

# **Konkave 1,10-Phenanthroline**

Ein neuer Zugang durch Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen.  
Neue Liganden für Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von  
Alkenen mit Diazoacetaten.

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

**Frank Fahrenkrug**

Kiel 2003

Referent: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferent: Prof. Dr. R. Herges

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.2003

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 16.05.2003

Prof. Dr. W. Depmeier, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von  
Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning  
am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
in der Zeit von Mai 2000 bis April 2003 angefertigt.  
Die Ergebnisse der Diplomarbeit wurden übernommen.

Teile dieser Arbeit wurden publiziert:

Concave Reagents, 35: Concave 1,10-Phenanthrolines via Ring-Closing Metathesis.

U. Lüning, F. Fahrenkrug, M. Hagen, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2161 - 2163.

Concave Reagents, 37: A Facile Route to Aryl-Substituted 1,10-Phenanthrolines by Means of Suzuki Coupling Reaction between Substituted Areneboronic Acids and Halogeno-1,10-Phenanthrolines.

U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3294 - 3303.

*„Es gibt in der Welt kein schöneres Übermaß als das an Dankbarkeit.“*

Jean de La Bruyère

Ich möchte mich bei allen Menschen, die mich bei der Vollendung dieser Arbeit in Wort und Tat unterstützt haben, ganz herzlich bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning bedanke ich mich für die angenehme Integration in die Arbeitsgruppe und für die sehr gute Betreuung in fachlichen und menschlichen Fragen. Das von ihm geschaffene Arbeitsklima, Diskussionen über fachliche als auch nichtfachliche Themen erhielten mir jederzeit den Spaß und die Spannung an der Chemie.

Den Mitarbeitern des Hauses danke ich für die Unterstützung bei kleinen Problemen, die der Umzug des Institutes mit sich brachte. Ich bedanke mich für die unzähligen Spektren, die von der spektroskopischen Abteilung aufgenommen wurden. Ganz besonders hervorheben muß ich in diesem Zusammenhang die Anfertigung von NMR-Spektren zur Klärung komplexerer Fragestellungen, die unter Anleitung von Herrn Dr. Christian Wolff durchgeführt wurden.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für Schaffung einer freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre. Ich möchte mich für die guten Tips gerade in meiner Anfangszeit bedanken und ich hoffe, daß eine Weitergabe des erlangten Wissens auch den neuen Arbeitsgruppenmitgliedern Anregungen gegeben hat.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Jan Eggert, der mich seit 1994 bis heute durch mein gesamtes Studium begleitet hat.

Den Doktoren Oliver Krüger und Philip Schultz möchte ich dafür danken, daß sie mich in unserer Skatrunde häufig haben gewinnen lassen.

Claudia und Udo Gätgens danke ich für die Beantwortung meiner Fragen in Soft- und Hardwareangelegenheiten und für den Zuspruch in allen Lebenslagen.

Die Unterstützung der Menschen, die hier nicht namentlich erwähnt sind, gilt ebenso mein uneingeschränkter Dank.

### **Vielen herzlichen Dank für Eure Unterstützung**

Mein besonderer Dank gilt aber meinen Eltern und Großeltern, die mich finanziell und moralisch auf dem gesamten Weg meines Studiums unterstützt haben.

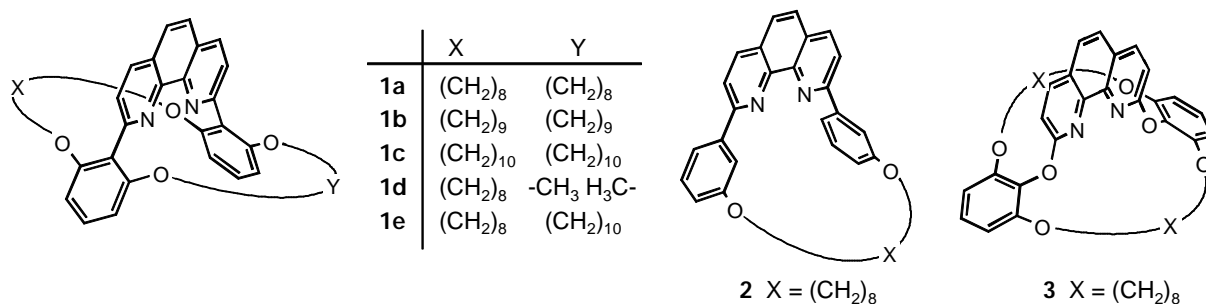
*Für meine Eltern  
und Großeltern*

## Zusammenfassung der Arbeit

Durch eine Kombination von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen (Suzuki-Kreuzkupplung, Ringschlußmetathese (RCM) und katalytische Hydrierung) konnte ein neuer Weg zu bimakrocyclischen konkaven 1,10-Phenanthrolinen **1** eröffnet werden. Dieser Synthesansatz zeichnete sich durch hohe Ausbeuten der Einzelreaktionen und breite Variabilität aus. So konnten 2,9-bisarylsubstituierte konkave 1,10-Phenanthroline mit aliphatischen Ketten einer ungeraden Anzahl Methylengruppen **1b** bzw. nur einer Kette und zwei Methoxysubstituenten **1d** oder zwei Alkylketten unterschiedlicher Länge **1e** dargestellt werden. Hierzu wurden symmetrische 2,6-bisalkenyloxysubstituierte Benzolboronsäuren, endständige Doppelbindungen enthaltend, mit 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen durch eine Suzuki-Kreuzkupplung zu symmetrischen Metathesevorläufern zweifach gekuppelt (maximale Ausbeute: 94 %). Auch unsymmetrische Metathesevorläufer konnten durch zwei Monokupplungen nacheinander mit verschiedenen Benzolboronsäuren, symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert, dargestellt werden. Eine Konkurrenz mit einer unter ähnlichen Bedingungen verlaufenden Heck-Reaktion der Doppelbindungen mit den Arylhalogeniden wurde nicht beobachtet. Nach RCM und katalytischer Hydrierung konnten so die konkaven 1,10-Phenanthroline **1** dargestellt werden.

Dieser Synthesansatz gleicht einem Baukastensystem. Durch Anwendung der ausgearbeiteten Synthesekaskade können durch Variation der entsprechenden Benzolboronsäuren, welche in breiter Variation darstellbar sind, eine Vielzahl neuer konkaver 1,10-Phenanthroline synthetisiert werden. So konnte zum Beispiel auch der Makrocyclus **2** mit nur einer *meta*-ständigen Octamethylenkette zugänglich gemacht werden.

Durch sukzessive Verkürzung der 2,6-Bisalkenyloxysubstituenten an den Brückenköpfen der Metathesevorläufer konnte gezeigt werden, daß bei einer Anzahl von sieben Kohlenstoffatomen in den entsprechenden Alkylketten, entstanden durch RCM, eine Darstellung der entsprechenden Bimakrocyclen **1** unter den gewählten Bedingungen nicht mehr möglich ist.



Eine leichte Abwandlung der Reaktionsführung, eine oxidative Aufarbeitung bei der Darstellung der Benzolboronsäuren, führte zur Darstellung der entsprechenden Phenole. Durch Veretherungsreaktionen mit 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin, und der entwickelten Reaktionskaskade Übergangsmetallkatalysierter Reaktionen (RCM und katalytische Hydrierung) konnte eine neue Klasse konkaver 1,10-Phenanthroline **3** dargestellt werden.

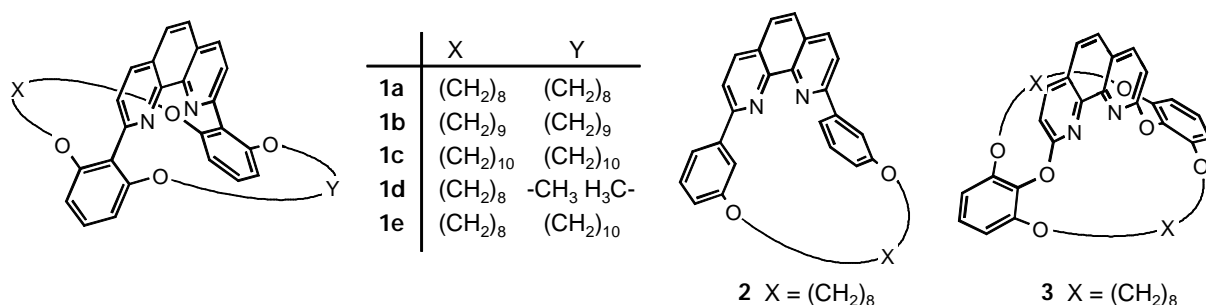
Eingesetzt als Liganden in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten zeigten der Monomakrocyclus **2** und der Bisdiarylether **3** eine bevorzugte Bildung der *syn*-Cyclopropane im Vergleich zu den entsprechenden Reaktionen mit nicht komplexierten Kupfer(I)-Ionen. Die in der Literatur beschriebene *anti*-Selektivität verschiedener 2,9-bisarylsubstituierter konkaver 1,10-Phenanthroline konnte für die neuen Vertreter der Klasse **1** bestätigt werden. In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, 2,9-bisarylsubstituierte bzw. 2,9-bisaryloxysubstituierte konkave 1,10-Phenanthroline zu synthetisieren, die in diesen Cyclopropanierungen eine *syn*-Selektivität zeigen.

