

**Konkave 1,10-Phenanthroline mit zusätzlicher
Funktionalität in 4'-Position**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Michael Abbass

Kiel 2002

Referent/in:

Korreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt:

Der Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. Ulrich Lüning zwischen März 1999 und März 2002 am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning möchte ich für die angenehme Betreuung, die anregenden Tips (auch bei kleineren Problemen) und die Schaffung eines angenehmen Arbeitsklimas danken.

Für die meist entspannte Atmosphäre im dritten Stock danke ich meinen ehemaligen und jetzigen Laborkollegen Florian, Frank, Philip, Jan und Cornelia.

Der spektroskopischen Abteilung des Hauses möchte ich meinen Dank für die schnelle Anfertigung der Spektren aussprechen.

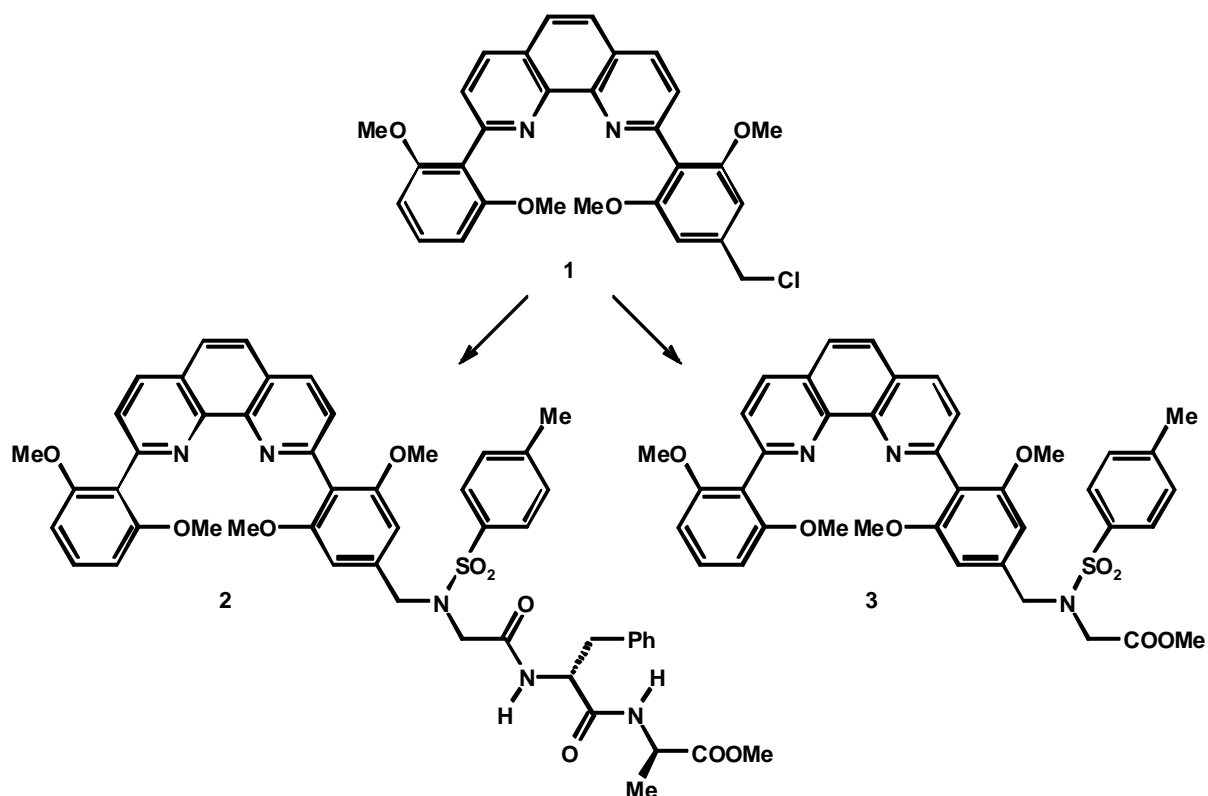
Meinen Eltern möchte ich für die finanzielle Unterstützung während des ganzen Studiums danken.

Den größten Dank schulde ich aber Karen für all ihre Liebe und Unterstützung während des letzten Jahres.

Zusammenfassung der Arbeit

Die Synthese eines offenkettigen konkaven 1,10-Phenanthrolins **1** mit einer Chlormethylgruppe in 4'-Position als zusätzliche funktionelle Gruppe ist in einer 14-stufigen konvergenten Synthese gelungen. Hierzu wurde die Kupplung der Brückenköpfe an das 1,10-Phenanthrolin nicht mit Hilfe der klassischen Lithiumchemie sondern durch Suzuki-Kupplung durchgeführt. Außerdem wurden die Voraussetzungen für die Synthese eines bimakrocyclischen konkaven 1,10-Phenanthrolins mit einer funktionellen Gruppe in der 4'-Position geschaffen, indem ein für eine Ringschlußmetathese benötigtes mit Alkenoxysubstituenten versehenes konkaves 1,10-Phenanthrolin synthetisiert wurde, obwohl es noch nicht analytisch rein isoliert werden konnte.

Das neu synthetisierte konkave 1,10-Phenanthrolin **1** konnte erfolgreich mit *N*-tosylgeschütztem Glycinmethylester zu Verbindung **3** und einem *N*-tosylgeschütztem Tripeptid zu Verbindung **2** verknüpft werden. Durch den Einsatz der neuen konkaven 1,10-Phenanthroline als Liganden in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol konnte gezeigt werden, daß sie weiterhin katalytisch aktiv sind.

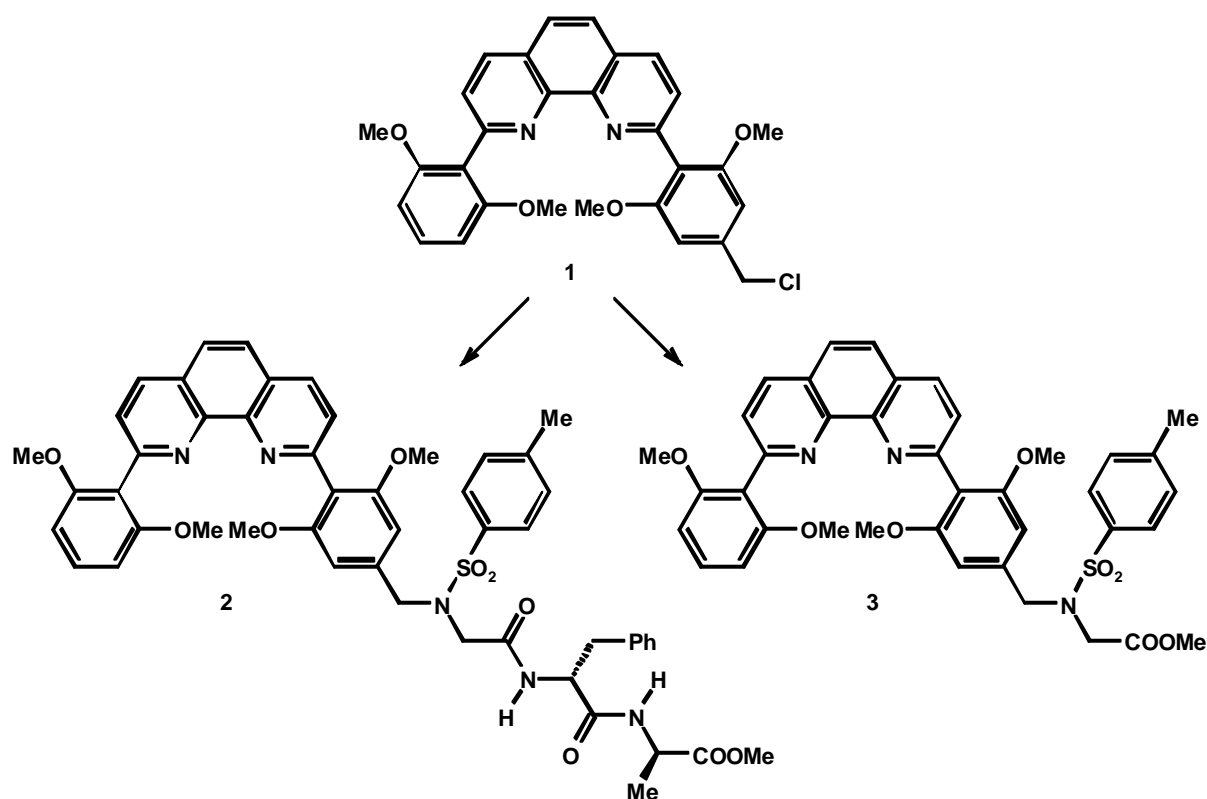


Eine Verknüpfung des konkaven 1,10-Phenanthrolin **1** mit einem käuflichen Dendrimer gelang nicht, lediglich die Verknüpfung mit einem formylgeschützten Diamin war erfolgreich.

Abstract

The new concave 1,10-phenanthroline **1** containing an additional functional group in the 4'-position was successfully synthesized by a 14 step convergent synthesis. The coupling between the bridgeheads and the 1,10-phenanthroline was performed via the Suzuki-coupling and not by the classical lithium-chemistry. Furthermore the precursor for the synthesis of a bimacrocylic concave 1,10-phenanthroline containing an additional functional group in the 4'-position, an alkenoxy-substituted concave 1,10-phenanthroline, is now accessible, although not analytically pure.

The new concave 1,10-phenanthroline **1** was successfully attached to *N*-tosylated glycine methyl ester and to a *N*-tosylated tripeptide creating compound **3** and **2**. The catalytic activity of the new concave 1,10-phenanthrolines was tested by using them as ligands in the copper(I)-catalyzed cyclopropanation of styrene with ethyl diazoacetate.



A connection of the new concave 1,10-phenanthroline **1** to a purchasable dendrimer was not successful, but it was attached to a formylated diamine.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen wurden entsprechend der Anleitung zur Anfertigung von Manuskripten für die Zeitschrift *European Journal of Organic Chemistry* verwandt. In Ergänzung hierzu bzw. davon abweichend wurden die unten aufgeführten Abkürzungen benutzt.

AIBN	Azoisobutyronitril
$i\text{Bu}_2\text{AlH}$	Diisobutylaluminiumhydrid
$n\text{-BuLi}$	n -Butyllithium
C_{16}	n -Hexadecan
DAB-Am-4	Tetrakis(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutan
DHP	3,4-Dihydro-2H-pyran
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMS	Dimethylsulfat
DMF	N,N -Dimethylformamid
FG	funktionelle Gruppe
FID	Flammenionisationsdetektor
f_i	Flächenkorrekturfaktor
NBS	N -Bromsuccinimid
NEt_3	Triethylamin
Me	Methyl
t_{Ret}	Retentionszeit
THF	Tetrahydrofuran
THP	2-Tetrahydropyranloxy
$p\text{-TsOH}$	p -Toluolsulfonsäure

1	Einleitung	1
1.1	Selektivität in der Organischen Chemie	1
1.2	Konkav abgeschirmte Verbindungen	2
1.2.1	Konkave Pyridine.....	3
1.2.2	Konkave 1,10-Phenanthroline	5
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	7
3	Synthesen	9
3.1	Klassische Synthese konkaver 1,10-Phenanthroline	9
3.1.1	Synthese von 2-(2,6-Dimethoxy-4-methylphenyl)- 1,10-phenanthrolin (25)	13
3.1.2	Synthese von 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-(2-tetrahydropyran- oxy)methylbenzol (31)	16
3.1.3	Synthese von 2-(4-Brom-3,5-dimethoxyphenyl)-1,3-dioxolan (34).....	19
3.2	Synthese der Chlorphenanthroline	20
3.3	Synthesen der Boronsäuren.....	24
3.3.1	Synthese der 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (42)	24
3.3.2	Synthese der 2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyran- oxy)methylbenzolboronsäure (44)	25
3.3.3	Synthese der 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxybenzol- boronsäure (45)	26
3.3.4	Synthese der 2,6-Di(hex-5-enoxy)benzolboronsäure (49).....	26
3.3.5	Synthese der 2,6-Di(hex-5-enoxy)-4-[(2-tetrahydropyran- oxy)methyl]benzolboronsäure (54).....	28
3.4	Synthesen mit Hilfe der Suzuki-Kupplung	31
3.4.1	Synthese von 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (11)	33
3.4.2	Synthese von 2-[2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyran- oxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (32)	35

3.4.3	Synthese von 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (56)	36
3.4.4	Synthese von 2-{2,6-Dimethoxy-4-[[2,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]-phenyl]-1,10-phenanthrolin (57)	37
3.4.5	Synthese von 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (59) ..	38
3.4.6	Reaktionen zum in der 4'-Position funktionalisierten konkaven 1,10-Phenanthrolin	43
3.4.7	Synthese von 2-(2,6-Dimethoxy-4-formylphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (68)	44
3.4.8	Synthese eines in der 4'-Position substituierten bimakrocyclischen konkaven 1,10-Phenanthrolins	46
3.5	Verknüpfung der 1,10-Phenanthroline mit Aminosäuren und Peptiden	47
3.5.1	Verknüpfung des konkaven 1,10-Phenanthrolins mit Glycinmethylester ..	47
3.5.2	Verknüpfung des konkaven 1,10-Phenanthrolins mit einem Tripeptid	49
3.6	Verknüpfung der Phenanthroline mit Dendrimeren	51
4	Cyclopropanierungen.....	56
4.1	Cu(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen mit Alkyldiazoacetaten ..	58
4.2	Cyclopropanierungen mit den neuen konkaven 1,10-Phenanthrolinen	60
5	Zusammenfassung und Ausblick	63
6	Hinweise zum Experimentellen Teil	66
6.1	Verwendete Geräte	66
6.2	Verwendete Chemikalien	67
6.2.1	Wasserfreie Lösungsmittel.....	67
6.2.2	Reagenzien.....	68
7	Synthesen.....	70
7.1	2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (11)	70
7.2	2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (12).....	70
7.3	1,3-Dimethoxy-5-methylbenzol (22)	71

7.4	2-Brom-1,3-dimethoxy-5-methylbenzol (24)	72
7.5	2-(2,6-Dimethoxy-4-methylphenyl)-1,10-phenanthrolin (25)	72
7.6	4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylester (29)	73
7.6.1	Methode a	73
7.6.2	Methode b	74
7.7	4-Brom-3,5-dimethoxybenzylalkohol (30)	74
7.8	2-Brom-1,3-dimethoxy-5-(2-tetrahydropyranloxy)methylbenzol (31)	75
7.9	2-[2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranloxy)methyl]-phenyl]-1,10-phenanthrolin (32)	76
7.10	4-Brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd (33)	77
7.11	2-(4-Brom-3,5-dimethoxyphenyl)-1,3-dioxolan (34)	78
7.12	9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (40)	78
7.13	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (41)	79
7.16	2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (42)	80
7.17	4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxybenzolboronsäure (45)	80
7.18	2-Brom-1,3-di(hex-5-enoxy)benzol (48)	81
7.19	2,6-Di(hex-5-enoxy)benzolboronsäure (49)	82
7.20	4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (50)	83
7.21	4-Brom-3,5-di(hex-5-enoxy)benzoesäuremethylester (51)	83
7.22	4-Brom-3,5-di(hex-5-enoxy)benzylalkohol (52)	84
7.23	2-Brom-1,3-di(hex-5-enoxy)-5-(2-tetrahydropyranloxy)methylbenzol (53) ..	85
7.24	2,6-Di(hex-5-enoxy)-4-(2-tetrahydropyranloxy)methylbenzolboronsäure (54)	86
7.25	2-(2,6-Dimethoxy-4-hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (55)	87
7.26	2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (56)	88
7.26.1	Methode a	88
7.26.2	Methode b	88

7.27	2-{2,6-Dimethoxy-4-[[2,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]phenyl]-1,10-phenanthrolin (57)	89
7.28	9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (62)	90
7.28.1	Methode a	90
7.28.2	Methode b	91
7.29	2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (59)	92
7.30	2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-9-[2,6-dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (64)	93
7.31	2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (65)	94
7.32	2-{2,6-Dimethoxy-4-[(2,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]phenyl]-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (66)	95
7.33	2-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxyphenyl]-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (67)	96
7.34	2-(2,6-Dimethoxy-4-formylphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (68)	97
7.35	2-Chlor-9-[2,6-di(hex-5-enoxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (70)	98
7.36	9-[2,6-Di(hex-5-enoxy)phenyl]-2-[2,6-di(hex-5-enoxy)-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (71)	99
7.37	<i>N</i> -(4-Methylbenzolsulfonyl)glycinmethylester (74)	100
7.38	<i>N</i> -(4-Methylbenzolsulfonyl)- <i>N</i> -{3,5-dimethoxy-4-[9-(2,6-dimethoxyphenyl)-2-phenanthrolinyl]benzyl}glycinmethylester (75)	101
7.39	Glycylphenylalanylalaninmethylester-Hydrochlorid (77)	102
7.40	<i>N</i> -(4-Methylbenzolsulfonyl)glycylphenylalanylalaninmethylester (78)	103
7.41	<i>N</i> -(4-Methylbenzolsulfonyl)- <i>N</i> -{3,5-dimethoxy-4-[9-(2,6-dimethoxyphenyl)-2-phenanthrolinyl]benzyl}glycylphenylalanylalaninmethylester (79)	103
7.42	<i>N,N'</i> -Diformyl-1,6-diaminohexan (86)	104
7.43	<i>N,N'</i> -Diformyl- <i>N,N'</i> -di{3,5-dimethoxy-4-[9-(2,6-dimethoxyphenyl)-2-(1,10-phenanthrolinyl)]benzyl}-1,6-diaminohexan (87)	105

7.44	<i>N,N,N,N</i> -Tetrakis[3-(4-Methylbenzolsulfonyl)aminopropyl]-1,4-diaminobutan (89)	106
8	Cyclopropanierungen.....	107
8.1	Allgemeine Durchführung der Cyclopropanierung	107
8.2	Gaschromatographische Analyse.....	107
8.3	Ergebnisse der Cyclopropanierungen.....	109
9	Literaturverzeichnis.....	110

1 Einleitung

1.1 Selektivität in der Organischen Chemie

Da sich bei vielen Reaktionen in der Organischen Chemie eine Vielzahl von Nebenprodukten bildet und diese meist nicht erwünscht sind, ist man darum bemüht, Reaktionen selektiv ablaufen zu lassen. Die Nebenprodukte entstehen, weil die Reaktionen in der Organischen Chemie unter kinetischer Kontrolle ablaufen und sich meistens nicht das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Selektivität. Bei der Substratselektivität werden aus einer Vielzahl von möglichen Substraten nur wenige, im besten Fall nur ein einziges umgesetzt. Im Gegensatz dazu werden bei der Stereoselektivität und der Regioselektivität aus einem Substrat von möglichen Stereoisomeren bzw. Regioisomeren nur eines gebildet oder zumindest eines im großen Überschuß.

Die Bildung unerwünschter Produkte sorgt für Trennprobleme und damit für einen höheren Aufwand an Zeit und Kosten. Zudem sind die Nebenprodukte meist wertlos und müssen entsorgt werden. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen gewinnt deshalb die Entwicklung neuer Reagenzien und Katalysatoren zur Selektivitätssteigerung von Reaktionen immer mehr an Bedeutung.

Die Beobachtung der Natur zeigt, daß in den Zellen der Lebewesen eine Vielzahl von Reaktionen nebeneinander ablaufen, die sich durch ein hohes Maß an Selektivität auszeichnen. Verantwortlich für diese hohe Selektivität ist der Einfluß von Enzymen, die diese Reaktionen katalysieren^[1]. Die Ursache für dieses hohe Maß an Selektivität bei enzymatisch katalysierten Reaktionen liegt zum großen Teil in der Geometrie des Enzyms. Das aktive Zentrum des Enzyms liegt immer in Hohlräumen oder Spalten^[2]. Es ist so beschaffen, daß die durch das Enzym katalysierte Reaktion nur mit wenigen Substraten, im Extremfall nur mit einem einzigen Substrat, abläuft. Durch die Gestaltung der Umgebung des Reaktionszentrums gelingt es den Enzymen, nur die gewünschten Substrate zu binden und umzusetzen. Die Reaktionen aller anderen Substanzen im Reaktionsmedium werden wegen der speziellen Molekülgeometrie durch das Enzym nicht katalysiert.

Die hohe Stereoselektivität enzymatisch katalysierter Reaktionen ist durch die Anordnung der funktionellen Gruppen, die für eine Orientierung des Substrats bezüglich des aktiven Zentrums sorgen, gegeben.

Es ist nun verständlich, daß man versucht, sich diese Eigenschaften von Enzymen bei chemischen Synthesen nutzbar zu machen und Enzyme bei diesen Reaktionen einzusetzen. Dabei zeigen sich aber schnell Nachteile dieser Methode^[3]:

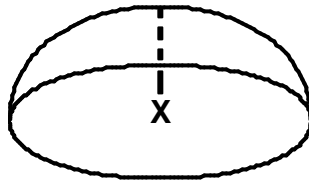
- Nur für wenige Reaktionen sind passende Enzyme vorhanden.
- Die Wirkung der Enzyme ist stark temperatur- und pH-abhängig.
- Enzyme sind in vielen organischen Lösungsmitteln nicht löslich.

Wegen dieser Tatsachen sind Enzyme leider nicht in der erhofften Weise vielfältig für Synthesen in der Organischen Chemie einsetzbar. Nun kann man aber versuchen, das Wirkungsprinzip der Enzyme auf künstliche Katalysatoren und Reagenzien zu übertragen.

Ein bekanntes und sehr einfaches Beispiel aus der Organischen Chemie, das zeigt, wie das Prinzip der sterischen Abschirmung des Reaktionszentrums schon bei einfachen Reaktionen zum Erfolg führt, ist die Verwendung sterisch gehinderter Basen, wie z. B. tertiärer Alkoholate bei der HBr-Eliminierung aus Alkylbromiden. Hierdurch wird die Regioselektivität der Eliminierung zum Hoffmann-Produkt dirigiert. Außerdem wird die Alkenausbeute gesteigert, da die S_N2 -Reaktion unterdrückt wird^[4].

1.2 Konkav abgeschirmte Verbindungen

Das von U. Lüning erstmals 1987 vorgestellte Konzept der konkaven Reagenzien^[5] stellt einen Versuch der Übertragung der Wirkungsweise und Geometrie von Enzymen auf Standardreagenzien der Organischen Chemie dar. Hierbei werden funktionelle Gruppen in einen Hohlraum eingebaut, der dabei zumeist durch einen Bimakrocyclus erzeugt wird. Die Lage des aktiven Zentrums X in der Höhlung ist mit der einer Glühbirne in einem Lampenschirm vergleichbar.



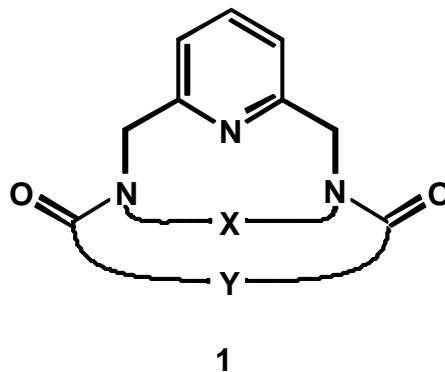
Die Vorteile konkaver Reagenzien gegenüber Enzymen sind^[6]:

- Die Struktur muß nicht mehr aus Aminosäuren aufgebaut werden. Dadurch ist eine variabelere Konstruktion möglich.
- Es lassen sich verschiedene funktionelle Gruppen in das aktive Zentrum einbetten.
- Das Molekulargewicht ist gegenüber Enzymen deutlich geringer.
- Die konkaven Reagenzien bleiben unter Bedingungen stabil, unter denen Enzyme denaturieren.

Damit sich die teure Synthese von konkaven Reagenzien auch lohnt, muß es möglich sein, die funktionelle Gruppe nach der Reaktion wieder in ihren aktiven Ausgangszustand zurückzusetzen. Bei Katalysatoren ist das sowieso der Fall, bei Säuren oder Basen ist dies sehr einfach, sollte aber auch bei Redox-Reagenzien möglich sein.

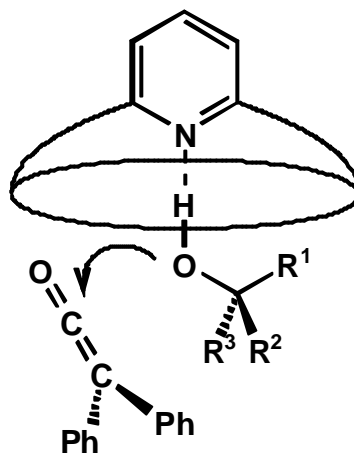
1.2.1 Konkave Pyridine

Die ersten Beispiele konkaver Reagenzien waren konkave Pyridine **1**, die aus einem bimakrocyclischen System mit Amidstickstoff als Verzweigungsstelle bestehen^{[5], [7]}.

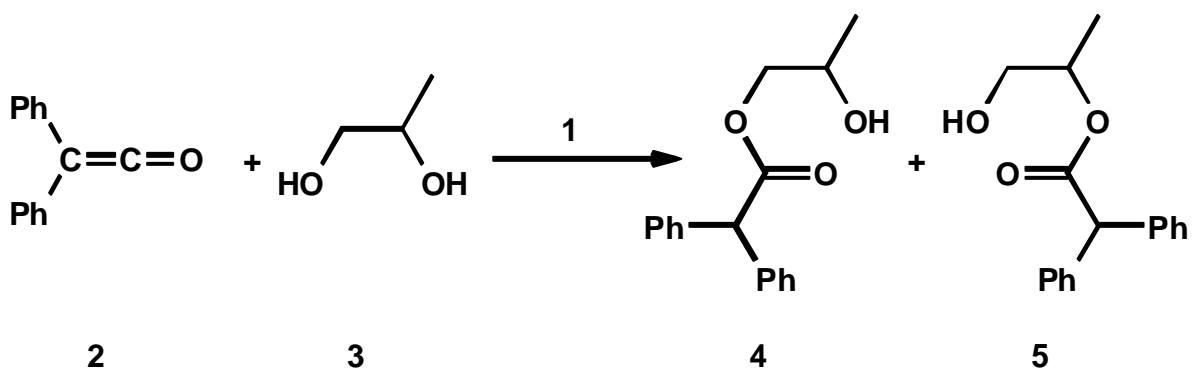


Die beiden Brücken X und Y können aus Polyethylenglykol- und Polymethylenketten bestehen.

Eine Möglichkeit der Verwendung konkaver Pyridine ist der Einsatz als Katalysator bei der basenkatysierten Addition von Alkoholen an Ketene^[8]. Hierbei besteht im Übergangszustand der Reaktion eine Wasserstoffbrücke zwischen dem konkaven Pyridin und dem Alkohol. Der dadurch aktivierte Alkohol kann dann mit dem Keten reagieren.



Je sterisch anspruchsvoller dabei der Alkohol ist, desto schwieriger wird dieser Übergangszustand erreicht. Damit sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ermöglicht die selektive Veresterung von Diolen, wie z. B. Propan-1,2-diol (**3**), mit Diphenylketen (**2**) unter Katalyse durch ein konkaves Pyridin **1**^[9].

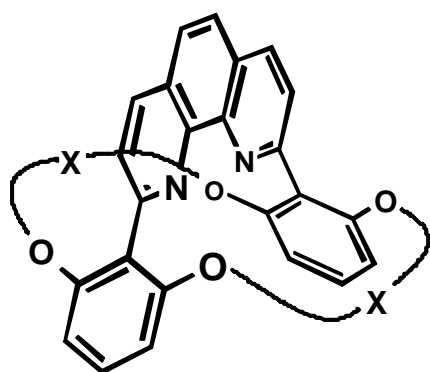


Bei dieser Reaktion bildet sich bevorzugt das am primären OH acylierte Produkt **4** mit einer Selektivität von bis zu 15.2:1 je nach verwendetem Katalysator. Dies zeigt deutlich, daß der Katalysator zwischen primären und sekundären Hydroxylgruppen unterscheiden kann. Das Vorzugsprodukt **4** entsteht unter kinetischer Kontrolle, da der aktive Komplex des primären Alkohols schneller gebildet wird oder reaktiver ist.

Die selektive Veresterung ist auch an verschiedenen substituierten Zuckern gelungen^[10].

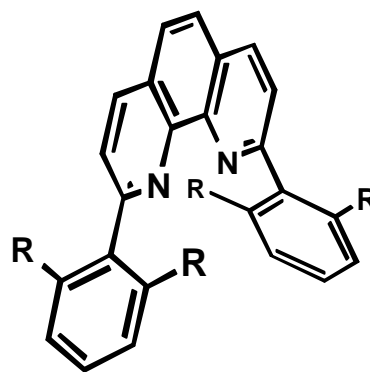
1.2.2 Konkave 1,10-Phenanthroline

Die konkaven 1,10-Phenanthroline stellen eine weitere Klasse der konkaven Reagenzien dar. Neben den, wie die konkaven Pyridine über amidische Stickstoffatome mit den abschirmenden Ringen verbundenen, konkaven 1,10-Phenanthrolinen^[11] wurden auch andere Arten **6** synthetisiert, die in 2- und 9-Position Arylsubstituenten tragen, die wiederum in 2- und 6-Position mit den überbrückenden Polyethylenglykol- oder Polymethylenketten verbunden sind^[12]. In der offenkettigen Variante **7** sind die *o*-Positionen der Arylringe mit nichtverbrückenden Substituenten versehen^[12]. Diese Substituenten verhindern die Rotation der Arylringe.



X = z. B. $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$

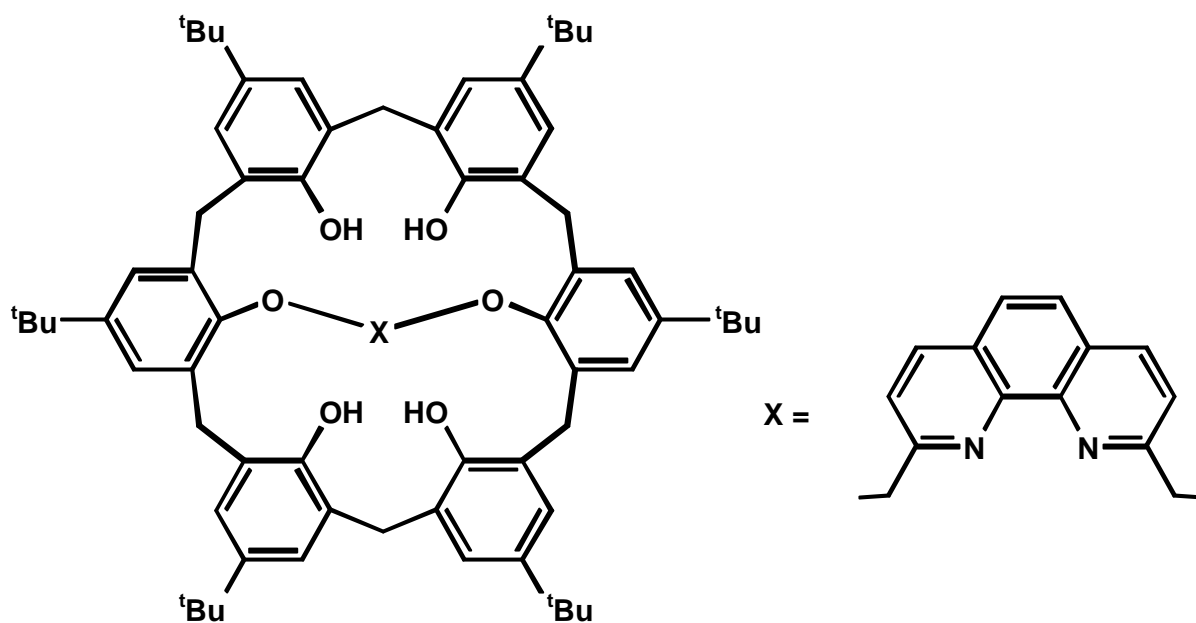
6



R = z. B. OH, CH₃, OCH₃

7

Eine weitere Klasse der konkaven Phenanthroline stellen die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calixarene^[13] **8** dar.

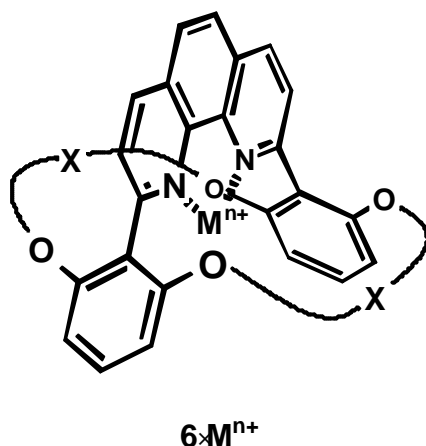


8

Neben dem Einsatz als selektive Katalysatoren für die basenkatalysierte Addition von Alkoholen an Ketene^[14] finden konkave 1,10-Phenanthroline wegen ihres Chelatisierungsvermögens für Übergangsmetallionen auch anderweitig Verwendung.

Metallkatalysierte Reaktionen haben sich in der letzten Dekade zu einem wichtigen Werkzeug der organischen Synthese entwickelt^[15]. Durch an das Metall gebundene Liganden besteht die Möglichkeit, Reaktivität und Selektivität einer Reaktion zu steuern. Große Fortschritte auf dem Gebiet der enantioselektiven Synthese konnten in den letzten Jahren durch den Einsatz chiraler Liganden erzielt werden^[16].

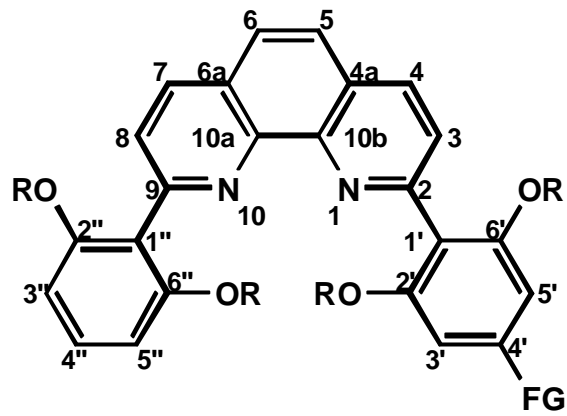
Häufig werden Stickstoffdonoren als Liganden eingesetzt, zu denen auch die konkaven 1,10-Phenanthroline, die über die beiden Stickstoffatome Metallionen M^{n+} komplexieren können^[14], gehören.



Außer Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen^[17] wurden auch Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von Alkenen durch Diazoverbindungen selektiv durchgeführt^[18]. Zudem wurden die 1,10-Phenanthroline zur Selektivitätssteigerung bei palladiumkatalysierten allylischen Substitutionen (Tsuji-Trost-Reaktionen) eingesetzt^[19]

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Nachdem die bereits bekannten konkaven 1,10-Phenanthroline **6** hohe Diastereoselektivitäten beim Einsatz als Ligand bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen gezeigt haben, sollte nun untersucht werden, ob durch eine weitere Funktionalisierung des konkaven 1,10-Phenanthrolins neue Eigenschaften entstehen. Die zusätzliche Funktionalisierung kann zum einen in den überbrückenden Polyethylenglykol- oder Polymethylenketten geschehen oder aber am Brückenkopf. In dieser Arbeit wurde sich auf eine Funktionalisierung in der 4'-Position konzentriert. Die in dieser Arbeit verwendete Numerierungsweise der konkaven 1,10-Phenanthroline ist in der folgenden Zeichnung ersichtlich.



Zunächst wurde versucht, die vergleichsweise einfachen konkaven 1,10-Phenanthroline mit Methoxygruppen in den 2',2'',6',6''-Positionen und einer funktionellen Gruppe in der 4'-Position zu synthetisieren. Die schwerer zugänglichen bimakrocyclischen 1,10-Phenanthroline sollten erst nach erfolgreicher Synthese der offenkettigen 1,10-Phenanthroline hergestellt werden.

Nachdem durch die funktionelle Gruppe in der 4'-Position eine Anknüpfungsstelle geschaffen worden war, sollte das 1,10-Phenanthrolin mit Aminosäuren und Peptiden verknüpft werden, um neue Eigenschaften zu erhalten, und an Dendrimere gebunden werden, um eine vereinfachte Rückgewinnung zu ermöglichen.

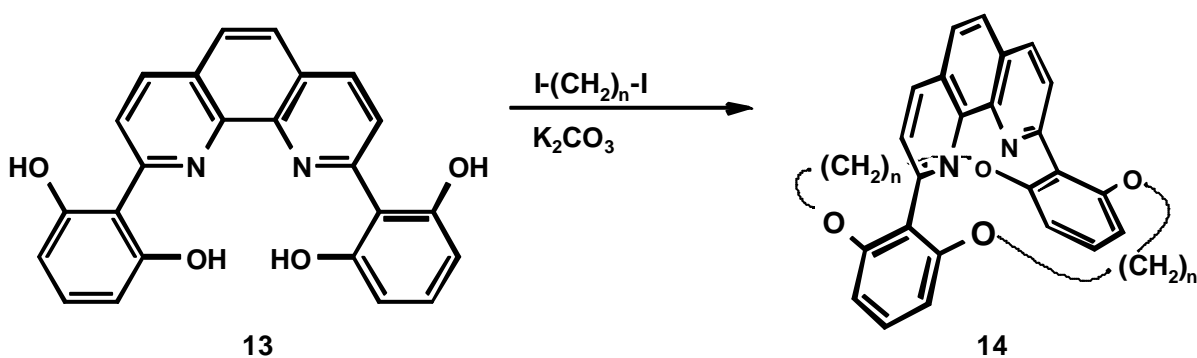
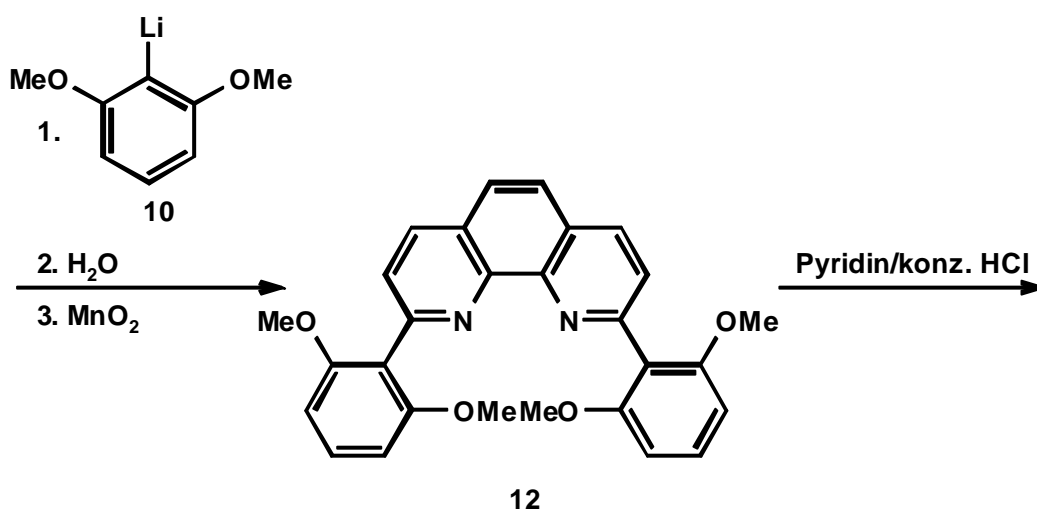
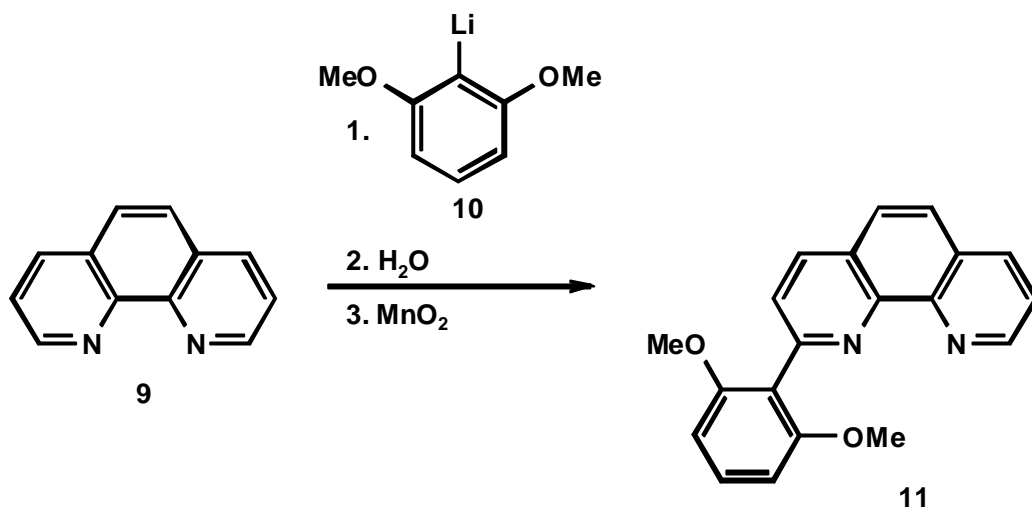
Abschließend sollte überprüft werden, ob die neu synthetisierten konkaven 1,10-Phenanthroline noch katalytisch aktiv sind, weshalb sie als Ligand bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung eingesetzt werden sollten.

