

Synthese von 10,10'-Bis(phenylethynyl)-9,9'-bianthryl (BPEB)

Bei BPEB handelt es sich um einen nicht-kommerziellen Farbstoff, der trotz Ähnlichkeit zu 9,9'-Bis(phenylethynyl)-anthracen (BPEA) ein anderes Fluoreszenz- und Lumineszenzverhalten aufweist. Die zentrale Bianthryl-Einheit ist für die blaue Fluoreszenz (als Lösung unter UV-Licht oder an der Phasengrenze bei Kunstlicht; in konzentrierten Lösungen grün) verantwortlich. Die Substituenten in 10- und 10'-Position beeinflussen lediglich die Absorptionsmaxima.

Der Farbstoff lässt sich durch einfache Reaktionen systematisch aus Anthrachinon herstellen, bei gezielter Derivatisierung muss zumeist das Anthrachinongrundgerüst entsprechend der Derivate erst über z.B. Phthalsäureanhydrid mit einem Alkylbenzol in Anwesenheit von AlCl_3 aufgebaut werden. Die letzte Stufe ist eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung, die den schwierigsten Part dieser Synthese darstellt. Bisher ist keine Publikation über Reaxys oder den SciFinder zu finden, die (exakt) diese Verbindung beinhaltet, weswegen sich auch keine bereits bestimmten Eigenschaften finden lassen.

Geräte:

Diverse (Braunglas-)Mehrhalskolben, diverse Becherglächer, Rückflussapparatur, Möglichkeit zur Saugfiltration, Rotationsverdampfer, Schutzgasanlage, Molekularsieb 4A, Tropftrichter, Spritze mit Kanüle, Septum, Vakuumpumpe

Chemikalien:

Anthrachinon (Xn)
 Zinn
 Eisessig (C, F)
 Salzsäure conc. (C, Xi)
 Toluol (F, Xi, Xn)
 Natriumsulfat
 Kohlenstoffdisulfid (F, Xi, Xn)
 Brom (C, N, T)
 Xylol (F, Xi, Xn)
 Triethylamin (C, F, T)
 Kaliumhydroxid (C, Xi)
 Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid (Xn)
 Kupfer(I)-iodid (C, N, Xi)
 Phenylacetylen (F, Xi, Xn)
 Dichlormethan (Xi, Xn)
 2-Butanol (F, Xi)

9,9'-Bianthryl (?)

10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl (?)

10,10'-Bis(phenylethynyl)-9,9'-bianthryl (?)

Hinweis: Handschuhe und Abzug beim Arbeiten mit Toluol und Brom ratsam. Vorsicht beim Umgang mit Kohlenstoffdisulfid. Bei der letzten Teilreaktion ist strenger Wasser- und Luftausschluss notwendig.

Durchführung:

9,9'-Bianthryl:

10 g Anthrachinon und 40 g Zinn werden in 120 ml Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt. Durch einen Tropftrichter werden in der Siedehitze 60 ml Salzsäure conc. Innerhalb von 2h (!) tropfenweise zugegeben, wobei nach kurzer Zeit bereits das Produkt ausfällt. Nach 4 h Gesamtreaktionszeit wird durch Abdekantieren das Zinn vom Produkt abgetrennt und abgesaugt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen (ggf. auch in Salzsäure conc. aufkochen) und aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,9 g (69,8 % d.Th.)

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

3 g 9,9'-Bianthryl wird in 30 ml CS₂ gelöst und unter Rühren 0,9 ml Brom in 15 ml CS₂ zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und aus Xylol (Toluol auch möglich) umkristallisiert.

Ausbeute: 3,5 g (80,3 % d.Th.)

10,10'-Bis(phenylethynyl)-9,9'-bianthryl:

Es ist notwendig alle Lösungsmittel und Chemikalien speziell zu trocknen. Das Triethylamin wird erst mit KOH refluxiert, anschließend destilliert (Vorlauf verwerfen) und über frisch regeneriertem Molsieb in einer Braunglasflasche unter Schutzgas gefüllt. Beim Phenylacetylen reicht das Lagern über frisch regeneriertem Molsieb und desoxygenieren mit Argon. Die Feststoffe werden im Vakuum getrocknet. Die Apparatur wird zuvor securiert.