## Abstract

By using a combination of transition metal catalysed reactions (Suzuki-cross-coupling, ring-closing-metathesis (RCM) and catalytic hydrogenation), a new path leading to bima­cro­cyclic concave 1,10-phenanthrolines **1** was opened. This synthesis is distinguished by high yields and a large variability. Thus, 2,9-bisarylsubstituted concave 1,10-phenanthrolines with aliphatic chains containing an odd number of methylene groups **1b**, only one chain and two methoxysubstituents **1d** or two chains of different length **1e** were synthesised. Therefore, symmetrical 2,6-bisarylsubstituted areneboronic acids containing terminal double bonds were coupled with 2,9-dihalogeno-1,10-phenanthrolines using the Suzuki-cross-coupling reaction leading to symmetrical metathesis precursors (maximum yield: 94 %). By subsequent monocoupling of two different areneboronic acids, symmetrical or unsymmetrical, the synthesis of unsymmetrical precursors ready for RCM was achieved. Byproducts in a competing Heck-reaction of terminal double bonds with aryl halogenides were not observed. After RCM and catalytic hydrogenation, the substances **1** were isolated.

This synthetic approach can be compared with a construction kit. By variation of the areneboronic acids, which can easily be synthesised, various concave 1,10-phenanthrolines can be obtained. Thus, for instance the macrocycle **2** with only one octamethylene chain in *meta*-position was isolated.

Successive reduction of the chain length of the 2,6-bisalkenyloxy substituents of the metathesis precursors revealed a minimum carbon atom number of eight under the chosen conditions for a successful double RCM to synthesise bima­cro­cyclic **1**.



A slight modification of the reaction conditions of the areneboronic acids using an oxidative workup leads to an isolation of the analogous phenols. By etherification with 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline and the reaction cascade of transition metal catalysed reactions (RCM and catalytic hydrogenation), a new class of concave 1,10-phenanthrolines **3** was obtained.

By using the monomacrocycle **2** and the bisdiarylether **3** as ligands in copper(I)-catalysed cyclopropanations of olefines with diazoacetates, a preferred formation of the *syn*-cyclopropanes in comparison to the reaction carried out with non complexed copper(I)-ions was observed. The *anti*-selectivity, reported in the literature for various concave 1,10-phenanthrolines **1**, was confirmed for the new members of this class. In this work for the first time, 2,9-bisaryl- and 2,9-bisaryloxysubstituted concave 1,10-phenanthrolines could be synthesised, which possess a *syn*-selectivity in this cyclopropanation.

## Abkürzungsverzeichnis

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

ADMET	acyclische Dienmetathese
AG	Abgangsgruppe
asym	asymmetrisch
BIRD	bilinear rotation decoupling
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CI	chemische Ionisation
CM	Kreuzmetathese
DEAD	Diethylazodicarboxylat
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfat
ECAN	Effective Carbon Number
EDA	Ethyldiazoacetat
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	elektron spray ionisation
$f_i$	Flächenkorrekturfaktor
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
[Ir]	(Tricyclohexylphosphin)(1,5-cyclooctadien)(pyridin)iridium(I)-hexafluorphosphat, Crabtree-Katalysator



$K_{\text{Ass}}$	Assoziationskonstante
Konk Phen	Konkaves 1,10-Phenanthrolin
LM	Lösungsmittelmolekül oder Gegenion
MALDI-TOF	matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight.
MDA	Methyldiazoacetat
MOM	Methoxymethyl
MOMCl	Methoxymethylchlorid
NOE	Nuclear Overhauser Effekt, Kern-Overhauser-Effekt
Phen	1,10-Phenanthrolin
RCM	Ringschlußmetathese
$R_f$	Retention factor
ROMP	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation
[Ru]	Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium, Grubbs-Katalysator
SG	Schutzgruppe
Sp	Spacer
sym	symmetrisch
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDA	<i>tert</i> -Butyldiazoacetat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOCSY	total correlation spectroscopy
$t_{\text{Ret}}$	Retentionszeit

# Inhaltsverzeichnis

## Theoretischer Teil

1	Einleitung .....	1
1.1	Katalysatoren und Selektivität in der Organischen Chemie .....	1
1.2	2,9-Bisarylstsubstituierte Konkave 1,10-Phenanthroline .....	3
1.3	Komplexe Konkaver 1,10-Phenanthroline mit Kupfer(I)-Salzen und Einsatz als Katalysatoren in Cyclopropanierungen .....	4
1.3.1	Komplexe 2,9-bisarylstsubstituierter Konkaver 1,10-Phenanthroline mit Kupfer(I)-Salzen .....	4
1.3.2	Cyclopropanierungen .....	5
1.4	Synthetische Anwendungen von Kupfer(I)-Komplexen mit 1,10-Phenanthrolinderivaten .....	9
1.5	Die Ringschlußmetathese (RCM) .....	12
1.6	Die Suzuki-Kreuzkupplung .....	15
1.7	Ergebnisse der eigenen Diplomarbeit .....	17
2	Aufgabenstellung und Syntheseplanung .....	20
3	Synthesen .....	24
3.1	Allgemeine Anmerkungen .....	24
3.2	Synthesen von 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen <b>7</b> und 2,9-(Bisbrommethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>11</b> ) .....	24
3.2.1	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>7a</b> ) .....	25
3.2.2	2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin ( <b>7b</b> ) .....	27
3.2.3	Versuch der Synthese von 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin ( <b>7c</b> ) .....	28
3.2.4	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>11</b> ) .....	29
3.3	Syntheseplanung zur Darstellung der Boronsäuren als Kupplungsbausteine .....	30
3.4	Darstellung der Arylbromide .....	32
3.4.1	Synthesen der symmetrischen 1,3-Bisalkenyloxy-2-brombenzole <b>15a-c</b> .....	32

3.5	Syntheseplanung zur Darstellung der unsymmetrisch substituierten Arylbromide <b>17</b> und <b>21</b> .....	35
3.5.1	2-Brom-1-methoxy-3-(pent-4-enyloxy)-benzol ( <b>17</b> ) .....	35
3.5.2	2-Brom-1-(but-3-enyloxy)-3-(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>21</b> ) .....	36
3.5.3	Darstellung der Arylbromide mit einer Alkenyloxygruppe in der 3-Position <b>23</b> .....	39
3.5.4	Darstellung von 2-Brom-1,4-bis(pent-4-enyloxy)-benzol ( <b>25</b> ) .....	40
3.6	Darstellung der Benzolboronsäuren <b>26</b> und <b>27</b> .....	41
3.6.1	Darstellung der 2,6-bisalkenyloxysubstituierten Phenole <b>34</b> .....	44
3.7	Suzuki-Kreuzkupplungen .....	46
3.7.1	Suzuki-Kreuzkupplungen mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>7b</b> ) .....	47
3.7.2	Suzuki-Kreuzkupplungen mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>7a</b> ) .....	48
3.7.3	Synthese von 2,9-Bis[2-methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>36</b> ) .....	49
3.7.4	Synthese der symmetrischen Suzuki-Kupplungsprodukte <b>37</b> und <b>38</b> .....	50
3.7.5	Synthese unsymmetrischer Suzuki-Kreuzkupplungsprodukte <b>40</b> und <b>41</b> .....	51
3.8	Veretherungen von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>7a</b> ) zum Tetramethylether <b>43</b> und den Metathesevorläufern <b>44</b> .....	54
3.8.1	Synthese von 2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyloxymethyl]-1-10-phenanthrolin ( <b>46</b> ) .....	55
3.9	Ringschlußmetathesen (RCM) .....	56
3.9.1	Durchführung der Ringschlußmetathesen .....	56
3.9.2	Ergebnisse der Ringschlußmetathesen .....	58
3.9.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen der Bimakrocyclen <b>50a</b> und <b>50c</b> zur Bestimmung der Konfiguration der Doppelbindungen .....	64
3.9.4	Erklärungsversuch der Ergebnisse der Ringschlußmetathesen .....	71
3.10	Katalytische Hydrierung der Doppelbindungen der Ringschlußmetatheseprodukte .....	80
4	Untersuchungen der Komplexe ausgewählter Konkaver 1,10-Phenanthroline mit Kupfer(I)-Ionen .....	88

---

4.1	Bestimmung der Komplexstöchiometrien mit Hilfe der „Methode der kontinuierlichen Veränderung“ („Job-Plot“)	88
5	Cyclopropanierungen	95
5.1	Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten	95
5.2	Konkave 1,10-Phenanthroline verwendet als Liganden	97
5.3	Verwendete Diazoverbindungen und Alkene	99
5.3.1	Diazoverbindungen, Synthese von Methyl diazoacetat (MDA, <b>67a</b> )	99
5.3.2	Eingesetzte Alkene	100
5.4	Durchführung der Cyclopropanierungen	102
5.5	Qualitative und quantitative Analyse der Cyclopropanierungsprodukte	103
5.6	Cyclopropanierung von Styrol ( <b>68</b> ) und Inden ( <b>72</b> ) mit EDA ( <b>67b</b> )	104
5.6.1	Ausbeuten	104
5.6.2	Diastereoselektivitäten	109
5.7	Cyclopropanierungen mit anderen Diazoacetaten	112
5.7.1	Ausbeuten	112
5.7.2	Diastereoselektivitäten	116
5.8	Erklärungsversuch der Ausbeuten und Diastereoselektivitäten	120
6	Zusammenfassung und Ausblick	131
6.1	Zusammenfassung	131
6.1.1	Synthesen	131
6.1.2	Cyclopropanierungen	135
6.2	Ausblick	138
7	Hinweise zum experimentellen Teil	151
7.1	Geräte	151
7.1.1	NMR-Spektren	151
7.1.2	IR-Spektren	151
7.1.3	Massenspektren	151
7.1.4	UV/Vis-Spektrometer	151