3 Synthesen

3.1 Klassische Synthese konkaver 1,10-Phenanthroline

Zum Aufbau der gewünschten konkaven 1,10-Phenanthroline wurde zunächst auf die Standardsynthese zurückgegriffen. Die klassische Synthese bisarylsubstituierter konkaver 1,10-Phenanthroline **14** wurde zuerst von M. Müller in Freiburg durchgeführt^[12, 14, 20,] und verläuft nach folgendem Schema:

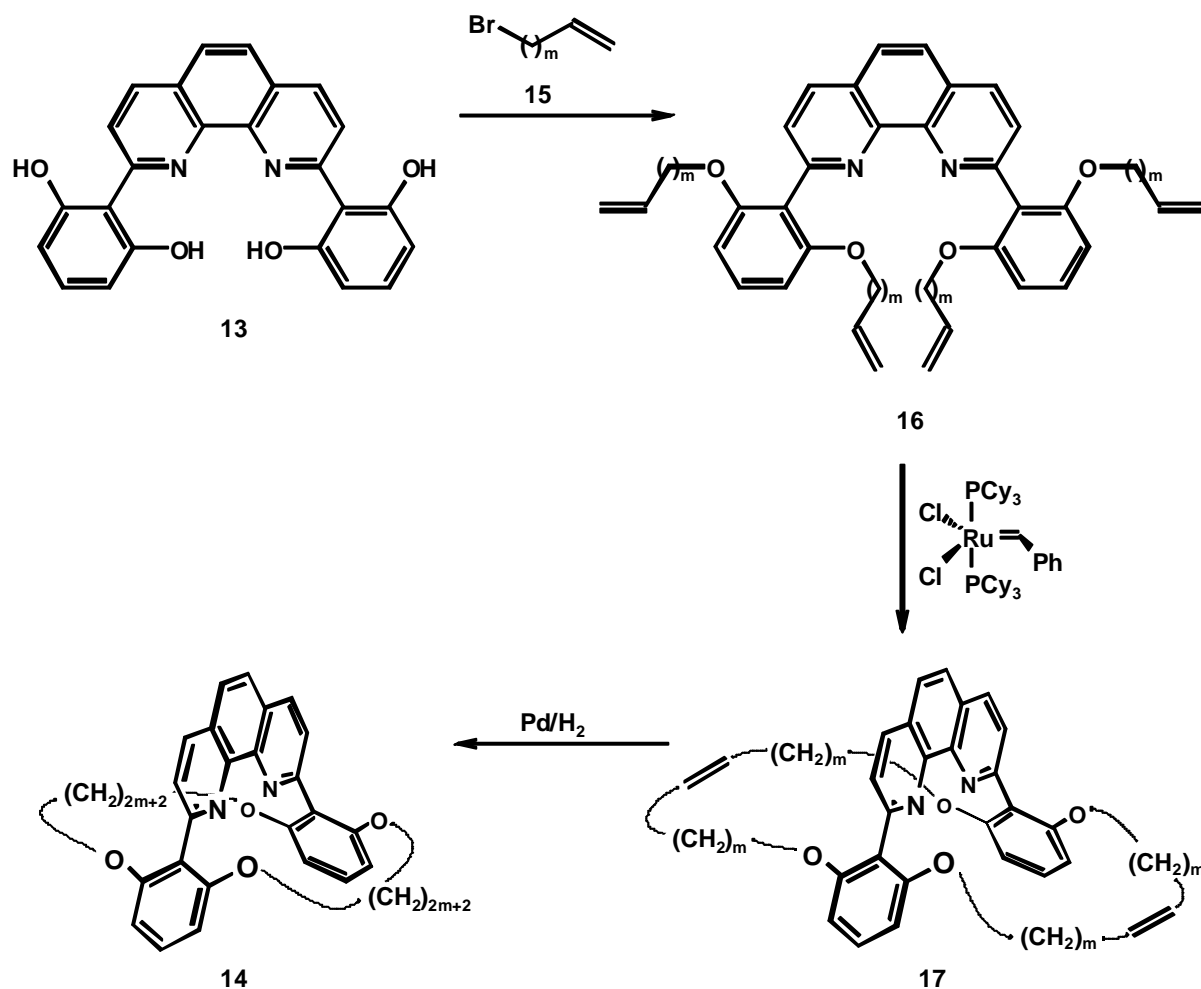
- Synthese eines Brückenbausteins.
- Überführung des Brückenbausteins in die entsprechende Aryllithiumverbindung **10**.
- Kupplung der Aryllithiumverbindung **10** mit 1,10-Phenanthrolin (**9**) zum 2-monoarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolin **11**.
- Synthese des 2,9-bisarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolins **12** durch Kupplung mit einem zweiten Brückenkopf.
- Spaltung aller Methoxygruppen in **12** mit geschmolzenem Pyridiniumchlorid.
- Synthese bifunktionaler Kettenbausteine.
- Doppelte Cyclisierung zum konkaven 1,10-Phenanthrolin **14**.



Die Ausbeuten bei der Makrocyclisierung im letzten Schritt sind trotz Anwendung des Verdünnungsprinzips nicht ausreichend groß genug, um größere Mengen an **14** zu synthetisieren. Bei einer von F. Fahrenkrug entwickelten Methode^[21] wird dieses Problem umgangen, indem der Bimakrocyclus **14** mit Hilfe der Ringschlußmetathese

gebildet wird. Hierbei wurden folgende Reaktionen ausgehend vom Tetraphenol **13** durchgeführt:

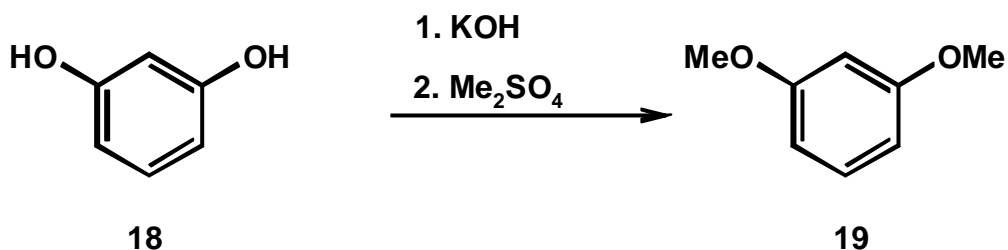
- Veretherung der phenolischen Hydroxygruppen in **13** mit ω -Brom-1-alkenen **15**.
- Cyclisierung zu konkaven 1,10-Phenanthrolinen **17** via Ringschlußmetathese.
- Hydrierung der Doppelbindungen zu den bekannten^[12, 14, 20] Bimakrocyclen **14**.



Trotz zweier zusätzlicher Reaktionsschritte und noch nicht erfolgter Optimierung der Reaktionen wurde eine Erhöhung der Ausbeute erzielt, und zwar von 28 % auf 52 % für $m = 3$ und von 19 % auf 72 % für $m = 4$.

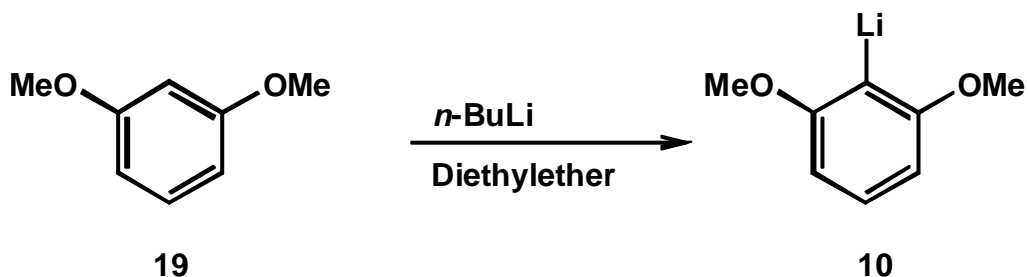
Bei beiden Synthesewegen wird die Synthese des Dimethoxyphenyl-Brückenkopfes und die Verknüpfung mit dem 1,10-Phenanthrolin (**9**) unter sehr harten

Reaktionsbedingungen durchgeführt. Im ersten Schritt wird Resorcin (**18**) mit Dimethylsulfat erschöpfend methyliert.

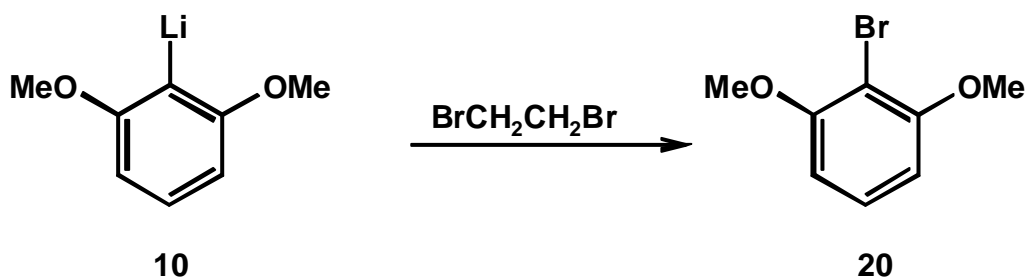


Als Nebenprodukt entsteht der höhersiedende Resorcinmonomethylether, der durch fraktionierende Destillation abgetrennt wird.

Der Resorcindimethylether (**19**) wird mit *n*-Butyllithium regioselektiv metalliert.

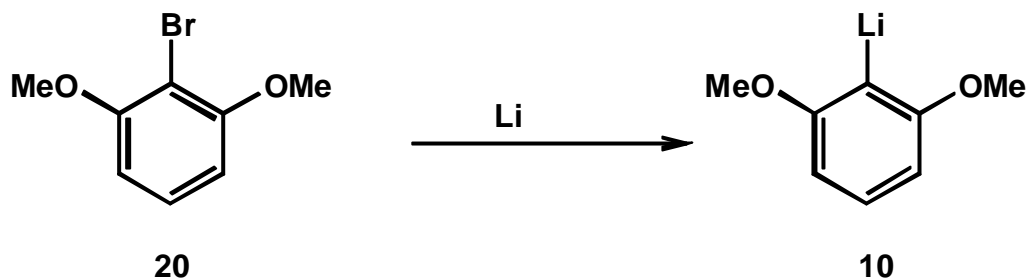


Bei der Umsetzung der entstandenen Aryllithiumverbindung **10** mit 1,10-Phenanthrolin (**9**) können unerwünschte Nebenreaktionen, wie beispielsweise die Addition von nicht umgesetztem *n*-Butyllithium an 1,10-Phenanthrolin (**9**), auftreten. Deshalb wird ein Umweg über 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**20**) gewählt.



Dabei wird die frisch hergestellte Aryllithiumverbindung **10** mit 1,2-Dibromethan in 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**20**) überführt und aus Methanol umkristallisiert.

Mit Hilfe von Lithiumpulver kann jetzt aus 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**20**) die *n*-butyllithiumfreie Kupplungskomponente **10** hergestellt werden.

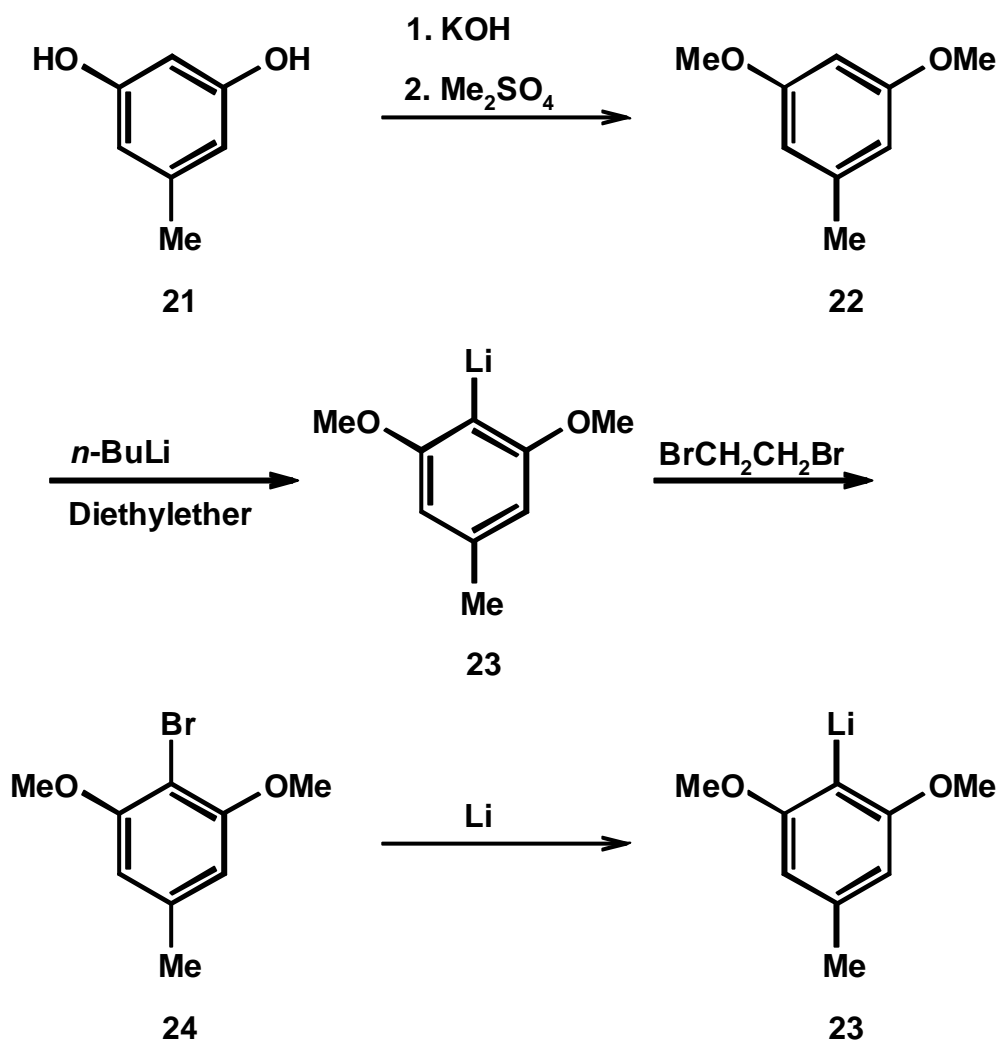


Ohne Isolierung wird die frisch zubereitete Aryllithiumverbindung **10** für die Kupplung mit 1,10-Phenanthrolin (**9**) eingesetzt.

Die Reaktionen mit geschmolzenem Pyridiumchlorid zur Synthese des Tetraphenols **13** aus dem bisarylierten 1,10-Phenanthrolin (**12**) und mit elementarem Lithium zur Bildung der *n*-butyllithiumfreien Aryllithiumverbindung **10** aus dem Arylbromid **20**, sowie die Oxidation mit Mangandioxid nach Kupplung der Aryllithiumverbindung **10** an das 1,10-Phenanthrolin (**9**) schränken die Wahl zusätzlicher funktioneller Gruppen in den Brückenköpfen sehr stark ein. Diese Reaktionsbedingungen sind für die meisten Gruppen einfach zu hart. Am widerstandsfähigsten erscheint eine Methylgruppe, die nur durch starke Oxidationsmittel oder radikalische Substitutionen angreifbar ist, oder sich durch starke Basen deprotonieren läßt.

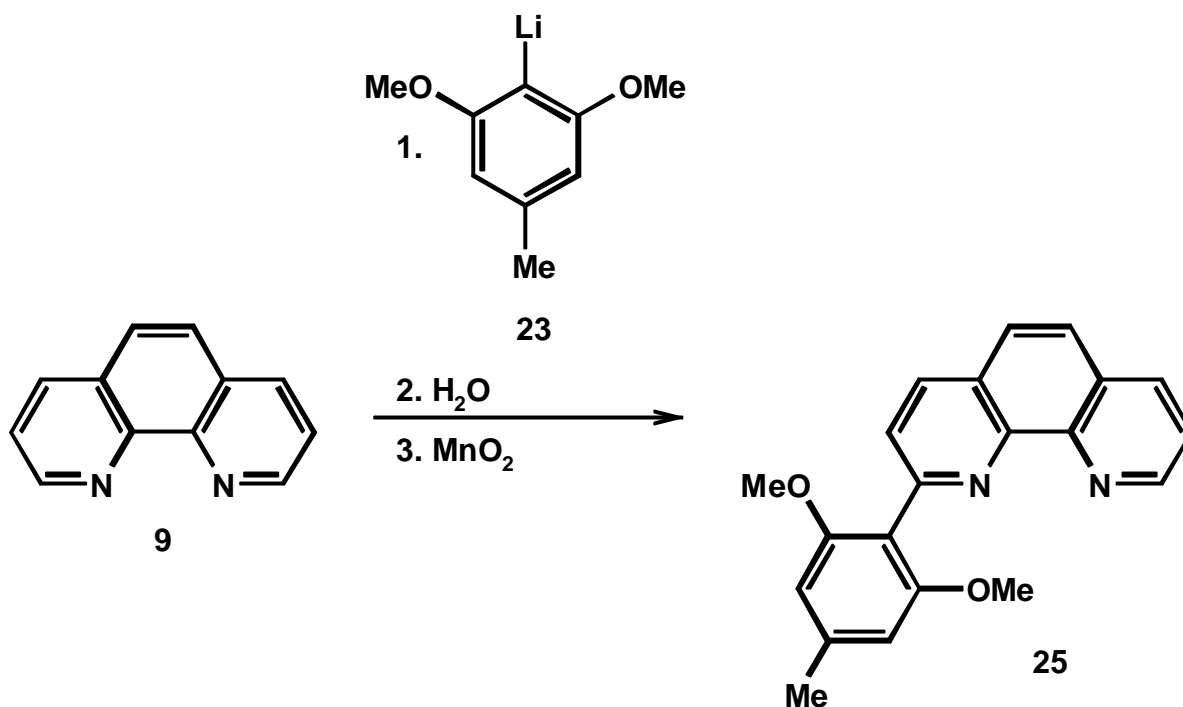
3.1.1 Synthese von 2-(2,6-Dimethoxy-4-methylphenyl)-1,10-phenanthrolin (**25**)

Zunächst sollte deshalb ein Brückenkopf mit einer Methylgruppe in der 4'-Position eingeführt werden, die anschließend funktionalisiert werden könnte. Als Ausgangsverbindung hierfür ist das 1,3-Dihydroxy-5-methylbenzol (**21**) geeignet. Die Synthese der benötigten Aryllithiumverbindung **23** verläuft analog der Synthese der Aryllithiumverbindung **10**.

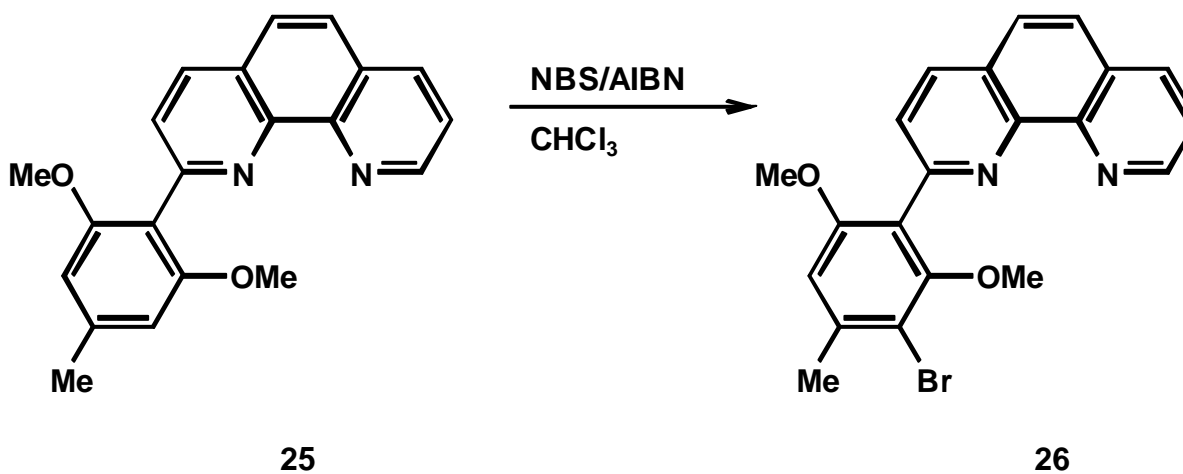


Die erschöpfende Methylierung des 1,3-Dihydroxy-5-methylbenzols (**21**) mit Dimethylsulfat gelang in einer Ausbeute von 64 %. Durch fraktionierende Destillation wurde das 1,3-Dimethoxy-5-methylbenzol (**22**) gereinigt. Nach Umkristallisieren aus Methanol konnte das 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-methylbenzol (**24**) in einer Ausbeute von 33 % isoliert werden.

Zur Kupplung mit dem 1,10-Phenanthrolin (**9**) wurde die *n*-butyllithiumfreie Aryllithiumverbindung **23**, die durch Umsetzung des Arylbromids **24** mit Lithiumpulver erhalten wurde, ohne Isolierung eingesetzt. Das 2-(2,6-Dimethoxy-4-methylphenyl)-1,10-phenanthrolin (**25**) wurde nach Umkristallisieren aus Chloroform in einer Ausbeute von 29 % gewonnen, jedoch nicht elementaranalysenrein. Für die weiteren Versuche wurde es jedoch so eingesetzt, da im $^1\text{H-NMR}$ keine Verunreinigungen zu erkennen waren.

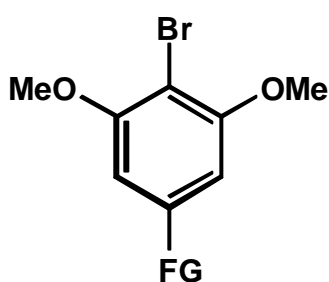


Zur weiteren Funktionalisierung der Methylgruppe bieten sich die Möglichkeiten der Oxidation oder der radikalischen Bromierung an. Beim Versuch der Oxidation mit Kaliumpermanganat konnte kein Produkt isoliert werden. Die radikalische Bromierung wurde mit NBS in Tetrachlormethan durchgeführt. Allerdings kam es nach den $^1\text{H-NMR}$ -Daten zu urteilen hierbei zur Bromierung in der 3'-Position, anstatt wie erwartet in der Benzylstellung.



Ein Grund hierfür könnten die elektronenschiebenden Substituenten und die damit verbundene hohe Elektronendichte im Kern sein, die eine ionische Bromierung des Kerns begünstigt.

Da keine Möglichkeit bestand, die Methylgruppe weiter zu funktionalisieren, mußte ein mit einer anderen funktionellen Gruppe schon passend substituierter Brückenbaustein **27** synthetisiert und anschließend an das 1,10-Phenanthrolin gekuppelt werden.

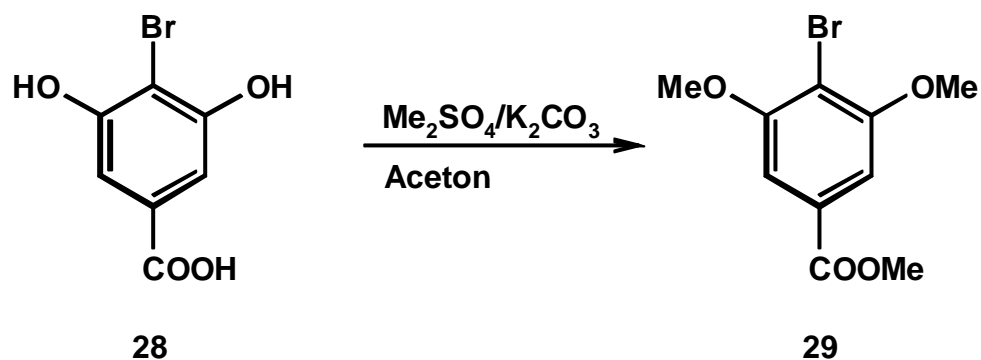


27

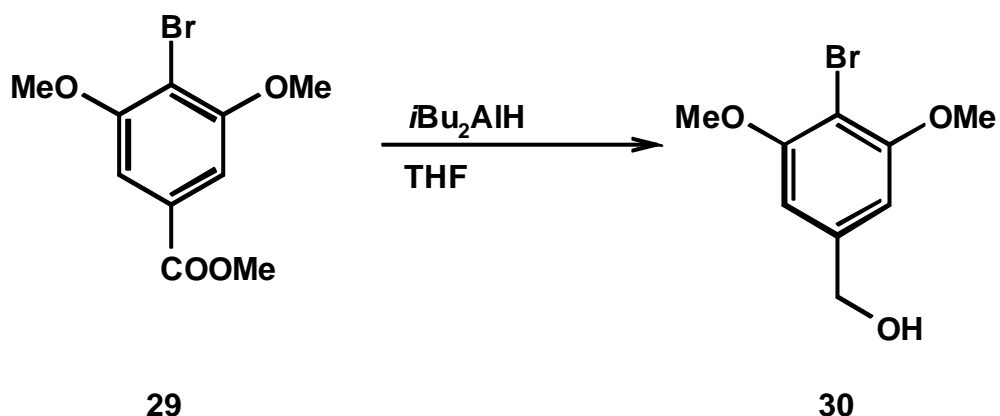
Acetalische Strukturen wie ein als Dioxolan geschützter Aldehyd oder ein THP-geschützter Alkohol sollten die Reaktionsbedingungen der Kupplung überstehen. Als geeignetes Ausgangsmaterial hat sich die käufliche 2-Brom-1,3-dihydroxybenzoesäure (**28**) erwiesen, die schon an passender Stelle ein Bromatom enthält.

3.1.2 Synthese von 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-(2-tetrahydropyranloxy)methylbenzol (31)

Im ersten Schritt wurde die 2-Brom-1,3-dihydroxybenzoesäure (**28**) vollständig methyliert. Am effektivsten hat sich hierbei die Reaktion in Aceton mit Dimethylsulfat als Methylierungsmittel und einem Überschuß an Kaliumcarbonat als Base erwiesen^[22]. Nach Umkristallisieren aus Methanol wurde der 4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylester (**29**) in einer Ausbeute von 76 % erhalten.



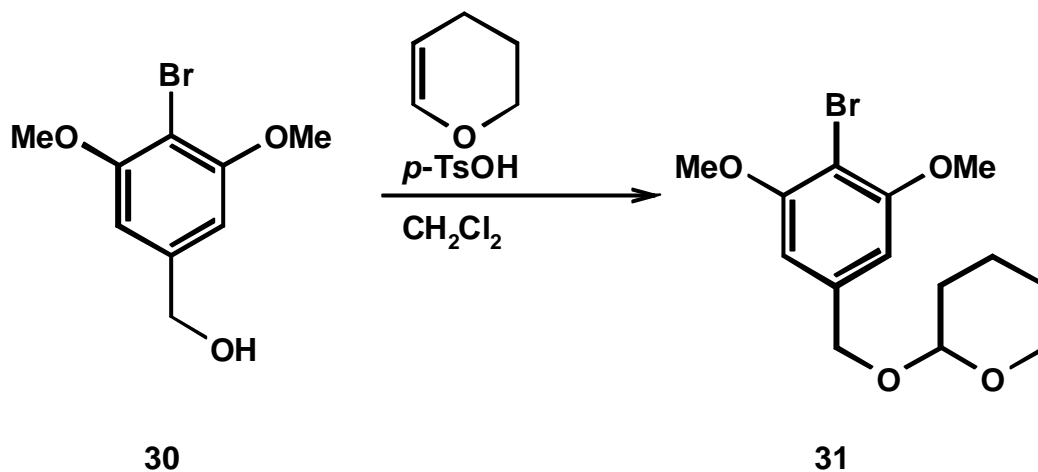
Die Reduktion zum Benzylalkohol **30** gelang nur unter Verwendung von Diisobutylaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran^[23]. Bei Anwendung des wesentlich billigeren Lithiumaluminiumhydrid wurde neben der Reduktion des Esters zum Alkohol eine Abspaltung des Brom-Atoms beobachtet. Nach Hydrolyse mit Wasser und Abtrennung der unlöslichen Aluminiumoxide wurde der Benzylalkohol **30** GC-rein in einer Ausbeute von 81 % erhalten.



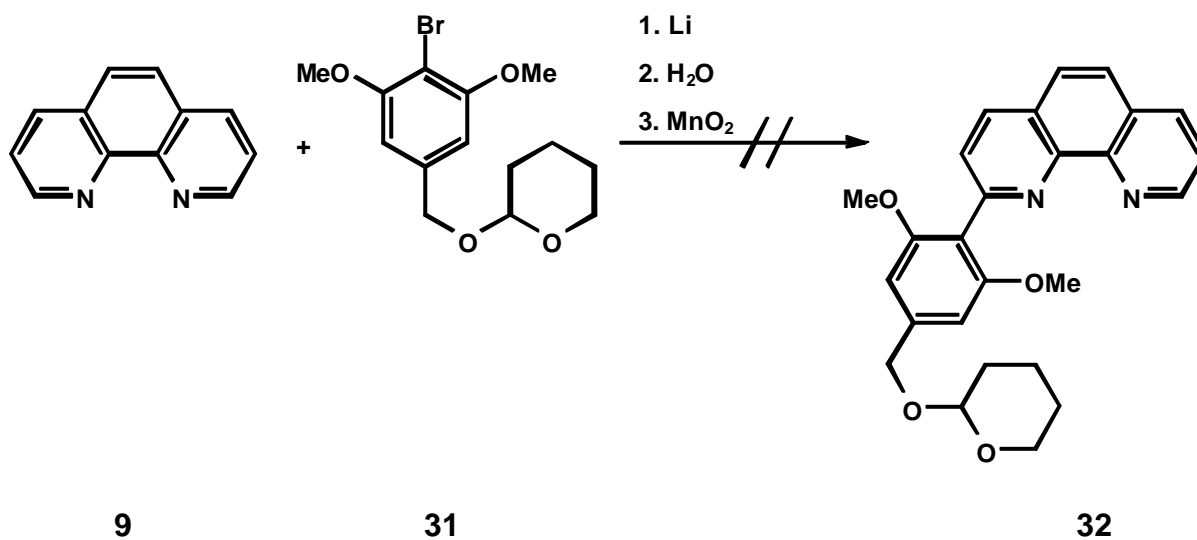
In dieser Form kann der Benzylalkohol **30** nicht an das 1,10-Phenanthrolin (**9**) gekuppelt werden, da hierfür elementares Lithium eingesetzt wird. Man kann nun entweder den Alkohol direkt als THP-Ether schützen, oder aber ihn zum Aldehyd oxidieren und diesen anschließend als Dioxalan schützen.

Zunächst wurde der erste Weg gewählt. Die Einführung der THP-Schutzgruppe gelang durch Umsetzung des Benzylalkohols **30** mit einem Überschuß an DHP in Dichlormethan mit *p*-Toluolsulfonsäure als Säure. Nach Chromatographie mit

Dichlormethan an Kieselgel wurde der geschützte Benzylalkohol **31** in einer Ausbeute von 77 % erhalten.



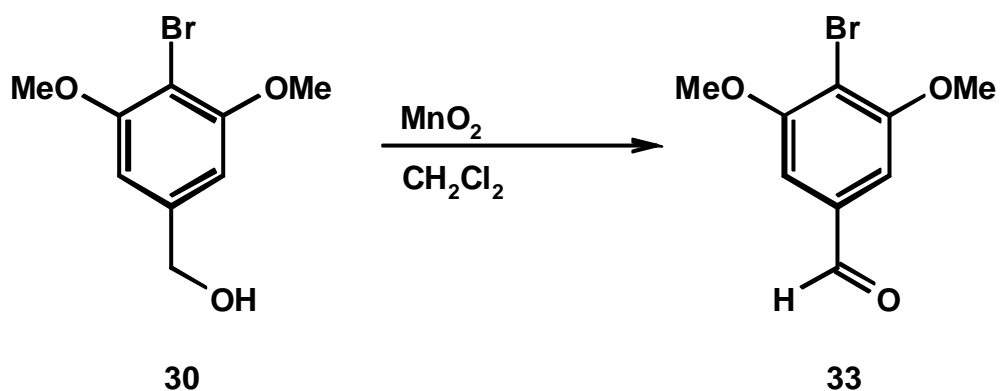
Beim Versuch, die Kupplungskomponente **31** unter den Standardbedingungen an das 1,10-Phenanthrolin (**9**) zu kuppeln, konnte kein Umsatz beobachtet werden.



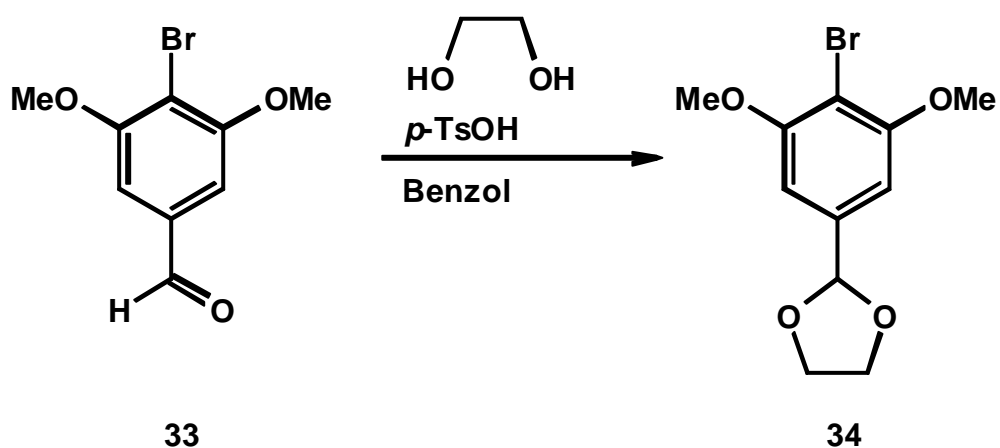
Ein Grund für den mangelnden Erfolg der Kupplung könnte darin liegen, daß die Lithiierung mit elementarem Lithium trotz Aktivierung im Ultraschallbad nicht vollständig erfolgte. Trotz Variierung der Reaktionsdauer und -temperatur konnten immer nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

3.1.3 Synthese von 2-(4-Brom-3,5-dimethoxyphenyl)-1,3-dioxolan (34)

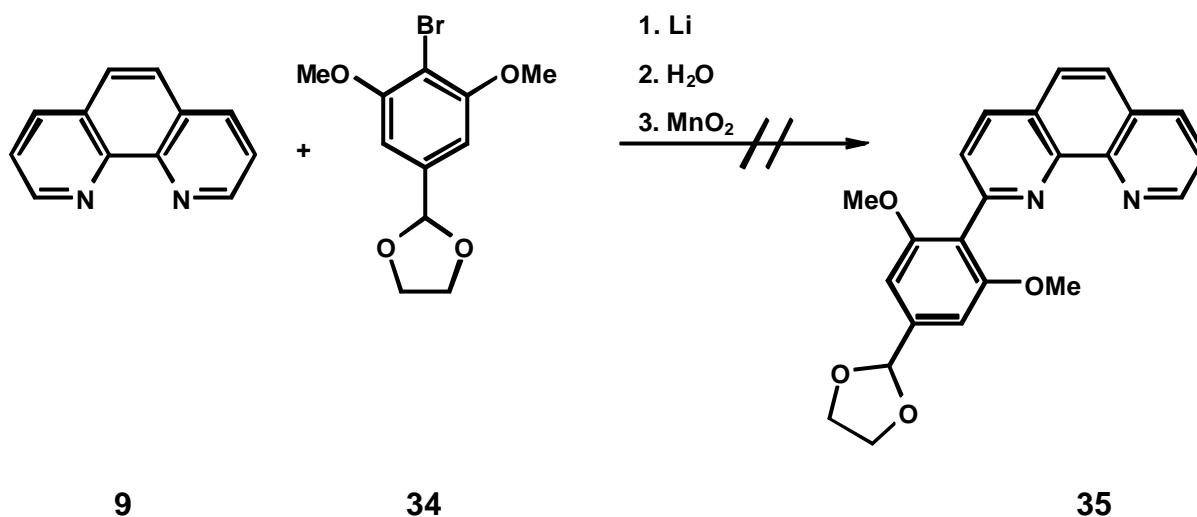
Als Alternative wurde der als Dioxolan geschützte Aldehyd als Kupplungsbaustein synthetisiert. Durch Oxidation mit Mangandioxid in Dichlormethan konnte der 4-Brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd (**33**) nach der literaturbekannten Synthese^[23] aus dem 4-Brom-3,5-dimethoxybenzylalkohol (**30**) gewonnen werden. Nach Filtration über Celite wurde der Benzaldehyd **33** in einer Ausbeute von 94 % erhalten.



Der Benzaldehyd **33** wurde mit Ethylenglykol nach Literaturvorschrift als Dioxolan geschützt^[24]. Nach Chromatographie mit Diethylether/*n*-Pentan an Kieselgel konnte der geschützte Benzaldehyd **34** in einer Ausbeute von 71 % isoliert werden.



Dieser wurde wiederum zur Kupplung an das 1,10-Phenanthrolin eingesetzt, wobei es wie auch beim Einsatz des THP-geschützten Alkohols **31** zu keinem Umsatz kam. Die Gründe hierfür sollten auch die gleichen sein. Auch hier wurden die Temperatur und die Reaktionsdauer variiert, was jedoch zu keinem Erfolg führte.



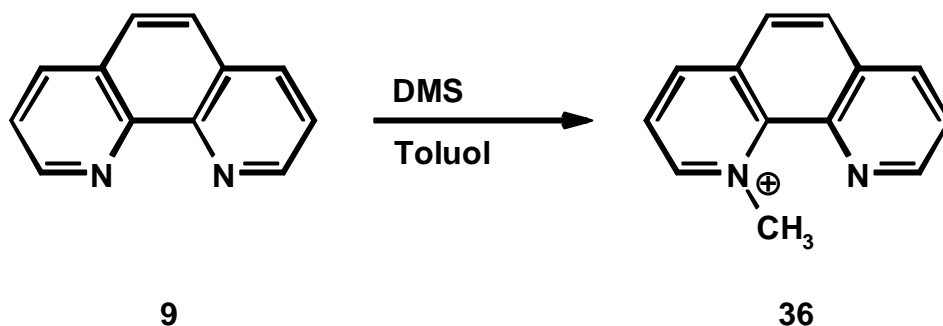
Auf dem klassischen Wege lassen sich die Arylbromide **31** und **34** nicht an das 1,10-Phenanthrolin (**9**) kuppeln. Die gewählten funktionellen Gruppen scheinen in irgendeiner Form die Lithiierung zu verhindern.

Deshalb mußte nach einem anderen Weg der Aryl-Aryl-Kupplung gesucht werden. Wie sich im Laufe dieser Arbeit herausgestellt hat, ist besonders die Suzuki-Kupplung geeignet, um die Brückenköpfe an das 1,10-Phenanthrolin (**9**) zu binden. Hierfür werden in der 2- und 9-Position durch Halogenatome substituierte 1,10-Phenanthroline benötigt, welche man mit geeignet substituierten Boronsäuren kuppeln kann. Hierbei sind am einfachsten durch Chloratome substituierte 1,10-Phenanthroline zu synthetisieren.

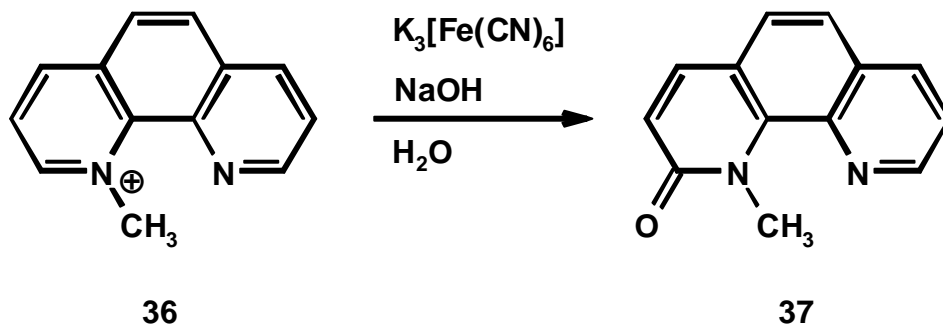
3.2 Synthese der Chlorphenanthroline

Die zur Kupplung mit den Boronsäuren verwendeten Chlorphenanthroline können in drei bzw. sechs Stufen ausgehend vom käuflichen 1,10-Phenanthrolin (**9**) synthetisiert werden^[25].

