu steigern, wurde eine alternative Syntheseroute zu **12** erarbeitet, welche die aufeinanderfolgende Imidierung, Acylierung und abschließende Aldolkondensation umfasste (Schema 2).

Die Reaktion von PDA **11** mit 2,6-Dibromanilin in Imidazol lieferte das PDI **14** in 55% Ausbeute. Anschließend wurden die vier Bromsubstituenten von **14** durch Stille-Kupplung mit Tributyl(1-ethoxyvinyl)zinn in Acetylgruppen überführt, um **15** in 76% Ausbeute zu erhalten. Das Erhitzen von **15** in einer Mischung aus Methanol/Imidazol (1:1) auf 120°C ergab das Produkt **16** in 85% Ausbeute als grünen Feststoff.

Die Absorptions- und Emissionsspektren (Abbildung 5) des 4-OQ-Perylens **9** und 4-HQ-Perylens **10** wurden dem des tetraphenoxylierten *N*-Phenyl-Perylenmonoimids (**B**, $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$ / $\epsilon_{(\lambda_{544})} = 28900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), das Isomerengemisch von **12** und **13** sowie das zweifach 3*a*-Aza-1,6-phenalendion-erweiterte Perylen **16** dem phenoxylierten *N,N'*-Diisopropylphenyl-PDI (**C**, $\lambda_{\text{max}} = 582 \text{ nm}$ / $\epsilon_{(\lambda_{582})} = 55000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gegenübergestellt. Beide Serien weisen ähnliche Trends auf: So verursacht das 4-OQ-Motiv eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden gegenüber dem entsprechenden Imid von $\Delta\lambda = 23$ bzw. 50 nm für **9** ($\lambda_{\text{max}} = 573 \text{ nm}$ / $\epsilon_{(\lambda_{573})} = 23300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und **12** ($\lambda_{\text{max}} =$

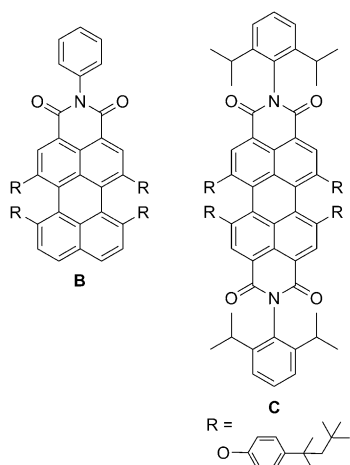


Scheme 2. Synthese der Strukturisomere **9** und **10**, der vinyllogenen PDIs **12** und **13** und des 4-Hydroxychinolinderivats **16**.

633 nm / $\epsilon_{(\lambda_{633})} = 62800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Deren 4-HQ-Strukturisomere **10** ($\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$ / $\epsilon_{(\lambda_{597})} = 31100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und **13** ($\lambda_{\text{max}} = 662 \text{ nm}$ / $\epsilon_{(\lambda_{633})} = 57200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zeigen eine weitere Rotverschiebung um $\Delta\lambda = 24$ bzw. 29 nm. Das zweifach 3*a*-Aza-1,6-phenalendion-erweiterte Perylen **16** hat ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ mit $\epsilon_{(\lambda_{700})} = 69000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einer bathochromen Verschiebung von $\Delta\lambda \approx 120 \text{ nm}$ gegenüber **C**, einhergehend mit einem Anstieg des molaren Absorptionskoeffizienten.

Für die 4-HQ-Derivate **3**, **10** und **13** konnte lediglich eine Restfluoreszenz in Lösung gemessen werden. Diese Fluoreszenzlösung kann mit der strahlungsfreien Desaktivierung über intramolekulare Wasserstoffbrücken und Keto-Enol-Tautomerie erklärt werden.