---

7.1.5	Geräte zur Bestimmung der Schmelzpunkte .....	151
7.1.6	Elementaranalysen .....	152
7.1.7	Gaschromatographie .....	152
7.1.8	Computerprogramme .....	152
7.2	Chemikalien.....	153
7.3	Lösungsmittel .....	155
7.3.1	Wasserfreie Lösungsmittel.....	156
7.4	Absorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel .....	157
8	Synthesen.....	157
8.1	Allgemeines zur Auswertung der vorliegenden Spektren .....	157
8.1.1	Allgemeines zur Auswertung der <sup>1</sup> H NMR-Spektren.....	157
8.1.2	Allgemeines zu 1,10-Phenanthrolinderivaten.....	158
8.1.3	Sonstige Anmerkungen zum experimentellen Teil.....	159
8.2	Synthesen von halogenierten 1,10-Phenanthrolinderivaten.....	159
8.2.1	1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on ( <b>3</b> ).....	159
8.2.2	2-Chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>4</b> ) .....	160
8.2.3	9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on ( <b>6</b> ).....	160
8.2.4	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>7a</b> ).....	161
8.2.5	2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>7b</b> ) .....	162
8.2.6	2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin ( <b>7c</b> ) .....	163
8.2.7	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>11</b> ).....	163
8.3	Darstellung der Arylbromide.....	164
8.3.1	1,3,5-Tribrom-2,4-dihydroxybenzol ( <b>13</b> ).....	164
8.3.2	2-Brom-1,3-dihydroxybenzol ( <b>14</b> ).....	164
8.3.3	Allgemeine Vorschriften zur Veretherung phenolischer Hydroxyfunktionen...	165
8.3.4	2-Brom-1,3-bis(but-3-enyloxy)-benzol ( <b>15a</b> ) .....	166
8.3.5	2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)-benzol ( <b>15b</b> ) .....	167
8.3.6	2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>15c</b> ) .....	167
8.3.7	2-Brom-3-methoxyphenol ( <b>16</b> ).....	168
8.3.8	2-Brom-1-methoxy-3-(pent-4-enyloxy)-benzol ( <b>17</b> ) .....	169
8.3.9	2-Brom-3-(methoxymethoxy)-phenol ( <b>18</b> ) .....	169

---

8.3.10	2-Brom-1-(hex-5-enyloxy)-3-(methoxymethoxy)-benzol ( <b>19</b> )	170
8.3.11	2-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-phenol ( <b>20</b> )	171
8.3.12	2-Brom-1-(but-3-enyloxy)-3-(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>21</b> )	172
8.3.13	1-Brom-3-(but-3-enyloxy)-benzol ( <b>23a</b> )	173
8.3.14	1-Brom-3-(pent-4-enyloxy)-benzol ( <b>23b</b> )	174
8.3.15	1-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>23c</b> )	174
8.3.16	2-Brom-1,4-bis(pent-4-enyloxy)-benzol ( <b>25</b> )	175
8.4	Darstellung der Benzolboronsäuren	176
8.4.1	Allgemeine Vorschrift	176
8.4.2	2,6-Bis(but-3-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>26a</b> )	176
8.4.3	2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>26b</b> )	177
8.4.4	2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>26c</b> )	178
8.4.5	2-Methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>27a</b> )	178
8.4.6	2-(But-3-enyloxy)-6-(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>27b</b> )	179
8.4.7	Synthesen der Benzolboronsäuren mit einem Alkenyloxysubstituenten in der <i>meta</i> -Position <b>32</b> und <b>33</b>	180
8.4.8	3-(But-3-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>32a</b> )	180
8.4.9	3-(Pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>32b</b> )	181
8.4.10	3-(Hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>32c</b> )	181
8.4.11	2,5-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure ( <b>33</b> )	181
8.5	Darstellung der 2,6-Bisalkenyloxyphenole	181
8.5.1	Allgemeine Vorschrift	181
8.5.2	2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenol ( <b>34a</b> )	182
8.5.3	2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenol ( <b>34b</b> )	183
8.6	Suzuki-Kreuzkupplungen	183
8.6.1	Allgemeine Vorschriften	183
8.6.2	2,9-Bis[2,6-bis(but-3-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>35a</b> )	186
8.6.3	2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>35b</b> )	187
8.6.4	2,9-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>35c</b> )	187
8.6.5	2,9-Bis[2-methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>36</b> )	188
8.6.6	2,9-Bis[3-(but-3-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>37a</b> )	189
8.6.7	2,9-Bis[3-(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>37b</b> )	190
8.6.8	2,9-Bis[3-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>37c</b> )	191

8.6.9	2,9-Bis[2,5-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>38</b> ) .....	192
8.6.10	2-[2,6-Bis(but-3-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>39a</b> ) .....	193
8.6.11	2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>39b</b> ) .....	193
8.6.12	2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>39c</b> ).....	194
8.6.13	2-[2,6-Bis(but-3-enyloxy)-phenyl]-9-[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]- 1,10-phenanthrolin ( <b>40a</b> ).....	195
8.6.14	2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]- 1,10-phenanthrolin ( <b>40b</b> ).....	196
8.6.15	2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-[2-(but-3-enyloxy)-phenyl-6-(hex-5- enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>41</b> ).....	197
8.7	Veretherung zu symmetrisch 2,9-bisaryloxysubstituierten 1,10-Phenanthrolinen .....	198
8.7.1	Allgemeine Vorschrift.....	198
8.7.2	2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyloxy)-1,10-phenanthrolin ( <b>43</b> ).....	198
8.7.3	2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyloxy]-1,10-phenanthrolin ( <b>44a</b> ).....	199
8.7.4	2,9-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenyloxy]-1,10-phenanthrolin ( <b>44b</b> ) .....	200
8.7.5	2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyloxymethyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>46</b> )...	201
8.8	Ringschlußmetathesen.....	202
8.8.1	Allgemeine Vorschrift.....	202
8.8.2	Versuch der Synthese von 2,9,11,18-Tetraoxa-1,10(1,3,2)-dibenzena- 19(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[8.8.1]nonadecaphan-5,14-dien ( <b>48a</b> ) .....	202
8.8.3	2,10,12,20-Tetraoxa-1,11(1,3,2)-dibenzena-21(2,9)-1,10- phenanthrolinabicyclo[9.9.1]heneicosaphan-5,16-dien ( <b>48b</b> ).....	204
8.8.4	2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10- phenanthrolinabicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien ( <b>50a</b> ) .....	205
8.8.5	2,12,14,24-Tetraoxa-1,13(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10- phenanthrolinabicyclo[11.11.1]pentacosaphan-6,19-dien ( <b>50b</b> ) .....	206
8.8.6	2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10- phenanthrolinabicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien ( <b>50c</b> ) .....	206
8.8.7	2,11,13,24-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10- phenanthrolinabicyclo[12.10.1]pentacosaphan-5,18-dien ( <b>50d</b> ).....	208
8.8.8	1 <sup>3</sup> ,3 <sup>3</sup> -Dimethoxy-4,13-dioxa-1,3(1,2)-dibenzena-2(2,9)-1,10- phenanthrolinacyclotridecaphan-8-en ( <b>51</b> ).....	208

8.8.9	4,11-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclo-undecaphan-7-en ( <b>52a</b> ).....	209
8.8.10	4,13-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclo-tridecaphan-8-en ( <b>52b</b> ).....	210
8.8.11	4,15-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclo-pentadecaphan-9-en ( <b>52c</b> ) .....	211
8.8.12	Versuch der Synthese von 2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,4,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien ( <b>53a</b> ) und 2,11,13,22-Tetraoxa-1(1,4,2)12(1,4,3)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien ( <b>53b</b> ).....	212
8.8.13	2,11,13,22,23,25-Hexaoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-24(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.3]pentacosaphan-6,17-dien ( <b>55a</b> ) .....	213
8.8.14	2,13,15,26,27,29-Hexaoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-28(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[12.12.3]nonacosaphan-7,20-dien ( <b>55b</b> ).....	214
8.8.15	Versuch der Synthese von 2,11,13,22,23,27-Hexaoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.5]heptacosaphan-6,17-dien ( <b>56</b> ).....	214
8.9	Katalytische Hydrierung der Doppelbindungen der Ringschlußmetatheseprodukte.....	216
8.9.1	Allgemeine Vorschriften .....	216
8.9.2	2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.1]tricosaphan ( <b>61a</b> ) .....	216
8.9.3	2,12,14,24-Tetraoxa-1,13(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[11.11.1]pentacosaphan ( <b>61b</b> ).....	217
8.9.4	2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[12.12.1]heptacosaphan ( <b>61c</b> ) .....	218
8.9.5	2,11,13,24-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[12.10.1]pentacosaphan ( <b>61d</b> ).....	218
8.9.6	1 <sup>3</sup> ,3 <sup>3</sup> -Dimethoxy-4,13-dioxa-1,3(1,2)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclo-tridecaphan ( <b>62</b> ).....	219
8.9.7	2,11,13,22,23,25-Hexaoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-24(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.3]pentacosaphan ( <b>63</b> ) .....	220
8.9.8	Versuch der Synthese von 4,11-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclo-undecaphan ( <b>64a</b> ) .....	220