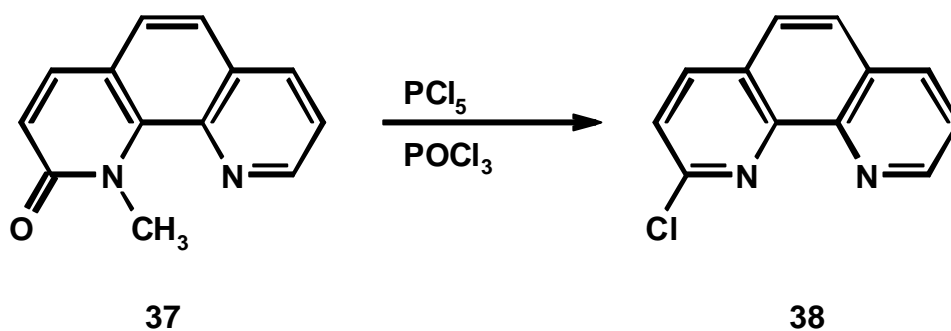
Das 1,10-Phenanthrolin (**9**) wird im ersten Schritt in Toluol mit Dimethylsulfat an einem der beiden Stickstoffatome methyliert.



Das erhaltene Salz des Phenanthrolineumions **36** wird in Wasser gelöst und ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt, indem es im wässrigen, alkalischen Medium mit Kaliumhexacyanoferrat(III) oxidiert wird. Das erhaltene Produkt wird aus Toluol umkristallisiert.

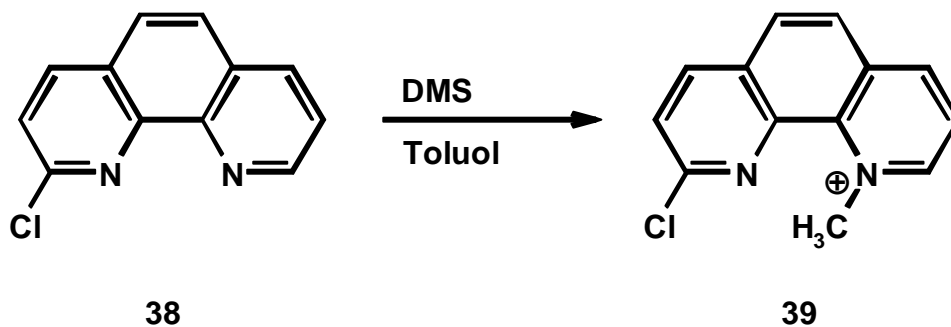


Die Einführung des Chloratoms erfolgt mit Hilfe von Phosphorpentachlorid und Phosphorylchlorid, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient.

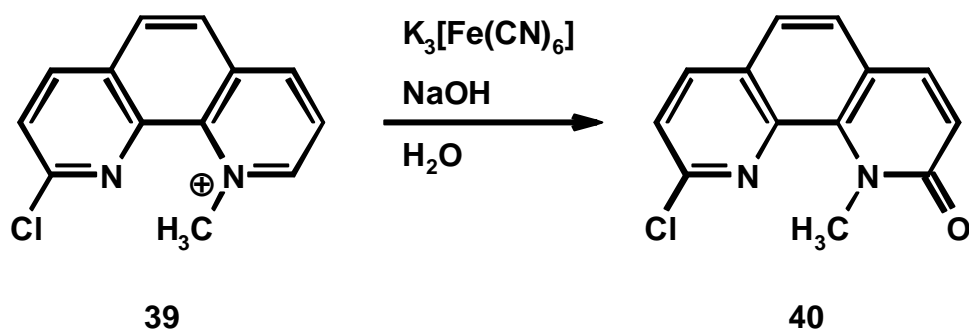


Das 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) wurde freundlicherweise von Dr. M. Hagen zur Verfügung gestellt.

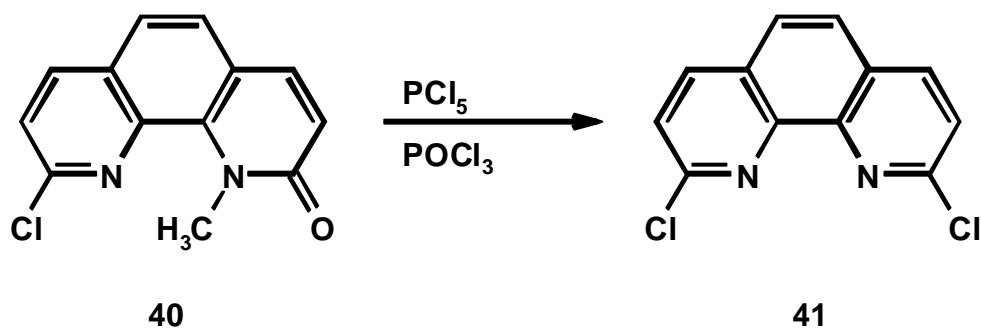
Auf dieselbe Weise lässt sich ein zweites Chloratom einführen. Dabei wurde das 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) mit Dimethylsulfat in Toluol methyliert. Die Methylierung erfolgt wahrscheinlich aufgrund von sterischen und elektronischen Einflüssen des Chloratoms in der 2-Position in der 10-Position.



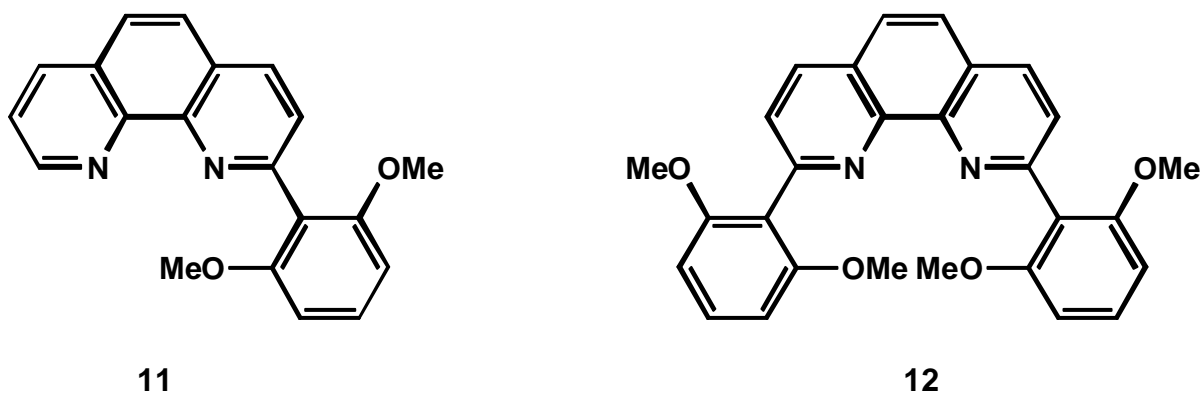
Das erhaltene Phenanthroliniumion **39** wurde wiederum mit Kaliumhexacyanoferrat(III) oxidiert. Nach Umkristallisieren aus wenig Toluol wurde das 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**40**) in einer Ausbeute von 85 % erhalten.



Im letzten Schritt erfolgte wieder eine Chlorierung mit Phosphorpentachlorid und Phosphorylchlorid. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Tetrachlormethan wurde das 2,9-Dichlor-1,10-Phenanthrolin (**41**) in einer Ausbeute von 75 % gewonnen.



Anhand der Synthese der schon bekannten^[20] Verbindungen **11** und **12** sollte getestet werden, ob die Verknüpfung der Chlorphenanthroline **38** und **41** mit Boronsäuren per Suzuki-Kupplung möglich ist.

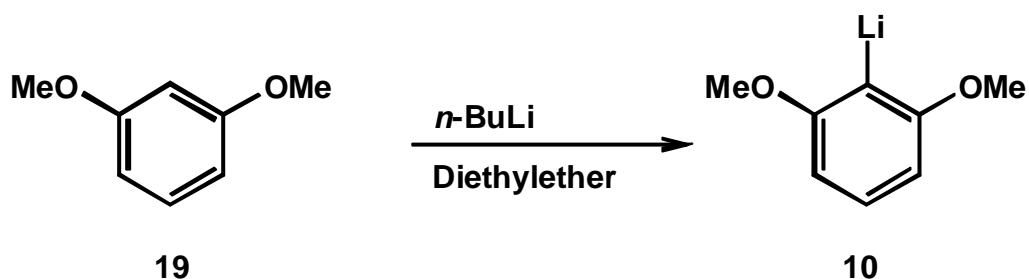


3.3 Synthesen der Boronsäuren

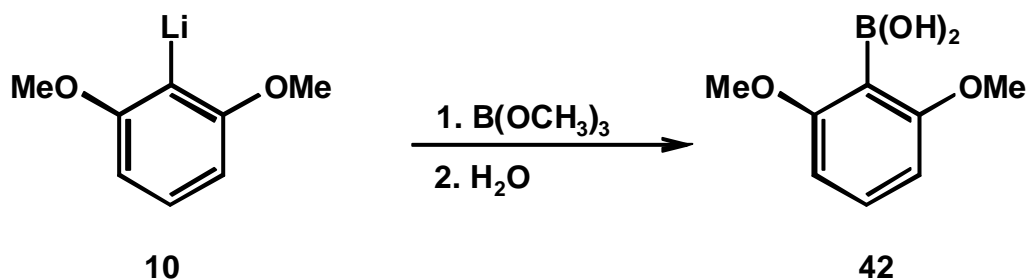
3.3.1 Synthese der 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (42)

Die für die Synthese der beiden bekannten Verbindungen **11** und **12** benötigte 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (**42**) wurde nach der Methode von H. G. Kuivila und K. V. Nahabedian^[26] ausgehend von Resorcindimethylether (**19**) synthetisiert.

Zunächst wurde der Resorcindimethylether (**19**) in Diethylether mit *n*-Butyllithium regioselektiv metalliert.

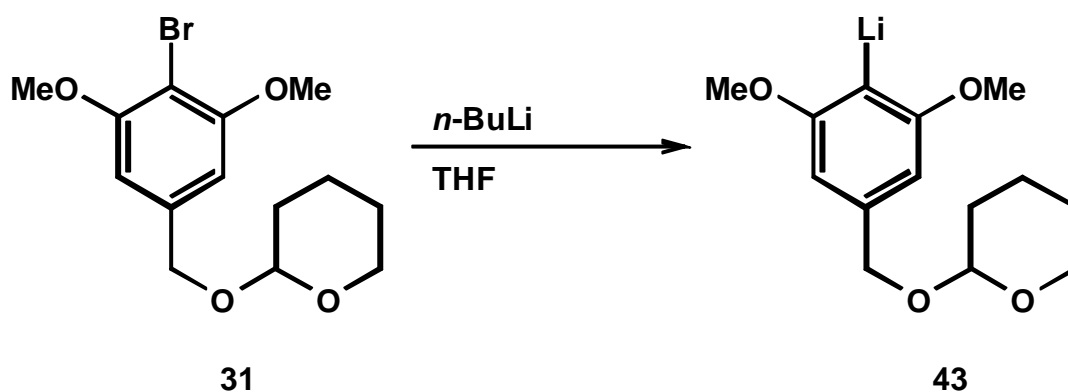


Die entstandene Aryllithiumverbindung **10** wurde zu einem Überschuß an Trimethylborat gegeben. Nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Toluol wurde die Boronsäure **42** in einer Ausbeute von 18 % erhalten. Zwar ist dies recht wenig, doch da die Ausgangsverbindungen billig sind und die Reaktion in großem Maßstab durchführbar ist, erschien eine Optimierung dieser Synthese nicht sinnvoll.

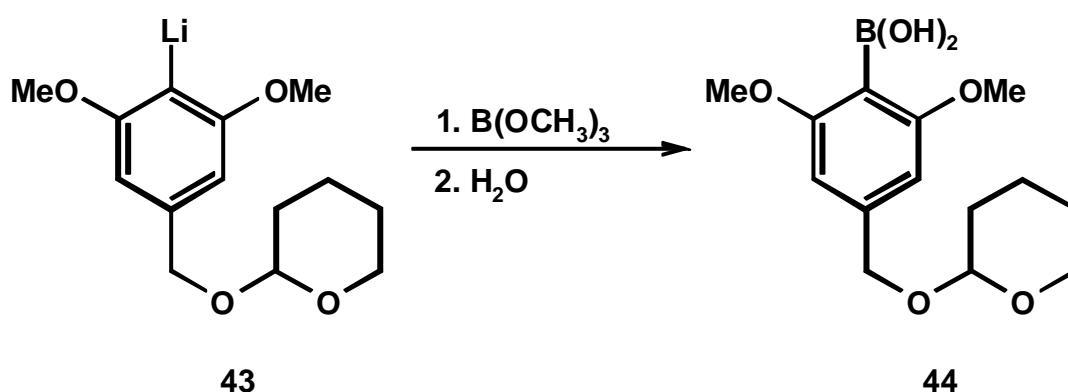


3.3.2 Synthese der 2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranoxymethyl)benzoboronsäure (44)

Auch die beiden in der klassischen Phenanthrolinsynthese erfolglos eingesetzten Arylbromide **30** und **34** (siehe Abschnitte 3.1.2 und 3.1.3) lassen sich in die entsprechenden Boronsäuren überführen. Durch Umsetzung des THP-geschützten Benzylalkohols **31** mit *n*-Butyllithium in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Lithiumverbindung **43** erhalten.



Die Umsetzung zur Boronsäure **44** gelang ohne Isolierung der Lithiumverbindung **43** durch Zugabe von Trimethylborat und wässrige Aufarbeitung.

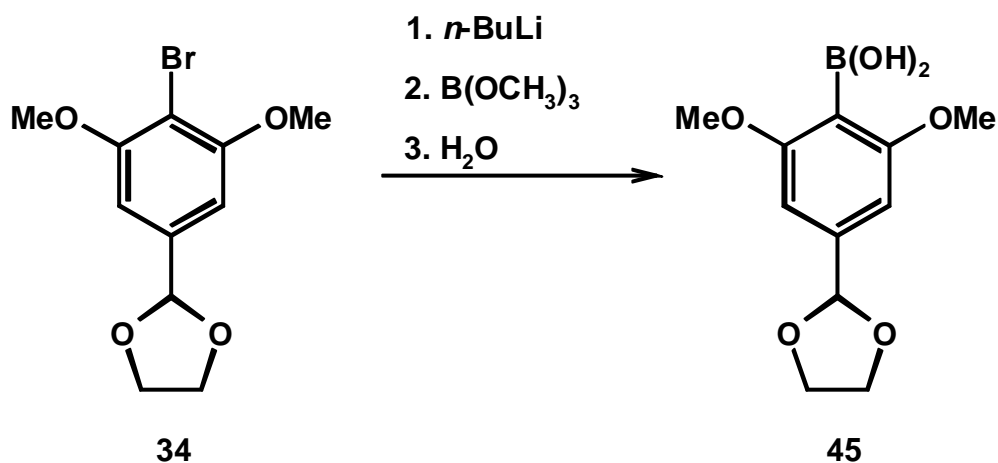


Die erhaltene Boronsäure **44** wurde ohne weitere Reinigung für die Suzuki-Kupplung eingesetzt. Nach dünnschichtchromatographischer Analyse war die Umsetzung des Arylbromids **31** zur Boronsäure **44** vollständig. Eine Reinigung war nicht erforderlich,

da auch mit dem Rohprodukt hervorragende Ausbeuten bei der Kupplung erzielt werden konnten.

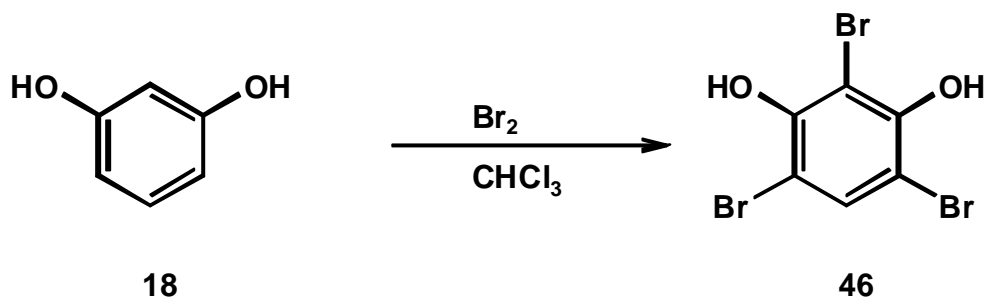
3.3.3 Synthese der 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxybenzolboronsäure (45)

Nach Umsetzung mit *n*-Butyllithium und anschließender Behandlung mit Trimethylborat und wässriger Aufarbeitung konnte aus dem Arylbromid **34**, das wie das Arylbromid **31** in der klassischen Phenanthrolinsynthese ohne Umsatz blieb, die Boronsäure **45** erhalten werden. Nach Chromatographie mit Essigester/Cyclohexan an Kieselgel wurde die Boronsäure **45** in einer Ausbeute von 71 % isoliert.

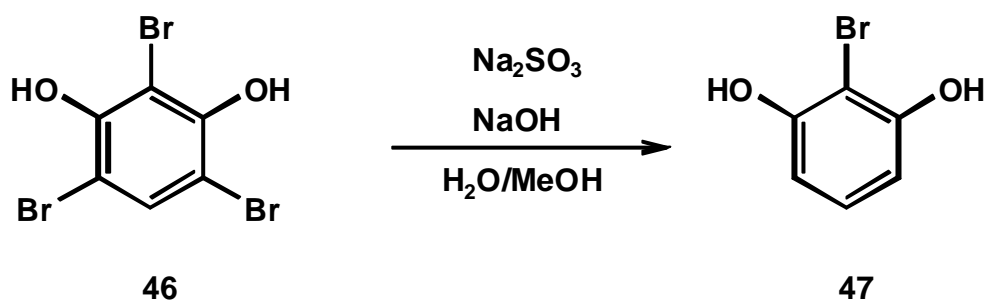


3.3.4 Synthese der 2,6-Di(hex-5-enoxy)benzolboronsäure (49)

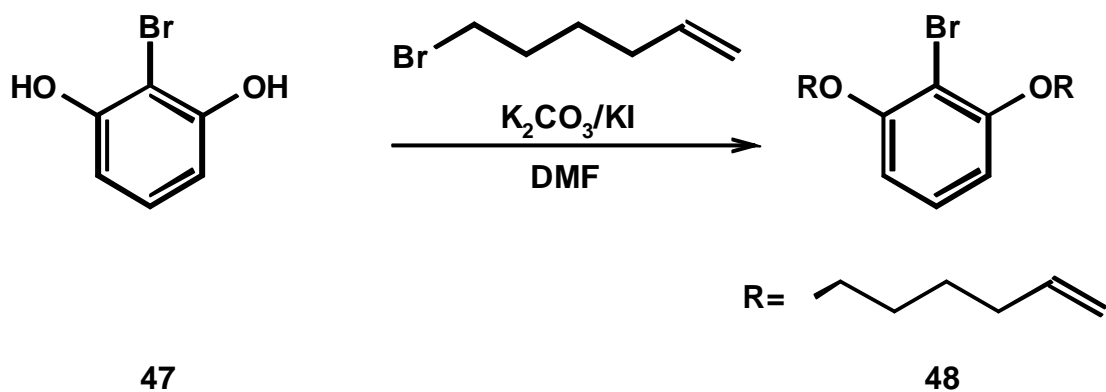
Zur Synthese von bimakrocyclischen konkaven Phenanthrolinen mit Hilfe der Ringschlußmetathese werden Boronsäuren mit ω -Alkenoxy-Substituenten in der 2- und in der 6-Position benötigt. Die besten Ausbeuten bei der Ringschlußmetathese wurden mit Hex-5-enoxyresten erzielt^[21]. Das zur Synthese der 2,6-Di(hex-5-enoxy)benzolboronsäure^[27] (**49**) benötigte 2-Bromresorcin (**47**) wurde freundlicherweise von F. Fahrenkrug zur Verfügung gestellt. Es kann in zwei Syntheseschritten aus Resorcin (**18**) hergestellt werden. Im ersten Schritt wird Resorcin (**18**) mit elementarem Brom in Chloroform in 97 %iger Ausbeute zum 2,4,6-Tribromresorcin (**46**) umgesetzt.



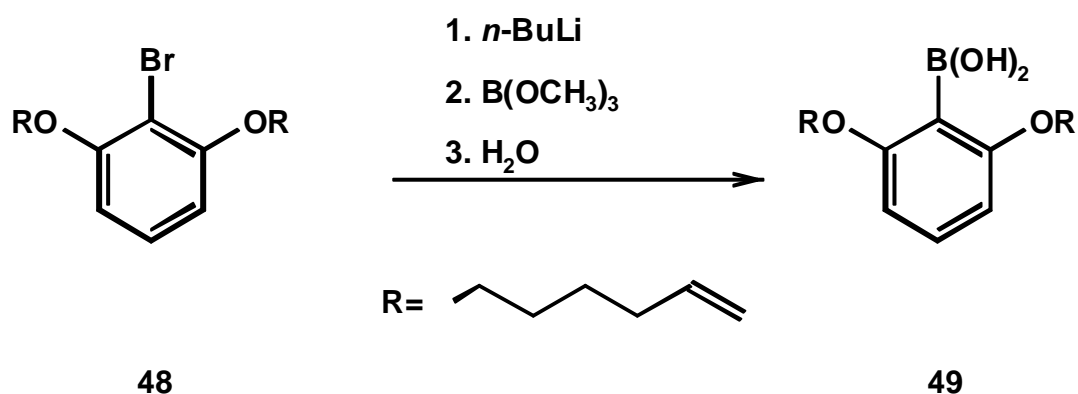
Zur Entfernung der Bromatome in der 4- und 6-Position wird das 2,4,6-Tribromoresorcin (**46**) in einem 5:1 Wasser/Methanol-Gemisch mit Natriumsulfit und Natriumhydroxid umgesetzt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform wird das erhaltene Rohprodukt gereinigt und mit einer Ausbeute von 53 % erhalten.



Das 2-Bromoresorcin (**47**) wurde mit 6-Bromhex-1-en unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base und Zusatz von Kaliumiodid in *N,N*-Dimethylformamid verethert. Zur Reinigung der erhaltenen Flüssigkeit wurde mit Diethylether über Kieselgel filtriert. Dadurch wurde das 2-Brom-1,3-di(hex-5-enoxy)benzol (**48**) in einer Ausbeute von 91 % gewonnen.

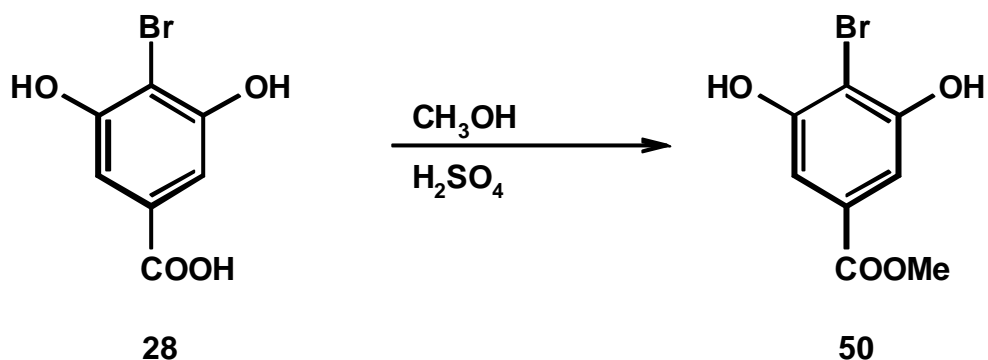


Analog der Synthese der 2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylphenylboronsäure (**44**) wurde das Arylbromid **48** durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium metalliert und anschließend durch Behandlung mit Trimethylborat und wässrige Aufarbeitung in die Boronsäure **49** überführt. Durch Chromatographie mit Essigester/Cyclohexan (1:6) an Kieselgel konnte die Boronsäure **49** in einer Ausbeute von 79 % isoliert werden.

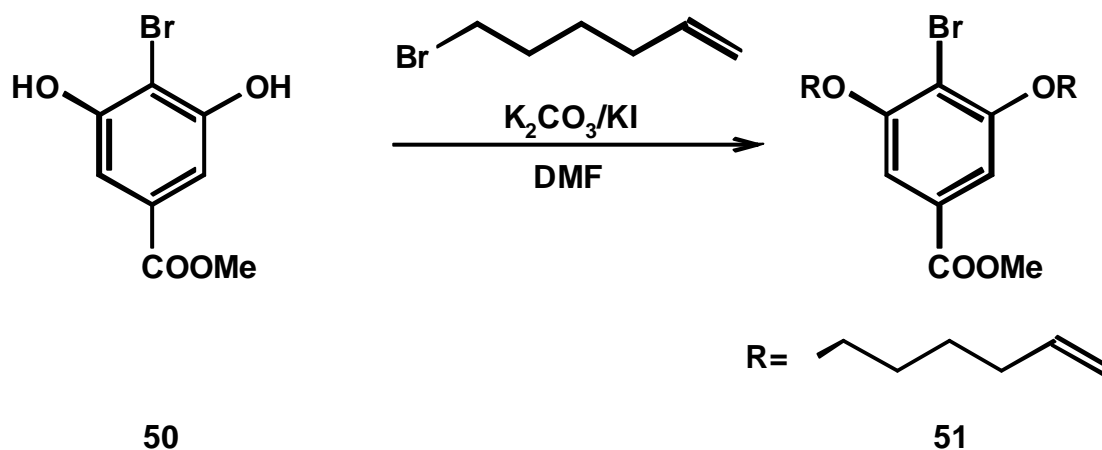


3.3.5 Synthese der 2,6-Di(hex-5-enoxy)-4-[(2-tetrahydropyranyloxy)methyl]-benzolboronsäure (**54**)

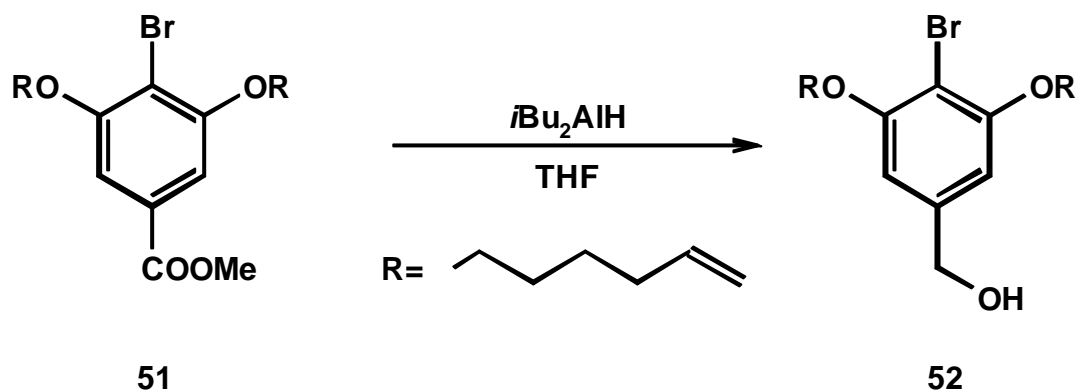
Die 2,6-Di(hex-5-enoxy)-4-[(2-tetrahydropyranyloxy)methyl]benzolboronsäure (**54**) wurde ausgehend von der käuflichen 2-Brom-1,3-dihydroxybenzoesäure (**28**) in fünf Stufen synthetisiert. Im ersten Schritt wurde die 2-Brom-1,3-dihydroxybenzoesäure (**28**) mit Methanol unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure verestert. Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol wurde der Ester **50** in einer Ausbeute von 76 % erhalten.



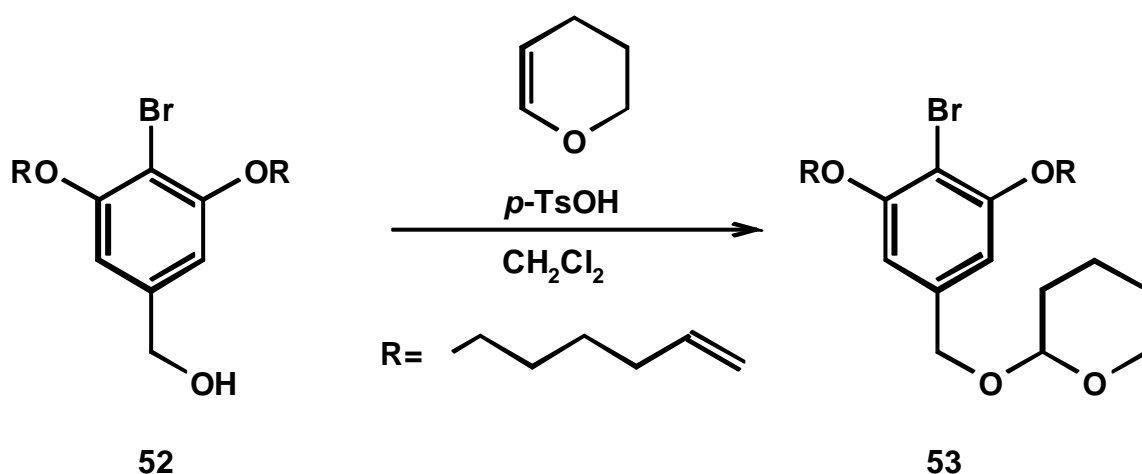
Die Veretherung mit 6-Brom-1-hexen wurde analog der Veretherung des 2-Bromresorcins (**47**) in *N,N*-Dimethylformamid mit Kaliumcarbonat als Base und unter Zusatz von Kaliumiodid durchgeführt. Nach Filtration mit Diethylether über Kieselgel wurde das Veretherungsprodukt **51** in einer Ausbeute von 94 % erhalten.



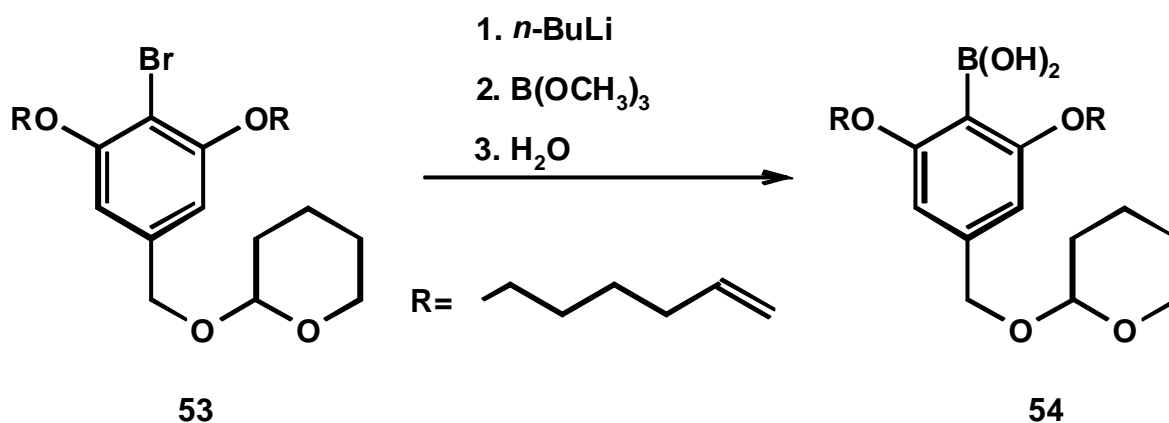
Die Reduktion zum Alkohol wurde analog der Reduktion des 4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylesters (**29**) mit Diisobutylaluminiumhydrid in THF durchgeführt. Nach Chromatographie mit Diethylether/*n*-Pentan an Kieselgel wurde der Benzylalkohol **52** in einer Ausbeute von 87 % als farbloses Öl erhalten.



Der Benzylalkohol **52** wurde wiederum mit DHP in Dichlormethan als THP-Ether geschützt, welcher nach Chromatographie mit Diethylether/*n*-Pentan an Kieselgel in einer Ausbeute von 87 % isoliert werden konnte.



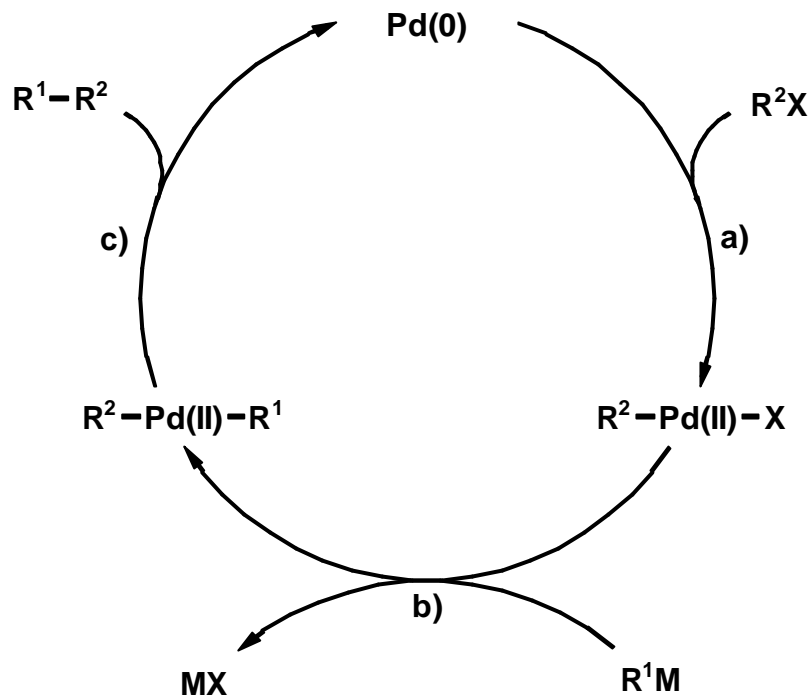
Nach Umsetzung mit *n*-Butyllithium und anschließender Behandlung mit Trimethylborat und wässriger Aufarbeitung konnte aus dem Arylbromid **53** die Boronsäure **54** erhalten und nach Chromatographie mit Essigester/Cyclohexan (1:3) an Kieselgel in einer Ausbeute von 49 % isoliert werden. Jedoch konnte sie nicht elementaranalysenrein gewonnen werden, was jedoch kein Problem darstellen sollte, da auch die methoxysubstituierte Boronsäure **44** nicht in reiner Form in der Suzuki-Kupplung erfolgreich zum Einsatz kam.



3.4 Synthesen mit Hilfe der Suzuki-Kupplung

Die Kupplungsreaktionen zwischen Organometallverbindungen und organischen Halogenverbindungen stellen eine gute Möglichkeit zur Knüpfung einer C-C-Bindung dar. Organoborverbindungen sind dagegen nicht nucleophil genug. Eine Möglichkeit, die Nucleophilie zu steigern, ist die Zugabe von Basen oder Fluoridionen, die sich an das Boratom anlagern und es damit elektronisch absättigen. Die gesteigerte Nucleophilie reicht jedoch nicht aus, um z. B. grignardartige Verknüpfungsreaktionen einzugehen. Allerdings gehen Organoborverbindungen Transmetallierungsreaktionen ein. Beobachtet wurden Austauschreaktionen mit Silber(I)^[28], Magnesium(II)^[29], Zink(II)^[30], Aluminium(III)^[31], Zinn(IV)^[32], Kupfer(I)^[33] und Quecksilber(II)^[34]. Die Transmetallierung von Organoborverbindung nach Aktivierung mit Basen oder Fluoridionen mit Palladium(II)-halogeniden ist der Schlüsselschritt zur Suzuki-Kupplung^[35], die eine hervorragende Möglichkeit der C-C-Verknüpfung darstellt. Zwar gehen auch viele andere Organometallverbindungen die gleichen Kupplungsreaktionen ein, doch sind Organoborverbindungen und speziell die am meisten genutzten Organoboronsäuren unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff und außerdem thermisch stabil. Dadurch lassen sie sich besonders leicht handhaben.

In der folgenden Abbildung ist ein allgemeiner Katalysezyklus für die Suzuki-Kupplung in vereinfachter Form dargestellt.



Folgende Reaktionsschritte finden dabei statt:

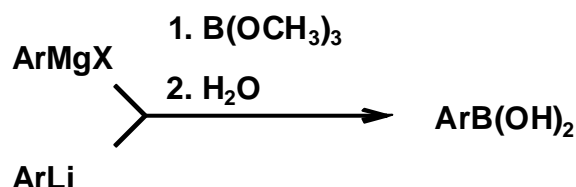
- Oxidative Addition^[36] eines 1-Alkenyl-, 1-Alkynyl-, Allyl-, Benzyl-, Arylhalogenids oder -triflates (R^2X) an einen Palladium(0)-Komplex unter Bildung eines Palladium(II)-Komplexes^[37] ($R^2-Pd(II)-X$). Dieser Schritt ist in den meisten Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für den verwendeten Substituenten X verringert sich die relative Geschwindigkeit in der Reihenfolge $I > OTf > Br >> Cl$. Aryl- und 1-Alkenylhalogenide, die in der Nachbarschaft zum Halogenatom elektronenziehende Gruppen enthalten, sind reaktiver als solche, die elektronenschiebende Substituenten enthalten. So können auch Chloride verwendet werden, wenn elektronenziehende Substituenten an der richtigen Stelle vorhanden sind.
- Transmetallierung mit einer Organoborverbindung (R^1M) zum Palladium(II)-Komplex R^2-Pd-R^1 .
- Reduktive Eliminierung unter Bildung des Kupplungsproduktes R^1-R^2 und der Wiederherstellung des katalytisch wirksamen Palladium(0)-Komplexes.

Als Palladiumkatalysator kommt am häufigsten Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zum Einsatz. Aber auch andere Komplexe wie Bis(triphenylphosphin)-dichloropalladium(II) und Palladium(II)acetat unter Zusatz von Triphenylphosphin

finden Verwendung. Zum aktiven Palladium(0)-Komplex reduziert werden diese Katalysatoren durch die Organometalle oder zugegebene Phosphine^[38].

In dieser Arbeit wird die Suzuki-Kupplung zur Aryl-Aryl-Kupplung verwendet. Zuerst wurde 1981 von der Synthese eines Biaryls durch eine Kupplungsreaktion eines Arylboronderivats mit einem Arylhalogenid berichtet^[39]. Seit diesem Zeitpunkt wurde viel über die geeigneten Reaktionsbedingungen herausgefunden. In den meisten Fällen ist die Verwendung einer Kombination von Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) oder Bis(triphenylphosphin)dichloropalladium(II) als Katalysator, wässriger Natriumcarbonatlösung als Base und 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel erfolgreich^[40]. Aber auch andere Basen, wie Triethylamin^[41], Natriumhydrogencarbonat^[42], Caesiumcarbonat^[43] und Kaliumphosphat^[44] kommen zur Anwendung. Besonders milde Bedingungen erhält man bei Verwendung von Fluoriden wie Caesiumfluorid oder Tetrabutylammoniumfluorid statt der Basen^[45].

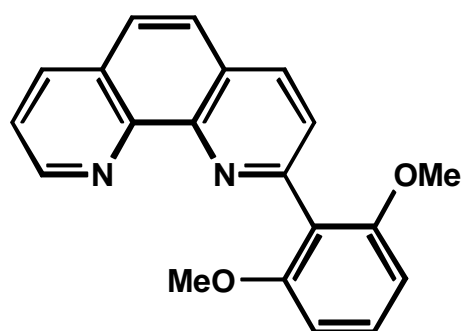
Als Arylborverbindungen kommen am häufigsten Arylboronsäuren zum Einsatz. Sie werden aus den entsprechenden Grignard- oder Lithiumverbindungen und Trimethylborat synthetisiert.



In dieser Arbeit wurden die verwendeten Boronsäuren aus den entsprechenden Aryllithiumverbindungen hergestellt, wie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde.

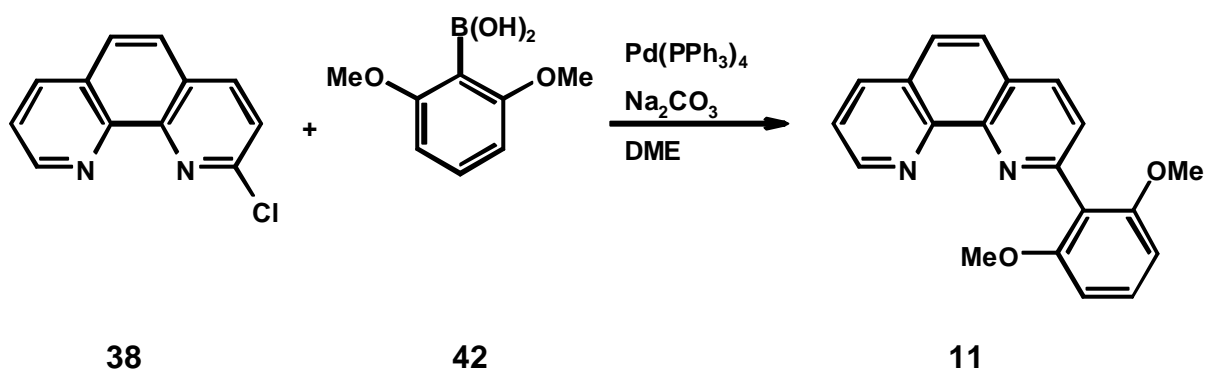
3.4.1 Synthese von 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (11)

Anhand der Synthese des bekannten monoarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolins **11** per Suzuki-Kupplung wurde getestet, ob eine Kreuzkupplung zwischen Chlorphenanthrolinen und den hier aufgeführten bis-*ortho*-substituierten Boronsäuren möglich ist.