Die Absorptionsspektren von **12** und **16** zeigen eine ähnliche, für Perylendiimide typische, vibronische Feinstruktur (Abbildung 5c). Die Banden der Fluoreszenzspek-



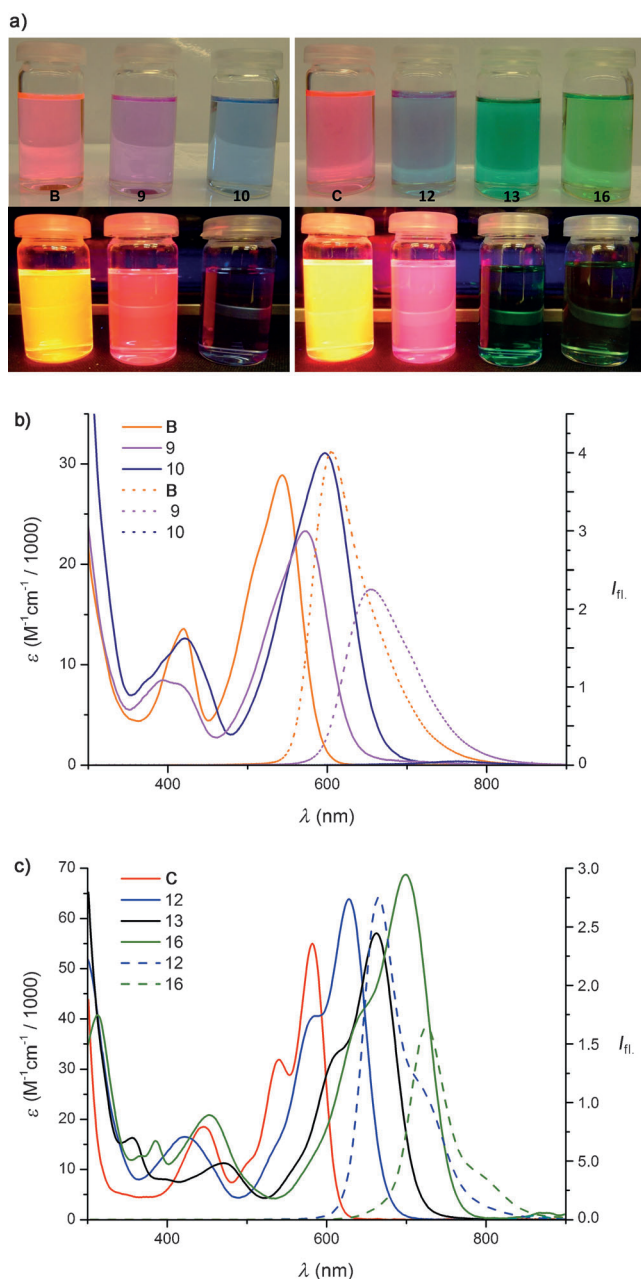


Abbildung 5. a) Bilder von **B**, **9**, **10**, **C**, **12**, **13** und **16** in CH₂Cl₂ bei Raumlicht (oben) und angeregt bei λ = 365 nm (unten); b) Absorptionsspektren (durchgehend) von **B** (orange), **9** (rosa) und **10** (blau) in CH₂Cl₂ (10⁻⁵ M); Emissionsspektren (gestrichelt) von **B** (orange) und **9** (pink) in CH₂Cl₂ (10⁻⁵ M). c) Absorptionsspektren (durchgehend) von **C** (rot), **12** (blau), **13** (schwarz) und **16** (grün) in CH₂Cl₂ (10⁻⁵ M); Emissionsspektren (gestrichelt) von **12** (blau) und **16** (grün) in CH₂Cl₂ (10⁻⁵ M).

tren von **12** und **16** verhalten sich spiegelsymmetrisch zu deren Absorptionsbanden, was auf geringe strukturelle Umlagerungen zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand hinweist. **12** emittiert bei λ_{em} = 664 nm mit einer Stokes-Verschiebung von Δλ = 31 nm, während **16** das Emissionsmaximum bei λ_{em} = 726 nm mit einer Stokes-Verschiebung von Δλ = 26 nm aufweist. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden als Φ = 65 % für **12** und Φ = 45 % für **16** gegen

Rhodamin 800 bestimmt. Dadurch erwiesen sich diese Verbindungen als wertvolle Emittier im Bereich des Übergangs zwischen sichtbarem Licht und nahem Infrarot.