---

8.9.9	4,13-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina- cyclotridecaphan ( <b>64b</b> ).....	222
8.9.10	Versuch der Synthese von 4,15-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10- phenanthrolinacyclopentadecaphan ( <b>64c</b> ) .....	222
9	Untersuchung der Kupfer(I)-Komplexe mit ausgesuchten Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden.....	223
9.1	Bestimmung der Komplexstöchiometrien durch die Methode der kontinuierlichen Veränderung („Job-Plot“) .....	223
10	Cyclopropanierungen.....	224
10.1	Diazoverbindungen .....	224
10.1.1	Synthese von Methyl diazoacetat ( <b>67a</b> ) .....	224
10.2	Durchführung der Cyclopropanierungen im analytischen Maßstab.....	225
10.3	Gaschromatographische Untersuchungen.....	226
10.3.1	Allgemeines zur gaschromatographischen Untersuchung .....	226
10.3.2	Quantitative Analyse.....	227
10.3.3	Methode zur theoretischen Abschätzung des Flächenkorrekturfaktors ( $f_i$ ) nach Sternberg .....	228
10.4	Ergebnisse der Cyclopropanierungen .....	229
10.4.1	Nebenprodukte der Cyclopropanierungen.....	230
10.4.2	Nebenprodukte der Cyclopropanierungen mit Methyl diazoacetat (MDA, <b>67a</b> ) .....	230
10.4.3	Nebenprodukte der Cyclopropanierungen mit Ethyl diazoacetat (EDA, <b>67b</b> ) .....	230
10.4.4	Nebenprodukte der Cyclopropanierungen mit <i>tert</i> -Butyl diazoacetat (TBDA, <b>67c</b> ) .....	231
10.5	Ergebnisse der Cyclopropanierungen .....	232
10.5.1	Cyclopropanierungen von Styrol ( <b>68</b> ) mit MDA ( <b>67a</b> ) .....	232
10.5.2	Cyclopropanierungen von Inden ( <b>72</b> ) mit MDA ( <b>67a</b> ).....	232
10.5.3	Cyclopropanierungen von Styrol ( <b>68</b> ) mit EDA ( <b>67b</b> ) .....	233
10.5.4	Cyclopropanierungen von Inden ( <b>72</b> ) mit EDA ( <b>67b</b> ).....	235

---

10.5.5	Cyclopropanierungen von Styrol ( <b>68</b> ) mit TBDA ( <b>67c</b> ) .....	236
10.5.6	Cyclopropanierungen von Inden ( <b>72</b> ) mit TBDA ( <b>67c</b> ).....	237
11	Die Phan-Nomenklatur .....	238
12	Literatur .....	240
13	Ausklapptafeln .....	253

# **Theoretischer Teil**

# 1 Einleitung

## 1.1 Katalysatoren und Selektivität in der Organischen Chemie

Eine chemische Synthese ist dann als zufriedenstellend zu bezeichnen, wenn bei möglichst großem Umsatz das gewünschte Produkt selektiv gebildet wird. Um dieses zu gewährleisten, spielen in vielen Fällen Katalysatoren eine wichtige Rolle. Manche Reaktionen werden sogar erst durch ihre Verwendung möglich, da sie ohne mit einer viel zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen. Sehr häufig werden Übergangsmetalle oder -metallionen, welche verschiedene organische Liganden tragen, verwendet.

Die in der Natur ablaufenden biochemischen Prozesse verlaufen mit hohem Umsatz und hoher Selektivität. Hierfür sind die biochemischen Katalysatoren, die Enzyme<sup>[1]</sup> verantwortlich. Durch das Zusammenspiel eines reaktiven Zentrums (prothetische Gruppe) und einer selektierenden Umgebung wird diese Wirkung erreicht. Der Proteinteil des Enzyms formt einen speziellen geometrischen Hohlraum<sup>[2]</sup> um das reaktive Zentrum, so daß nur bestimmte Substrate daran binden können, oder einer von vielen möglichen Übergangszuständen aus geometrischen Gründen energetisch besonders günstig ist („Schlüssel-Schloß-Prinzip“).<sup>[3]</sup>

Wie in vielen anderen Fällen nimmt sich auch hier der Mensch die Natur zum Vorbild. Er versucht, dieses Prinzip bei organisch-chemischen Reaktionen anzuwenden. So sind in den letzten Jahrzehnten viele, besonders übergangsmetallkatalysierte, Reaktionen entwickelt worden. Die Vorteile liegen darin, daß hierbei oft ein hohes Maß an Substrat-, Diastereo- bzw. Enantioselektivität beobachtet wurde. Dies ist häufig auf die Koordination von speziell abgestimmten organischen Liganden, welche sterische und elektronische Einflüsse auf das Substrat-Katalysator-System haben, an das Metall zurückzuführen. Hierdurch wird die Aktivierungsenergie eines bestimmten Übergangszustandes erniedrigt, so daß es bevorzugt zur Bildung des gewünschten Produktes kommt. Für diese Art von Reaktionen existieren unzählige Metall-Ligand-Systeme, hier seien die enantioselektiven, katalysierten Reaktionen, wie zum Beispiel die Sharpless-Epoxydierung<sup>[4]</sup> von Allylalkoholen oder die Reduktion von Allyl- oder Homoallylalkoholen mit elementarem Wasserstoff mit Verwendung von chiralen Ruthenium-Katalysatoren erwähnt.<sup>[5]</sup>

Eine andere Möglichkeit, selektive Katalysatoren zu erzeugen, bietet die Supramolekulare Chemie.<sup>[6, 7]</sup> Das Prinzip der Enzymkatalyse wird auf einfache Modellsysteme übertragen. Diese sind zwar strukturell anspruchsloser, dafür aber auch chemisch unempfindlicher als die Proteine, deren Anwendung meist nur auf wässrige Systeme beschränkt ist und die nur bei bestimmten Temperaturen und pH-Werten ihre Geometrie und damit ihre Wirksamkeit beibehalten. Da es schwer vorhersagbar ist, welche Tertiär- und Quartärstruktur ein synthetisiertes Protein bildet, gelingt es nicht direkt, einen speziellen, selektierenden Hohlraum auf Proteinbasis zu synthetisieren. Hier muß auf einfachere Systeme zurückgegriffen werden.

U. Lünig hat solche einfachen supramolekularen Katalysatoren, die Konkaven Reagentien<sup>[8]</sup> erstmals 1987 vorgestellt. Hierbei handelt es sich um meist bimakrocyclische Moleküle, deren reaktive Zentren sich in Hohlräumen befinden. Diese Geometrie ist vergleichbar mit der einer Lampe: Eine Glühbirne (reaktives Zentrum) ist von einem Lampenschirm (restlicher Molekülteil) umgeben, mit anderen Worten ist das reaktive Zentrum des Konkaven Reagenzes vom restlichen Molekülteil derart abgeschirmt, daß es für ein Substrat nur von einer Seite möglich ist, an das reaktive Zentrum heranzutreten. Dies läßt sich ebenfalls mit der von einem Lampenschirm umgebenen Glühbirne vergleichen: Ein Auswechseln der Glühbirne ist nur von einer Seite, von unten her möglich.

In den letzten 15 Jahren wurde eine ganze Reihe von Konkaven Reagentien synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht.

Die ersten Beispiele hierfür waren Konkave Pyridine:<sup>[8, 9]</sup>

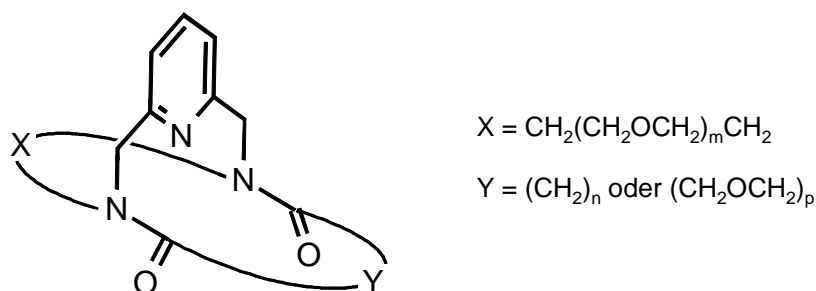


Abb. 1-1: Konkaves Pyridin.

Diese Konkaven Pyridine wurden erfolgreich als basische Katalysatoren bei der Addition von Alkoholen bzw. Polyalkoholen an verschiedene Arylketene eingesetzt.<sup>[10]</sup> Bei Kohlenhydraten<sup>[11, 12]</sup> konnten diese Katalysatoren erfolgreich dafür verwendet werden, selektiv nur eine Art von Hydroxyfunktionen mit Diphenylketen zu verestern und somit selektiv eine Schutzgruppe einzuführen.

In protonierter Form ließen sich die Konkaven Pyridine dazu nutzen, Nitronatanionen selektiv unter milden Bedingungen am Sauerstoffatom zu protonieren.<sup>[13]</sup>

Als weitere Konkave Reagentien sind die *m*-Terphenyle, die sich als selektive Protonierungsmittel verwenden ließen,<sup>[14]</sup> verschiedene überbrückte Calixarene **II**<sup>[15, 16, 17, 18]</sup> und die 2,9-bisarylststituierten Konkaven 1,10-Phenanthroline **I**,<sup>[19, 20]</sup> die in dieser Arbeit behandelt werden, zu erwähnen.