11

Die Reaktion wurde in 1,2-Dimethoxyethan mit Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator und einer wässrigen 2 N Natriumcarbonatlösung als Base durchgeführt. Dabei wurde die Reaktionsmischung 18 h unter Rückfluß erhitzt.



Nach wässriger Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol wurde das monoarylsubstituierte 1,10-Phenanthrolin **11** in einer Ausbeute von 72 % erhalten. Damit liegt die Ausbeute sogar etwas höher als bei der klassischen Synthese^[20], obwohl die Kupplung noch nicht optimiert wurde. Außerdem erhält man nicht die bisarylierte Verbindung als Nebenprodukt, die man nur mühsam per Chromatographie abtrennen kann^[46].

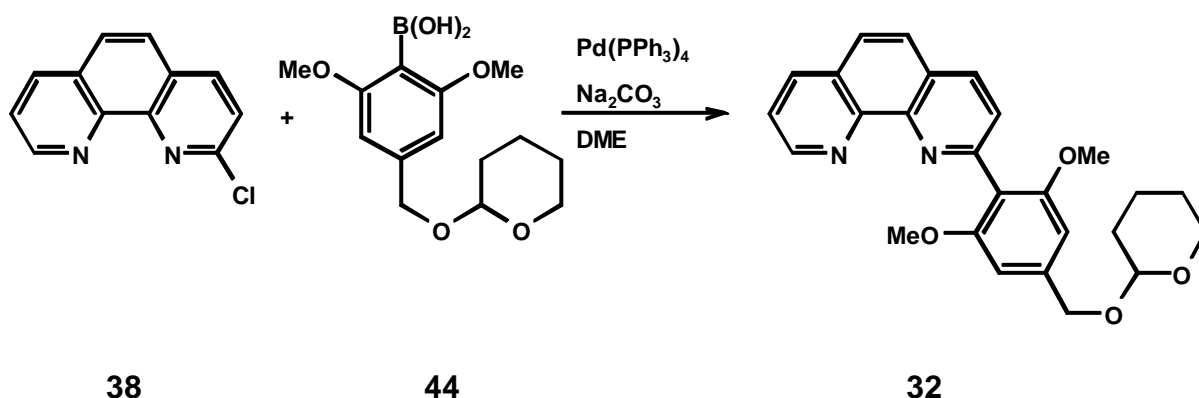
Diese Reaktion zeigt auch, daß die in Nachbarschaft zum Stickstoffatom chlosubstituierten 1,10-Phenanthroline reaktiv genug für die oxidative Addition an einen Palladium(0)-Komplex sind. Ein Austausch des Chloratoms gegen ein reaktiveres Halogenatom ist also nicht nötig, um eine Suzuki-Kupplung

durchzuführen. Die elektronenziehende Eigenschaft des Stickstoffatoms ist hierfür verantwortlich zu machen.

Erstaunlich ist auch die Tatsache, daß mit einer bis-*ortho*-substituierten Boronsäure unter den gewählten Bedingungen eine solch hohe Ausbeute erzielt wurde. Die sterische Abschirmung des Boratoms durch die *ortho*-Substituenten hat einen negativen Effekt auf die Geschwindigkeit der Transmetallierung mit dem Palladium(II)-Komplex, was zu geringen Ausbeuten führt. Gegensteuern kann man durch die Verwendung stärkerer Basen wie wäßriger Natronlauge oder Bariumhydroxidlösung. Dies wurde am Beispiel der sterisch gehinderten Mesitylboronsäure untersucht^[47]. Doch bei dem hier gewählten System reichen glücklicherweise die Standardbedingungen aus.

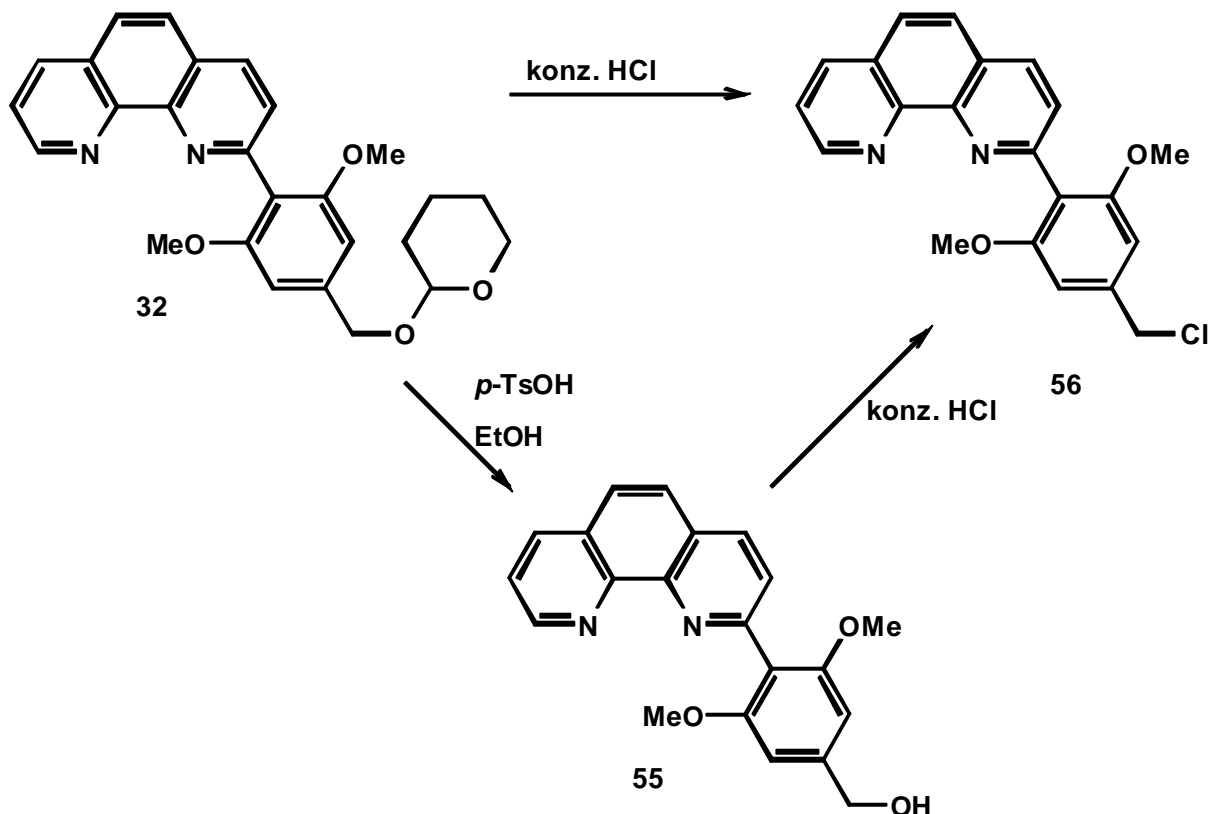
3.4.2 Synthese von 2-[2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranloxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (32)

Nun sollte es also auch gelingen, eine Boronsäure, die noch weitere funktionelle Gruppen trägt wie die Boronsäure **44**, per Suzuki-Kupplung an das 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) zu koppeln. Dafür wurde die Boronsäure **44** nicht extra isoliert. Das Kupplungsprodukt **32** wurde dabei nach Umkristallisieren aus Chloroform/*n*-Pentan in einer Ausbeute von 91 % erhalten.



3.4.3 Synthese von 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (56)

Um den Brückenkopf in der Benzylstellung weiter zu funktionalisieren, muß die THP-Schutzgruppe abgespalten und der entstandene Alkohol in eine Abgangsgruppe umgewandelt werden. Dies kann in einem oder auch in zwei Schritten erfolgen.



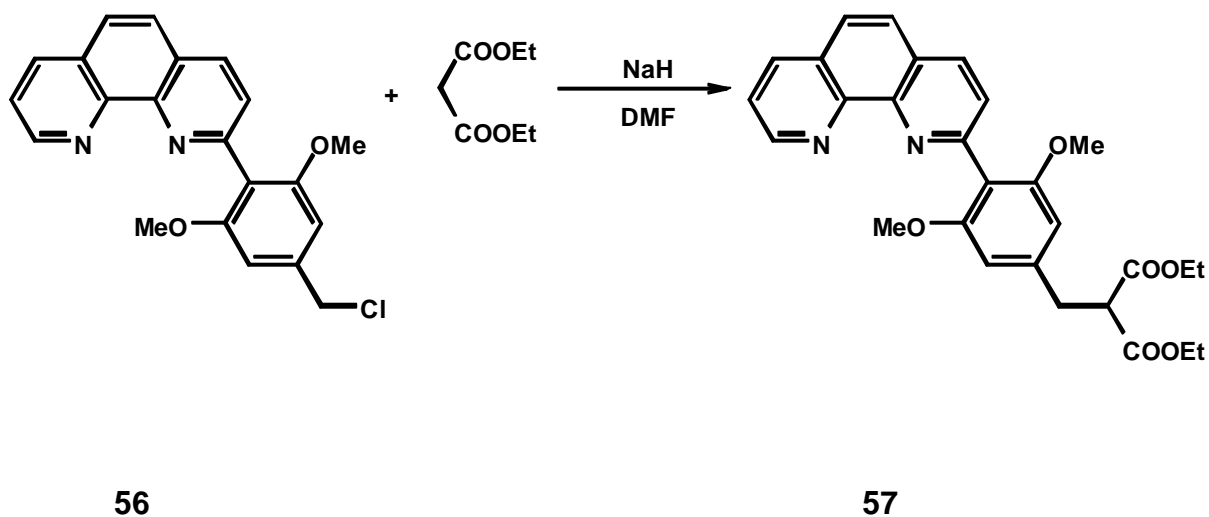
Beim zweistufigen Weg wurde im ersten Schritt die THP-Schutzgruppe im Schwachsauren mit *p*-Toluolsulfonsäure in Ethanol abgespalten. Der Benzylalkohol **55** wurde dabei in einer Ausbeute von 73 % erhalten. Im zweiten Schritt wurde die OH-Gruppe in einer nucleophilen Substitution mit konzentrierter Salzsäure gegen ein Chlor-Atom ausgetauscht. Dies gelang mit einer Ausbeute von 83 %, so daß die Gesamtausbeute über beide Stufen bei 61 % liegt.

Der geschützte Alkohol **32** kann aber auch direkt in einem Schritt mit konzentrierter Salzsäure in das Chlorid **56** überführt werden. Die Ausbeute lag hier bei 64 % und somit etwas höher als beim zweistufigen Weg. Zudem ist eine einstufige Synthese weniger aufwendig.

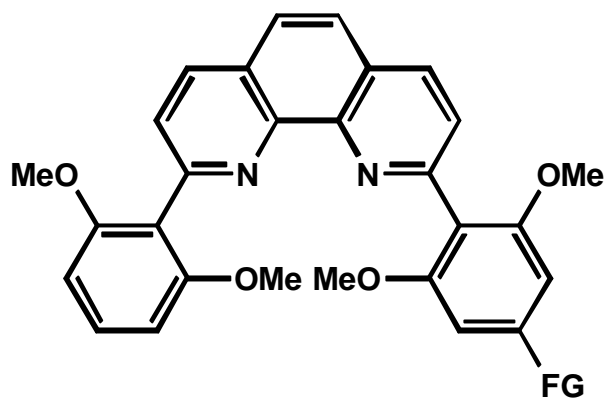
Die Einführung eines Bromatoms auf demselben Weg mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelang nicht, da das entstehende Benzylbromid wahrscheinlich zu instabil ist.

3.4.4 Synthese von 2-{2,6-Dimethoxy-4-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]phenyl}-1,10-phenanthrolin (**57**)

Zur Überprüfung, ob sich das Benzylchlorid **56** durch eine nucleophile Substitution umsetzen läßt, wurde es mit Diethylmalonat in *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt. Als Base kam Natriumhydrid zur Anwendung. Nach Chromatographie mit Dichlormethan an Alox II-III und Umkristallisieren aus Cyclohexan/Essigester wurde das Malonat **57** in einer Ausbeute von 52 % erhalten.

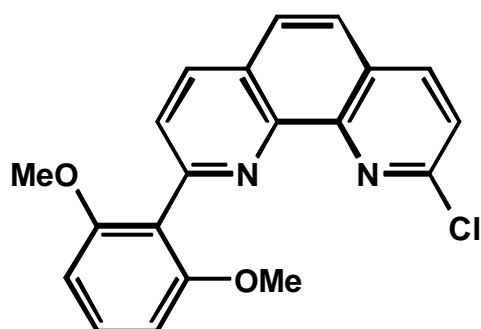


Somit konnte gezeigt werden, daß eine Funktionalisierung der konkaven Phenanthroline in der 4'-Position des Aryl-Brückenkopfes möglich ist. Die Abschirmung des reaktiven Zentrums eines monoarylierten Phenanthrolins ist aber noch nicht besonders hoch und damit die Selektivitäten bei Reaktionen, in denen die monoarylierten Phenanthroline verwendet werden, nicht besonders groß. Deshalb wäre es jetzt wünschenswert, ein bisaryliertes Phenanthrolin **58** zu synthetisieren, das in der 4'-Position eines Brückenkopfes weiter funktionalisiert ist.



58

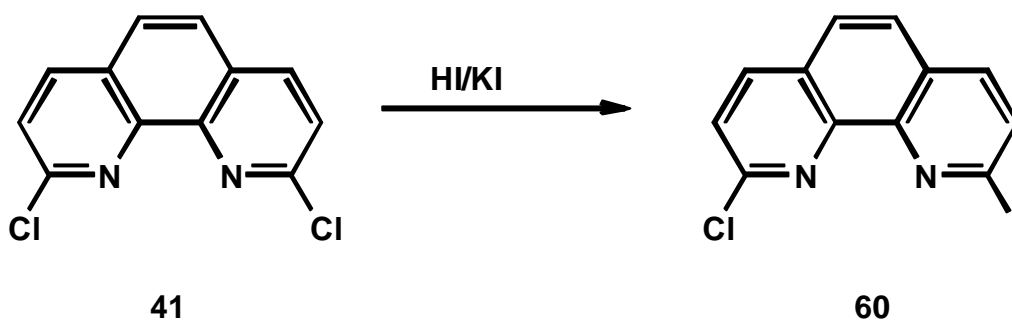
Hierfür mußte zunächst das 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**59**) synthetisiert werden.



59

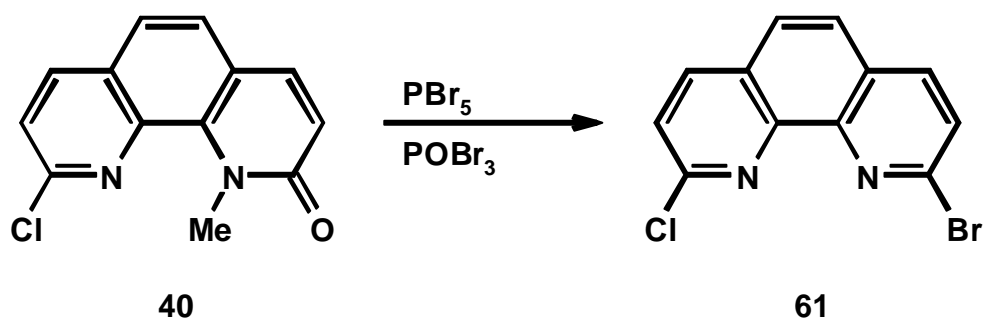
3.4.5 Synthese von 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**59**)

In der 2- und 9-Position unterschiedlich substituierte Phenanthroline wurden bereits per Suzuki-Kupplung synthetisiert^[48], wobei allerdings immer der Weg über das nur sehr schwer zu isolierende 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**60**) gewählt wurde. Dieses kann mit Iodwasserstoffsäure und Kaliumiodid aus dem 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**) gewonnen werden, wobei aber auch immer 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin entstehen kann.



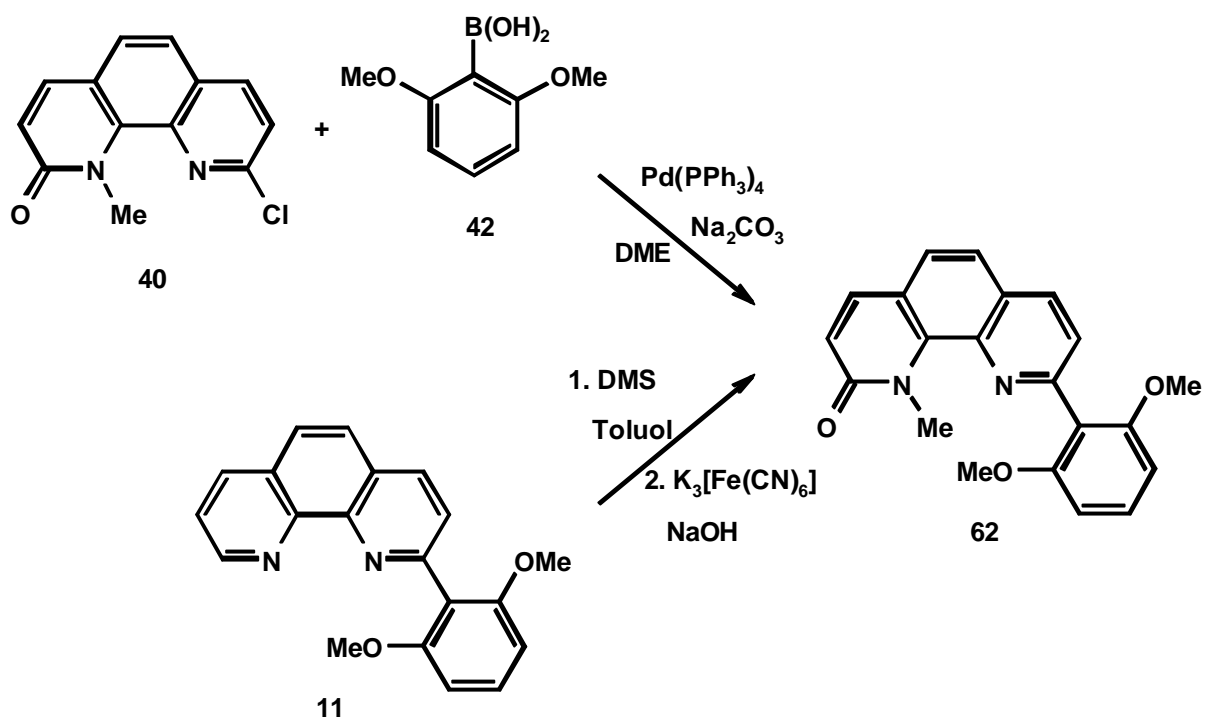
Im Hinblick auf die Suzuki-Kupplung ist bekannt, daß das Iod-Atom eine deutlich bessere Abgangsgruppe darstellt als das Chlor-Atom^[49]. Deshalb ist es beim 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**60**) möglich, beide Halogenatome nacheinander in Suzuki-Kupplungen umzusetzen.

Auch beim bereits bekannten 2-Brom-9-chlor-1,10-phenanthrolin^[50] (**61**) sollte dies möglich sein. Das Bromatom läßt sich auf ähnlichem Wege wie das zweite Chloratom einfügen, mit dem Unterschied, daß im letzten Schritt Phosphorpentabromid und Phosphorylbromid anstelle der entsprechenden Chlorverbindungen eingesetzt werden. Der Nachteil dieser Reaktion ist der hohe Preis des Phosphorylbromids, welches in relativ großer Menge benötigt wird, da es als Lösungsmittel dient.



Aus diesen beiden Gründen wurde nach einem alternativen Syntheseweg zur Herstellung des 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolins (**59**) gesucht.

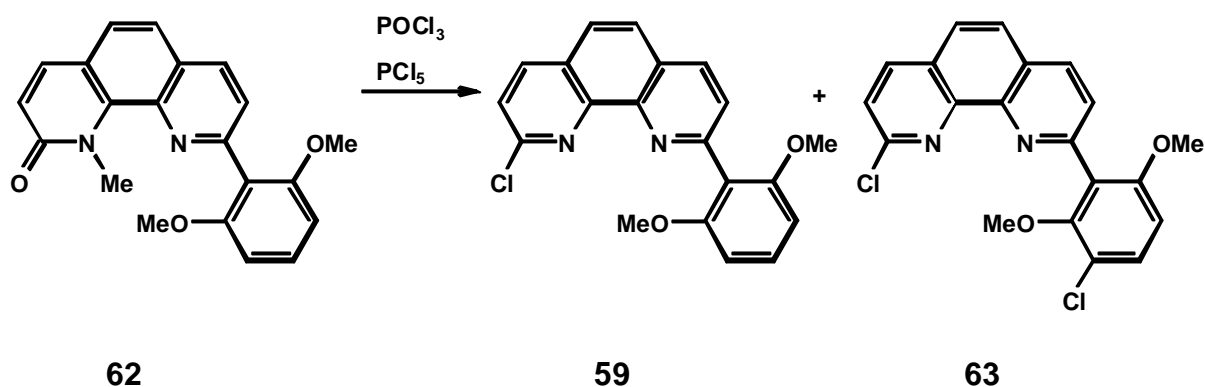
Hierfür wurde zuerst der Weg über das 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**62**) gewählt, welches auf zwei unterschiedlichen Wegen erhalten werden konnte.



Zum einen wurde das 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**40**) in einer Suzuki-Kupplung mit der 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (**42**) verknüpft. Dies gelang mit einer Ausbeute von 72 %.

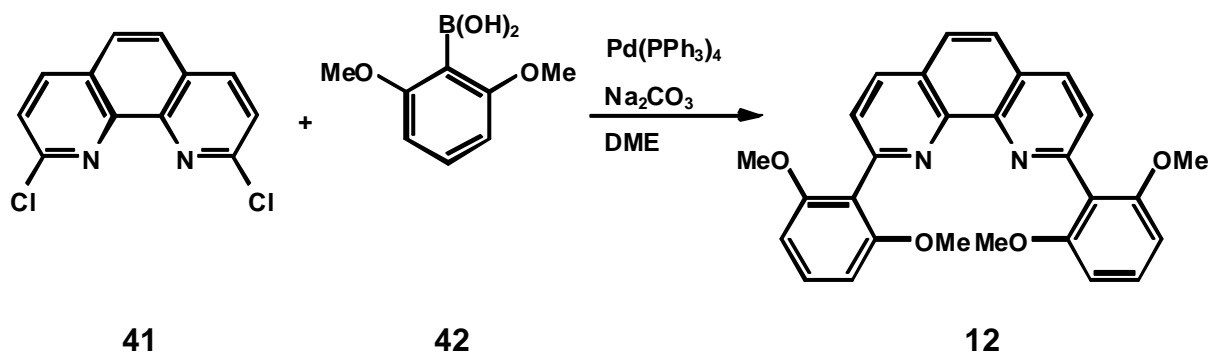
Bei der anderen Möglichkeit wurde das 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**11**) als Ausgangsverbindung gewählt, welches wie bei der Einführung des ersten Chloratoms ins 1,10-Phenanthrolin (**9**) zuerst methyliert und anschließend oxidiert wurde. Allerdings war bei dieser zweiten Methode die Ausbeute mit 20 % deutlich geringer.

Das 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**62**) wurde jetzt analog der Chlorierung des 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-ons (**40**) mit Phosphorpentachlorid und Phosphorylchlorid umgesetzt.

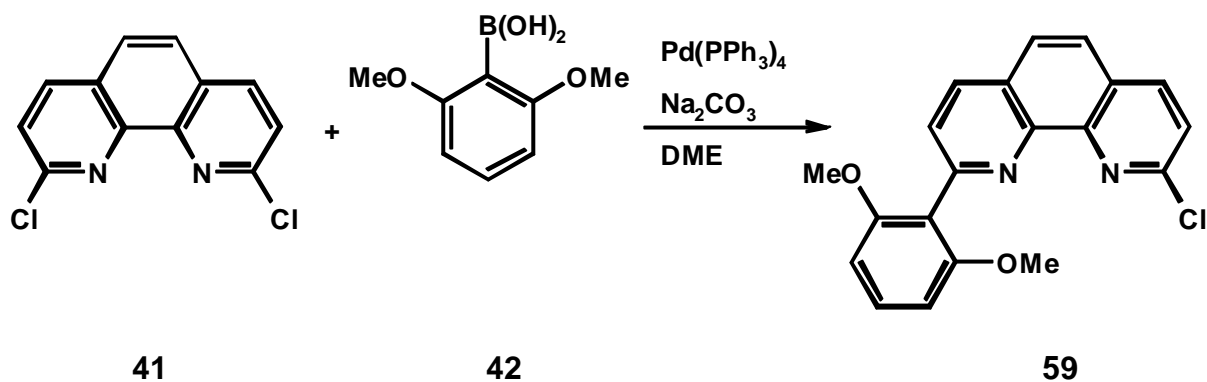


Hierbei erhielt man immer ein Gemisch aus der gewünschten Verbindung **59** und einer nach dem $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum zu beurteilende in der *m*-Position des Brückenkopfes chlorierte Verbindung **63**. Bei optimierter Reaktionsdauer lag das Verhältnis bei ca. 1:1. Je länger die Reaktionsdauer war, desto mehr doppelt chlorierte Verbindung **63** entstand. Beide Verbindungen lassen sich nur schwer chromatographisch trennen, so daß dieser Reaktionsweg sehr unbefriedigend war. Ursache für die Chlorierung in der 3'-Position könnte die hohe elektronendichte im Kern sein, die ja auch schon dazu führte, daß an gleicher Stelle bei einer NBS-Bromierung ein Bromatom eingebaut wurde.

Es lassen sich auch beide Chloratome des 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**) auf einmal in einer Suzuki-Kupplung substituieren. Auffällig bei der Synthese des schon bekannten 2,9-Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolins (**12**) aus 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**) und 2,6-Dimethoxybenzylboronsäure (**42**) via Suzuki-Kupplung war die benötigte längere Reaktionsdauer. Erst nach zwei Tagen und nicht schon nach 18 h wie bei der Synthese des 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolins (**11**) war die Umsetzung komplett. Die Ausbeute bei dieser Reaktion lag mit 83 % deutlich über der der klassischen Synthese (39 %)^[14, 20].



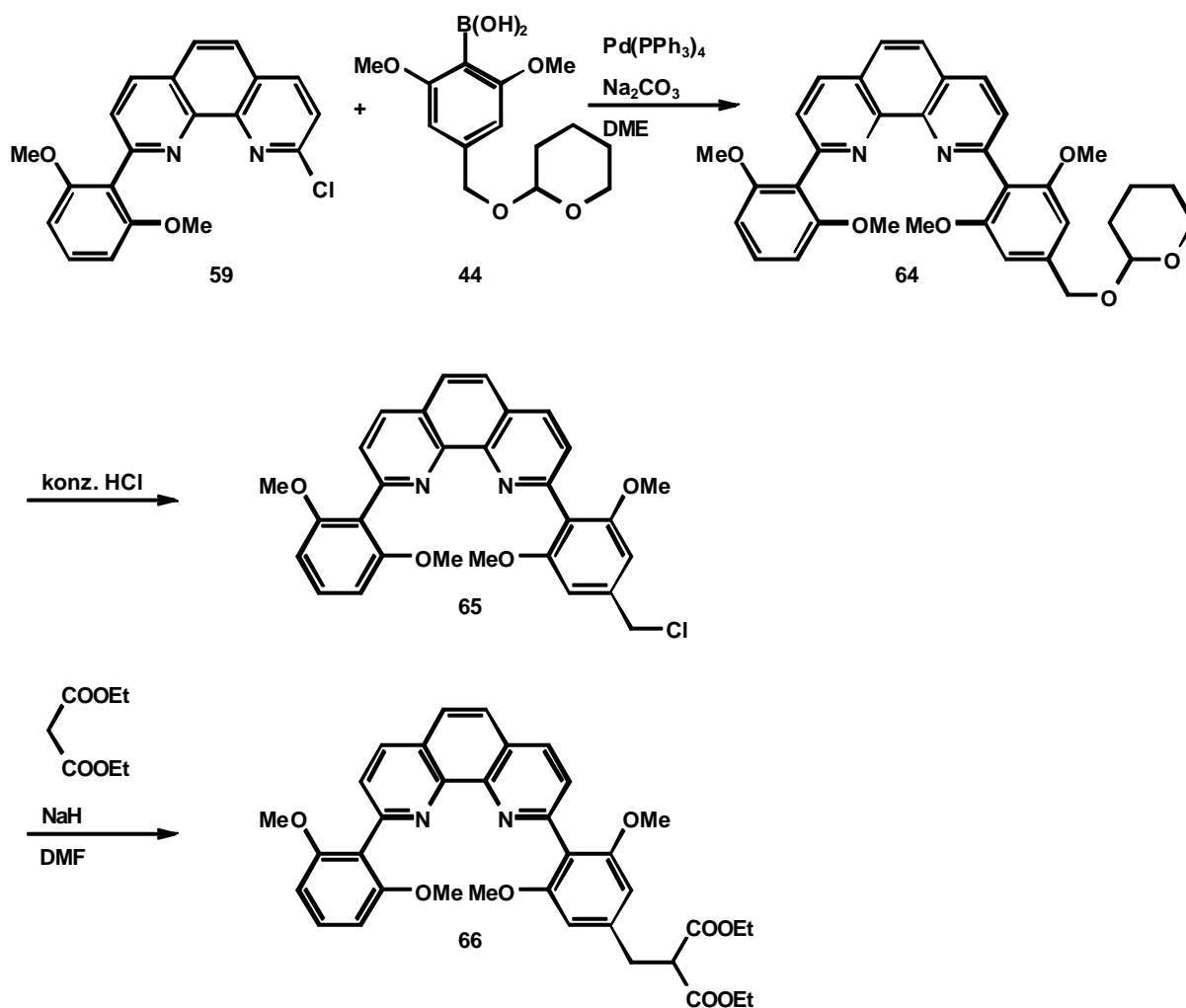
Dies lässt vermuten, daß die Kupplung des ersten Brückenkopfes schneller als die des zweiten erfolgt. Es müßte demnach möglich sein, nur einen Brückenkopf an das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**) zu koppeln und so das erwünschte 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**59**) zu erhalten.



Durch Einsatz des 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolins (**41**) und der Boronsäure **42** im Verhältnis 1:1 konnte das monogekuppelte Produkt **59** nach Umkristallisieren aus Chloroform/*n*-Pentan in einer Ausbeute von 73 % erhalten werden.

3.4.6 Reaktionen zum in der 4'-Position funktionalisierten konkaven 1,10-Phenanthrolin

Mit dem monoarylierten Chlorphenanthrolin **59** waren die gleichen Reaktionen wie mit dem 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) möglich.

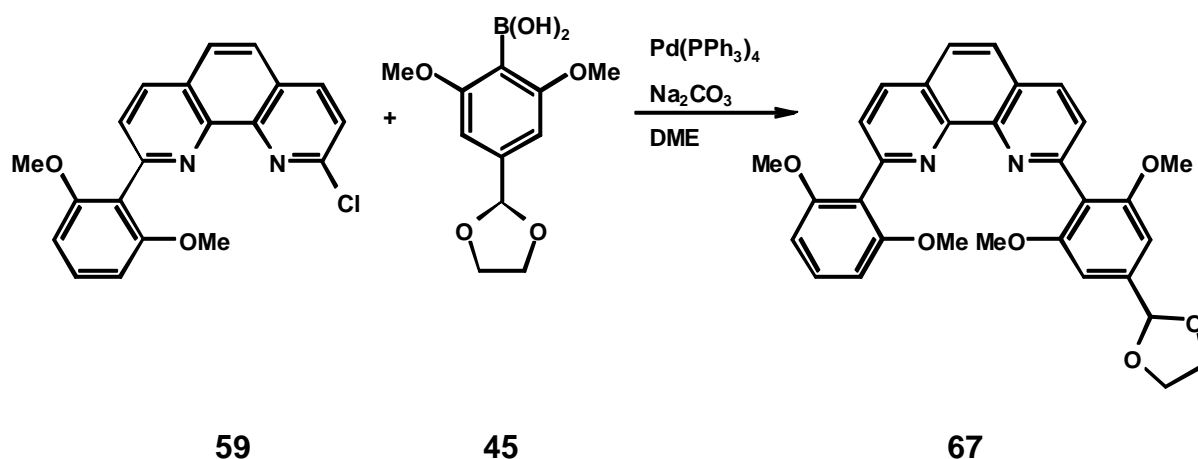


Die Kupplung mit der Boronsäure **44** gelang mit einer Ausbeute von 88 %. Die anschließende Spaltung des THP-Ethers und die folgende Chlorierung erfolgte in einem Schritt mit konzentrierter Salzsäure mit einer Ausbeute von 82 %. Zur Überprüfung, ob sich auch das Benzylchlorid **65** durch eine nucleophile Substitution umsetzen lässt, wurde eine Malonestersynthese durchgeführt, die in einer Ausbeute von 48 % gelang.

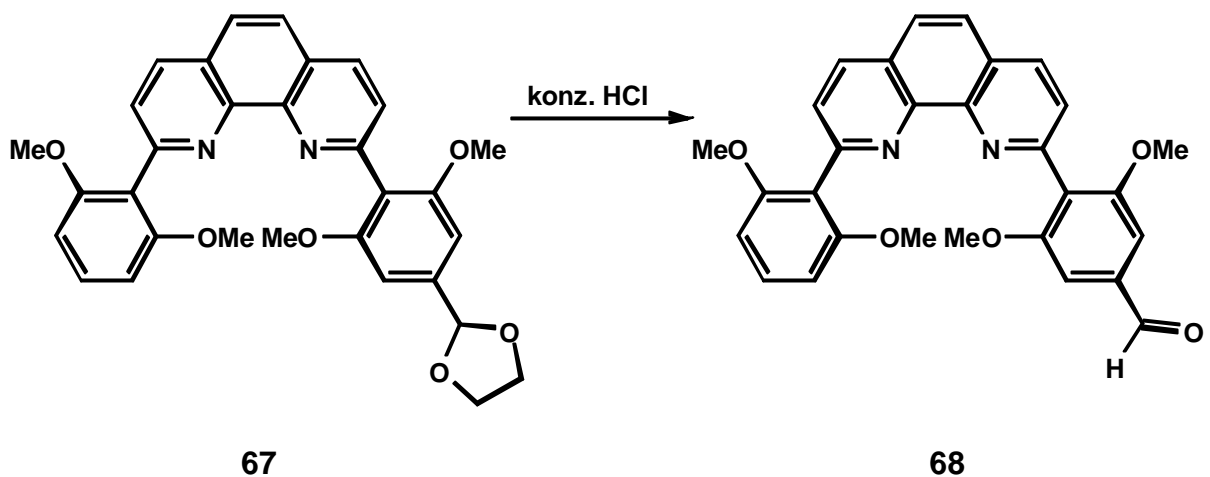
Die Synthese des 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolins (**65**), das in den weiteren Reaktionen hauptsächlich eingesetzt werden sollte, erfolgte über insgesamt 14 Stufen in einer konvergenten Synthese ausgehend von 1,10-Phenanthrolin (**9**), Resorcin (**18**) und 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**28**). Nur eine Chromatographie war dabei notwendig. Die Ausbeuten waren hoch genug, um das 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**65**) im Grammaßstab zu synthetisieren.

3.4.7 Synthese von 2-(2,6-Dimethoxy-4-formylphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**68**)

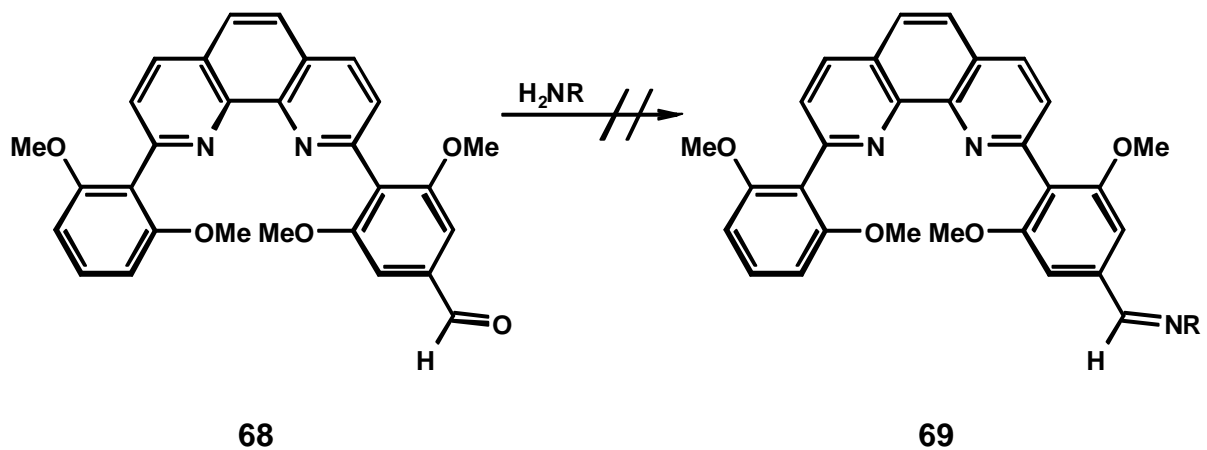
Neben der Chlormethylgruppe lassen sich prinzipiell auch noch andere funktionelle Gruppen in die 4'-Position der konkaven 1,10-Phenanthroline einbringen. Als Beispiel wurde im Rahmen dieser Arbeit noch eine Formylgruppe in der 4'-Position eingeführt. Hierzu wurde die Boronsäure **45** per Suzuki-Kupplung mit dem 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**59**) verknüpft. Das Phenanthrolin **67** wurde nach Umkristallisieren aus Chloroform/*n*-Pentan in einer Ausbeute von 94 % erhalten.



Zur Freisetzung der geschützten Formylgruppe wurde das Phenanthrolin **67** 18 h in konzentrierter Salzsäure gerührt. Das in 4'-Position formylierte konkave Phenanthrolin **68** konnte nach Chromatographie mit Dichlormethan an Alox basisch in einer Ausbeute von 89 % isoliert werden.



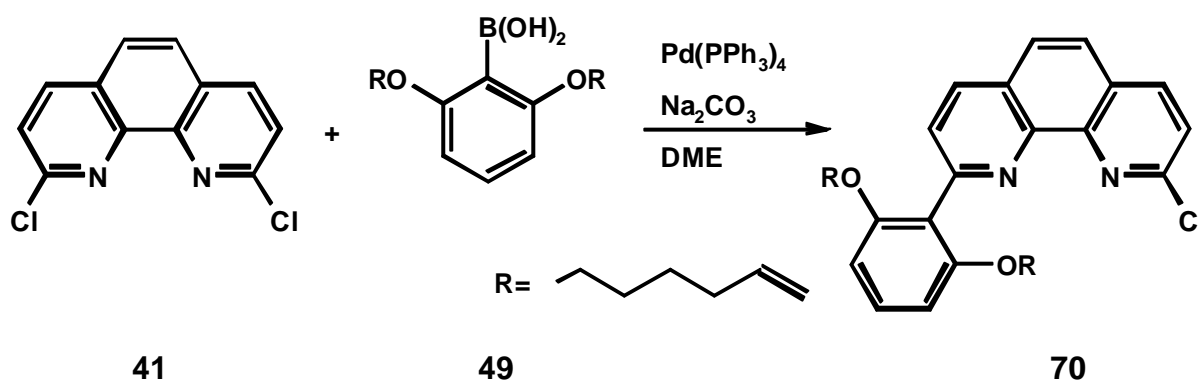
Nun sollte es möglich sein, durch Iminbildung und anschließende Reduktion mit z.B. Natriumborhydrid Amine an das konkave Phenanthrolin **67** zu binden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieser Reaktionsweg allerdings nicht erfolgreich zum Abschluß gebracht werden.