Nach dem Desoxygenieren des Triethylamins werden in 10 mL Triethylamin 40 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 22,3 mg Kupfer(I)-iodid gelöst. Dazu werden 0,5 g des getrockneten 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryls gegeben und unter Rühren 0,25 g Phenylacetylen durch ein Septum zugegeben. Es wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur und anschließend 6 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 30 ml kalte verdünnte Salzsäure gegeben und mit Dichlormethan extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand aus 2-Butanol umkristallisiert.

Ausbeute (1. Fraktion): 310 mg (55 % d. Th.)

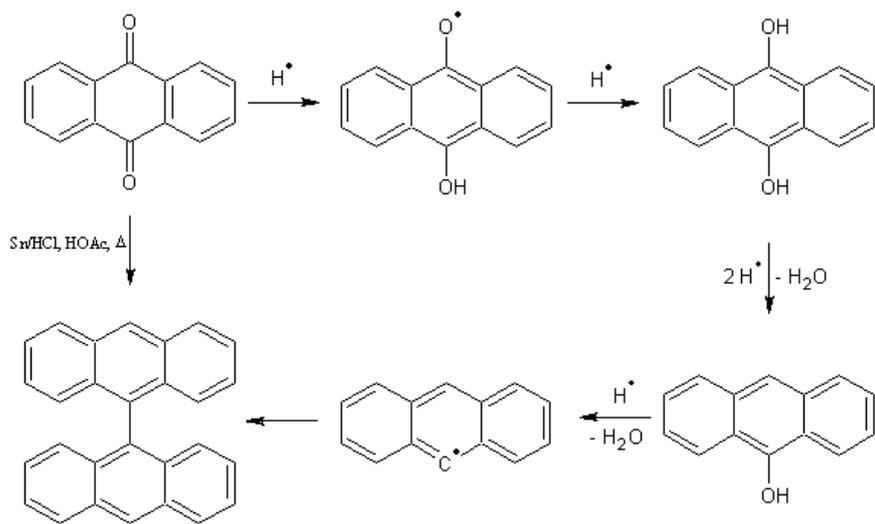
Entsorgung:

Die Lösungsmittel werden recycelt oder dem halogenfreien/halogenhaltigen Lösungsmittelabfällen zugeführt. Das Dibrombianthryl wird dem halogenhaltigen Feststoffabfall zugeführt. Eine Aufarbeiten der wässrigen Phase lohnt erst bei Up-Scales über 500 mg Palladium.

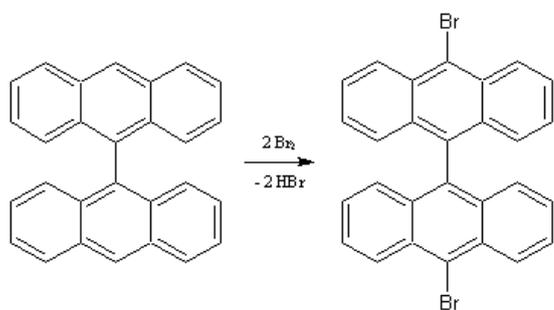
Erklärung:

Die erste Teilreaktion ist eine Reduktion mit H₂nasc. bei der die langsame Zugabe der Salzsäure wichtig ist, da andernfalls nur Anthracen gebildet wird, wie man anhand der Reaktionsgleichung sieht:

10,10'-Bis(phenylethynyl)-9,9'-bianthryl (BPEB)



Die Bromierung verläuft aufgrund der Reaktivität des Bianthryls in 10- und 10'-Position, weshalb bei Derivatisierung an anderen Positionen diese zuvor eingeführt werden müssen.



Der Letzte schritt ist eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung, die von *Cyanwasserstoff* ausführlich erklärt ist.