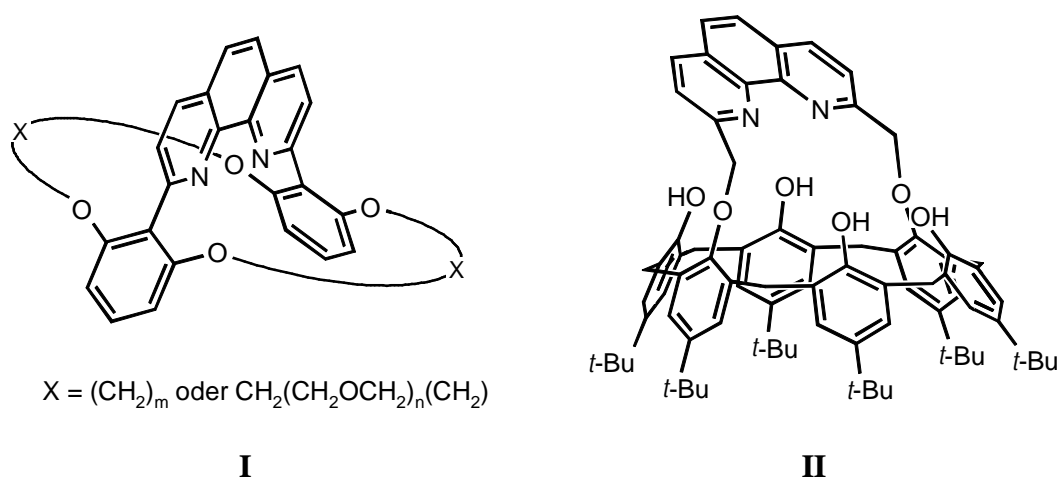
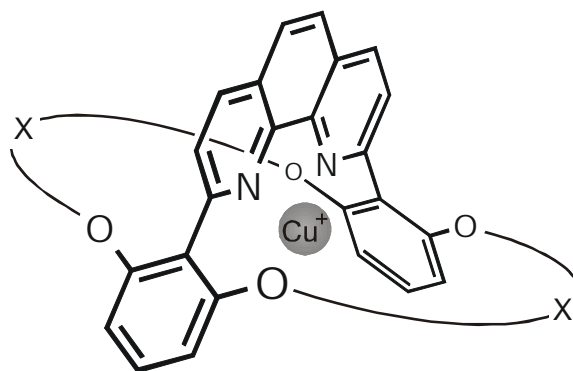


Abb. 1-2: Konkave 1,10-Phenanthroline. Links: 2,9-bisarylststituierte 1,10-Phenanthroline **I**,<sup>[19]</sup> rechts: mit einem 1,10-Phenanthroline-Gerüst überbrücktes Calix[6]aren **II**.<sup>[16]</sup>

## 1.2 2,9-Bisarylststituierte Konkave 1,10-Phenanthroline

Erstmals wurden die 2,9-bisarylststituierten Konkaven 1,10-Phenanthroline **I** 1990 von M. Müller synthetisiert.<sup>[19]</sup>

Sie besitzen mit den beiden Stickstoffatomen zwei Donor-Zentren und sind deshalb in der Lage als bidentate, chelatisierende Liganden Übergangsmetallionen zu binden.<sup>[20, 21]</sup> So entsteht zum Beispiel der Kupfer(I)-Komplex **I** · Cu<sup>+</sup> bei der Umsetzung äquimolarer Mengen eines Kupfer(I)-Salzes und eines Konkaven 1,10-Phenanthrolins **I**.



### 1.3 Komplexe Konkaver 1,10-Phenanthroline mit Kupfer(I)-Salzen und Einsatz als Katalysatoren in Cyclopropanierungen

#### 1.3.1 Komplexe 2,9-bisarylsubstituierter Konkaver 1,10-Phenanthroline mit Kupfer(I)-Salzen

Verschiedene Übergangsmetallionkomplexe 2,9-bisarylsubstituierter Konkaver 1,10-Phenanthroline, zum Beispiel **I** · Cu<sup>+</sup>, wurden bereits gut untersucht.<sup>[21]</sup> Diese Untersuchungen ergaben, daß überwiegend Komplexe mit einer 1:1-Stöchiometrie vorlagen. Eine Bildung von 2:1-Komplexen konnte meist nicht beobachtet werden. Dieser Sachverhalt liegt in der sterischen Abschirmung der Liganden begründet. Besonders, wenn die 2,9-bisarylsubstituierten 1,10-Phenanthroline **I** als Bimakrocyclen vorliegen, ist eine tetraedrische Koordination der insgesamt vier Stickstoffatome zweier 1,10-Phenanthrolin-Gerüste an ein Kupfer(I)-Ion aus sterischen Gründen nicht mehr möglich. Abbildung 1-3 zeigt einen 2:1-Komplex zweier nicht substituierter 1,10-Phenanthroline mit einem Kupfer(I)-Ion.

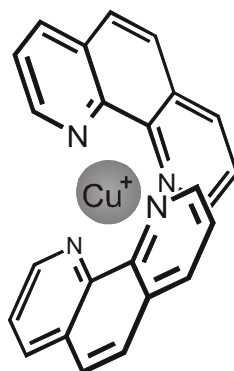


Abb. 1-3: Kupfer(I)-Komplex mit zwei 1,10-Phenanthrolinen. Tetraedrische Koordination der vier Stickstoffatome um das Metallion. Daraus resultiert eine Verdrillung der beiden 1,10-Phenanthroline um  $90^\circ$ .

Die durch eine tetraedrische Anordnung der Stickstoffatome um das Kupfer(I)-Ion hervorgerufene Verdrillung zweier 1,10-Phenanthroline um  $90^\circ$  besitzt gerade in der Supramolekularen Chemie einen großen synthetischen Anwendungsbereich (s. Kapitel 1.4).

Bei Kupfer(I)-Komplexen mit Konkaven 1,10-Phenanthrolinen  $\mathbf{I} \cdot \text{Cu}^+$  wurde besonderes Augenmerk auf die Katalyseaktivität gelegt. Hier sei auf die Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten (s. Kapitel 1.3.2) verwiesen.<sup>[22, 23]</sup>

### 1.3.2 Cyclopropanierungen

Als Beispiel für den synthetischen Nutzen von Cyclopropanderivaten sind in Abbildung 1-4 die Chrysanthemumsäurederivate Pyrethrin I und Deltamethrin, die als Pflanzenschutzmittel verwendet wurden, zu nennen.<sup>[24]</sup>



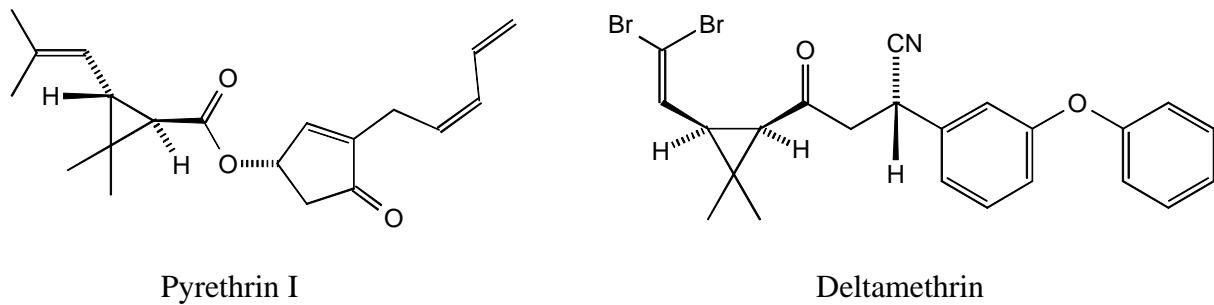


Abb. 1-4: Pflanzenschutzmittel auf Basis der Chrysanthemumsäure.

Da die aktiven Isomere dieser Substanzen enantiomerenreine Cyclopropanringe enthalten, wird die Notwendigkeit von enantioselektiven Cyclopropanierungsreaktionen deutlich.<sup>[25]</sup>

Die Synthese von dreigliedrigen Ringen kann auf verschiedene Arten erfolgen. Am häufigsten erfolgt die Darstellung nach einer Methode von H. E. Simmons und R. D. Smith.<sup>[26]</sup> Hierbei wird ein durch Kupfer aktiviertes Zink mit Diiodmethan umgesetzt, wodurch sich ein Zinkcarbenoid ausbildet. Dieses reagiert mit einem zugesetzten Alken zum entsprechenden Cyclopropanderivat. Verschiedene Variationen zur Steuerung dieser Reaktion sind in der Literatur beschrieben.<sup>[27]</sup> Jedoch ist es mit dieser Synthese nur möglich, eine unsubstituierte Methylengruppe in den Cyclopropanring einzuführen.

Als weitere Möglichkeit zur Darstellung von Cyclopropanderivaten sind die metallkatalysierten Zersetzungen von Diazoverbindungen und anschließende Weiterreaktion des gebildeten Metallcarbens mit einem Olefin zu nennen.<sup>[28]</sup> Hiermit wird auch ein Einfügen von substituierten Methylengruppen in den Cyclopropanring möglich. Durch Verwendung von Liganden am Metall lassen sich so diese Cyclopropanierungen gezielt in Bezug auf die Stereoselektivität beeinflussen, hierzu wurden in der Literatur Systeme mit verschiedenen Übergangsmetallionen und Liganden beschrieben. Als Beispiele seien folgende Systeme genannt:

- Salenato-Cu(II)<sup>[29]</sup>, -Co(II)-<sup>[30]</sup> und Ru(II)-Komplexe<sup>[31]</sup>,
- Semicorrin-Cu(II)-Komplexe<sup>[32]</sup>,
- 5-Azasemicorrin-Cu(I)-Komplexe<sup>[33]</sup>,
- Bis(oxazolin)-Cu(I)-<sup>[34]</sup> und -Cu(II)-Komplexe<sup>[35]</sup>,
- Methylen(oxazolin)-Cu(I)-Komplexe<sup>[34]</sup> und -Ru(II)-Komplexe<sup>[36]</sup>,

- Bis(oxazolin)pyridin-Cu(II)-<sup>[37]</sup> und -Ru(II)-Komplexe <sup>[36]</sup>,
- Bispyridin-Cu(II)-Komplexe <sup>[38]</sup>,
- Carboxyamidato-Rh(II)-Komplexe <sup>[39]</sup>,
- chirale Sulfid-Rh(II)-Komplexe <sup>[40]</sup>,
- Bis(ferrocenyl)diamid-Cu(I)-Komplexe <sup>[41]</sup>.