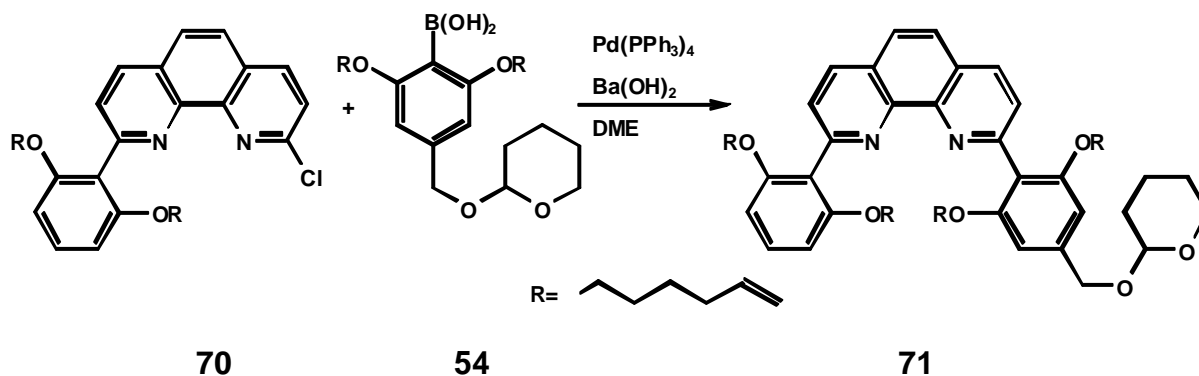
Die Reaktionen zur weiteren Funktionalisierung konkaver 1,10-Phenanthroline wurden daher mit dem nucleophil substituierbaren 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**65**) durchgeführt.

3.4.8 Synthese eines in der 4'-Position substituierten bimakrocyclischen konkaven 1,10-Phenanthrolins

Zur Synthese eines bimakrocyclischen konkaven 1,10-Phenanthrolins wurden die Boronsäuren verwendet, die Hex-5-enoxygruppen enthalten, um eine Ringschlußmetathese zu ermöglichen. Zunächst wurde die 2,6-Di(hex-5-enoxy)benzolboronsäure (**49**) per Suzuki-Kupplung an das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**) gekuppelt. Bei äquimolarem Einsatz erhielt man nur das monogekuppelte Produkt **70**. Das 2-Chlor-9-[2,6-di(hex-5-enoxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**70**) wurde nach Chromatographie mit 1 % Methanol in Dichlormethan und Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan in einer Ausbeute von 82 % isoliert.



Im nächsten Schritt wurde das Chlorphenanthrolin **70** in einer Suzuki-Kupplung mit der 2,6-Di(hex-5-enoxy)-4-[(2-tetrahydropyranyloxy)methyl]benzolboronsäure (**54**) gekuppelt.



Nach Chromatographie mit 2 % Methanol in Dichlormethan wurde das Kupplungsprodukt (**71**) in einer Ausbeute von 71 % erhalten. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Verbindung sauber zu isolieren, doch deuten ¹H-NMR- und Massenspektrum auf die erwünschte Verbindung hin. Problematisch ist auch die Tatsache, daß sich die erhaltene Substanz im Gegensatz zu allen anderen hergestellten 1,10-Phenanthrolinen nicht kristallisieren ließ.

3.5 Verknüpfung der 1,10-Phenanthroline mit Aminosäuren und Peptiden

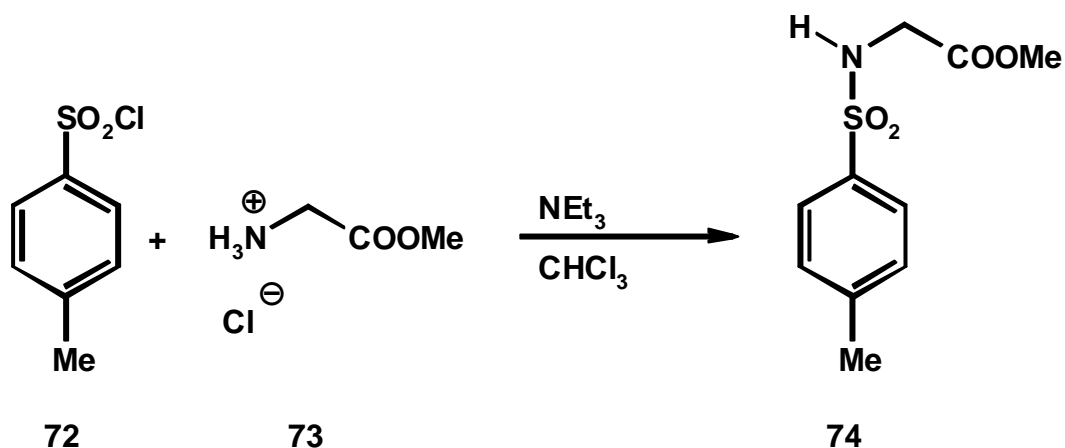
Wie die Reaktion des 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolins (**65**) mit Diethylmalonat zeigt, ist es möglich, das Chloratom durch ein C-Nucleophil zu ersetzen. Wenn es nun gelänge, das Chloratom durch ein N-Nucleophil zu substituieren, bestünde die Möglichkeit, Aminosäuren oder Peptide in der 4'-Position an das konkave 1,10-Phenanthrolin zu binden, wodurch zahlreiche neue Verbindungen erhalten werden könnten, die möglicherweise als Katalysatoren neue Selektivitäten zeigen.

Bei Aminosäuren handelt es sich um primäre Amine, bei denen beide Wasserstoffatome durch Alkylgruppen substituiert werden können. Wenn nun zwei Phenanthrolineinheiten an eine chirale Aminosäure gebunden werden, haben die beiden konkaven Höhlen nicht die gleichen Eigenschaften und wären damit als Katalysator nutzlos. Damit nicht zwei Phenanthrolineinheiten an eine Aminosäure gebunden werden, ist die Einführung einer Schutzgruppe notwendig. Als geeignet hierfür hat sich die Tosylgruppe gezeigt, die gleichzeitig die Acidität des verbleibenden Wasserstoffatoms erhöht. Außerdem sollte die Säurefunktion der Aminosäure als Ester geschützt werden, da sonst die Aminosäure unter Peptidbildung möglicherweise mit sich selbst reagiert.

3.5.1 Verknüpfung des konkaven 1,10-Phenanthrolins mit Glycinmethylester

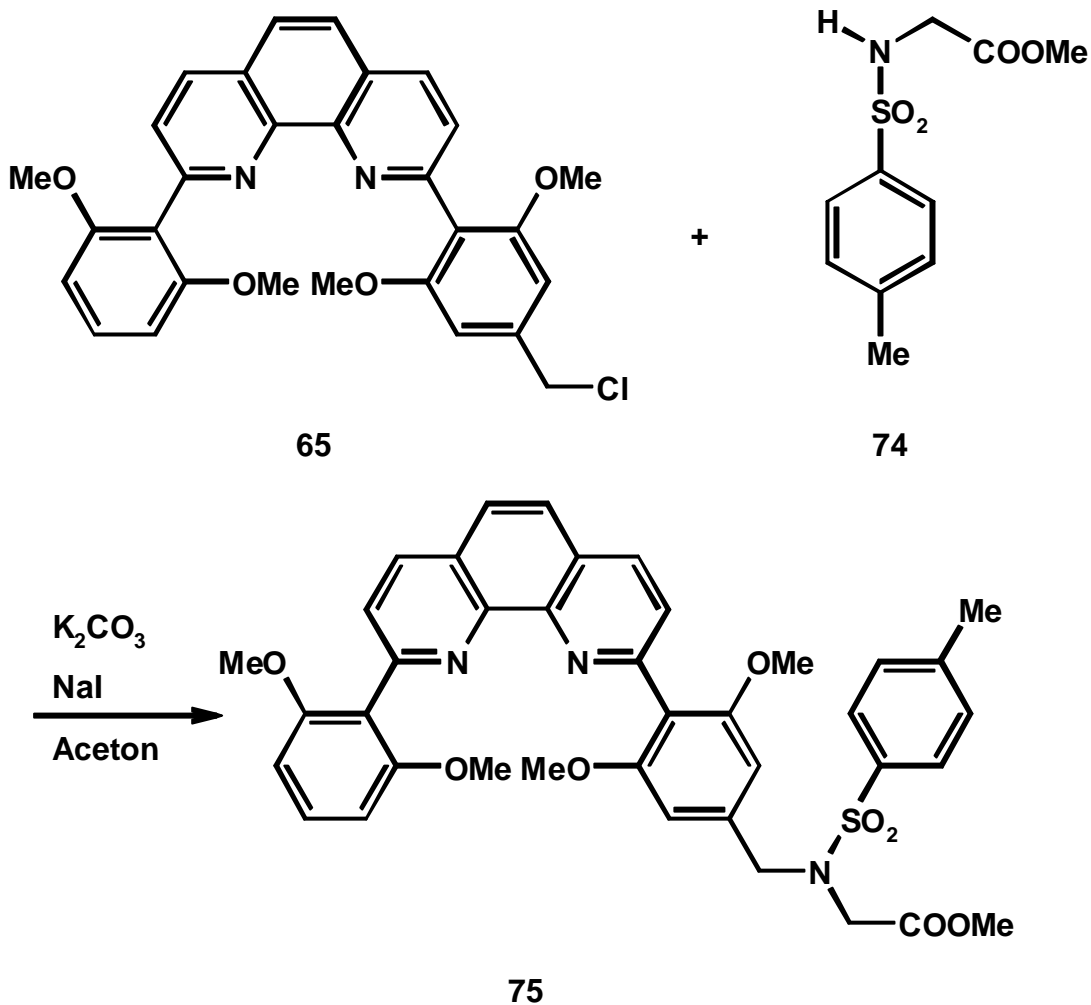
Zunächst wurde die einfachste Aminosäure Glycin an das konkave 1,10-Phenanthrolin **65** gebunden. Zur Verwendung kam hierbei das käufliche

Glycinmethylester-Hydrochlorid (**73**), das im ersten Schritt in Chloroform unter Verwendung von Triethylamin als Base mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**72**) am Stickstoffatom tosyliert wurde^[51].



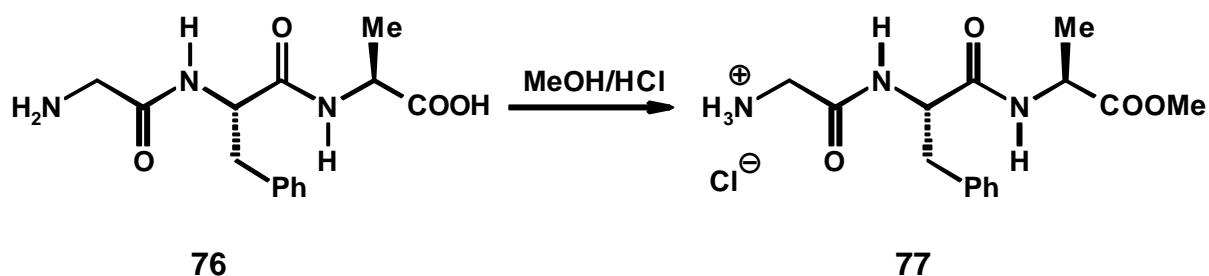
Der *N*-tosylierte Glycinmethylester **74** wurde nach Umkristallisieren aus Methanol/Diethylether in einer Ausbeute von 80 % erhalten.

Die Verknüpfung des *N*-tosylierten Glycinmethylesters **74** mit dem 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**65**) gelang in Aceton unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base und unter Zusatz von Natriumiodid. Nach Chromatographie mit 2 % Methanol in Dichlormethan konnte das mit *N*-tosylgeschütztem Glycinmethylester verknüpfte Phenanthrolin **75** in einer Ausbeute von 67 % isoliert werden.



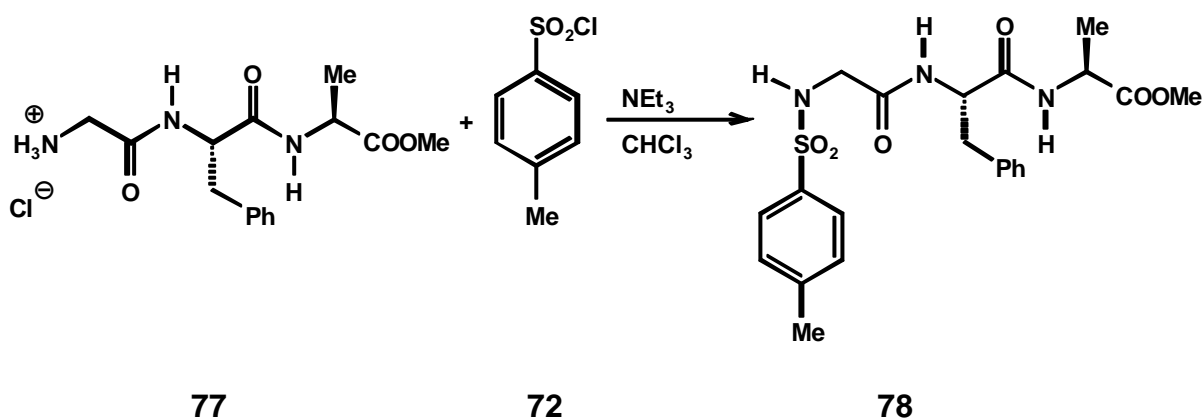
3.5.2 Verknüpfung des konkaven 1,10-Phenanthrolins mit einem Tripeptid

Es ist also prinzipiell möglich, Aminosäuren in der 4'-Position an konkave 1,10-Phenanthroline zu binden. Nun sollte der Verknüpfung von Peptiden mit konkaven 1,10-Phenanthrolinen nichts im Wege stehen. Die Reaktion wurde mit dem käuflichen Tripeptid H-Gly-Phe-Ala-OH **76** durchgeführt. Zunächst mußte das Tripeptid in den Methylester überführt werden, wozu eine gesättigte methanolische Chlorwasserstofflösung verwendet wurde. Hierbei hat sich gezeigt, daß eine kurze Reaktionsdauer notwendig ist, um eine Methanolyse des Tripeptids zu verhindern^[52].

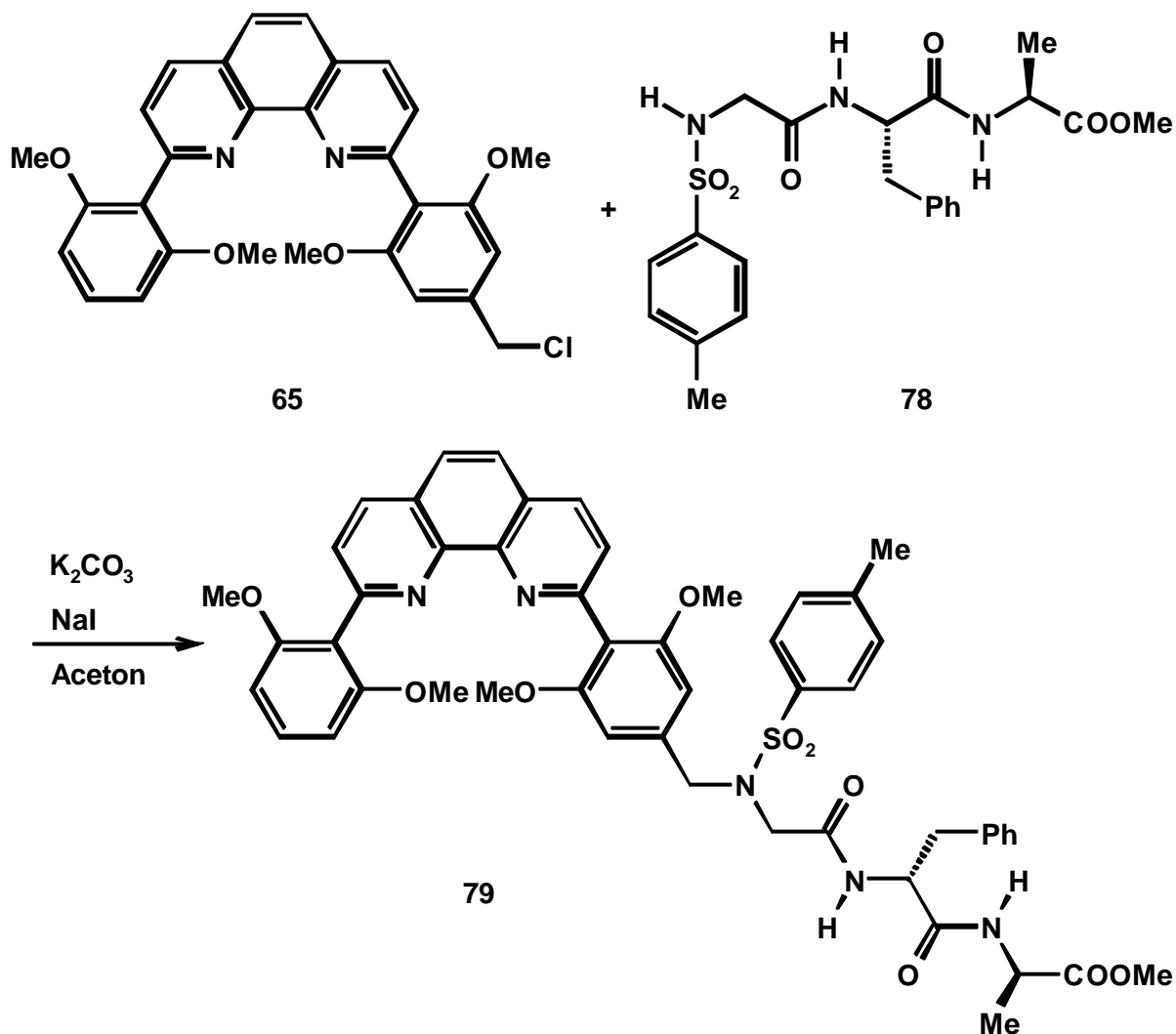


Nach Umkristallisieren aus Methanol/Diethylether wurde das Tripeptid-Hydrochlorid **77** in einer Ausbeute von 83 % erhalten. Eine elementaranalysenreine Darstellung gelang nicht. Das Produkt war jedoch sauber genug für die nächste Synthesestufe.

Die Tosylierung am endständigen Stickstoffatom gelang entsprechend der Tosylierung des Glycinmethylester-Hydrochlorids (**73**) mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**72**) in Chloroform mit Triethylamin als Base. Nach Chromatographie mit 3 % Methanol in Dichlormethan konnte der tosylierte Tripeptidmethylester **78** in einer Ausbeute von 73 % elementaranalysenrein erhalten werden.



Die Verknüpfung des 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolins (**65**) mit dem tosylierten Tripeptidmethylester **78** wurde in Aceton unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base und Zusatz von Natriumiodid durchgeführt. Nach Chromatographie mit 5 % Methanol in Dichlormethan konnte das Tripeptid **79** in einer Ausbeute von 90 % elementaranalysenrein isoliert werden.



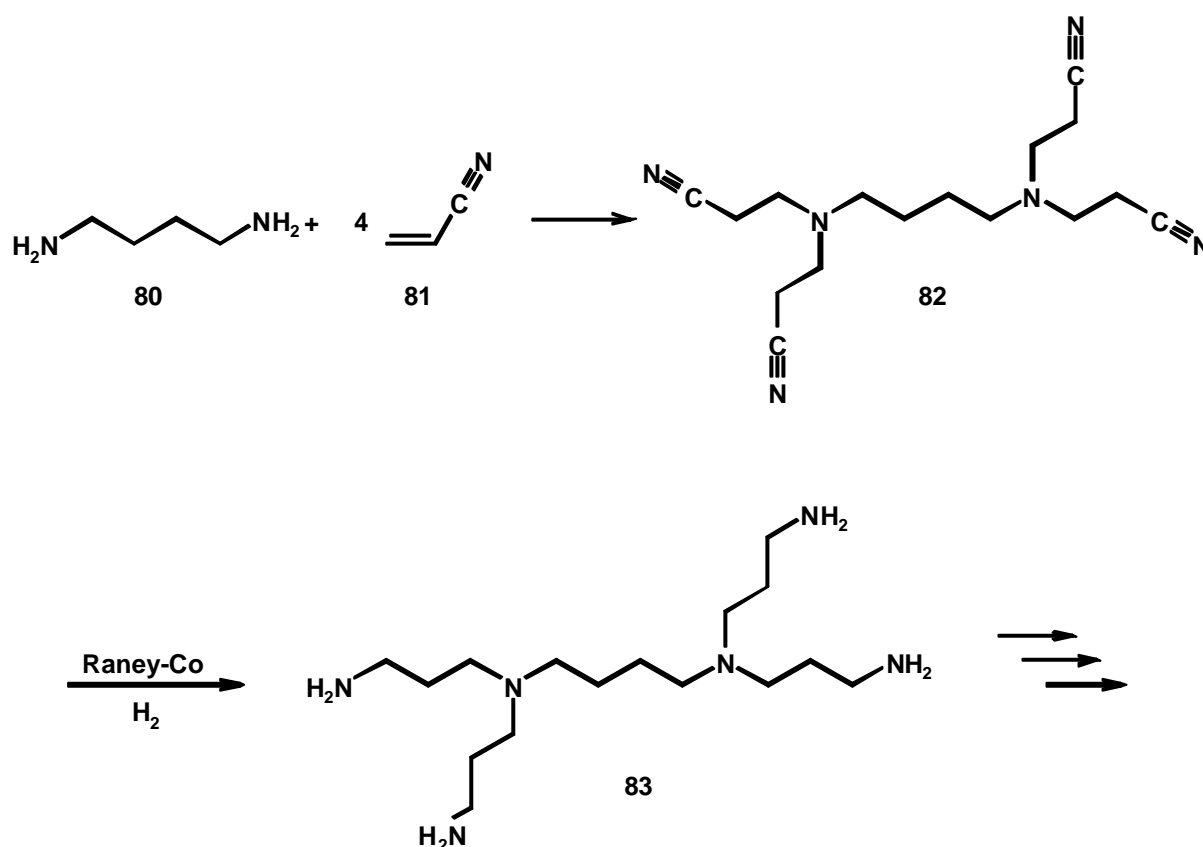
Es konnte also gezeigt werden, daß sich das konkave 1,10-Phenanthrolin **65** ohne Probleme mit Tripeptiden verbinden läßt. Damit ist der Weg frei, durch Variation des Tripeptids eine Vielzahl von Verbindungen zu synthetisieren, die möglicherweise neue katalytische Eigenschaften haben.

3.6 Verknüpfung der Phenanthroline mit Dendrimeren

Nachdem es gelungen war, verschiedene Substituenten in der 4'-Position der konkaven 1,10-Phenanthroline einzuführen, sollte nun versucht werden, ob es nicht möglich sei, die konkaven 1,10-Phenanthroline mit einem Dendrimer zu verknüpfen. Dadurch würde die Möglichkeit bestehen, nach einer Verwendung des konkaven 1,10-Phenanthrolins als Katalysator, diesen durch Nanofiltration wieder

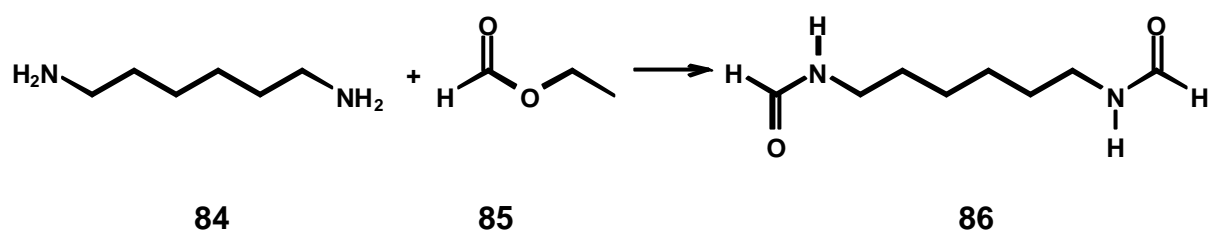
zurückzugewinnen. T. Marquardt gelang es, in einer konvergenten Synthese mit konkaven Pyridinen beladene Dendrimere zu synthetisieren^[53]. Bis jetzt ist es aber nicht gelungen, auch konkave 1,10-Phenanthroline auf Dendrimere zu laden.

Wie gesehen lässt sich das konkave 1,10-Phenanthrolin **65** mit Stickstoff-Nucleophilen umsetzen. Deshalb war es naheliegend zu versuchen, das 1,10-Phenanthrolin in einer divergenten Synthese auf ein Dendrimer mit NH₂-Gruppen auf der Oberfläche zu binden. Hierfür bieten sich die inzwischen käuflichen Poly(propylenimin)-Dendrimere an. Sie wurden zuerst von F. Vögtle nach folgendem Reaktionsschema synthetisiert^[54]:

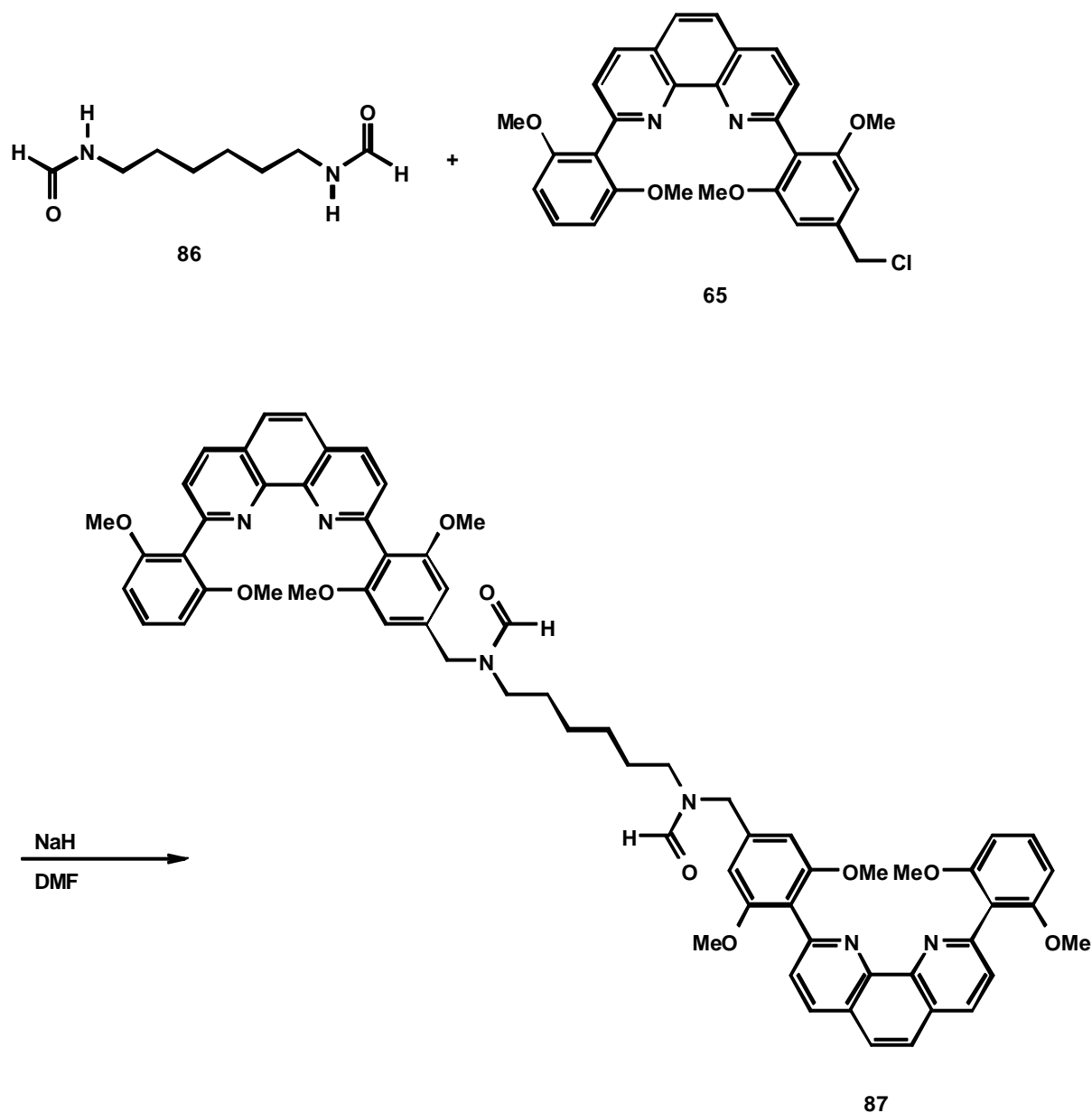


Im ersten Schritt wird per Michael-Addition Acrylnitril (**81**) mit 1,4-Diaminobutan (**80**) umgesetzt. Anschließend wird mit Wasserstoff hydriert. Die neu entstehenden NH₂-Gruppen können dann wieder in einer Michael-Addition eingesetzt werden. Diese Reaktionsschritte können mehrmals wiederholt werden, wodurch hoch verzweigte Moleküle mit NH₂-Gruppen auf der Oberfläche entstehen.

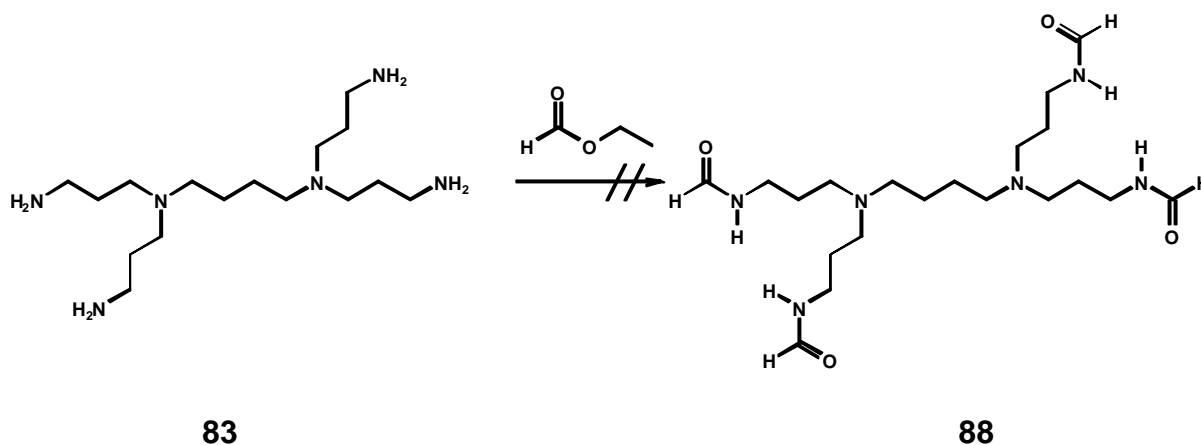
Zunächst wurde anhand eines Diamins probiert, ob eine Verknüpfung des konkaven 1,10-Phenanthrolins mit Polyaminen möglich ist. Damit nicht zwei Phenanthrolineinheiten an ein Stickstoffatom gebunden werden, was bei größeren Dendrimeren zu Platzproblemen führen könnte, wurde eine Schutzgruppe in das verwendete Diamin 1,6-Diaminohexan (**84**) eingeführt. Hierfür wurde 1,6-Diaminohexan (**84**) in Ethylformiat (**85**) unter Rückfluß erhitzt. Nach Umkristallisieren aus Methanol konnte das formylgeschützte Diamin **86** in einer Ausbeute von 86 % isoliert werden.



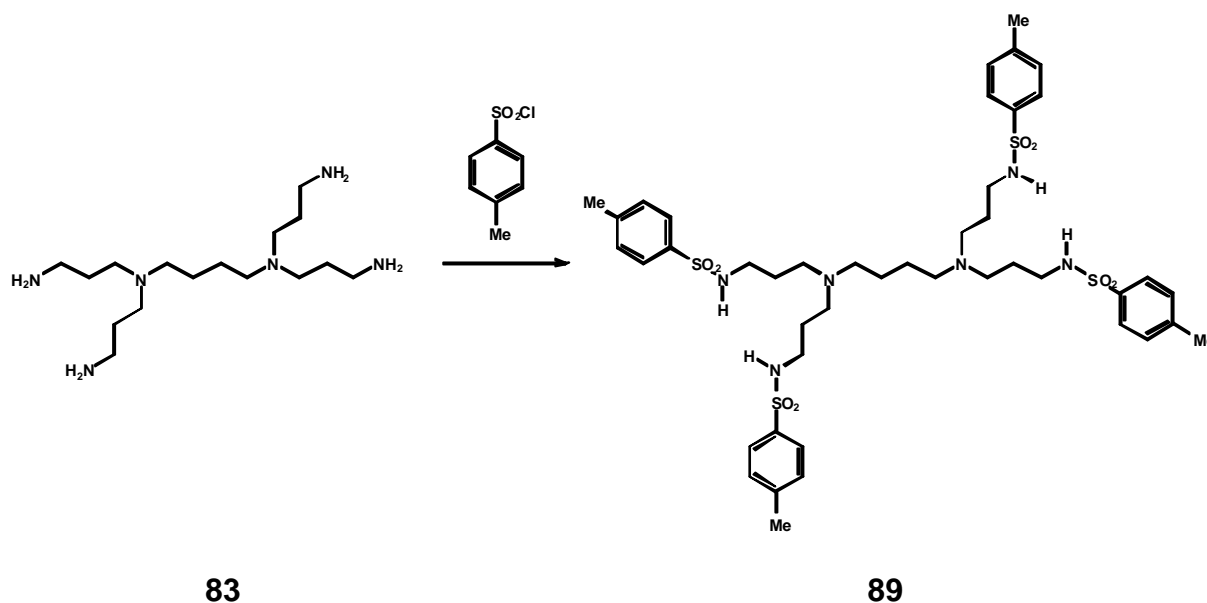
Das formylgeschützte Diamin **86** wurde nun in *N,N*-Dimethylformamid mit Natriumhydrid deprotoniert und anschließend mit dem 1,10-Phenanthrolin **65** umgesetzt. Nach Chromatographie mit 2 % Methanol in Dichlormethan konnte das Kupplungsprodukt **87** in einer Ausbeute von 63 % isoliert werden. Auch durch Variation der Reaktionsdauer und Temperatur und des Verhältnisses von 1,10-Phenanthrolin **65** zu formylgeschütztem Diamin **86** konnte nicht verhindert werden, daß auch ein nicht zu vernachlässigender Teil (20 – 30 %) an monogekuppeltem Produkt entstand. Die Charakterisierung des Kupplungsproduktes **87** erfolgte durch seine ¹H-NMR-, IR- und MS-Spektren (standard und hochaufgelöst) und durch Elementaranalyse. Durch *cis/trans*-Isomerie der Amidgruppe kommt es im ¹H-NMR-Spektrum zur Aufspaltung der Signale für die dem Stickstoffatom benachbarten Protonen. Zudem bekommt man keine scharfen Signale mehr für die Protonen am Phenanthrolingrundgerüst.



Als nächst höhere Stufe sollte versucht werden, das 1,10-Phenanthrolin **65** mit dem verzweigten Tetraamin DAB-Am-4 **83** zu verknüpfen. Auch dieses Tetraamin **83** sollte durch Formylgruppen geschützt werden, indem es in Ethylformiat (**65**) unter Rückfluß erhitzt wurde. Das erhaltene ölige Produkt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Auch eine chromatographische Reinigung mißlang, so daß das Produkt nicht weiter eingesetzt werden konnte.



Als Alternative zur Formylschutzgruppe wurde, wie bei der Verknüpfung mit Aminosäuren, die Tosylschutzgruppe gewählt. Nach Umkristallisieren aus Methanol wurde das tosylgeschützte Tetraamin **89** erhalten. Allerdings enthielt die Substanz nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu beurteilen noch viel Methanol, das auch durch Erhitzen im Vakuum nicht entfernt werden konnte. Ohne Einberechnung des Methanols betrug die Ausbeute 74 %. Da sich die Substanz in keinem anderen relativ leicht flüchtigen Lösungsmittel löst, wurde keine Möglichkeit gesehen, das Methanol zu entfernen. Weil das im Basischen nucleophile Methanol eine Reaktion mit dem 1,10-Phenanthrolin **65** stört, konnte das tosylgeschützte Tetraamin nicht weiter eingesetzt werden. Eine Möglichkeit wäre allerdings, das 1,10-Phenanthrolin **65** in großem Überschuß einzusetzen, nur war leider nicht mehr viel der langwierig zu synthetisierenden Substanz vorhanden.



Als letzte Möglichkeit blieb die Umsetzung des ungeschützten Tetraamins **83** mit dem 1,10-Phenanthrolin **65**. Doch auch bei Verwendung unterschiedlicher Basen und Lösungsmittel konnte nach Analyse der Rohsubstanzen mit dem MALDI-TOF-Massenspektrometer keine Verknüpfung mehrerer Phenanthrolineinheiten mit dem Tetraamin **83** festgestellt werden.

Der Versuch, das konkave 1,10-Phenanthrolin **65** in einer divergenten Synthese an ein Dendrimer zu binden schlug leider fehl. Natürlich besteht die Möglichkeit, in Zukunft zu versuchen, ein mit konkaven 1,10-Phenanthrolinen beladenes Dendrimer in einer konvergenten Synthese zu synthetisieren. Hierzu könnte man das erfolgreich mit Glycin gekuppelte 1,10-Phenanthrolin **75** verwenden und über eine Amidbindung weiter kuppeln. Doch dies ist ein weites Gebiet, das zukünftigen Generation vorbehalten bleiben soll.

4 Cyclopropanierungen

Die Verwendung der konkaven 1,10-Phenanthroline als Liganden in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen ist in der Vergangenheit gut untersucht worden^[55, 56, 57] und damit bestens geeignet, die katalytischen Eigenschaften der neuen konkaven 1,10-Phenanthroline zu bestimmen.

Ein Dreiring kann auf unterschiedliche Arten synthetisiert werden^[58]. Ein Alken wird dabei häufig mit einem Carben oder Carbenoid umgesetzt. Ein bekanntes Beispiel für die Generierung eines Carbens ist die Darstellung von Dichlorcarben aus Chloroform in alkalischer Lösung. Hierbei wird das Hydroxidion durch Phasentransferkatalyse in die organische Phase transportiert, wo es das Chloroform deprotoniert. Aus dem entstandenen CCl_3^- entsteht durch Abspaltung von Chlorid das Dichlorcarben, welches mit einem Alken zu einem Cyclopropan reagieren kann.

Möchte man das einfache Carben verwenden, greift man häufig auf die weit verbreitete Methode von Simmons und Smith zurück^[59], bei der durch Kupfer aktiviertes Zink mit Diiodmethan umgesetzt wird. Das hieraus entstehende Zinkcarbenoid kann mit einem Alken zu einem Cyclopropan reagieren. Zur besseren Steuerung dieser Reaktionen sind inzwischen viele Varianten entwickelt worden^[60].

Die metallkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen zu Metallcarbenen und anschließende Umsetzung mit Alkenen ist die am häufigsten verwendete Methode zur Synthese von Cyclopropanen^[61]. Durch die Wahl des Liganden, an den das Metallatom koordiniert ist, ist eine Beeinflussung der Stereoselektivität möglich. Die Abspaltung des Stickstoffs aus Diazoverbindungen wird von zahlreichen Metallen unterstützt. In der Literatur werden am häufigsten Systeme mit Kobalt(II)-, Kupfer(I,II)-, Palladium(II)- und Rhodium(II)-Salzen beschrieben^[62].

Mit Hilfe von chiralen Liganden an Kupfer gelang es Noyori, eine asymmetrische Cyclopropanierung durchzuführen^[63]. Bis heute wurden mit zahlreichen chiralen Liganden vor allem an Styrol Cyclopropanierungen durchgeführt.