Zusammengefasst haben wir ein neues Konzept zur Synthese zweier bisher unbekannter Farbstoffklassen vorgestellt: zum einen die 4-HQ-erweiterten Chromophore, zum anderen die vinylogenen Rylenimide mit einer oder zwei Aminoendonhälften. Die Perylen-basierten Farbstoffe weisen gegenüber den Imiden stark in Richtung des Nah-IR-Bereichs verschobene Absorptionsbanden auf. Des Weiteren konnte eine Feinabstimmung der langwelligen Absorption von λ = 425 zu 660 nm durch Variation der Enonamin-Carbonylgruppen der vinylogenen Naphthalinimide realisiert werden. Die vorgestellten Strukturfamilien sind vielversprechend für den Einsatz als Farbstoffe und als neue Materialien für die organische Elektronik.

Eingegangen am 30. September 2014

Online veröffentlicht am 13. Januar 2015

Stichwörter: Aldolkondensation · Heterocyclen · Naphthalin · Perylen · Umlagerungen

- [1] a) W. Herbst, K. Hunger, in *Industrial Organic Pigments*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 978–985.
- [2] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- [3] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2386–2407.
- [4] a) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183–185; b) C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 613–636; c) A. Mishra, K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2474–2499; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2510–2536.
- [5] M. Kardos, Deutsches Reichspatent No. 276357, **1913**.
- [6] a) J. Feng, B. Liang, D. Wang, L. Xue, X. Li, *Org. Lett.* **2008**, 10, 4437–4440; b) K. J. Thorley, F. Würthner, *Org. Lett.* **2012**, 14, 6190–6193; c) N. Buffet, É. Grelet, H. Bock, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5549–5553; d) Y. Li, G. Zhang, G. Yang, Y. Guo, C. Di, X. Chen, Z. Ziu, H. Liu, Z. Xu, W. Xu, H. Fu, D. Zhang, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2926–2934.
- [7] a) H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 495–500; b) M. Mamada, P. Anzenbacher, *Org. Lett.* **2011**, 13, 4882–4885; c) M. Mamada, C. P. Bolívar, D. Kumaki, N. A. Esipenko, S. Tokito, P. Anzenbacher, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11835–11846.
- [8] a) C. Lütke Eversloh, C. Li, K. Müllen, *Org. Lett.* **2011**, 13, 4148–4150; b) W. Jiang, Y. Li, W. Yue, Y. Zhen, J. Qu, Z. Wang, *Org. Lett.* **2010**, 12, 228; c) S. Müller, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2005**, 4045–4046; d) S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1746–1753.
- [9] F. Holtrup, G. Müller, H. Quante, S. de Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219–225.
- [10] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1323–1325; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1487–1489.
- [11] Z. Yuan, S.-L. Lee, L. Chen, C. Li, K. S. Mali, S. De Feyter, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11842–11846.
- [12] a) H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich in *Anthraquinone Dyes and Intermediates. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) T. Sawada, H. Ishii, Y. Aoyama, T. Ueda, J. Aoki, M. Takekawa, *Synth. Commun.* **2012**, 42, 784–793; c) D.-V. Tinh, M. Fischer, W. Stadlbauer, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 905–910; d) L. Li, C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, T. Pedro, T. M. Duarte, *Synth. Commun.* **2008**, 38, 4415–4425.

- [13] H. Z. Alkhatlan, *J. Chem. Res. Synop.* **1992**, 260–261.
 - [14] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545–6551.
 - [15] H. Quante, Dissertation, Universität Mainz, **1995**.
 - [16] D. M. McKinnon, J. Y. Wong, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2018–2022.
 - [17] a) P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 2572; b) J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, A. Samadi, M. Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2652–2671.
 - [18] a) A. Böhm, W. Helfer, DE 19501737, **1996**; b) M. Koenemann, P. Blaschka, H. Reichelt, DE 102004054303, **2006**; c) K. Tomizaki, P. Thamyongkit, R. S. Loewe, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1191–1207.
-