Tabelle aus der Literatur übernommen. <sup>[18]</sup>

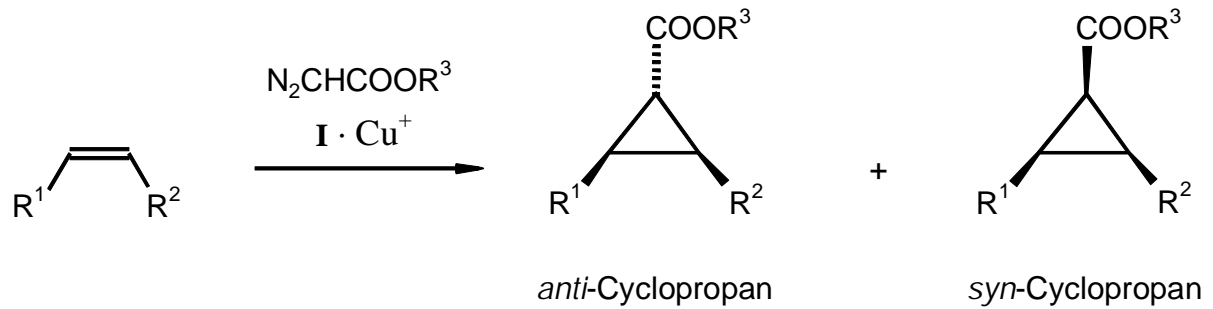
Diese Systeme zeigten bei der Cyclopropanierung von Styrol gute Enantiomerenüberschüsse ( $ee > 90\%$ ). Jedoch waren die Diastereoselektivitäten mit Verwendung von Diazoacetaten meist sehr unbefriedigend (de ca. 50%). Dieses ist überraschend, so wird die Notwendigkeit eines Metallion-Ligand-Systems, welches gute Enantio- mit guten Diastereoselektivitäten vereint, deutlich.

Sehr gute Diastereomerenüberschüsse zugunsten der *anti*-Produkte wurden bereits mit achiralen Metallkomplexen wie Porphyrinato-Eisen(II)-<sup>[42]</sup>, Rhodium(III)-<sup>[43]</sup> und Osmium(II)-Komplexen<sup>[44]</sup> erhalten.

Da das komplexierte Kupfer(I)-Ion mit Konkaven 1,10-Phenanthrolinen **I** in einem konkaven Hohlraum liegt, wurde erwartet, daß bei diesen katalysierten Reaktion bestimmte Übergangszustände aus sterischen Gründen anderen energetisch bevorteilt werden und somit Selektivitäten erreicht werden konnten.<sup>[45]</sup>

In jüngerer Zeit sind auch Systeme, basierend auf Salenato-Kobalt(II)- und Ruthenium(II)-Komplexen publiziert worden, die bei der Cyclopropanierung von Styrol eine deutliche *cis*-Selektivität zeigten.<sup>[30b, 31a]</sup>

M. Hagen konnte verschiedene 2,9-bisarylsubstituierte Konkave 1,10-Phenanthroline **I** erfolgreich als Liganden für die Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen mit verschiedenen Alkyldiazoacetaten einsetzen.<sup>[22, 46, 47]</sup> In vielen Fällen wurde eine bevorzugte Bildung der entsprechenden *anti*-Cyclopropane beobachtet.

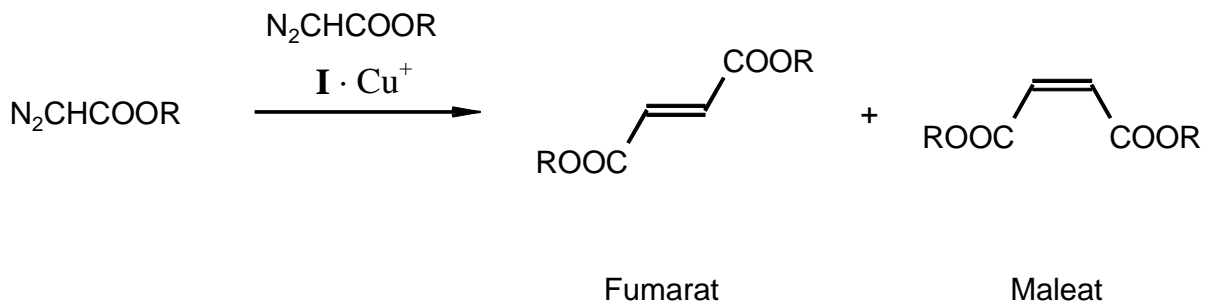


$\text{R}^1, \text{R}^2$  = aromatische oder aliphatische Reste, acyclisch sowie cyclisch

$\text{R}^3$  = Me, Et, *t*-Bu

Abb. 1-5: Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von Alkenen. Bildung der *syn*- und *anti*-Produkte.

Da die Cyclopropanierungsreaktionen in Batch-Ansätzen durchgeführt wurden, trat eine Konkurrenzreaktion, die zu einer Bildung der Dimerisierungsprodukte Fumarat und Maleat führte, in detektierbaren Ausbeuten in Erscheinung.



$\text{R} = \text{Me, Et, } t\text{-Bu}$

Abb. 1-6: Bildung der Dimerisierungsprodukte Fumarat und Maleat in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen.

Auf der Suche nach Konkaven 1,10-Phenanthrolinen **I**, die die Diastereoselektivitäten in Richtung der *syn*-Cyclopropane verschieben, zeigten die 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arene **II** die gewünschten Selektivitäten.<sup>[23]</sup> F. Löffler konnte zeigen, daß durch ihren

---

Einsatz in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungsreaktionen die *syn*-Cyclopropane bevorzugt gebildet werden (bestes *anti-syn*-Verhältnis 14:86).<sup>[17, 23]</sup>

Auch mit chiralen 1,10-Phenanthrolinderivaten wurden bereits Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von Styrol mit Ethyldiazocetat durchgeführt.<sup>[48]</sup> Jedoch erbrachten diese keine zufriedenstellenden Diastereo- bzw. Enantioselektivitäten.<sup>[49]</sup>

## **1.4 Synthetische Anwendungen von Kupfer(I)-Komplexen mit 1,10-Phenanthrolinderivaten**

Seit der 1983 von J.-P. Sauvage et al. publizierten Synthese von Catenanen in hoher Ausbeute<sup>[50]</sup> hat der Templat-Effekt von tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Ionen durch 1,10-Phenanthrolinderivate großen Einfluß auf die Supramolekulare Chemie genommen. So wurden bis heute Pseudorotaxane<sup>[51]</sup>, Gitter<sup>[52]</sup>, Doppel- und Dreifach-Helices<sup>[53]</sup> sowie molekulare Knoten<sup>[54]</sup> mit diesem Syntheseansatz realisiert. Die Bildung eines Catenens durch Ausnutzung des Templat-Effektes<sup>[50]</sup> ist in Abbildung 1-7 schematisch dargestellt.

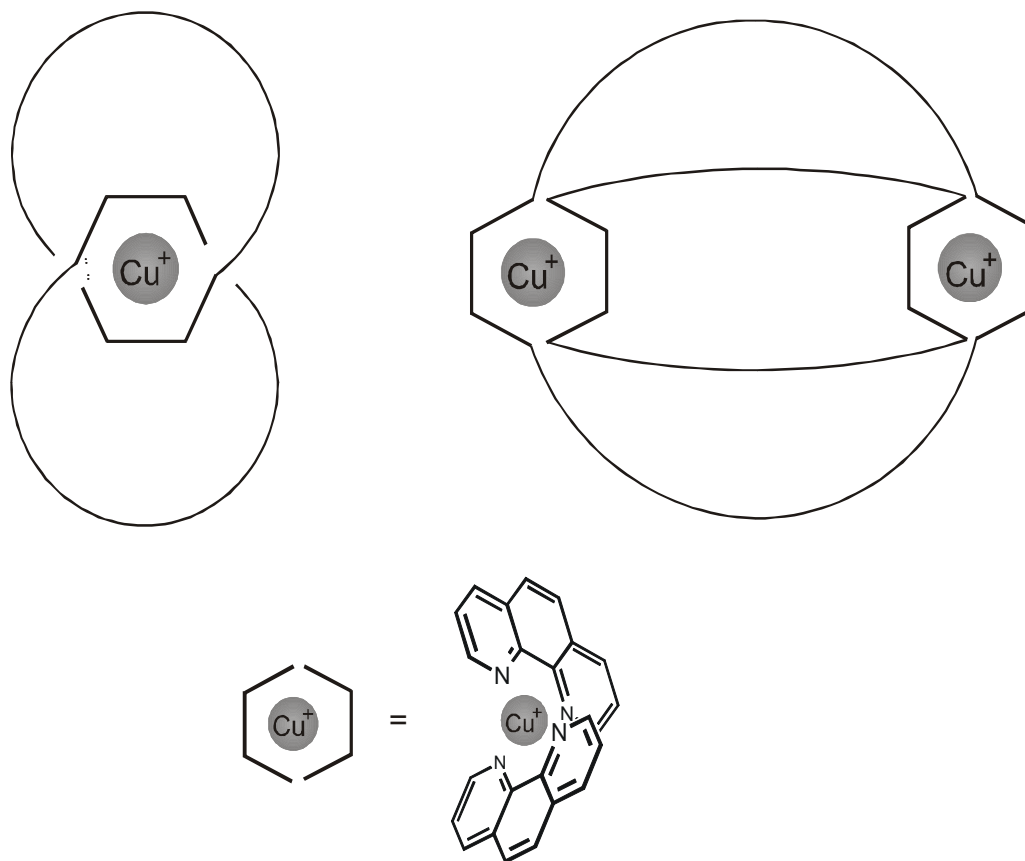


Abb. 1-7: Links: Ausnutzung des Templateffekts eines tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Ions durch zwei 1,10-Phenanthrolin-Einheiten zur Synthese eines Catenans.<sup>[50]</sup> Rechts: Templateffekt zur Darstellung eines Ring-in-Ring-Systems.<sup>[55]</sup>

Durch die Bildung eines 2:1-Komplexes mit einem Kupfer(I)-Ion und zwei 2,9-bisaryl-substituierten 1,10-Phenanthrolinen, die an den Aryl-Einheiten in *para*-Stellung Ethylen-glycoletherketten mit endständigen Doppelbindungen enthielten, wurde die in Abbildung 1-7 abgebildete Struktur realisiert.<sup>[50]</sup> Nach Ringschlußmetathese (s. Kapitel 1.5), Hydrierung der Doppelbindungen und Dekomplexierung mit Kaliumcyanid konnten so Catenane gezielt und in hohen Ausbeuten dargestellt werden.