Als Beispiele seien hier einige Kupfer-Komplexe genannt:

- Bis(salenato)-Cu(II)-Komplexe^[63]
- Salenato-Cu(II)-Komplexe^[63]
- Semicorrinato-Cu(II)-Komplexe^[64]
- 5-Aza-Semicorrin-Cu(I)-Komplexe^[65]
- Bis(oxazolin)-Cu(II)-Komplexe^[66]
- Bipyridin-Cu(II)-Komplexe^[67]

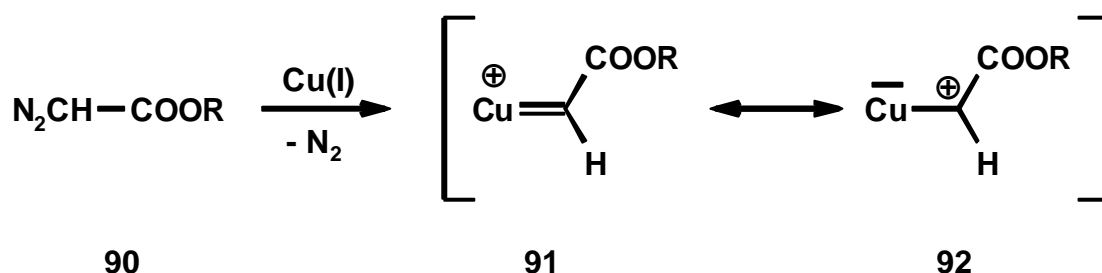
Bei sehr hohen Enantiomerenüberschüssen von teilweise über 90 % blieben die Diastereomerenüberschüsse bei Verwendung von Ethyldiazoacetat mit ca. 50 %

zunächst doch sehr gering. Zu guten Diastereoselektivitäten kam man mit achiralen Metallkomplexen wie den folgenden:

- Porphyrinato-Fe(II)-Komplexe^[68]
- Porphyrinato-Rh(III)-Komplexe^[69]
- Porphyrinato-Os(II)-Komplexe^[70]
- Konkave 1,10-Phenanthrolin-Cu(I)-Komplexe^[18, 55, 56, 57]

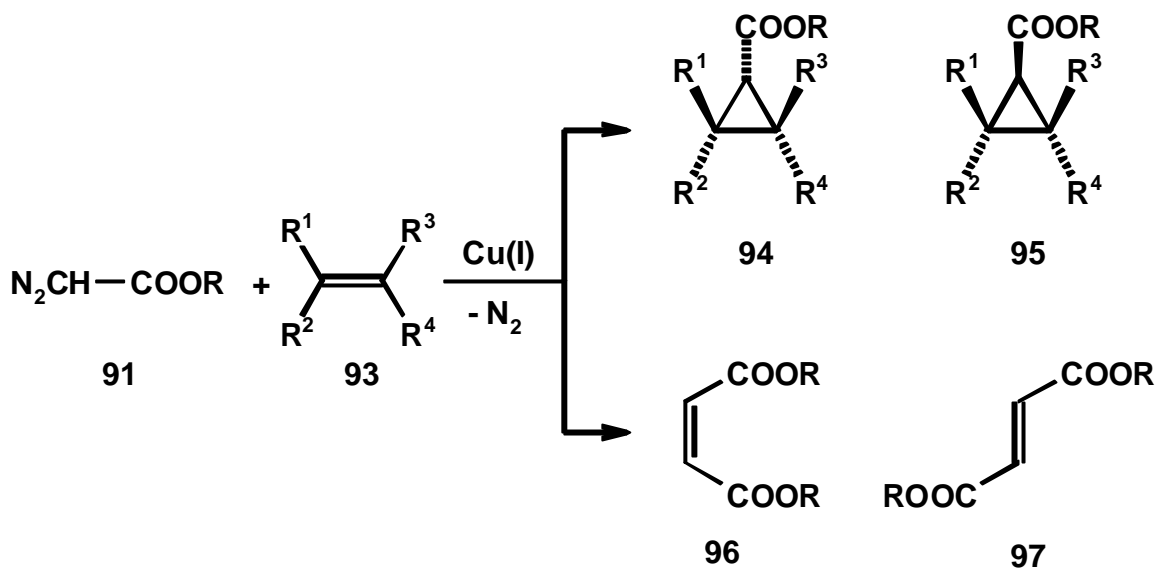
4.1 Cu(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen mit Alkyldiazoacetaten

Ohne Zusatz eines Metallions als Katalysator reagieren Alkyldiazoacetate **90** nicht mit Alkenen, da sie nucleophil sind. Erst das nach einer Cu(I)-katalysierten Stickstoffabspaltung entstehende Kupfercarbenoid kann mit einer Doppelbindung reagieren.

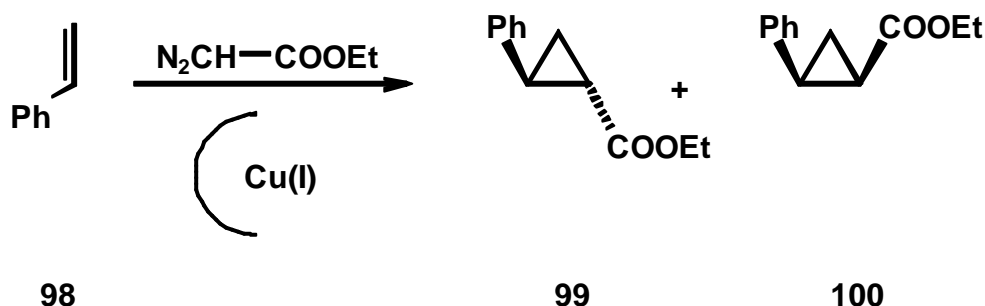


Der nucleophile Charakter des Carbenoids wird in den mesomeren Grenzstrukturen **91**, **92** sichtbar. In der hier rechts abgebildeten Grenzstruktur **92** besitzt das Kohlenstoffatom lediglich ein Elektronensextett und ist positiv geladen.

Das so gebildete Kupfercarbenoid kann bei Zusatz eines substituierten Alkens **93** zu vier verschiedenen Produkten abreagieren. Zum einen bilden sich die beiden diastereomeren Cyclopropane **94**, **95**, andererseits reagiert das Kupfercarbenoid auch mit unzersetztem Alkyldiazoacetat zu den beiden Dimerisierungsprodukten Dialkylmaleat **96** und Dialkylfumerat **97**.

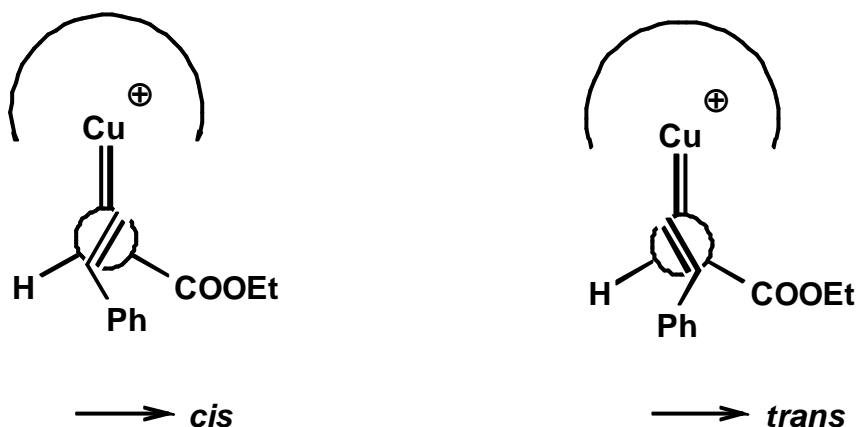


Die in der Literatur am häufigsten durchgeführte Cyclopropanierungsreaktion ist die Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat. Als Liganden für das Cu(I)-Ion wurden für diese Reaktion auch schon die bereits bekannten konkaven 1,10-Phenanthroline **6** eingesetzt^[55, 56, 57].



Bei der Verwendung der konkaven 1,10-Phenanthroline **6**, die kein Calixaren-Grundgerüst enthalten, als Liganden am Cu(I)-Ion, in der Zeichnung durch einen Halbkreis symbolisiert, erhöht sich die Diastereoselektivität der Reaktion in Richtung zum *trans*-Produkt **99**. Eine Erklärung hierfür liefert die konkave Geometrie des Kupfercarbenoids. Die Annäherung eines Alkens ist durch die sterische Abschirmung des konkaven 1,10-Phenanthrolinliganden nur von einer Seite her möglich, nämlich von der offenen Unterseite des Liganden. Für die Ausbildung einer Bindung zwischen Alken und Carbenoid müssen die Doppelbindungen parallel zueinander angeordnet sein, wodurch sich zwei verschiedene Übergangszustände bilden können, die zu den

zwei unterschiedlichen Produkten führen. Am Beispiel der Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat sind die beiden Übergangszustände im folgenden Bild dargestellt.



Durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Phenylrest und der Estergruppe kommt es bevorzugt zur Bildung des *trans*-Produktes. Dieses Modell lässt sich auf alle Alkene und Diazoessigsäureester anwenden. Die besondere Geometrie der auf Calixaren-Basis bestehenden konkaven 1,10-Phenanthroline bewirkt eine genau umgedrehte Diastereoselektivität^[57, 71].

4.2 Cyclopropanierungen mit den neuen konkaven 1,10-Phenanthroline

Die neuen konkaven 1,10-Phenanthroline **65**, **66**, **75** und **79** wurden nun im Vergleich zum bekannten konkaven Phenanthrolin **12** und zum unkomplexierten Cu(I)-Ion als Liganden in der Cu(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat eingesetzt. Zum besseren Vergleich wurden alle Reaktionen gleichzeitig im Batch-Ansatz durchgeführt.

In Abbildung 1 sind die erzielten Ausbeuten bei den einzelnen Cyclopropanierungsreaktionen dargestellt. Höhere Ausbeuten wären durch den Einsatz einer Spritzenpumpe bei der Zugabe des Ethyldiazoacetats möglich. Zum besseren Vergleich wurde hier aber darauf verzichtet. Die Ausbeuten an Cyclopropanen liegen bei allen Ansätzen im Bereich von 60 % bis ca. 70 %. Die Ausbeuten an Maleat und Fumerat liegen zwischen 14 % bei Verwendung keines

Liganden und 30 % bei Verwendung des konkaven 1,10-Phenanthrolins **75**. Die Ergebnisse decken sich mit denen von M. Hagen^[55] bei der Verwendung des konkaven 1,10-Phenanthrolins **12** als Ligand und bei der Durchführung der Reaktion ohne Ligand. Allerdings wurden bei den hier durchgeführten Versuchen leicht höhere Ausbeuten (ca. 5 %) an Cyclopropanen erzielt.

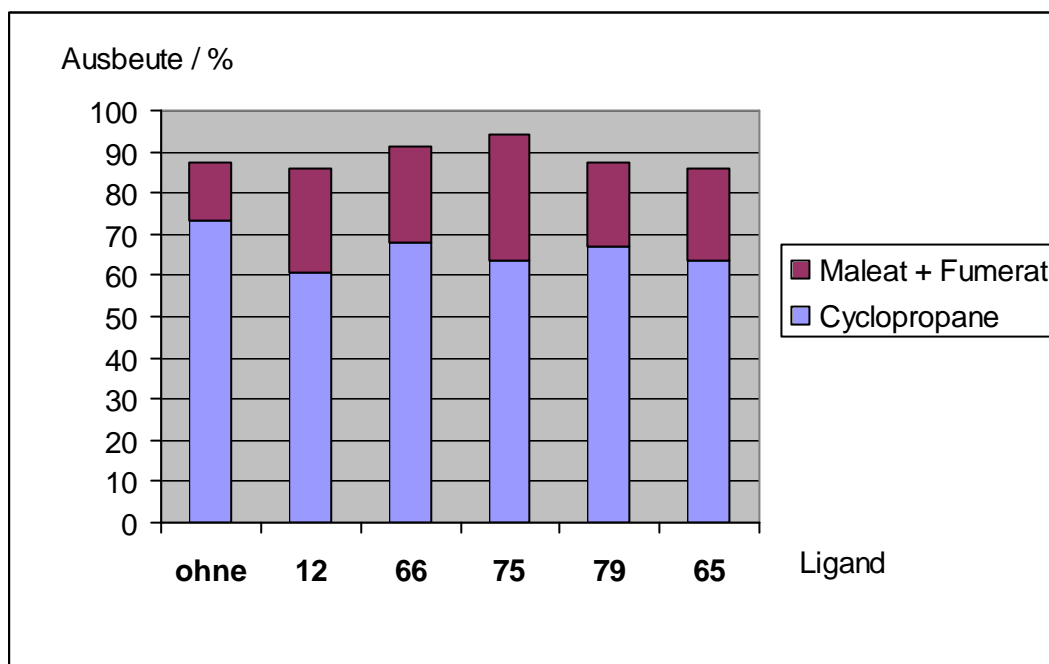


Abbildung 1: Ausbeuten an Cyclopropanen **99**, **100** und Maleat **96** und Fumerat **97** bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat unter Verwendung unterschiedlicher Liganden.

Interessanter als die erzielten Ausbeuten sollte aber die erreichte Diastereoselektivität sein. Abbildung 2 zeigt das Verhältnis des *trans*-Produktes **99** zum *cis*-Produkt **100** bei der Verwendung der unterschiedlichen Liganden.

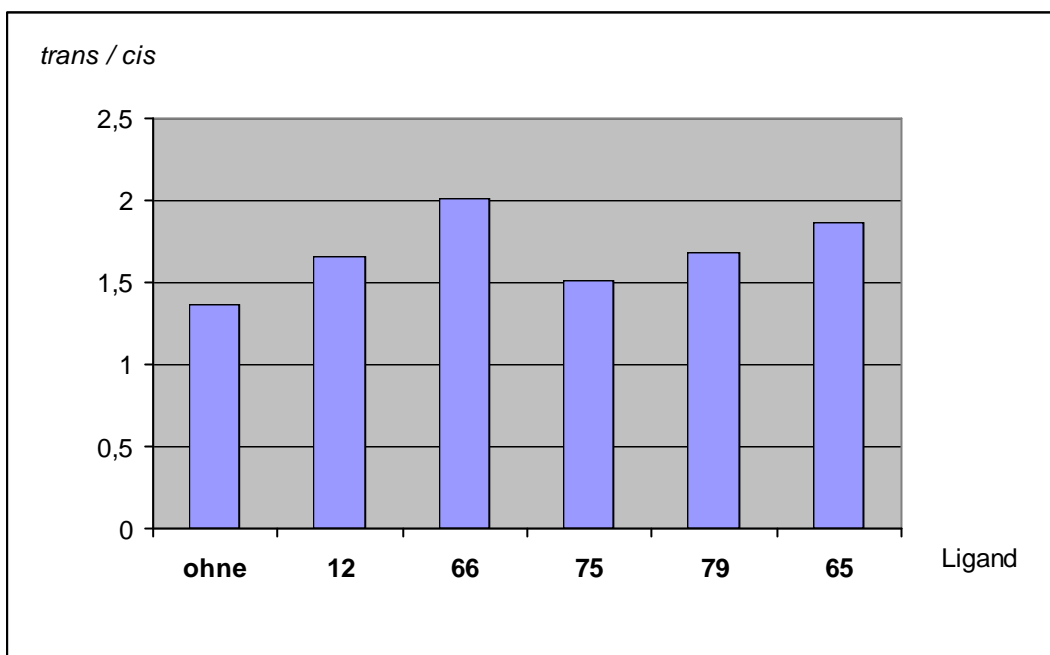


Abbildung 2: Verhältnis des *trans*-Produktes **99** zum *cis*-Produkt **100** bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat unter Verwendung unterschiedlicher Liganden.

Auch hier decken sich die Ergebnisse ungefähr mit denen, die M. Hagen^[55] bei der Verwendung des konkaven Phenanthrolins **12** als Ligand und bei der Durchführung der Reaktion ohne Ligand erhielt. Sie liegen bei 1.4 bzw. 1.7. Alle neuen in der 4'-Position substituierten verwendeten Liganden zeigen keine signifikanten Unterschiede zum unsubstituierten konkaven 1,10-Phenanthrolin **12**. Sie liegen alle im Bereich von 1.5 für Ligand **75** bis 2.0 für Ligand **66**. Die Diastereoselektivitäten liegen aber allesamt höher als bei Verwendung des reinen Kupfersalzes, was ganz deutlich zeigt, daß die neu synthetisierten in der 4'-Position substituierten konkaven 1,10-Phenanthroline zumindest in der Cu(I)-katalysierten Cyclopropanierung katalytisch noch wirksam sind.

Auch bei den Nebenprodukten Maleat **96** und Fumerat **97** verschiebt sich das Verhältnis zum *trans*-Produkt Fumerat **97** bei Einsatz eines konkaven 1,10-Phenanthrolins als Ligand. Abbildung 3 zeigt das Verhältnis von Fumerat **97** zu Maleat **96** im Vergleich zum Verhältnis des *trans*-Produktes **99** zum *cis*-Produkt **100** bei der Verwendung der unterschiedlichen Liganden.

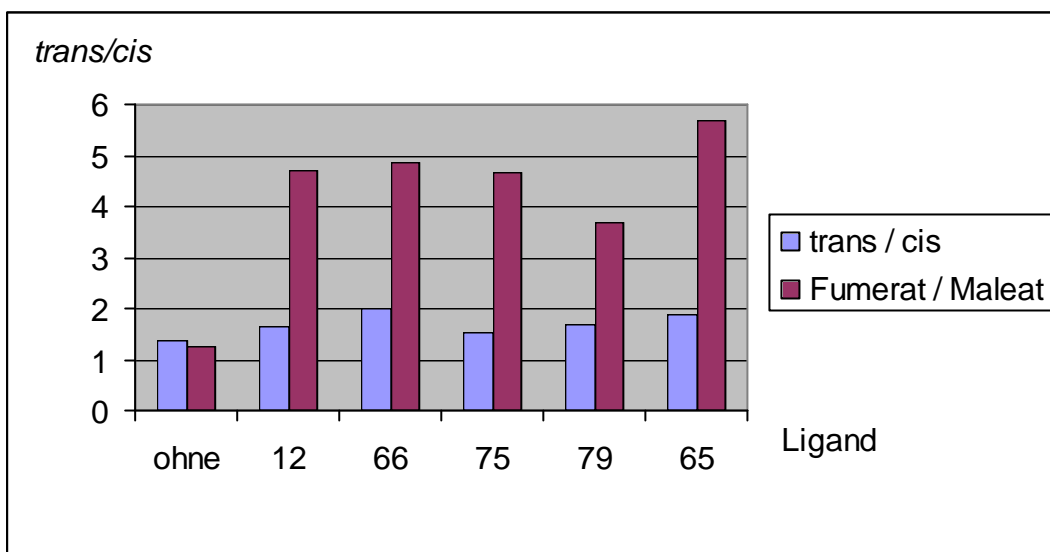


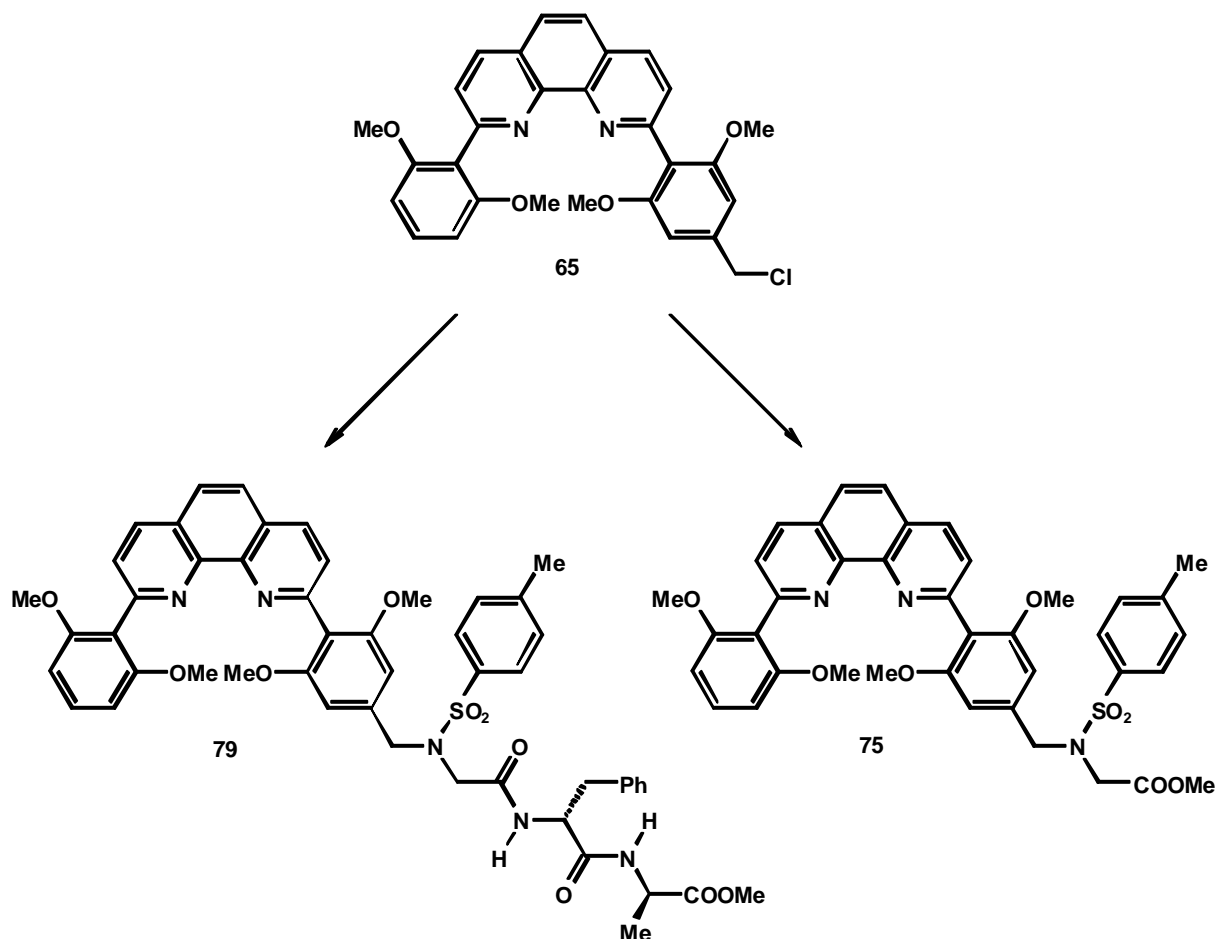
Abbildung 3: Verhältnis von Fumerat **97** zu Maleat **96** im Vergleich zum Verhältnis des *trans*-Produktes **99** zum *cis*-Produkt **100** bei der Verwendung der unterschiedlichen Liganden.

Bei der durchgeführten Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat konnten wie zu erwarten keine neuen Selektivitäten bei Verwendung der neuen konkaven 1,10-Phenanthroline erreicht werden. Allerdings sollte aber auch erst überprüft werden, ob die neuen Liganden katalytisch wirksam sind, was bewiesen werden konnte. Möglicherweise erreicht man mit anderen Alkenen, die in Wechselwirkung mit dem Substituenten in 4'-Position treten können, ganz neue Selektivitäten. Dies muß in Zukunft weiter erforscht werden. Eine Möglichkeit wäre die Cyclopropanierung eines Gemisches aus verschiedenen Alkenen. Die Alkene, die eine attraktive Wechselwirkung zum Substituenten in 4'-Position zeigen, sollten hierbei bevorzugt cyclopropaniert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurden 24 noch nicht literaturbekannte Verbindungen synthetisiert, die mit den üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert wurden. Wo es möglich war wurden Mikroanalysen durchgeführt, wobei festgestellt

wurde, daß alle neu synthetisierten 1,10-Phenanthroline zusammen mit Lösungsmittel kristallisieren. Die Synthese eines offenkettigen konkaven 1,10-Phenanthrolins **65** mit einer Chlormethylgruppe in 4'-Position als funktionelle Gruppe ist in einer 14-stufigen konvergenten Synthese gelungen. Hierzu wurden die Brückenköpfe nicht mit Hilfe der klassischen Lithiumchemie sondern durch Suzuki-Kupplung mit dem 1,10-Phenanthrolin (**9**) verknüpft. Außerdem wurden die Voraussetzungen für die Synthese eines bimakrocyclischen konkaven 1,10-Phenanthrolins mit einer funktionellen Gruppe in der 4'-Position geschaffen, indem das für eine Ringschlußmetathese benötigte mit Alkenoxysubstituenten versehene konkave 1,10-Phenanthrolin **71** synthetisiert wurde. Dieses müßte allerdings zuerst in reiner Form gewonnen werden.



Das neu synthetisierte konkave 1,10-Phenanthrolin **65** konnte erfolgreich mit *N*-tosylgeschütztem Glycinmethylester zu Verbindung **75** und einem *N*-tosylgeschütztem Tripeptid zu Verbindung **79** verknüpft werden. Durch den Einsatz

der neuen konkaven 1,10-Phenanthroline als Liganden in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol konnte gezeigt werden, daß sie weiterhin katalytisch aktiv sind.

Eine Verknüpfung des konkaven 1,10-Phenanthrolin **65** mit einem käuflichen Dendrimer gelang nicht, lediglich die Verknüpfung mit einem formylgeschützten Diamin war erfolgreich.

Mit dieser Arbeit wurden die Voraussetzungen geschaffen, konkave 1,10-Phenanthroline an Peptide zu binden, wodurch die Möglichkeit besteht, eine Vielzahl von neuen konkaven 1,10-Phenanthrolinen zu synthetisieren und damit Bibliotheken zu schaffen. Diese neuen an Peptide gebundenen 1,10-Phenanthroline könnten ganz neue Substratspezifitäten gegenüber Alkenen zeigen, die sich aber nicht ohne weiteres vorherbestimmen lassen. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindungen müßten deshalb in einem geeigneten Screeningverfahren bestimmt werden. Ein Ansatz hierfür wäre die Cyclopropanierung eines Gemisches an Alkenen. Das Alken mit der größten attraktiven Wechselwirkung zum Peptidrest würde bevorzugt cyclopropaniert werden.

Zudem sollte es möglich sein, auch bimakrocyclische konkave 1,10-Phenanthroline zu synthetisieren, die eine noch höhere Abschirmung des reaktiven Zentrums besitzen. Auch die Anknüpfung an Dendrimere sollte möglich sein, wobei man sich allerdings einer konvergenten Synthese bedienen sollte, da die Ausbeuten bei den Verknüpfungsreaktionen nicht hoch genug sind, um ein fertiges Dendrimer vollständig mit 1,10-Phenanthrolinen zu beladen.

6 Hinweise zum Experimentellen Teil

6.1 Verwendete Geräte

NMR-Spektren

200 MHz: FT-NMR-Spektrometer AC 200, Fa. Bruker.

300 MHz: FT-NMR-Spektrometer AM 300, Fa. Bruker.

500 MHz FT-NMR-Spektrometer DRX 500, Fa. Bruker.

Interner Standard: TMS

IR-Spektren

1600 Series FT-IR-Spektrometer, Fa. Perkin Elmer.

Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi (bis 250 °C, nicht korr.)

Elementaranalysen:

Elementar Analyzer 240, Fa. Perkin Elmer.

Gaschromatographie

Varian 3300, Fa. Varian Associates.

Säule: Optima 1 / 25 m, 25 µm Filmdicke, 0.32 mm ID, Fa. Macherey-Nagel.

Flow (N₂): 2 ml/min.

Split: 20:1.

Injektortemperatur: 250 °C

Detektor: FID (250 °C).

Integrator: Varian 4290, Fa. Varian.

6.2 Verwendete Chemikalien

6.2.1 Wasserfreie Lösungsmittel

Aceton wurde von P_4O_{10} destilliert.

Benzol wurde über Natrium unter Rückfluß erhitzt und nach Blaufärbung des Indikators (Benzophenon) abdestilliert.

Chloroform wurde von Calciumchlorid destilliert.

Cyclohexan wurde von P_4O_{10} destilliert.

Dichlormethan wurde von Calciumhydrid destilliert.

Diethylether wurde über Kaliumhydroxid/Triphenylphosphin vorgetrocknet und abdestilliert. Anschließend wurde über Natriumdraht unter Rückfluß erhitzt und nach Blaufärbung des Indikators (Benzophenon) abdestilliert.

***N,N*-Dimethylformamid**, Fa. Fluka, max. 0.01 % H_2O .

Ethanol wurde von Natrium destilliert.

Methanol wurde von Magnesium destilliert.

Tetrahydrofuran wurde von Kaliumhydroxid destilliert und anschließend von Litiumaluminiumhydrid unter Zusatz von Triphenylmethan bis zur Rotfärbung erhitzt und anschließend destilliert.

Toluol wurde über Natrium unter Rückfluß erhitzt und nach Blaufärbung des Indikators (Benzophenon) abdestilliert.

Alle anderen Lösungsmittel wurden ohne Vorbehandlung verwendet und sind hier nicht extra aufgeführt.

6.2.2 Reagenzien

Aluminiumoxid, Fa. Macherey-Nagel, basisches Aluminiumoxid, Aktivität I (abgekürzt mit Alox basisch), Aktivität II-III (abgekürzt mit Alox II-III).

4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure, 98 %, Fa. Lancaster.

6-Brom-1-hexen, 95 %, Fa. Fluka.

2-Bromresorcin wurde von F. Fahrenkrug zur Verfügung gestellt.

n-Butyllithium, 2.5 M Lösung in Hexanfraktion, Fa. Aldrich.

Celite, Filter Gel, Fa. Fluka.

2-Chlor-1,10-phenanthrolin wurde von M. Hagen zur Verfügung gestellt.

DAB-Am-4, Fa. Aldrich.

1,6-Diaminohexan, Fa. Aldrich.

1,2-Dibromethan, > 99 %, Fa. Merck.

1,3-Dihydroxy-5-methylbenzol, 98 %, Fa. Fluka.

3,4-Dihydro-2H-pyran, 97 %, Fa. Fluka (abgekürzt mit Dihydropyran).

Diisopropylaluminiumhydrid, 1.0 M Lösung in Hexanfraktion, Fa. Aldrich.

Dimethylsulfat, > 99 %, Fa. Merck.

Ethyldiazoacetat, ~95 %, Fa. Fluka.

Glycinmethylester-Hydrochlorid, 99 %, Fa. Aldrich.

Glycylphenylalanylalanin Monohydrat, Fa. Bachem.

Kieselgel, Korngröße 0.06 - 0.20, Fa. Macherey-Nagel.

Kieselgur G, p. A., Fa. Fluka.

Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Hemibenzol-Komplex, techn., 90 %, Fa. Aldrich (abgekürzt mit Kupfer(I)-Triflat).

Lithium (Pulver), 98 %, Fa. Fluka.

Mangandioxid, aktiv, > 90 %, Fa. Fluka.

Natriumhydrid, 60 %ige Dispersion in Mineralöl, Fa. Aldrich.

1,10-Phenanthrolin, wasserfrei, Fa. Chempur.

Phosphorpentachlorid, > 99 %, Fa. Merck.

Phosphorylchlorid, 99 %, Fa. Aldrich.

Resorcindimethylether wurde im Organisch-Chemischen Grundpraktikum hergestellt.

Styrol, > 99%, Fa. Fluka.

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 99 %, Fa. Aldrich.

p-Toluolsulfonsäurechlorid, > 98 %, Fa. Merck.

Trimethylborat, > 99 %, Fa. Fluka.

Alle anderen verwendeten Chemikalien waren von technischer Qualität und wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

7 Synthesen

7.1 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (11)

Unter Argonatmosphäre wurden 373 mg (1.74 mmol) 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) und 100 mg (87 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und 10 min gerührt. Eine Lösung von 317 mg (1.74 mmol) 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (**42**) in 2 ml Ethanol und 1.8 ml einer 2 N wässrigen Natriumcarbonatlösung wurden nacheinander hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 ml Dichlormethan und 10 ml Wasser hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde aus Chloroform/Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 398 mg (72 %)

Schmp.: 189 °C

Lit.^[20]: 189 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2931 cm^{-1} (aliph. C-H); 1587, 1471 (arom.); 1249, 1106 (C-O-C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.70 (s, 6 H, ArOCH_3); 6.67 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3',5'-H); 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4'-H); 7.57 (dd, J = 4.4 Hz, J = 8.1 Hz, 1 H, 8-H); 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 3-H); 7.77 (m_c , 2 H, 5,6-H); 8.21 (dd, J = 1.8 Hz, J = 8.1 Hz, 1 H, 7-H); 8.24 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 4-H); 9.17 (dd, J = 1.8 Hz, J = 4.4 Hz, 1 H, 9-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (67) [M^+]; 315 (100) [$M^+ - H$]; 298 (69) [$M^+ - H_2O$]; 287 (11) [$M^+ - CHO$]; 285 (28) [$M^+ - CH_3O$]; 271 (17) [$M^+ - C_2H_5O$]; 255 (65) [$M^+ - C_2H_5O_2$].

7.2 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (12)

200 mg (803 μ mol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**), 293 mg (1.61 mmol) 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (**42**) und 94 mg (81 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden mit 10 ml 1,2-Dimethoxyethan und 1.6 ml 2 N Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 d unter Rückfluß

erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über basisches Alox basisch filtriert.

Ausbeute: 300 mg (83 %)

Schmp.: >250 °C

Lit.^[20]: >250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3002 cm^{-1} (arom C-H); 2942, 2832 (aliph. C-H); 1581, 1469 (arom.); 1249, 1099, (C-O-C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.69 (s, 12 H, ArOCH_3); 6.68 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H); 7.36 (t, J = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H); 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H); 7.84 (s, 2 H, 5,6-H); 8.28 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 452 (84) [M^+]; 451 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 434 (36) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$]; 423 (12) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$]; 421 (24) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$]; 403 (14) [$\text{M}^+ - \text{CH}_5\text{O}_2$].

7.3 1,3-Dimethoxy-5-methylbenzol (22)

Unter Argonatmosphäre wurden 5.0 g (35 mmol) 1,3-Dihydroxy-5-methylbenzol (**21**) zu 4.9 g (88 mmol) in 35 ml Wasser gelöstem Kaliumhydroxid gegeben. Anschließend wurden 6.7 ml Dimethylsulfat so zugetropft, daß die Temperatur unter 15 °C blieb. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen und Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml 2 N Natronlauge und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 3.1 g (64 %)

Sdp.: 42 °C (0.125 Torr)

Lit.^[72]: 111 – 112 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 (s, 3 H, ArCH_3); 3.76 (s, 6 H, ArOCH_3); 6.3 (m, 3 H, Ar-H).

7.4 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-methylbenzol (24)

In 25 ml wasserfreiem Diethylether wurden 5.0 g (33 mmol) 1,3-Dimethoxy-5-methylbenzol (21) gelöst und unter Eiskühlung mit 13 ml einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexanfraktion versetzt. Die klare, gelbe Lösung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Zu der abgekühlten Reaktionsmischung wurde eine Lösung von 4.3 ml (50 mmol) 1,2-Dibromethan in 30 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Anschließend wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 30 ml 2 N Schwefelsäure hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.5 g (33 %)

Schmp.: 74 °C

Lit.^[73]: 74 – 75 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966, 2839 cm^{-1} (aliph.); 1586, 1466 (arom.); 1239 (C-O-C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3 H, ArCH₃); 3.88 (s, 6 H, ArOCH₃); 6.40 (s, 2 H, Ar-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232, 230 (95, 100) [M⁺]; 217, 215 (2, 2) [M⁺ - CH₃]; 202, 200 (3, 3) [M⁺ - 2CH₃]; 189, 187 (16, 19) [M⁺ - C₂H₃O].

7.5 2-(2,6-Dimethoxy-4-methylphenyl)-1,10-phenanthrolin (25)

Zu einer Suspension von 142 mg (20.5 mmol) Lithiumpulver in 5 ml wasserfreiem Diethylether wurde unter Argonatmosphäre eine Lösung von 1.5 g (6.5 mmol) 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-methylbenzol (24) in 20 ml wasserfreiem Diethylether gegeben. Nach 2.5 h Erhitzen unter Rückfluß wurde eine Suspension von 0.72 g (4.0 mmol) 1,10-Phenanthrolin (9) in 10 ml wasserfreiem Toluol hinzugegeben. Anschließend wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser wurde 1 h kräftig gerührt. Die organische Phase wurde nach Zugabe von 20 ml

Dichlormethan abgetrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Nach zweimaligem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit je 10 ml Wasser wurde zur Entfernung der Schwebstoffe filtriert. Das orangefarbene Filtrat wurde mit 7.0 g (80 mmol) Braunstein versetzt und 4 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Der Braunstein wurde über ein Natriumsulfat/Kieselgur G-Polster abfiltriert. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde aus wenig Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 0.38 g (29 %)

Schmp.: 196 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.46 (s, 3 H, ArCH₃); 3.69 (s, 6 H, ArOCH₃); 6.55 (s, 2 H, 3',5'-H); 7.58, 7.62 (2 H, d, *J* = 8.2 Hz, 3-H, dd, *J* = 5.3 Hz, *J* = 8.1 Hz, 8-H); 7.83 (m_c, 2 H, 5,6-H); 8.27 (2 H, d, *J* = 8.2 Hz, 4-H, dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.1 Hz, 7-H); 9.11 (dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 5,3 Hz, 1 H, 9-H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 330 (65) [M⁺]; 329 (100) [M⁺ - H]; 312 (40) [M⁺ - H₂O]; 299 (13) [M⁺ - CH₃O].

7.6 4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylester (29)

7.6.1 Methode a

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 20.0 g (86.0 mmol) 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**28**) zu 16.8 g (300 mmol) in 160 ml Wasser gelöstem Kaliumhydroxid gegeben. Anschließend wurden 28.6 ml (300 mmol) Dimethylsulfat unter Eiskühlung so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 10 °C stieg. Das Gemisch wurde langsam auf 100 °C erhitzt und 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen des Gemisches wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit 2 N Natronlauge gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 12.1 g (51 %)

Schmp.: 114 – 116 °C

7.6.2 Methode b

Eine Lösung von 4.738 g (20.33 mmol) 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**28**) in 100 ml Aceton wurde mit 8.711 g (63.03 mmol) Kaliumcarbonat und 6.0 ml (63 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Wasser und 50 ml Diethylether aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.233 g (76 %)

Lit.^[22]: 90 %

Schmp.: 118 – 120 °C

Lit.^[22]: 120 – 121 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3001 cm⁻¹ (arom. C-H); 2955 (aliph. C-H); 1717 (C=O); 1587, 1458 (arom.).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.90 (s, 3 H, ArCOOCH₃); 3.93 (s, 6 H, ArOCH₃); 7.25 (s, 2 H, Ar-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276, 274 (98, 100) [M⁺]; 245, 243 (54, 56) [M⁺ - CH₃O].

7.7 4-Brom-3,5-dimethoxybenzylalkohol (**30**)

Zu 11.0 g (32.0 mmol) 4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylester (**29**) in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung 100 ml (100 mmol) einer 1 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexanfraktion so getropft, daß die Temperatur nicht über 20 °C stieg. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurden unter Eiskühlung vorsichtig 15 ml Wasser hinzugegeben. Nachdem 10 min weitergerührt worden war, wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Essigester gewaschen. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Zurück blieb ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 8.05 g (81 %)

Schmp.: 119 – 121 °C

Lit.^[23]: 98 – 100 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3247 cm⁻¹ (arom. C-H); 2955 (aliph. C-H); 1591, 1454 (arom.); 1245, 1127 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.88 (s, 1 H, -OH); 3.90 (s, 6 H, ArOCH₃); 4.67 (s, 2 H, ArCH₂OH); 6.59 (s, 2 H, Ar-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 248, 246 (96, 100) [M⁺]; 233, 231 (7, 11) [M⁺ - CH₃]; 217, 215 (17, 13) [M⁺ - CH₃O].

7.8 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-(2-tetrahydropyranyloxy)methylbenzol (31)

Zu einer Lösung von 8.03 g (32.5 mmol) 4-Brom-3,5-dimethoxybenzylalkohol (**30**) in 200 ml wasserfreiem Dichlormethan wurden 7.4 ml (81 mmol) Dihydropyran und 108 mg (568 μmol) *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert (*R_f* = 0.29).

Ausbeute: 8.30 g (77 %)

Schmp.: 53 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2971, 2835 cm⁻¹ (aliph. C-H); 1588, 1464 (arom.); 1234, 1123 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.4 – 1.9 (m, 6 H, -CH₂-); 3.5 – 3.6 (m, 1 H, -CH₂O-); 3.9 – 4.0 (m, 1 H, -CH₂O-); 3.91 (s, 6 H, ArOCH₃); 4.49 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H, ArCH₂O-); 4.7 (m, 1 H, -OCHO-); 4.75 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H, ArCH₂O-); 6.60 (s, 2 H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 19.5 (t, -CH₂-); 25.4 (t, -CH₂-); 30.6 (t, -CH₂-); 56.4 (q, ArOCH₃); 62.4 (t, ArCH₂O-); 68.6 (t, -CH₂O-); 97.8 (d, -OCHO-); 99.6 (s, 2-C); 104.0 (d, 4,6-C); 139.1 (s, 5-C); 157.0 (s, 1,3-C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332, 330 (3, 4) [M⁺]; 232, 230 (62, 60) [M⁺ - C₅H₈O₂]; 231, 229 (62, 60) [M⁺ - C₅H₉O₂].