Unter Ausnutzung des gleichen Templat-Effektes wurde von M. Schmittel et al. ein Syntheseansatz für ein makrocyclisches Ring-im-Ring-System vorgestellt.<sup>[55]</sup> Auch dieses ist schematisch in Abbildung 1-7 veranschaulicht. Hierbei war es notwendig, daß die 1,10-Phenanthrolin-Komponenten eines Ringes (in diesem Falle des äußeren Ringes) sterisch derart gehindert sind, daß eine Bildung von homoleptischen in Konkurrenz zu heteroleptischen Komplexen verhindert werden konnte. Um aber eine Ring-im-Ring-Struktur

realisieren zu können, mußte der zweite Ring (in diesem Falle der innere Ring) nicht abgeschirmte Stickstoffatome enthalten, so daß diese beiden Ringe überhaupt einen heteroleptischen Komplex mit einem Kupfer(I)-Ion eingehen können. Besitzt dieser Komplex eine deutlich größere Assoziationskonstante  $K_{\text{Ass}}$  als die homoleptischen Komplexe der 1,10-Phenanthrolin-Einheiten des inneren Ringes, so kann eine templatvermittelte Synthese stattfinden. Bei Verwendung von makrocyclischen 2,9-bisdurolsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen und makrocyclischen, in 4,7-Stellung veretherten 1,10-Phenanthrolinderivaten, konnte die Bildung der gewünschten Strukturen beobachtet werden. Ein Nachweis der vorliegenden Komplexe erfolgte  $^1\text{H}$  NMR- sowie massenspektrometrisch (ESI).

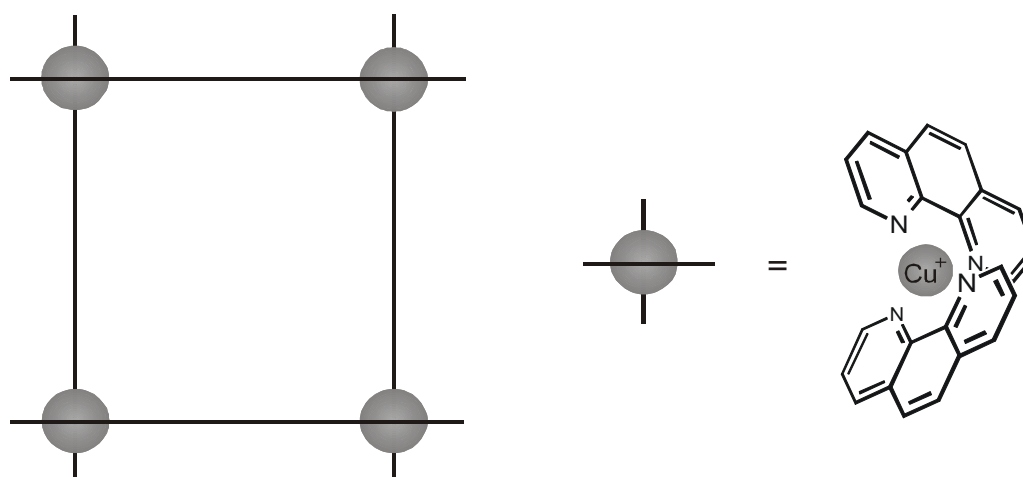
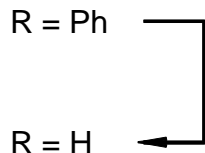
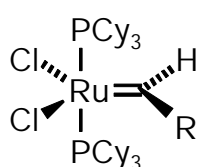


Abb. 1-8: Schematische Darstellung einer „Nano-Box“ bzw. „-Gitters“.

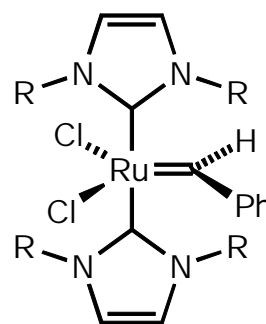
Ein weiteres Bestreben der Arbeitsgruppe um M. Schmittel besteht darin, „Nano-Boxen“ bzw. „-Gitter“ durch Selbstorganisation unter gezielter Bildung von Komplexen von 1,10-Phenanthrolinderivaten mit Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Ionen darzustellen.<sup>[56, 57]</sup> Um diese Substanzen gezielt synthetisieren zu können, ist es von Nöten, eine Polymerisation durch die Ausbildung von homoleptischen Komplexen zu verhindern. Hierzu waren die 1,10-Phenanthrolinderivate strukturell derart zu gestalten, daß eine ausschließliche Bildung von heteroleptischen Komplexen vorlag. Synthesen der hierzu benötigten Liganden wurden bereits publiziert,<sup>[56, 57]</sup> jedoch traten Probleme der Löslichkeit auf, so daß diese „Nano-Boxen“ bzw. „-Gitter“ bis jetzt nicht dargestellt werden konnten.

## 1.5 Die Ringschlußmetathese (RCM)

Die Metathesereaktion, eine Reaktion, die sowohl eine Spaltung wie auch eine Bildung von Doppelbindungen beinhaltet, wurde zuerst von K. Ziegler beschrieben.<sup>[58]</sup> Eine Ringschlußmetathese (RCM) verknüpft meist zwei endständige Doppelbindungen unter Verlust von Ethen zu einem cyclischen, 1,2-disubstituierten Olefin. In den letzten Jahrzehnten wurden viele definierte Katalysatoren und Anwendungsmöglichkeiten entwickelt.<sup>[59]</sup> Die wichtigsten unter ihnen sind die von R. R. Schrock entwickelten Katalysatoren auf Wolfram- bzw. Molybdänbasis<sup>[60]</sup> sowie die von R. H. Grubbs auf Basis von Ruthenium präsentierten, wie zum Beispiel:<sup>[61]</sup>



Grubbs-Katalysator (R = Ph) und im ersten Katalysezyklus hieraus entstehendes Methylencarben (R = H).



R = z. B. Mesityl

Mit stabilisierten Carbenen modifizierter Metathesekatalysator auf Basis von Ruthenium.

Der Grubbs-Katalysator erwies sich als relativ unempfindlich gegenüber Luft und Verunreinigungen des Lösungsmittels<sup>[62]</sup> und als tolerant gegenüber den meisten, polaren funktionellen Gruppen.<sup>[63]</sup>

Da alle im Katalysezyklus<sup>[64]</sup> enthaltenen Schritte (s. Abbildung 1-9) prinzipiell reversibel sind,<sup>[65]</sup> ist eine andere Triebkraft der Reaktion notwendig, um gezielt einheitliche Produkte darstellen zu können. So ist die Ringschlußmetathese entropisch getrieben, da aus einem Ausgangsmaterial zwei Produktmoleküle entstehen, wovon eines leicht flüchtig ist (im Falle

des Grubbs-Katalysators nach dem ersten Katalysezyklus Styrol als weniger gut flüchtiges aber in den folgenden Cyclen gasförmiges Ethen). Anders verhält sich dieses bei einer Metatheseanwendung in einer Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP)<sup>[66]</sup> von ringgespannten Cycloalkenen. Hier besteht die Triebkraft in der Aufhebung der Ringspannung, so daß eine Polymerisation stattfindet. Eine Konkurrenz zur RCM bildet die Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET),<sup>[67]</sup> welche durch Wahl der Konzentrationsverhältnisse beeinflußt werden kann. Abbildung 1-9 gibt den Mechanismus einer RCM wieder.