Elementaranalyse: C₁₄H₁₉BrO₄ ber.: C 50.77, H 5.78

gef.: C 50.44, H 5.56

7.9 2-[2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranyloxymethyl)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (32)

Zu einer Lösung von 2.000 g (6.039 mmol) 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-(2-tetrahydropyranyloxy)methylbenzol (**31**) in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.7 ml (6.8 mmol) einer 2.5 M Lösung *n*-Butyllithium in Hexanfraktion gegeben. Nachdem 30 min bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurden 2.10 ml (18.8 mmol) Trimethylborat schnell hinzugegeben. Nach langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden 40 ml Wasser dazugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurden 1.166 g (5.435 mmol) 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) und 360 mg (312 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugegeben. Die Mischung wurde in 60 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst, mit 6 ml einer 2 N Lösung von Natriumcarbonat in Wasser versetzt und 20 h bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen wurden 50 ml Dichlormethan und 50 ml Wasser hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das braune, ölige Rohprodukt wurde aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.14 g (91 %)

Schmp.: $155\text{ }^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2932, 2864\text{ cm}^{-1}$ (aliph. C-H); 1582, 1455 (arom.); 1228, 1127, (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.7 - 1.9$ (m, 6 H, $-\text{CH}_2-$); 2.28 (s, ~ 0.5 H, H_2O); 3.5 – 3.6 (m, 1 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 3.70 (s, 6 H, ArOCH_3); 3.9 – 4.0 (m, 1 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4.60 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H, $\text{ArCH}_2\text{O}-$); 4.74 (dd, $J = 2.9$ Hz, $J = 4.5$ Hz, 1 H, $-\text{OCHO}-$); 4.82 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H, $\text{ArCH}_2\text{O}-$); 6.68 (s, 2 H, Ar-H); 7.26 (s, ~ 1 H, CH_3Cl); 7.56 (dd, $J = 4.3$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 8-H); 7.61 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 3-H); 7.77 (m_c , 2 H, 5,6-H); 8.20 (dd, $J = 1.8$ Hz, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 7-H); 8.23 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 4-H); 9.18 (dd, $J = 1.8$ Hz, $J = 4.3$ Hz, 1 H, 9-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.6, 25.5, 30.7 (3 t, -CH₂-); 56.0 (q, ArOCH₃); 62.5 (t, ArCH₂O-); 68.9 (t, -CH₂O-); 97.4 (d, -OCHO-); 103.9 (d, 3',5'-C); 119.4 (s, 1'-C); 122.6 (d, 8-C); 126.1, 126.1, 126.6 (3 d, 3,5,6-C); 127.4, 128.7 (2 s, 4a,6a-C); 135.5, 135.8 (2 d, 4,7-C); 140.2 (s, 4'-C); 146.3, 146.6 (2 s, 10a,10b-C); 150.2 (d, 9-C); 155.7 (s, 2-C); 158.5 (s, 2',6'-C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (87) [M⁺]; 429 (100) [M⁺ - H]; 412 (25) [M⁺ - H₂O]; 345 (10) [M⁺ - C₅H₉O]; 330 (10) [M⁺ - C₆H₁₂O]; 329 (16) [M⁺ - C₆H₁₃O]; 312 [M⁺ - C₆H₁₄O₂].

Elementaranalyse: C₂₆H₂₆N₂O₄ ber.: C 72.54, H 6.09, N 6.51

C₂₆H₂₆N₂O₄ · 0.9 CHCl₃ · 0.1 H₂O ber.: C 59.86, H 5.06, N 5.19

gef.: C 59.60, H 4.69, N 5.03

7.10 4-Brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd (33)

In 50 ml wasserfreiem Dichlormethan wurden 7.313 g (29.60 mmol) 4-Brom-3,5-dimethoxybenzylalkohol (**30**) gelöst und mit 8.2 g (94 mmol) Mangandioxid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden weitere 4.0 g (46 mmol) Mangandioxid hinzugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 6.839 g (94 %)

Lit.^[23]: 82 %

Schmp.: 109 – 110 °C

Lit.^[23]: 110 – 111 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2972 cm⁻¹ (aliph. C-H); 1685 (C=O); 1587, 1457 (arom.); 1233, 1123 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.99 (s, 6 H, ArOCH₃); 7.08 (s, 2 H, Ar-H); 9.94 (s, 1 H, ArCHO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246, 244 (99, 100) [M⁺]; 231, 229 (3, 2) [M⁺ - CH₃]; 175, 173 (12, 13) [M⁺ - 2 CO-CH₃]; 135 (21) [M⁺ - CH₂BrO].

7.11 2-(4-Brom-3,5-dimethoxyphenyl)-1,3-dioxolan (34)

In 130 ml Benzol wurden 2.000 g (8.161 mmol) 4-Brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd (**33**), 0.62 g (10.0 mmol) Ethylenglykol und 43 mg *p*-Toluolsulfonsäure gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 2 d am Wasserabscheider erhitzt. Nach einem Tag wurden 0.3 ml Ethylenglykol hinzugegeben. Nach Abkühlen wurde mit 20 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether/*n*-Pentan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.668 g (71 %)

Lit.^[24]: 98 %

Schmp.: 43 – 44 °C

Lit.^[24]: 45 – 47 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2978, 2879 cm^{-1} (aliph. C-H); 1589, 1458 (arom.); 1233, 1120 (C-O-C, Ether); 1096 (C-O-C, Acetal).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.92 (s, 6 H, ArOCH_3); 4.09 (m_c , 4 H, $-\text{OCH}_2-$); 5.79 (s, 1 H, ArCH); 6.71 (s, 2 H, Ar-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 290, 288 (76, 79) [M^+]; 259, 257 (21, 20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$]; 245, 243 (29, 24) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$]; 218, 216 (99, 100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$]; 209 (90) [$\text{M}^+ - \text{Br}$].

7.12 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (40)

5.00 g (23.3 mmol) 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) wurden bei einer Temperatur von 80 °C in 75 ml Toluol gelöst. Bei dieser Temperatur wurden 3.0 ml (31 mmol) Dimethylsulfat innerhalb von 30 min zugetropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend wurde 2 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung abdekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Zu 18 g (54 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III), in 500 ml Wasser gelöst, wurde synchron bei einer Temperatur zwischen 0 und 5 °C innerhalb von 1.5 h das Produkt der ersten Reaktion, gelöst in 250 ml Wasser, und 19.5 g (50.0 mmol) Natriumhydroxid, gelöst in 250 ml Wasser, getropft. Sofort fiel ein gelber Feststoff aus. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Danach wurde der Feststoff in 100 ml heißem Chloroform gelöst, und die entstandene zweiphasige

Lösung wurde getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und mit 2.5 g Magnesiumsulfat und 0.5 g Aktivkohle 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration über ein Kieselgur G-Polster wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus wenig Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.86 g (85 %)

Lit.^[25]: 77 %

Schmp.: 150 – 152 °C

Lit.^[50]: 153 – 154 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 cm⁻¹ (arom. C-H); 1658 (C=O); 1606, 1498 (arom.).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.41 (s, 3 H, -NCH₃); 6.91 (d, J = 9.3 Hz, 1 H, 3-H); 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 8-H); 7.57 (m_c, 2 H, 5,6-H); 7.77 (d, J = 9.3 Hz, 1 H, 4-H); 8.12 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 7-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246, 244 (18, 58) [M⁺]; 217, 215 (34, 95) [M⁺ - CHO].

7.13 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (41)

In der Hitze wurden 1.000 g (4.087 mmol) 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**40**) in 10 ml Phosphorylchlorid gelöst. Anschließend wurden 1.64 g (7.90 mmol) Phosphorpentachlorid hinzugegeben, und es wurde im Argonstrom 8 h erhitzt. Nachdem der größte Teil des Phosphorylchlorids i. Vak. entfernt worden war, wurde vorsichtig mit konz. Ammoniaklösung hydrolysiert und ein basischer pH-Wert eingestellt. Der entstandene beigefarbene Niederschlag wurde abgesaugt und in heißem Chloroform gelöst, unlöslicher Rückstand wurde in Wasser gelöst. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase mit ca. 1 g Magnesiumsulfat und 0.2 g Aktivkohle 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration über ein Kieselgur G-Polster wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Tetrachlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.759 g (75 %)

Lit.^[50]: 95 %

Schmp.: 230 – 232 °C

Lit.^[50]: 249 – 250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3036 cm⁻¹ (arom. C-H); 1578, 1551, 1478 (arom.); 1134, 1115 (arom. C-Cl).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3,8-H); 7.82 (s, 2 H, 5,6-H); 8.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 4,7-H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 252, 250, 248 (11, 64, 100) [M⁺]; 215, 213 (17, 51) [M⁺ - Cl]; 177 (36) [M⁺ - H - 2Cl].

7.16 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (42)

Zu 11.1 g (80.0 mmol) Resorcindimethylether (**19**) in 40 ml wasserfreiem Diethylether wurden unter Argon 32 ml (80 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexanfraktion getropft. Die Temperatur wurde ständig unter 15 °C gehalten. Die klare, gelbe Lösung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Die abgekühlte Suspension wurde zu einer auf –60 °C gekühlten Lösung von 10.4 g (100 mmol) Trimethylborat in 20 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und dabei auf 0 °C aufgewärmt. Anschließend wurde mit 80 ml Wasser hydrolysiert. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und in 40 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mit Eisessig angesäuert und abgesaugt. Anschließend wurde der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.6 g (18 %)

Lit.^[26]: 31 %

Schmp.: 105-113 °C

Lit.^[26]: 100-115 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3332 cm⁻¹ (-OH); 2993 (arom. C-H); 2926, 2832 (aliph. C-H); 1598, 1466 (arom.); 1242, 1107 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.92 (s, 6 H, ArOCH₃); 6.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-H); 7.24 (s, 2 H, Ar-B(OH)₂); 7.40 (t, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 4-H)

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 182, 181 (100, 28) [M⁺]; 164, 163 (34, 10) [M⁺ - H₂O]; 137 (14) [M⁺ - B(OH)₂]

7.17 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxybenzolboronsäure (45)

Zu einer Lösung von 1.028 g (3.556 mmol) 2-(4-Brom-3,5-dimethoxyphenyl)-1,3-dioxolan (**34**) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei –70 °C unter

Argonatmosphäre 1.6 ml (4.0 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexanfraktion getropft. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wurden 2.0 ml (18 mmol) Trimethylborat schnell hinzugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde 5 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Zurück blieb ein gelber Feststoff, der mit Essigester/Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert wurde.

Ausbeute: 639 mg (71 %)

Schmp.: 105 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3531 \text{ cm}^{-1}$ (-OH), 2943, 2896 (aliph. C-H), 1577, 1467 (arom.), 1300 (B-O), 1226, 1124 (C-O-C, Ether), 1078 (C-O-C, Acetal).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.94$ (s, 6 H, ArOCH₃); 4.09 (m_c, 4 H, -OCH₂-); 5.81 (s, 1 H, ArCH-); 6.77 (s, 2 H, Ar-H); 7.20 (s, 2 H, ArB(OH)₂).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 254, 253 (70, 50) [M⁺]; 223, 222 (9, 2) [M⁺ - CH₃O]; 209 (20) [M⁺ - B(OH)₂]; 182 (100) [M⁺ - C₂H₅BO₂].

Elementaranalyse: C₁₁H₁₅BO₆ ber.: C 52.01, H 5.95

gef.: C 52.29, H 5.97

7.18 2-Brom-1,3-di(hex-5-enoxy)benzol (48)

Eine Lösung von 2.826 g (14.95 mmol) 2-Bromresorcin (**47**) in 15 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 12.5 g (90.4 mmol) Kaliumcarbonat, 293 mg (1.77 mmol) Kaliumiodid und 4.9 ml (37 mmol) 6-Brom-1-hexen versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Diethylether und 20 ml Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml Wasser, 10 ml 2 N Natronlauge und 10 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach

Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt mit Diethylether über Kieselgel filtriert, wobei ein leicht bräunliches Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 4.804 g (91 %)

Lit.^[27]: 87 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2937 \text{ cm}^{-1}$ (aliph. C-H); 1640 (C=C); 1592, 1459 (arom.); 1254, 1098 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.5 - 1.7$ (m, 4 H, -CH₂-); 1.8 - 1.9 (m, 4 H, -CH₂-); 2.1 - 2.2 (m, 4 H, -CH₂-); 4.03 (t, $J = 6.4$ Hz, 4 H, ArOCH₂-); 4.97 (tdd, $J_t = 1.2$ Hz, $J_d = 2.1$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, 2 H, -CH=CHH_{cis}); 5.04 (tdd, $J_t = 1.5$ Hz, $J_d = 2.1$ Hz, $J_d = 17.1$ Hz, 2 H, -CH=CHH_{trans}); 5.84 (tdd, $J_t = 6.6$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_d = 17.1$ Hz, 2 H, -CH=CH₂); 6.53 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4,6-H); 7.16 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354, 352 (2, 2) [M⁺]; 373 (100) [M⁺ - Br]; 190, 188 (78, 78) [M⁺ - C₁₂H₂₀].

7.19 2,6-Di(hex-5-enoxy)benzolboronsäure (49)

Zu einer Lösung von 4.699 g (13.30 mmol) 2-Brom-1,3-di(hex-5-enoxy)benzol (**48**) in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -70 °C 5.8 ml (14.5 mmol) einer 2.5 M Lösung *n*-Butyllithium in Hexanfraktion gegeben. Nachdem 1 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurden 4.5 ml (40 mmol) Trimethylborat schnell hinzugegeben. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und 1.5 h gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde das Rohprodukt mit Essigester/Cyclohexan (1:6) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 3.358 g (79 %)

Lit.^[27]: 86 %

Schmp.: 55 - 56 °C

Lit.^[27]: 58 - 59 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3504 \text{ cm}^{-1}$ (-OH); 2944 (aliph. C-H); 1640 (C=C); 1595, 1458 (arom.); 1320 (B-O); 1228, 1104 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.5 - 1.7$ (m, 4 H, -CH₂-); 1.8 - 1.9 (m, 4 H, -CH₂-); 2.1 - 2.2 (m, 4 H, -CH₂-); 4.08 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H, ArOCH₂-); 4.99 (tdd, $J_t = 1.2$ Hz,

$J_d = 2.0$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$); 5.03 (tdd, $J_t = 1.5$ Hz, $J_d = 2.0$ Hz, $J_d = 17.1$ Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$); 5.81 (tdd, $J_t = 6.7$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_d = 17.1$ Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 4,6-H); 7.34 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 5-H); 7.36 (s, 2 H, $\text{ArB}(\text{OH})_2$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 318 (28) [M^+]; 274 (4) [$\text{M}^+ - \text{BO}_2\text{H}$]; 154 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{20}$]; 136 (57) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{20} - \text{H}_2\text{O}$]; 110 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{20} - \text{BO}_2\text{H}$].

7.20 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (50)

In 200 ml wasserfreiem Methanol wurden 20.00 g (85.83 mmol) 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**28**) gelöst und mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. fast vollständig entfernt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus Chloroform/Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16.19 g (76 %)

Schmp.: 228 °C

Lit.^[22]: 233 – 234 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3425$ cm^{-1} (-OH); 1703 (C=O); 1600, 1424 (arom.); 1373 (aliph.); 1273, 1036, (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.83$ (s, 3 H, ArCOOCH_3); 7.15 (s, 2 H, Ar-H); 9.11 (s, 2 H, Ar-OH).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 248, 246 (52, 48) [M^+]; 217, 215 (69, 61) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$]; 189, 187 (19, 13) [$\text{M}^+ - \text{COOCH}_3$].

7.21 4-Brom-3,5-di(hex-5-enoxy)benzoesäuremethylester (51)

In 10 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurden 800 mg (3.24 mmol) 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (**50**) gelöst. Nach Zugabe von 2.70 g (19.5 mmol) Kaliumcarbonat, 166 mg (1.00 mmol) Kaliumiodid und 1.1 ml (8.2 mmol) 6-Brom-1-hexen wurde 16 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das

Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 ml Diethylether und 10 ml Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether über Kieselgel filtriert.

Ausbeute: 1.246 g (94 %)

Schmp.: 31 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2947 cm^{-1} (aliph. C-H); 1724 (C=O); 1584, 1425 (arom.); 1243, 1113, (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.5 – 1.7 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.8 – 1.9 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 2.1 – 2.2 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 3.92 (s, 3 H, ArCOOCH_3); 4.09 (t, J = 6.4 Hz, 4 H, ArOCH_2-); 4.98 (tdd, J_t = 1.2 Hz, J_d = 2.1 Hz, J_d = 10.3 Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$); 5.05 (tdd, J_t = 1.5 Hz, J_d = 2.1 Hz, J_d = 17.1 Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$); 5.84 (tdd, J_t = 6.7 Hz, J_d = 10.3 Hz, J_d = 17.1 Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.20 (s, 2 H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 25.2 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 28.4 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2-$); 33.3 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 52.4 (q, ArCOOCH_3); 69.3 (t, ArOCH_2-); 106.3 (d, 2,6-C); 107.7 (s, 4-C); 114.8 (t, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 129.9 (s, 1-C); 138.5 (d, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 156.5 (s, 3,5-C); 166.6 (s, ArCOOCH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 412, 410 (1, 1) [M^+]; 381, 379 (2, 2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$]; 331 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; 248, 246 (78, 78) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{20}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BrO}_4$

ber.: C 58.40, H 6.62

gef.: C 58.50, H 6.73

7.22 4-Brom-3,5-di(hex-5-enoxy)benzylalkohol (52)

Zu 823 mg (2.00 mmol) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöstem 4-Brom-3,5-di(hex-5-enoxy)benzoesäuremethylester (**51**) wurden unter Argonatmosphäre und Eiskühlung 5 ml (5 mmol) einer 1 M Lösung von Diisopropylaluminiumhydrid in Hexanfraktion getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 2 ml Wasser hinzugegeben. Der nach wenigen Minuten entstandene gallertartige Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals mit Essigester gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak.

eingeeengt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Diethylether/*n*-Pentan (1:1) chromatographiert. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 667 mg (87 %)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3354 \text{ cm}^{-1}$ (-OH); 2937 (aliph. C-H); 1587, 1434 (arom.); 1237, 1114 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.5 - 1.7$ (m, 4 H, -CH₂-); 1.8 - 1.9 (m, 4 H, -CH₂-); 2.1 - 2.2 (m, 4 H, -CH₂-); 4.03 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 4 H, ArOCH₂-); 4.64 (s, 2 H, ArCH₂OH); 4.97 (tdd, $J_t = 1.2 \text{ Hz}$, $J_d = 2.1 \text{ Hz}$, $J_d = 10.3 \text{ Hz}$, 2 H, -CH=CHH_{cis}); 5.04 (tdd, $J_t = 1.6 \text{ Hz}$, $J_d = 2.1 \text{ Hz}$, $J_d = 17.1 \text{ Hz}$, 2 H, -CH=CHH_{trans}); 5.84 (tdd, $J_t = 6.6 \text{ Hz}$, $J_d = 10.3 \text{ Hz}$, $J_d = 17.1 \text{ Hz}$, 2 H, -CH=CH₂); 6.55 (s, 2 H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.2$ (t, ArOCH₂CH₂CH₂-); 28.6 (t, ArOCH₂CH₂-); 33.4 (t, ArOCH₂CH₂CH₂CH₂-); 65.2 (t, ArCH₂O-); 69.1 (t, ArOCH₂-); 100.8 (s, 4-C); 104.0 (d, 2,6-C); 114.8 (t, -CH=CH₂); 138.6 (d, -CH=CH₂); 141.4 (s, 1-C); 156.7 (s, 3,5-C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 384, 382 (4, 5) [M⁺]; 303 (100) [M⁺ - Br]; 220, 218 (70, 72) [M⁺ - C₁₂H₂₀].

Elementaranalyse: C₁₉H₂₇BrO₃ ber.: C 59.53, H 7.10

gef.: C 59.24, H 7.14

7.23 2-Brom-1,3-di(hex-5-enoxy)-5-(2-tetrahydropyranloxy)methylbenzol (53)

In 60 ml wasserfreiem Dichlormethan wurden 3.763 mg (9.817 mmol) 4-Brom-3,5-di(hex-5-enoxy)benzylalkohol (**52**) gelöst und mit 2.4 ml (27 mmol) Dihydropyran und 100 mg (526 μmol) *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Die Lösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich erst violett und dann langsam grün-braun färbte. Anschließend wurde mit 20 ml einer 5 %igen Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die braune, ölige Rohsubstanz wurde mit Diethylether/*n*-Pentan an Kieselgel chromatographiert, wobei eine farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Ausbeute: 4.029 g (88 %)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ (aliph. C-H); 1587, 1433 (arom.); 1232, 1114 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.5 – 1.9 (m, 14 H, -CH₂-); 2.1 – 2.2 (m, 4 H, -CH₂-); 3.5 – 3.6 (m, 1 H, -CH₂O-); 3.8 – 4.0 (m, 1 H, -CH₂O-); 4.03 (t, *J* = 6.4 Hz, 4 H, ArOCH₂-); 4.46 (td, *J*_t = 0.5 Hz, *J*_d = 12.2 Hz, 1 H, ArCH₂O-); 4.67 (dd, *J* = 2.5 Hz, *J* = 4.1 Hz, 1 H, -OCHO-); 4.71 (td, *J*_t = 0.7 Hz, *J*_d = 12.2 Hz, 1 H, ArCH₂O-); 4.97 (tdd, *J*_t = 1.2 Hz, *J*_d = 2.1 Hz, *J*_d = 10.2 Hz, 2 H, -CH=CHH_{cis}); 5.04 (tdd, *J*_t = 1.6 Hz, *J*_d = 2.1 Hz, *J*_d = 17.1 Hz, 2 H, -CH=CHH_{trans}); 5.84 (tdd, *J*_t = 6.6 Hz, *J*_d = 10.2 Hz, *J*_d = 17.1 Hz, 2 H, -CH=CH₂); 6.55 (t, *J* = 0.6 Hz, 2 H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 19.4 (t, -CH₂-); 25.2 (t, ArOCH₂CH₂CH₂-); 25.4 (t, -CH₂-); 28.5 (t, ArOCH₂CH₂-); 30.6 (t, -CH₂-); 33.3 (t, ArOCH₂CH₂CH₂CH₂-); 62.3 (t, ArCH₂O-); 68.6 (t, -CH₂O-); 69.0 (t, ArOCH₂-); 97.6 (d, -OCHO-); 100.9 (s, 2-C); 105.1 (d, 4,6-C); 114.7 (t, -CH=CH₂); 138.6 (d, -CH=CH₂); 138.7 (s, 5-C); 156.5 (s, 1,3-C).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 468, 466 (2, 3) [M⁺]; 387 (19) [M⁺ - Br]; 368, 366 (31, 34) [M⁺ - C₅H₈O₂]; 204, 202 (98, 100) [M⁺ - C₁₇H₂₈O₂].

Elementaranalyse: C₂₄H₃₅BrO₄ ber.: C 61.67, H 7.55

gef.: C 61.43, H 7.45

7.24 2,6-Di(hex-5-enoxy)-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylbenzoboronsäure (54)

In 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 494 mg (1.06 mmol) 2-Brom-1,3-di(hex-5-enoxy)-5-(2-tetrahydropyranyloxy)methylbenzol (**53**) gelöst und bei -70 °C mit 0.5 ml (1.25 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexanfraktion versetzt. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wurden 0.4 ml (3.6 mmol) Trimethylborat hinzugegeben. Die Kühlung wurde entfernt, und es wurden weitere 1.5 h gerührt. Anschließend wurden 40 ml Wasser hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. wurde mit Essigester/Cyclohexan (1:3) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 224 mg (49 %)

Schmp.: < 20 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3520 cm^{-1} (-OH); 2939, 2867 (aliph. C-H); 1640 (C=C); 1567, 1445 (arom.); 1336 (B-O); 1217, 1106 (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.5 – 1.9 (m, 14 H, $-\text{CH}_2-$); 2.1 – 2.2 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 3.5 – 3.6 (m, 1 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 3.8 – 4.0 (m, 1 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4.08 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, ArOCH_2-); 4.50 (td, J_t = 0.7 Hz, J_d = 12.7 Hz, 1 H, $\text{ArCH}_2\text{O}-$); 4.69 (dd, J = 2.8 Hz, J = 4.5 Hz, 1 H, $-\text{OCHO}-$); 4.76 (td, J_t = 0.7 Hz, J_d = 12.7 Hz, 1 H, $\text{ArCH}_2\text{O}-$); 4.99, 5.04 (4 H, tdd, J_t = 1.2 Hz, J_d = 2.0 Hz, J_d = 10.2 Hz, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$, tdd, J_t = 1.5 Hz, J_d = 2.0 Hz, J_d = 17.1 Hz, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$); 5.81 (tdd, J_t = 6.7 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_d = 17.1 Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.61 (t, J = 0.7 Hz, 2 H, Ar-H); 7.32 (s, 2 H, $\text{ArB}(\text{OH})_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 19.4 (t, $-\text{CH}_2-$); 25.2 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 25.4 (t, $-\text{CH}_2-$); 28.5 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2-$); 30.5 (t, $-\text{CH}_2-$); 33.3 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 62.4 (t, $\text{ArCH}_2\text{O}-$); 68.5 (t, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 68.9 (t, ArOCH_2-); 97.9 (d, $-\text{OCHO}-$); 104.1 (d, 4,6-C); 115.2 (t, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 138.0 (d, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 143.9 (s, 5-C); 165.0 (s, 1,3-C), Durch Relaxationseffekte mit ^{11}B ist das Signal von 2-C nicht zu sehen.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (11) [$\text{M}^+ - \text{B}(\text{OH})_2 - \text{C}_6\text{H}_{11}$]; 283 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{BO}_4$].

7.25 2-(2,6-Dimethoxy-4-hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (55)

200 mg (465 μmol) 2-[2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranloxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (**32**) wurden in 50 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt und innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 133 mg (699 μmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. bis auf ca. 5 ml eingeengt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser und 0.35 ml einer 2 N Natriumhydroxidlösung fiel ein farbloser Feststoff aus, der abgesaugt und anschließend mehrere Tage i. Vak. über Phosphorpenntaoxid getrocknet wurde.

Ausbeute: 104 mg (65 %)

Schmp.: >250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3363 cm^{-1} (O-H); 2935 (aliph. C-H); 1581, 1450 (arom.); 1222, 1122 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.64 (s, 6 H, ArOCH₃); 4.62 (d, *J* = 5.8 Hz, 2 H, ArCH₂OH); 5.41 (t, *J* = 5.8 Hz, 1 H, ArCH₂OH); 6.79 (s, 2 H, Ar-H); 7.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 3-H); 7.75 (dd, *J* = 4.3 Hz, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 8-H); 8.01 (m_c, 2 H, 5,6-H); 8.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 4-H); 8.50 (dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 7-H); 9.03 (dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 4.3 Hz, 1 H, 9-H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 346 (48) [M⁺]; 345 (100) [M⁺ - H]; 328 (62) [M⁺ - H₂O]; 315 (17) [M⁺ - CH₃O].

7.26 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (56)

7.26.1 Methode a

100 mg (0.289 mmol) 2-(2,6-Dimethoxy-4-hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**55**) wurden in 4 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die gelbe Lösung wurde 16 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, in Dichlormethan gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über Alox II-III filtriert.

Ausbeute: 87 mg (83 %)

Schmp.: 189 °C

7.26.2 Methode b

1.00 g (23.2 mmol) 2-[2,6-Dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (**32**) wurden in 60 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und 18 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Dichlormethan gelöst. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde mit Dichlormethan über Alox II-III filtriert.

Ausbeute: 539 mg (64 %)

Schmp.: 189 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2934 cm^{-1} (aliph. C-H); 1585, 1456 (arom.); 1235, 1126 (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.70 (s, 6 H, ArOCH_3); 4.63 (s, 2 H, ArCH_2Cl); 6.68 (s, 2 H, Ar-H); 7.58 (dd, J = 4.4 Hz, J = 8.0 Hz, 1 H, 8-H); 7.60 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 3-H); 7.80 (m_c , 2 H, 5,6-H); 8.23 (dd, J = 1.7 Hz, J = 8.0 Hz, 1 H, 7-H); 8.25 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 4-H); 9.18 (dd, J = 1.7 Hz, J = 4.4 Hz, 1 H, 9-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 46.8 (t, ArCH_2Cl); 55.9 (q, ArOCH_3); 104.5 (d, 3',5'-C); 119.2 (s, 1'-C); 122.8 (d, 8-C); 126.2, 126.3, 126.8 (3 d, 3,5,6-C); 127.5, 128.8 (2 s, 4a,6a-C); 135.8, 137.1 (2 d, 4,7-C); 139.4 (s, 4'-C); 145.2 (s, 10a,10b-C); 149.3 (d, 9-C); 154.9 (s, 2-C); 158.3 (s, 2',6'-C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 366, 364 (27, 62) [M^+]; 365, 363 (49, 100) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 348, 346 (33, 66) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$]; 335, 333 (12, 18) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$]; 329 (10) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

7.27 2-{2,6-Dimethoxy-4-[(2,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]phenyl}-1,10-phenanthrolin (57)

Zu 49.0 mg (1.23 mmol) einer mit *n*-Pentan gewaschenen 60 %igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl wurden 10 ml Diethylmalonat gegeben. Nach 30 min wurde eine Lösung von 300 mg (822 μmol) 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**56**) in 5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit jeweils 10 ml Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan an Alox II-III chromatographiert und anschließend aus Cyclohexan/Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 209 mg (52 %)

Schmp.: 136 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2936 cm^{-1} (aliph. C-H); 1721 (C=O); 1581, 1456 (arom.); 1242, 1126 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, -OCH₂CH₃); 2.20 (s, ~1 H, H₂O); 3.28 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, ArCH₂-); 3.68 (s, 6 H, ArOCH₃); 3.71 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H, ArCH₂CH(COOEt)₂); 4.24 (m_c, 4 H, -OCH₂CH₃); 6.53 (s, 2 H, Ar-*H*); 7.58, 7.59 (2 H, dd, *J* = 4.4 Hz, *J* = 8.1 Hz, 8-*H*, d, *J* = 8.2 Hz, 3-*H*); 7.79 (m_c, 2 H, 5,6-*H*); 8.22, 8.24 (2 H, dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 8.1 Hz, 7-*H*, d, *J* = 8.2 Hz, 4-*H*); 9.18 (dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1 H, 9-*H*).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (q, -OCH₂CH₃); 35.3 (t, ArCH₂-); 54.0 (d, ArCH₂CH(COOEt)₂); 56.0 (q, ArOCH₃); 61.7 (t, -OCH₂CH₃); 104.9 (d, 3',5'-C); 118.6 (s, 1'-C); 122.6 (d, 8-C); 126.1, 126.2, 126.6 (3 d, 3,5,6-C); 127.4, 128.7 (2 s, 4a,6a-C); 135.5, 135.9 (2 d, 4,7-C); 140.1 (s, 4'-C); 146.2, 146.5 (2 s, 10a,10b-C); 150.2 (d, 9-C); 155.5 (s, 2-C); 158.4 (s, 2',6'-C); 168.9 (s, -COOEt).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 488 (78) [M⁺]; 487 (100) [M⁺ - H]; 470 (78) [M⁺ - H₂O]; 459 (5) [M⁺ - C₂H₅]; 443 (14) [M⁺ - C₂H₅O].

Elementaranalyse: C₂₈H₂₈N₂O₆ ber.: C 68.84, H 5.78, N 5.73

C₂₈H₂₈N₂O₆ · 0.2 H₂O ber.: C 68.34, H 5.82, N 5.69

gef.: C 68.35, H 5.91, N 5.53

7.28 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (62)

7.28.1 Methode a

In 50 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 1.000 g (5.495 mmol) 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (**42**), 1.345 g (5.495 mmol) 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**40**) und 318 mg (275 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) gelöst und mit 5.5 ml einer 2 N Lösung von Natriumcarbonat in Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 20 ml gesättigte Natriumchloridlösung und 20 ml Dichlormethan hinzugegeben. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. wurde das Rohprodukt aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.370 g (72 %)

Schmp.: 220 °C

7.28.2 Methode b

Bei ca. 80 °C wurden 250 mg (790 µmol) 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**11**) in 10 ml Toluol gelöst. Bei dieser Temperatur wurden 0.1 ml (1.05 mmol) Dimethylsulfat zugegeben. Anschließend wurde 2.5 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung vom entstandenen Niederschlag abdekantiert und Reste des Lösungsmittels i. Vak. entfernt. Zu 614 mg (1.86 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III), in 5 ml Wasser gelöst, wurden synchron aus zwei Tropftrichtern bei einer Temperatur zwischen 0 und 5 °C innerhalb 1 h das Produkt der ersten Reaktion, gelöst in 30 ml Wasser, und 671 mg (16.8 mmol) Natriumhydroxid, gelöst in 5 ml Wasser, getropft. Sofort fiel ein Feststoff aus. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde in 10 ml heißem Chloroform gelöst, und die entstandene zweiphasige Lösung wurde getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 108 mg (20 %)

Schmp.: 219 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹ (aliph. C-H); 1657 (C=O); 1595, 1473 (arom.); 1243, 1109 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.83 (s, ~0.5 H, H₂O); 3.76 (s, 6 H, ArOCH₃); 4.45 (s, 3 H, -NCH₃); 6.72 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3',5'-H); 6.88 (d, J = 9.3 Hz, 1 H, 3-H); 7.39 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4'-H); 7.57 (m_c, 2 H, 5,6-H); 7.60 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, 8-H); 7.78 (d, J = 9.3 Hz, 1 H, 4-H); 8.18 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, 7-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 37.8 (q, -NCH₃); 55.8 (q, ArOCH₃); 104.2 (d, 3',5'-C); 118.8 (s, 4a-C); 120.3 (s, 1'-C); 121.9, 122.2, 125.4, 126.3 (4 d, 3,5,6,8-C); 128.8 (s, 6a-C); 130.1 (d, 4'-C); 135.2, 139.1 (2 d, 4,7-C); 138.1, 139.7 (2 s, 10a,10b-C); 151.6 (s, 9-C); 158.2 (s, 2',6'-C); 164.3 (s, 2-C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 346 (100) [M^+]; 331 (29) [$M^+ - CH_3$]; 318 (51) [$M^+ - CO$]; 317 (86) [$M^+ - CHO$]; 315 (75) [$M^+ - CH_3O$].

Elementaranalyse: $C_{21}H_{18}N_2O_3$ ber.: C 72.82, H 5.24, N 8.09

$C_{21}H_{18}N_2O_3 \cdot 0.25 H_2O$ ber.: C 71.88, H 5.31, N 7.98

gef.: C 71.87, H 5.05, N 7.82

7.29 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (59)

200 mg (803 μ mol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**), 146 mg (802 μ mol) 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (**42**) und 47 mg (41 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden mit 10 ml 1,2-Dimethoxyethan und 0.8 ml 2 N Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 207 mg (73 %)

Schmp.: >250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2837 cm^{-1} (aliph. C-H); 1590, 1471 (arom.); 1248, 1111 (C-O-C).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.67 (s, ~1 H, H_2O); 3.75 (s, 6 H, $ArOCH_3$); 6.70 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3',5'-H); 7.36 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 4'-H); 7.55 [d, J = 8.4 Hz, 1 H, 8-H (oder 3-H)]; 7.67 [d, J = 8.3 Hz, 1 H, 3-H (oder 8-H)]; 7.77 (m_c , 2 H, 5,6-H); 8.15 [d, J = 8.4 Hz, 1 H, 7-H (oder 4-H)]; 8.23 [d, J = 8.4 Hz, 1 H, 4-H (oder 7-H)].

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 56.4 (q, $ArOCH_3$); 104.9 (d, 3',5'-C); 120.2 (s, 1'-C); 123.9, 125.3, 126.8, 127.0 (4 d, 3,5,6,8-C); 127.3, 128.8 (2 s, 4a,6a-C); 129.9 (d, 4'-C); 135.3, 138.6 (2 d, 4,7-C); 145.1, 146.4 (2 s, 10a,10b-C); 151.0 (s, 2-C); 155.8 (s, 9-C); 158.5 (s, 2',6'-C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 352, 350 (23, 53) [M^+]; 351, 349 (40, 100) [$M^+ - H$]; 334, 332 (32, 46) [$M^+ - H_2O$]; 321, 319 (9, 18) [$M^+ - CH_3O$].

Elementaranalyse: $C_{20}H_{15}ClN_2O_2$ ber.: C 68.48, H 4.31, N 7.99

$C_{20}H_{15}ClN_2O_2 \cdot 0.3 H_2O$ ber.: C 67.44, H 4.41, N 7.86

gef.: C 67.43, H 4.34, N 7.91

7.30 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-9-[2,6-dimethoxy-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (64)

Zu einer Lösung von 283 mg (854 μmol) 2-Brom-1,3-dimethoxy-5-(2-tetrahydropyranyloxy)methylbenzol (**31**) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -70°C 0.4 ml (1.0 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexanfraktion getropft. Nachdem 1 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurden 0.30 ml (2.7 mmol) Trimethylborat schnell hinzugegeben. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden 10 ml Wasser dazugegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurden zu dem Rohprodukt 200 mg (570 μmol) 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**59**) und 40 mg (35 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) gegeben. Das Gemisch wurde mit 20 ml 1,2-Dimethoxyethan und 0.9 ml einer 2 N Natriumcarbonatlösung versetzt und 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 20 ml Dichlormethan und 20 ml Wasser hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 283 mg (88 %)

Schmp.: $>250^\circ\text{C}$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2939\text{ cm}^{-1}$ (aliph. C-H); 1582, 1472 (arom.); 1247, 1108 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.5 – 1.9 (m, 6 H, -CH₂-); 3.5 – 3.6 (m, 1 H, -CH₂CH₂O-); 3.72, 3.73 (2 s, 12 H, ArOCH₃); 3.9 – 4.0 (m, 1 H, -CH₂CH₂O-); 4.55 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H, ArCH₂O-); 4.72 (dd, *J* = 2.9 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1 H, -O-CH-O-); 4.79 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H, ArCH₂O-); 6.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3'',5''-H); 6.67 (s, 2 H, 3',5'-H); 7.25 (s, ~1 H, CHCl₃); 7.30 (t, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 4''-H); 7.61, 7.62 (2 d, *J* = 8.2 Hz, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H); 7.80 (m_c, 2 H, 5,6-H); 8.23, 8.23 (2 d, *J* = 8.2 Hz, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 19.5, 25.5, 30.6 (3 t, -CH₂-); 56.5 (2 q, ArOCH₃); 62.4 (t, ArCH₂O-); 68.8 (t, -CH₂CH₂O-); 97.3 (d, -OCHO-); 104.7, 105.1 (2 d, 3',5',3'',5''-C); 120.1, 121.0 (2 s, 1',1''-C); 125.9, 126.0, 126.2 (3 d, 3,5,6,8-C); 127.5, (2 s, 4a,6a-C); 129.6 (d, 4''-C); 135.3 (d, 4,7-C); 140.1 (s, 4'-C); 146.4, (s, 10a,10b-C); 154.7, 154.8 (2 s, 2,9-C); 158.5, 158.6 (2 s, 2',6',2'',6''-C).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 566 (100) [M⁺]; 565 (96) [M⁺ - H]; 548 (49) [M⁺ - H₂O]; 535 (17) [M⁺ - CH₃O]; 481 (13) [M⁺ - C₅H₉O]; 465 (17) [M⁺ - C₅H₉O₂].

Elementaranalyse: C₃₄H₃₄N₂O₆ ber.: C 72.07, H 6.05, N 4.94

C₃₄H₃₄N₂O₆ · 0.75 CHCl₃ ber.: C 63.61, H 5.34, N 4.27

gef.: C 63.85, H 4.98, N 4.14

7.31 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (65)

In 6 ml konzentrierter Salzsäure wurden 100 mg (176 μmol) 2-(2,6-Dimethoxyphenyl)-9-[2,6-dimethoxyphenyl-4-(2-tetrahydropyranyloxymethyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**64**) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt. Anschließend wurde er in Dichlormethan gelöst. Noch vorhandenes Wasser wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit Dichlormethan über Alox II-III filtriert.

Ausbeute: 72 mg (82 %)

Schmp.: >250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2935 cm⁻¹ (aliph. C-H); 1585, 1470 (arom.); 1248, 1110, (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.72, 3.73 (2 s, 12 H, ArOCH₃); 4.59 (s, 2 H, ArCH₂Cl); 6.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3'',5''-H); 6.67 (s, 2 H, 3',5'-H); 7.24 (s, ~0.5 H, CHCl₃); 7.30 (t, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 4''-H); 7.60, 7.63 (2 d, *J* = 8.2 Hz, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H); 7.81 (s, 2 H, 5,6-H); 8.24 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 46.7 (t, ArCH₂Cl); 56.0 (2 q, ArOCH₃); 104.5, 104.8 (2 d, 3',5',3'',5''-C); 119.5, 119.6 (2 s, 1',1''-C); 125.9, 126.1, 126.2, 126.4 (4 d, 3,5,6,8-C); 127.6, (2 s, 4a,6a-C); 129.9 (d, 4''-C); 135.7, 135.8 (2 d, 4,7-C); 139.3 (s, 4'-C); 145.9, (2 s, 10a,10b-C); 154.3, 154.7 (2 s, 2,9-C); 158.2, 158.3 (2 s, 2',6',2'',6''-C).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 502, 500 (23, 53) [M⁺]; 501, 499 (44, 100) [M⁺ - H]; 484, 482 (16, 28) [M⁺ - H₂O]; 483, 481 (12, 28) [M⁺ - H - H₂O]; 465 (8) [M⁺ - Cl].

Elementaranalyse: C₂₉H₂₅ClN₂O₄ ber.: C 69.53, H 5.03, N 5.59

C₂₉H₂₅ClN₂O₄ · 0.5 CHCl₃ ber.: C 63.20, H 4.58, N 5.00

gef.: C 63.53, H 4.62, N 4.84

7.32 2-{2,6-Dimethoxy-4-[(2,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]phenyl}-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (66)

Zu 18 mg (0.45 mmol) einer nicht gewaschenen 60 %igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl wurden 10 ml Diethylmalonat gegeben. Nach 30 min wurde eine Lösung von 150 mg (299 μ mol) 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**65**) in 5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit jeweils 10 ml Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 3 % Methanol in

Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert und anschließend über Alox basisch filtriert.

Ausbeute: 89 mg (48 %)

Schmp.: >250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2936 \text{ cm}^{-1}$ (aliph. C-H); 1746 (C=O); 1579, 1472 (arom.); 1249, 1112 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, -OCH₂CH₃); 2.41 (s, ~1 H, H₂O); 3.24 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H, ArCH₂-); 3.69 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H, ArCH₂CH(COOEt)₂); 3.70, 3.72 (2 s, 12 H, ArOCH₃); 4.21 (m_c, 4 H, -OCH₂CH₃); 6.51 (s, 2 H, 3',5'-H); 6.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 3'',5''-H); 7.30 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 4''-H); 7.59, 7.62 (2 d, $J = 8.2$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 3,8-H); 7.79 (s, 2 H, 5,6-H); 8.22, 8.23 (2 d, $J = 8.2$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 4,7-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1$ (q, -OCH₂CH₃); 35.2 (t, ArCH₂-); 53.9 (d, ArCH₂CH(COOEt)₂); 56.4, 56.4 (2 q, ArOCH₃); 61.6 (t, -OCH₂CH₃); 105.0, 105.7 (2 d, 3',5',3'',5''-C); 119.2, 120.7 (2 s, 1',1''-C); 125.9, 126.0, 126.2 (3 d, 3,5,6,8-C); 127.5, (s, 4a,6a-C); 129.7 (d, 4''-C); 135.3, 135.4 (2 d, 4,7-C); 140.1 (s, 4'-C); 146.3, (s, 10a,10b-C); 154.7, 154.9 (2 s, 2,9-C); 158.4, 158.5 (2 s, 2',6',2'',6''-C); 168.9 (s, -COOEt).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 642 (92) [M⁺]; 623 (100) [M⁺ - H]; 606 (45) [M⁺ - H₂O]; 593 (12) [M⁺ - CH₃O]; 579 (11) [M⁺ - CHO₂].

Elementaranalyse: C₃₆H₃₆N₂O₈ ber.: C 69.22, H 5.81, N 4.48

C₃₆H₃₆N₂O₈ · 0.5 H₂O ber.: C 68.23, H 5.89, N 4.42

gef.: C 68.24, H 6.01, N 4.30

7.33 2-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxyphenyl]-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (67)

In 10 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 200 mg (0.570 mmol) 2-Chlor-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**59**), 145 mg (0.571 mmol) 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxybenzoboronsäure (**45**) und 33 mg (29 μ mol) Tetrakis(triphenyl-

phosphin)palladium(0) gelöst und mit 0.6 ml einer 2 N Lösung von Natriumcarbonat in Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Die Rohsubstanz wurde aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 281 mg (94 %)

Schmp.: 246 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2939 cm^{-1} (aliph. C-H); 1586, 1472 (arom.); 1250, 1111 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.73, 3.74 (2 s, 12 H, ArOCH_3); 4.08 (m_c , 4 H, $-\text{OCH}_2-$); 5.88 (s, 1 H, ArCH); 6.65 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3'',5''-H); 6.78 (s, 2 H, 3',5'-H); 7.25 (s, ~0.6 H, CHCl_3); 7.30 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4''-H); 7.59 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 8 oder 3-H); 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 3 oder 8-H); 7.80 (s, 2 H, 5,6-H); 8.22, 8.23 (2 d, J = 8.2 Hz, J = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 524 (88) [M^+]; 523 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 506 (42) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$]; 495 (13) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$]; 493 (24) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$]; 479 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ ber.: C 70.98, H 5.38, N 5.34

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 0.6 \text{CHCl}_3$ ber.: C 63.22, H 4.89, N 4.76

gef.: C 62.93, H 4.92, N 4.59

7.34 2-(2,6-Dimethoxy-4-formylphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (68)

In 10 ml konzentrierter Salzsäure wurden 100 mg (0.191 mg) 2-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,6-dimethoxyphenyl]-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**67**) gelöst. Die Lösung wurde 16 h gerührt. Anschließend wurde bis zur alkalischen Reaktion eine 30 %ige Natriumhydroxidlösung zugegeben. Nach Zugabe von 20 ml Dichlormethan wurde kräftig durchgerührt, wobei der zuvor ausgefallene Feststoff wieder in Lösung ging. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je

20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Zurück blieb ein brauner Feststoff, der zur Reinigung mit Dichlormethan an Alox basisch chromatographiert wurde.

Ausbeute: 82 mg (89 %)

Schmp.: >250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2937 \text{ cm}^{-1}$ (aliph. C-H); 1690 (C=O); 1582, 1471 (arom.); 1250, 1112 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.70$ (s, ~1 H, H₂O), 3.70, 3.74 (2 s, 12 H, ArOCH₃); 6.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 3'',5''-H); 7.26 (s, 2 H, 3',5'-H); 7.28 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 4''-H); 7.58 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 8 oder 3-H); 7.64 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 3 oder 8-H); 7.81 (m_c, 2 H, 5,6-H); 8.24, 8.25 (2 d, $J = 8.2$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 4,7-H); 9.99 (s, 1 H, ArCHO).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 56.4$ (q, ArOCH₃); 105.0, 106.3 (2 d, 3',5',3'',5''-C); 120.7 (s, 1',1''-C); 125.3; 126.0; 126.1; 126.6 (4 d, 3,5,6,8-C); 127.5; 127.6 (2 s, 4a,6a-C); 129.7 (d, 4''-C); 135.3; 135.4 (2 d, 4,7-C); 137.5 (s, 4'-C); 146.3; 146.5 (2 s, 10a,10b-C); 153.7; 155.0 (2 s, 2,9-C); 158.5; 158.8 (2 s, 2',6',2'',6''-C); 192.4 (d, ArCHO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 480 (94) [M⁺]; 479 (100) [M⁺ - H]; 462 (42) [M⁺ - H₂O]; 451 (12) [M⁺ - CHO]; 449 (25) [M⁺ - CH₃O].

Elementaranalyse: C₂₉H₂₄N₂O₅ ber.: C 72.49, H 5.03, N 5.83

C₂₉H₂₄N₂O₅ · 0.5 H₂O ber.: C 71.15, H 5.15, N 5.72

gef.: C 71.13, H 5.03, N 5.57

7.35 2-Chlor-9-[2,6-di(hex-5-enoxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (70)

In 20 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 200 mg (803 μmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**41**), 256 mg (804 μmol) 2,6-Di(hex-5-enoxy)benzolboronsäure (**49**) und 47 mg (41 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) gelöst und mit 0.8 ml einer 2 N Lösung von Natriumcarbonat in Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung

wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Die Rohsubstanz wurde mit 1 % Methanol in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 644 mg (82 %)

Lit.^[27]: 78 %

Schmp.: 100 °C

Lit.^[27]: 103 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2933, 2858 cm^{-1} (aliph. C-H); 1640 (C=C); 1582, 1456 (arom.); 1248, 1096 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.2 – 1.4 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.5 – 1.6 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.8 – 1.9 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 4.00 (t, J = 6.3 Hz, 4 H, ArOCH_2-); 4.72 (tdd, J_t = 1.2 Hz, J_d = 2.2 Hz, J_d = 10.2 Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$); 4.75 (tdd, J_t = 1.5 Hz, J_d = 2.2 Hz, J_d = 17.1 Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$); 5.51 (tdd, J_t = 6.7 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_d = 17.1 Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.68 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3',5'-H); 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4'-H); 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, 8 oder 3-H); 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 3 oder 8-H); 7.81 (m_c , 2 H, 5,6-H); 8.18, 8.22 (2 d, J = 8.4 Hz, J = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 488, 486 (30, 76) [M^+]; 487, 485 (40, 50) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 459, 457 (11, 24) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 451 (7) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]; 419, 417 (32, 100) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$]; 406, 404 (15, 48) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$]; 405, 403 (38, 84) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$]; 324, 322 (20, 38) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{20}$]; 323, 321 (33, 47) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{19}$].

7.36 9-[2,6-Di(hex-5-enoxy)phenyl]-2-[2,6-di(hex-5-enoxy)-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylphenyl]-1,10-phenanthrolin (71)

In 10 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 100 mg (205 μmol) 2-Chlor-9-[2,6-di(hex-5-enoxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**70**), 107 mg (247 μmol) 2,6-Di(hex-5-enoxy)-4-(2-tetrahydropyranyloxy)methylbenzolboronsäure (**54**) und 12 mg (10 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) gelöst und mit einer Lösung von 158 mg (501 μmol) Bariumhydroxid Octahydrat in 1 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 ml

Wasser und 10 ml Dichlormethan hinzugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Die Rohsubstanz wurde mit 2 % Methanol in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 122 mg (71 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.1 – 1.3 (m, 8 H, -CH₂-); 1.4 – 1.9 (m, 22 H, -CH₂-); 3.5 – 3.6 (m, 1 H, -CH₂O-); 3.8 - 4.0 (m, 9 H, -CH₂O-, ArOCH₂-); 4.51 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H, ArCH₂O-); 4.7 – 4.8 (m, 9 H, ArCH₂O-, -CH=CH₂); 5.52, 5.53 (4 H, tdd, *J*_t = 6.6 Hz, *J*_d = 10.5 Hz, *J*_d = 16.8 Hz, tdd, *J*_t = 6.6 Hz, *J*_d = 10.3 Hz, *J*_d = 16.9 Hz, -CH=CH₂); 6.61, 6.63 (4 H, d, *J* = 8.5 Hz, 3'',5''-H, s, 3',5'-H); 7.25 (t, *J* = 8.5 Hz, 1 H, 4'-H); 7.66, 7.67 (d, d, *J* = 8.2 Hz, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H); 7.80 (s, 2 H, 5,6-H); 8.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 838 (100) [M⁺]; 769 (68) [M⁺ - C₅H₉]; 755 (52) [M⁺ - C₆H₁₁].

7.37 *N*-(4-Methylbenzolsulfonyl)glycinmethylester (74)

In 100 ml Chloroform wurden 1.000 g (7.964 mmol) Glycinmethylester-Hydrochlorid (**73**) und 1.822 g (9.557 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**72**) gelöst. Bei einer Temperatur von ca. 40 °C wurden 4.0 ml (29 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Anschließend wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde 10 min kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die organische Phase wurde mit 50 ml Wasser, 50 ml 2 N Salzsäure und wieder mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Methanol/Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute.: 1.550 g (80 %)

Lit.^[51]: 80 %

Schmp.: 93 – 95 °C

Lit.^[51]: 95 – 97 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3262 cm⁻¹ (N-H); 2955 (aliph. C-H); 1476 (C=O); 1600, 1497 (arom.), 1362, 1162 (SO₂); 1325 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (s, 3 H, ArCH₃); 3.64 (s, 3 H, -COOCH₃); 3.79 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H, -NHCH₂-); 5.10 (t, *J* = 5.6 Hz, 1 H, -NH); 7.32 (m_c, 2 H, 3,5-H); 7.75 (m_c, 2 H, 2,6-H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 243 (15) [M⁺]; 184 (88) [M⁺ - C₂H₃O₂]; 155 (80) [M⁺ - C₃H₆NO₂]; 91 (100) [M⁺ - C₃H₆NO₄S].

7.38 *N*-(4-Methylbenzolsulfonyl)-*N*-(3,5-dimethoxy-4-[9-(2,6-dimethoxyphenyl)-2-phenanthrolinyl]benzyl)glycinmethylester (75)

In 5 ml Aceton wurden 100 mg (200 μmol) 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**65**) und 54 mg (222 μmol) *N*-(4-Methylbenzolsulfonyl)glycinmethylester (**74**) gelöst und mit 138 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat und ca. 2 mg Natriumiodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde durch einen Faltenfilter filtriert und mit viel Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt, und der Rückstand wurde mit 2 % Methanol in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 95 mg (67 %)

Schmp.: 211 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2937 cm⁻¹ (aliph.); 1750 (C=O); 1584, 1472 (arom.); 1158 (SO₂); 1247, 1111 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, ~1 H, H₂O); 2.43 (s, 3 H, ArCH₃); 3.61 (s, 3 H, -COOCH₃); 3.63, 3.72 (2 s, 12 H, ArOCH₃); 3.99 (s, 2 H, -NCH₂COOCH₃); 4.51 (s, 2 H, ArCH₂N-); 6.47 (s, 2 H, 3',5'-H); 6.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3'',5''-H); 7.31, 7.34 (3 H, t, *J* = 8.4 Hz, 4''-H, m_c, 3''',5'''-H); 7.58, 7.62 (2 d, *J* = 8.2 Hz, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H); 7.80, 7.81 (4 H, s, 5,6-H, m_c, 2''',6'''-H); 8.22, 8.23 (2 d, *J* = 8.2 Hz, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.6 (q, ArCH₃); 46.5 (t, -NCH₂COOCH₃); 51.7 (t, ArCH₂N-); 52.0 (q, -COOCH₃); 56.3, 56.4 (2 q, ArOCH₃); 105.0, 105.1 (2 d, 3',5',3'',5''-C); 120.3, 120.7 (2 s, 1',1''-C); 125.8, 126.0, 126.1, 126.3 (4 d, 3,5,6,8-C); 127.5 (s, 4a,6a-C); 127.5, 129.6 (2 d, 2''',3''',5''',6'''-C); 129.7 (d, 4''-C); 135.4 (d, 4,7-

C); 136.8 (s, 4',4'''-C); 143.6 (s, 1'''-C); 146.3, 146.4 (2 s, 10a,10b-C); 154.3, 154.9 (2 s, 2,9-C); 158.5, 158.7 (2 s, 2',6',2'',6''-C); 169.4 (s,-COOCH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 707 (100) [M⁺]; 706 (100) [M⁺ - H]; 689 (50) [M⁺ - H₂O]; 678 (10) [M⁺ - CHO]; 676 (15) [M⁺ - CH₃O]; 551 (14) [M⁺ - C₇H₈O₂S]; 550 (18) [M⁺ - C₇H₉O₂S]; 492 (15) [M⁺ - C₉H₁₁O₄S]; 464 (10) [M⁺ - C₁₀H₁₃NO₄S].

Elementaranalyse: C₂₉H₃₇N₃O₈S ber.: C 66.18, H 5.27, N 5.94

C₂₉H₃₇N₃O₈S · 0.5 H₂O ber.: C 65.35, H 5.34, N 5.86

gef.: C 65.41, H 5.11, N 5.91

7.39 Glycylphenylalanylalaninmethylester-Hydrochlorid (77)

Bei Raumtemperatur wurden 787 mg (2.53 mmol) Glycylphenylalanylalanin-Monohydrat in 30 ml einer gesättigten methanolischen Chlorwasserstofflösung gelöst. Nachdem der Feststoff vollständig aufgelöst war, wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur i. Vak. vollständig entfernt. Der Rückstand wurde aus Methanol/Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 720 mg (83 %)

Schmp.: 65 – 68 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3446 cm⁻¹ (-NH); 3274 (-NH₃[⊕]); 2925 (aliph.); 1749 (C=O); 1692 (C=O); 1658 (C=O); 1551 (arom.).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 308 K): δ = 1.30 (d, *J* = 7.2 Hz, 3 H, -CH₃); 2.9 – 3.2 (m_c, 2 H, ArCH₂-); 3.61 (s, 3 H, -COOCH₃); 3.7 – 3.8, 3.9 – 4.0 (2 m, 2 H, H₃N[⊕]CH₂-); 4.36 (m_c, 1 H, ArCH₂CH-); 4.87 (m_c, 1 H, -CHCOOCH₃); 7.1 – 7.3 (m, 5 H, Ar-H); 7.8 – 8.0 (m, 4 H, -NH); 8.6 (m_c, 1 H, -NH).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 307 (17) [M⁺ - HCl]; 277 (6) [M⁺ - HCl - CH₂O]; 234 (25) [M⁺ - HCl - C₃H₅O₂].

7.40 *N*-(4-Methylbenzolsulfonyl)glycylphenylalanylalaninmethylester (78)

In 5 ml Chloroform wurden 106 mg (308 μmol) Glycylphenylalanylalaninmethylester Hydrochlorid (**77**) und 75 mg (0.39 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gelöst und bei 40 °C mit 0.15 ml (1.1 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde 10 min kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die organische Phase wurde mit 5 ml Wasser, 5 ml 2 N Salzsäure und wieder mit 5 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rohsubstanz wurde mit 3 % Methanol in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 104 mg (73 %)

Schmp.: 60 – 62 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3288 cm^{-1} (-NH); 1744 (C=O); 1654 (C=O); 1541, 1453 (arom.); 1160 (SO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.32 (d, J = 7.2 Hz, 3 H, $-\text{CH}_3$); 2.42 (s, 3 H, ArCH_3); 3.04 [m_c (ABX), 2 H, ArCH_2-]; 3.54 [m_c (ABX), 2 H, $-\text{NHCH}_2-$]; 3.71 (s, 3 H, $-\text{COOCH}_3$); 4.46 (qd, J_q = 7.2 Hz, J_d = 7.2 Hz, 1 H, $-\text{CHCOOCH}_3$); 4.68 (td, J_t = 6.8 Hz, J_d = 8.1 Hz, 1 H, ArCH_2CH); 5.69 [m_c (ABX), 1 H, $-\text{CH}_2\text{NH}$]; 6.60 [d, J = 7.2 Hz, 1 H, $-\text{NH}$ (Ala)]; 7.03 [d, J = 8.1 Hz, 1 H, $-\text{NH}$ (Phe)]; 7.2 – 7.4 (m, ~8.6 H, $\text{Ar-H} + \text{CHCl}_3$); 7.73 (m_c , 2 H, Ar-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 461 (5) [M^+]; 331 (33) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3$]; 234 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$

ber.: C 57.25, H 5.90, N 9.10

gef.: C 57.04, H 6.25, N 9.07

7.41 *N*-(4-Methylbenzolsulfonyl)-*N*-{3,5-dimethoxy-4-[9-(2,6-dimethoxyphenyl)-2-phenanthrolinyl]benzyl}glycylphenylalanylalaninmethylester (79)

In 5 ml wasserfreiem Aceton wurden 120 mg (240 μmol) 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**65**) und 100 mg (217 μmol) *N*-(4-Methylbenzolsulfonyl)glycylphenylalanylalaninmethylester (**77**)

gelöst und mit 138 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat und 2 mg Natriumiodid versetzt. Nachdem 18 h unter Rückfluß erhitzt worden war, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 ml Dichlormethan und 5 ml Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Rohsubstanz mit 5 % Methanol in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 181 mg (90 %)

Schmp.: 138 – 140 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3375 \text{ cm}^{-1}$ (-NH); 2936 (aliph.); 1741 (C=O); 1662 (C=O); 1585, 1471 (arom.); 1158 (SO₂); 1250, 1112 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.76$ (d, $J = 7.3$ Hz, 3 H, -CH₃); 2.4 – 2.5, 2.43 (4 H, m, ArCH₂CH-, s, ArCH₃); 2.9 – 3.1 (m, 1 H, ArCH₂CH-); 3.44 [d, $J = 16.6$ Hz, 1 H, -CH₂- (Gly)]; 3.62 (2 s, 9 H, -OCH₃); 3.72 (s, 6 H, -OCH₃); 3.79 (d, $J = 13.3$ Hz, 1 H, ArCH₂N-); 3.99 [d, $J = 16.6$ Hz, 1 H, -CH₂- (Gly)]; 4.11 [qd, $J_q = 7.3$ Hz, $J_d = 5.5$ Hz, 1 H, -CH- (Ala)]; 4.44 [td, $J_t = 6.3$ Hz, $J_d = 5.1$ Hz, 1 H, -CH- (Phe)]; 4.56 (d, $J = 13.3$ Hz, 1 H, ArCH₂N-); 5.30 (s, 1 H, CH₂Cl₂); 6.41 (s, 2 H, 3',5'-H); 6.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, 3'',5''-H); 6.72 [d, $J = 5.5$ Hz, 1 H, -NH (Ala)]; 7.0, 7.1 – 7.3 [2 m, 4 H, Ar-H (Phe), 4''-H]; 7.33 (m_c, 2 H, -SO₂Ar-H); 7.44 [d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, -NH (Phe)]; 7.52 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 3 oder 8-H); 7.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 8 oder 3-H); 7.74 (m_c, 2 H, -SO₂Ar-H); 7.83 (s, 2 H, 5,6-H); 8.24, 8.28 (2 d, $J = 8.2$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 4,7-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 925 (<1) [M⁺]; 769 (3) [M⁺ - C₇H₈O₂S]; 639 (1) [M⁺ - C₁₂H₁₆NO₅S].

Elementaranalyse: C₅₁H₅₁N₅O₁₀S

ber.: C 66.15, H 5.55, N 7.56

C₅₁H₅₁N₅O₁₀S · 0.5 CH₂Cl₂

ber.: C 63.87, H 5.41, N 7.23

gef.: C 64.06, H 5.15, N 6.95

7.42 *N,N'*-Diformyl-1,6-diaminohexan (**86**)

In 26 ml (0.32 mol) Ameisensäureethylester (**85**) wurden 10.0 g (86.0 mmol) 1,6-Diaminohexan (**84**) gelöst. Die Lösung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt.

Anschließend wurde bis zur Trockne i. Vak. eingeengt. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 12.8 g (86 %)

Lit.^[74]: 93 %

Schmp.: 102 – 105 °C

Lit.^[74]: 109 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3278 cm^{-1} (-NH); 2946, 2853 (aliph.); 1630 (C=O); 1530 (N-H Deform.); 1388(C-N).

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 1.3 – 1.6 (m, 8 H, -CH₂-); 3.21 (t, J = 6.7 Hz, 4 H, -NHCH₂-); 4.89 (s, 2 H, N-H); 8.02 (s, 2 H, HCONH-).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 172 (5) [M⁺]; 144 (10) [M⁺ - CO]; 126 (26) [M⁺ - CO - H₂O]; 114 (88) [M⁺ - CO - CH₂O]; 100 (68) [M⁺ - CO - CH₂NO].

7.43 *N,N'*-Diformyl-*N,N'*-di{3,5-dimethoxy-4-[9-(2,6-dimethoxyphenyl)-2-(1,10-phenanthrolinyl)]benzyl}-1,6-diaminohexan (87)

In 15 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurden 46.0 mg (267 μmol) *N,N'*-Diformyl-1,6-diaminohexan (**86**) gelöst und mit 32 mg (0.8 mmol) einer 60 %igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl versetzt. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 400 mg (798 μmol) 2-(4-Chlormethyl-2,6-dimethoxyphenyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**65**) gelöst in 15 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 mg Kaliumiodid versetzt und 4 d bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe von wenig Wasser wurde fast bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit 10 % Methanol in Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rohsubstanz wurde mit 2 % Methanol in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 186 mg (63 %)

Schmp.: 181 – 184 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2936 cm^{-1} (aliph.); 1670 (C=O); 1578, 1472 (arom.); 1249, 1109 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.2 – 1.4 (m, 4 H, -CH₂-); 1.5 – 1.6 (m, 4 H, -CH₂-); 2.50 (s, 4 H, H₂O); 3.17 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H, -CH₂N-); 3.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H, -CH₂N-); 3.70 (s, 24 H, ArOCH₃); 4.39 (s, 2 H, ArCH₂N-); 4.53 (s, 2 H, ArCH₂N-); 6.44 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H, 3',5'-H); 6.52 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H, 3',5'-H); 6.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H, 3'',5''-H); 7.29 (t, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 4''-H); 7.5 – 7.7 (m, 4 H, 3,8 H); 7.79 (m_c, 4 H, 5,6-H); 8.2 – 8.3 (m, 4 H, 4,7-H); 8.29 (s, 2 H, -NCHO).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 1100 (24) [M⁺]; 1085 (27) [M⁺ - CH₃]; 1072 (8) [M⁺ - CO]; 635 (27) [M⁺ - C₂₉H₃₂N₃O₄]; 550 (14) [M⁺ - C₃₃H₃₂N₃O₅]; 466 (50) [M⁺ - C₃₇H₃₈N₄O₆].

HRMS: C₆₆H₆₄N₆O₁₀ 1100.46760 ber.: 1100.46838 (0.7 ppm)

C₆₆¹³CH₆₄N₆O₁₀ 1101.47150 ber.: 1101.47180 (0.3 ppm)

Elementaranalyse: C₆₆H₆₄N₆O₁₀ ber.: C 71.98, H 5.86, N 7.63

C₆₆H₆₄N₆O₁₀ · 2 H₂O ber.: C 69.70, H 6.03, N 7.39

gef.: C 69.55, H 5.93, N 7.35

7.44 *N,N,N,N*-Tetrakis[3-(4-Methylbenzolsulfonyl)aminopropyl]-1,4-diaminobutan (89)

In 80 ml Chloroform wurden 505 mg (1.60 mmol) DAB-Am-4 (**82**) und 1.460 g (7.658 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gelöst und bei 40 °C mit 3.5 ml (25 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde 10 min kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die organische Phase wurde mit 50 ml Wasser, 50 ml 2 N Salzsäure und wieder mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rohsubstanz wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.103 g (74 %, noch vorhandenes Methanol nicht berücksichtigt)

Schmp.: 198 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.6 – 1.9 (m, 12 H, -CH₂CH₂NHTs, -NCH₂CH₂CH₂CH₂N-); 2.38 (s, 12 H, ArCH₃); 2,77 (m_c, 8 H, -CH₂NHTs); 2.9 – 3.1 (m, 12 H, -NCH₂-); 3.39 (s, 21 H, CH₃OH); 7.41 (m_c, 8 H, 3,5-H); 7.69 (m_c, (H, 2,6-H); 7.76 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H, -N-H).

8 Cyclopropanierungen

8.1 Allgemeine Durchführung der Cyclopropanierung

Da von den neu synthetisierten konkaven 1,10-Phenanthrolinen zum Teil nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, wurden alle Cyclopropanierungen im analytischen Maßstab in einem 7 ml Schraubdeckelgläschen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Unter Argonatmosphäre wurden 5 – 10 mg Kupfer(I)-Triflat auf 0.1 mg genau abgewogen und mit Styrol versetzt. Die Liganden wurden im Verhältnis 1.25:1 zum Kupfer(I)-Triflat eingesetzt und in 1 ml 1,2-Dichlorethan gelöst hinzugegeben. Anschließend wurde das Ethyldiazoacetat langsam hinzugegeben. Das Verhältnis von Kupfer(I)-Triflat zu Styrol zu Ethyldiazoacetat lag analog zu den Experimenten von M. Hagen und F. Löffler^[55, 56, 57] bei 0.0437:17.5:2. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung zur Abtrennung des Kupferkomplexes mit Diethylether über Kieselgel filtriert.

8.2 Gaschromatographische Analyse

Zur gaschromatographischen Analyse wurde die Lösung i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt, mit ca. 30 mg (auf 0.1 mg genau eingewogen) C₁₆-Standard versetzt und mit Diethylether auf 10 ml aufgefüllt. Die GC-Analysen erfolgten alle unter den gleichen Bedingungen:

- 0.2 µl von Hand eingespritzt
- Splitverhältnis 1:20
- Trägergas N₂ (2 ml/min)
- Temperaturprogramm: 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂

Erklärung des Temperaturprogramms:

$$\text{Anfangstemperatur} [^{\circ}\text{C}]_{\text{Haltezeit}[\text{min}]} \xrightarrow{\text{Heizrata} [^{\circ}\text{C}/\text{min}]} \text{Endtemperatur} [^{\circ}\text{C}]_{\text{Haltezeit}[\text{min}]}$$

- GC-Säule: Optima 1

Die Zuordnung der Peaks erfolgte anhand der von M. Hagen erzielten Ergebnisse^[55]:

Diethylmaleat: $t_{\text{Ret}} = 7.37$ min.

Diethylfumerat: $t_{\text{Ret}} = 7.84$ min.

cis-Produkt **100**: $t_{\text{Ret}} = 12.31$ min.

trans-Produkt **99**: $t_{\text{Ret}} = 13.45$ min.

C₁₆-Standard: $t_{\text{Ret}} = 16.91$ min.

Für die quantitative Analyse wurde die Methode des inneren Standards gewählt, d. h. zu jeder Probe wurde eine genau abgewogene Menge einer Referenzsubstanz, in diesem Fall *n*-Hexadecan, gegeben. Zur Bestimmung der Substanzmenge wurde das Flächenverhältnis des zu bestimmenden Substanzpeaks zum Standardpeak ermittelt und um den Flächenkorrekturfaktor f_i korrigiert. Die Substanzmenge ergibt sich aus:

$$m_i = f_i \cdot \frac{F_i}{F_{St}} \cdot m_{St}$$

m_i : Masse der zu bestimmenden Substanz

f_i : Flächenkorrekturfaktor

F_i : Peakfläche der zu bestimmenden Substanz

F_{St} : Peakfläche der Standardsubstanz

m_{St} : Masse des Standards

Die Flächenkorrekturfaktoren wurden von M. Hagen experimentell^[55] ermittelt und übernommen, da hier nur der Vergleich zu dem bekannten Liganden wichtig war und nicht die absolute Ausbeute. Für die Cyclopropanierungsprodukte ergab sich $f_i = 1.38$. Der f_i der Nebenprodukte ist nicht von ihrer Konzentration unabhängig und wurde deshalb nach der bereits ermittelten Formel^[55] errechnet:

$$f_i = 1.135 + \sqrt{1.288 + 0.172 \frac{F_{St}}{F_i}}$$

8.3 Ergebnisse der Cyclopropanierungen

Die Ergebnisse der Cu(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol mit Ethyldiazoacetat mit den unterschiedlichen Liganden sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Ausbeuten und *cis/trans*-Verhältnisse der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat mit unterschiedlichen Liganden

Ligand	ohne	12	66	75	79	65
Ausbeute cis-Produkt 100 (%)	31	23	23	25	25	22
Ausbeute trans-Produkt 99 (%)	42	38	45	38	42	41
Σ cis 100 + trans 99	73	61	68	63	67	63
trans 99 / cis 100	1.37	1.66	2.01	1.51	1.68	1.86
trans 99 : cis 100	58 : 42	62 : 38	66 : 34	60 : 40	63 : 37	65 : 35
Ausbeute Maleat 96 (%)	6	4	4	5	4	3
Ausbeute Fumerat 97 (%)	8	21	19	25	16	19
Σ Maleat 96 + Fumerat 97	14	25	23	30	20	22
Fumerat 97 / Maleat 96	1.25	4.70	4.84	4.67	3.69	5.70
Fumerat 97 : Maleat 96	57 : 43	84 : 16	83 : 17	83 : 17	80 : 20	86 : 14
Gesamtausbeute (%)	87	86	91	93	87	85

9 Literaturverzeichnis

- ¹ z. B.: L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl. **1987**, Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, Kapitel 6.
- ² Z. Blum, S. Lidin, S. Anderson, *Angew. Chem.* **1989**, 100, 995 - 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 27, 792 - 793.
- ³ U. Lüning, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 175 - 182.
- ⁴ K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl. **1990**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 253 - 256.
- ⁵ U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949 - 955.
- ⁶ U. Lüning, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 57 - 99.
- ⁷ U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129 - 143.
- ⁸ U. Lüning, R. Baumstark, W. Schyja, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 999 - 1002.
- ⁹ W. Schyja, S. Petersen, U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 2099 - 2105.
- ¹⁰ a) S. Petersen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1998**.
b) S. Petersen, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 847 - 854.
- ¹¹ U. Lüning, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 367 - 374.
- ¹² U. Lüning, M. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 643 - 645.
- ¹³ H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4539 - 4542.
- ¹⁴ U. Lüning, M. Müller, M. Gelbert, K. Peters, H. G. v. Schnering, M. Keller, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2297 - 2306.
- ¹⁵ G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1992**.
- ¹⁶ S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1995**, 37 - 40.
- ¹⁷ a) M. Gelbert, *Dissertation*, Universität Freiburg **1995**.
b) M. Gelbert, U. Lüning, *Supramolecular Chem.* **2001**, 12, 435 - 444.
- ¹⁸ a) M. Hagen, U. Lüning, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 231 - 234.

- b) F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826 - 1828.
- ¹⁹ a) B. Meynhardt, *Dissertation*, Universität Kiel **1999**.
- b) B. Meynhardt, U. Lüning, C. Wolff, C. Näther, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2327 - 2335.
- ²⁰ M. Müller, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1991**.
- ²¹ a) F. Fahrenkrug, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
- b) U. Lüning, F. Fahrenkrug, M. Hagen, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2161 - 2163.
- ²² J. R. Cannon, T. M. Cresp, B. W. Metcalf, M. V. Sargent, G. Vinciguerra, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3495 – 3499.
- ²³ I. Kompis, A. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 3025 – 3034.
- ²⁴ M. A. Rizzacasa, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 841 – 844.
- ²⁵ B. E. Halcrow, W. O. Kermack, *J. Chem. Soc.* **1946**, 155 – 157.
- ²⁶ H. G. Kuivila, K. V. Nahabedian, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 86, 2159 – 2163.
- ²⁷ F. Fahrenkrug, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- ²⁸ a) J. H. Gardner, P. Borgstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 3375 – 3377.
- b) H. R. Snyder, J. A. Kuck, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 105 – 111.
- c) J. R. Johnson, M. G. Van Campen Jr., O. Grummit, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 105 – 111.
- d) H. C. Brown, C. H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1002 – 1003.
- ²⁹ K. Kondo, S. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1237 – 1240.
- ³⁰ a) M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2449 – 2452.
- b) W. Oppolzer, R. N. Radinov, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 170 – 173.
- c) W. Oppolzer, R. N. Radinov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1593 – 1594.
- d) K. A. Agrios, M. Srebnik, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, 15 – 19.
- e) F. Langer, J. Waas, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5261 – 5264.

- ³¹ a) A. Stefani, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1192 – 1198.
b) G. Giacomelli, R. Menicagli, A. M. Caporosso, L. Lardicci, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1790 – 1793.
- ³² T. A. George, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 463 – 464.
- ³³ a) Y. Yamamoto, H. Yatagai, I. Moritani, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5606 – 5607.
b) N. Miyaoura, M. Itoh, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 255 – 258.
c) H. C. Brown, J. B. Campbell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 550 - 552.
d) D. S. Matteson, P. G. Allies, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 35 – 50.
- ³⁴ a) A. D. Ainley, F. Challenger, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2171 – 2180.
b) H. G. Kuivila, T. C. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 377 – 382.
c) J. D. Buhler, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 264 – 273.
- ³⁵ a) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178 – 184.
b) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749 – 1758.
c) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 419 – 422.
d) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213 - 222.
e) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2456 – 2483.
- ³⁶ J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434 – 442.
- ³⁷ A. O. Aliprantis, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985 – 6986.
- ³⁸ C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009 – 3013.
- ³⁹ N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Comm.* **1981**, *11*, 513 – 519.
- ⁴⁰ B. I. Alo, A. Kandil, P. A. Patil, M. J. Sharp, M. A. Siddiqui, V. Snieckus, P. D. Josephy, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3763 – 3768.
- ⁴¹ W. Müller, D. A. Lowe, H. Neijt, S. Urwyler, P. L. Herrling, D. Blaser, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 855 – 864.

- ⁴² S. Gronowitz, V. Bobosik, K. Lawitz, *Chem. Scr.* **1984**, 23, 120 – 122. Zitiert in F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* **1998**, WILEY-VCH.
- ⁴³ H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3932 – 3934.
- ⁴⁴ R. S. Coleman, E. B. Grant, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2225 – 2228.
- ⁴⁵ S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6095 – 6097.
- ⁴⁶ Persönliche Mitteilung von M. Hagen.
- ⁴⁷ T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207 – 210.
- ⁴⁸ S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2697 – 2700.
- ⁴⁹ F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* **1998**, WILEY-VCH, 55.
- ⁵⁰ S. Ogawa, T. Yamaguchi, N. Gotoh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 976 – 978.
- ⁵¹ V. S. Rozhkov, V. I. Sladkov, K. M. Turdybekov, S. V. Lindemann, A. Y. Kolesnikov, Y. T. Struchkov, N. N. Suvorov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1989**, 25, 1162 – 1167.
- ⁵² E. J. Wilson, E. Pacsu, *J. Org. Chem.* **1942**, 7, 126 – 130.
- ⁵³ a) T. Marquardt, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
b) T. Marquardt, U. Lüning, *Chem. Commun.* **1997**, 1681 - 1682.
c) U. Lüning, T. Marquardt, *J. prakt. Chem.* **1999**, 341, 222 - 227.
- ⁵⁴ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155 – 158.
- ⁵⁵ M. Hagen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
- ⁵⁶ F. Löffler, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.
- ⁵⁷ F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826 – 1828.
- ⁵⁸ *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl) 4. Aufl. **1995**, Vol. E17a und E17b.

- ⁵⁹ H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323 – 5324.
- ⁶⁰ U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 435 – 442.
- ⁶¹ T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091 – 1160.
- ⁶² A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petiniot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 695 – 702.
- ⁶³ H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655 – 3669.
- ⁶⁴ a) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1028 – 1029;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1986**, *25*, 1005 – 1006.
b) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553 – 1565.
- ⁶⁵ U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143 – 2156.
- ⁶⁶ a) D. Müller, G. Umbrecht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232 – 240.
b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726 – 728.
- ⁶⁷ K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2661 – 2664.
- ⁶⁸ J. R. Wolf, C. G. Hamaker, J.-P. Djukic, T. Kodadek, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9194 – 9199.
- ⁶⁹ a) D. W. Bartley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1656 – 1660.
b) D. W. Bartley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8336 – 8338.
c) H. J. Callot, C. Pieckocki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3489 – 3492.
- ⁷⁰ J.-P. Djukic, D. A. Smith, V. G. Young Jr., L. K. Woo, *Organometallics* **1994**, *13*, 3020 – 3026.
b) D. A. Smith, D. N. Reynolds, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2511 – 2513.
- ⁷¹ M. Bühl, F. Terstegen, F. Löffler, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151 - 2160.

⁷² J. R. Cannon, T. M. Cresp, B. W. Metcalf, M. V. Sargent, G. Vinciguerra, J. A. Elix, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3495 – 3504.

⁷³ J. Gunziger, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1940 – 1947.

⁷⁴ J. Sandström, U. Sjöstrand, *Tetrahedron* **1978**, 34, 371 – 378.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Michael Abbass
Geburtsdatum/-ort: 07.05.1972 in Kiel
Familienstand: ledig

Schulbildung

1978 – 1982: Grundschule Neuengroden
1982 – 1984 Orientierungsstufe Altengroden
1984 – 1991: Max-Planck-Schule Wilhelmshaven
22.5.1991: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1.7.1991 – 30.9.1991: Marineortungsschule in Bremerhaven
1.10.1991 – 30.6.1993: Fregatte Karlsruhe

Hochschulbildung

10/1993 – 2/1999: Studium der Chemie an der CAU Kiel
25. Juni 1996: Diplom-Chemiker-Vorprüfung
6/1998 – 2/1999: Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel unter Anleitung von Prof. Dr. U. Lüning unter dem Titel: „Methylierungsreagenzien auf Terphenylbasis“
10.2.1999: Diplom
seit 3/1999: Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning

Tätigkeiten

seit 4/1999: wiss. Assistent am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel: Vorlesungsassistent