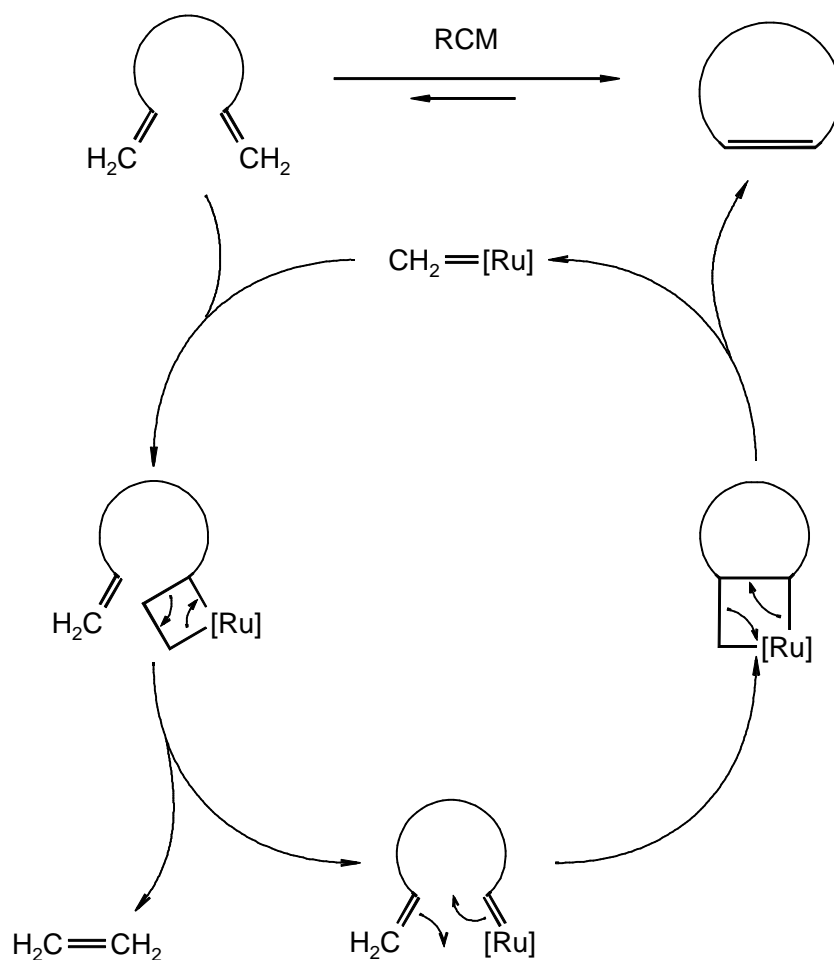


Abb. 1-9: Katalysezyklus der RCM. Alle Einzelschritte sind im Allgemeinen reversibel, so daß auch die Gesamtreaktion als reversibel angesehen werden muß.  $[\text{Ru}]$  steht für einen Metathesekatalysator auf Rutheniumbasis (zum Beispiel Grubbs-Katalysator, im ersten Katalysezyklus vorliegend als Benzylidencarben, in allen weiteren als Methylcarben) mit entsprechenden Liganden, die aber aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt sind.



Beim Durchlaufen des ersten Katalysezyklus entsteht Styrol aus dem Benzylidencarben, enthalten im Grubbs-Katalysator, anstelle des in Abbildung 1-9 gezeigten Ethens, welches in allen weiteren Cyclen aus dem entsprechenden Methylencarben entsteht. Dieses für weitere Katalysezyklen zur Verfügung stehende Carben ist reaktiver als das zu Beginn reagierende Benzylidencarben<sup>[68]</sup> aber aus diesem Grund auch relativ instabil in Lösung, hat also nur eine zeitlich begrenzte Aktivität.<sup>[69]</sup>

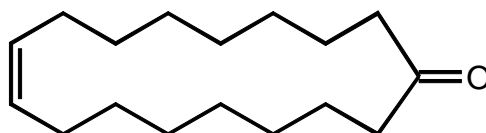
Für den Katalysator wird ein dissoziativer Mechanismus angenommen.<sup>[68]</sup> Nach Koordination eines Olefins dissoziiert einer der Phosphinliganden ab und das Ruthenacyclobutan wird im wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildet.

Durch eine Weiterentwicklung der Katalysatoren auf Ruthenium-Basis wurde mit den metatheseaktiveren Katalysatoren mit stabilisierten Carbenen als Liganden ein größeres Anwendungsgebiet eröffnet.<sup>[70]</sup>

In neuerer Zeit haben diese Katalysatoren auch einen Einsatz in der Kreuz-Metathese zweier Olefine (CM)<sup>[71]</sup> und in der Enin-Metathese<sup>[72]</sup> eines Olefins mit einer Dreifachbindung gefunden.

Die in einer RCM gebildeten Doppelbindungen entstehen meist ohne Bevorzugung eines der beiden möglichen Diastereomere. Wenn eine Geometrie bevorzugt wird, dann handelt es sich bei Ringen mittlerer Größe und Makrocyclen<sup>[73]</sup> um die *trans*-, bzw. *E*-Konformation der Substituenten.<sup>[63]</sup>

Durch eine Alkin-Metathese<sup>[72]</sup> und anschließende, stereoselektive Reduktion der Dreifachbindungen zu Doppelbindungen können diese mit einheitlicher Geometrie gebildet werden.<sup>[63]</sup> Auf diesem Wege war zum Beispiel der Naturstoff Zibeton in einer gezielten Synthese, eine Metathesereaktion einschließend, zugänglich.<sup>[64]</sup>



Zibeton

Die in diesem Kapitel vorgestellten Reaktionen<sup>[59]</sup> wurden erfolgreich in einer Vielzahl weiterer Naturstoffsynthesen und auch in der Supramolekularen Chemie eingesetzt.<sup>[64]</sup>

## 1.6 Die Suzuki-Kreuzkupplung

Übergangsmetallkatalysierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen haben in den letzten Jahrzehnten an großer Bedeutung gewonnen.<sup>[74]</sup> So wurden die Suzuki-Kreuzkupplungen von Arylhalogeniden mit organischen Borderivaten mit einer Vielzahl von Palladium-Katalysatoren beschrieben.<sup>[75]</sup> Zunächst konnten nur aromatische Arylhalogenide mit Trialkyl-Borderivaten und Benzol- bzw. Alkenylboronsäuren in guten Ausbeuten zur Reaktion gebracht werden. Dieses war mit primären Alkylboronsäuren nicht möglich.<sup>[76]</sup> G. A. Moleander et al. berichteten 2002 von einer Suzuki-Kreuzkupplung von primären Alkylboronsäuren mit Arylhalogeniden in guten Ausbeuten.<sup>[77]</sup>

Als ähnlich verlaufende Kreuzkupplungsreaktionen sind die Stille-<sup>[78]</sup>, Negishi-<sup>[79]</sup>, Sonogashira<sup>[80]</sup>, und die Heck-Kupplungen<sup>[81]</sup> zu nennen. Auch mit halogenierten 1,10-Phenanthrolinderivaten, wurden bereits die genannten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen durchgeführt.<sup>[56, 82, 83, 84, 85]</sup>

Der Mechanismus vieler Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen verläuft ähnlich dem in Abbildung 1-10 für eine Suzuki-Kreuzkupplung veranschaulichten Katalysezyclus.<sup>[74]</sup>

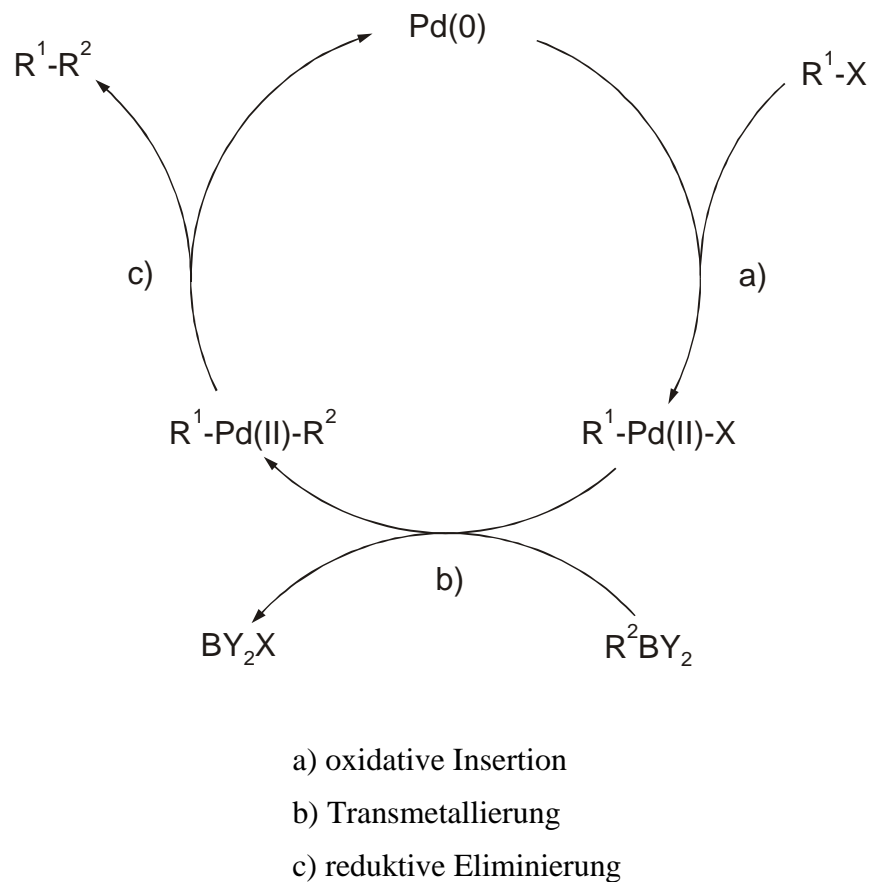


Abb. 1-10: Katalysezyclus einer Suzuki-Kreuzkupplung.

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt a) inseriert sich die Palladium(0)-Spezies oxidativ in die Bindung des Halogenids und des Alkylrestes ( $R^1-X$ ). Durch Transmetalierung mit einem Borderivat  $R^2BY_2$  wird das Halogenid X im nächsten Schritt b) durch einen Alkylrest  $R^2$  ausgetauscht. Im letzten Schritt c) bildet sich durch reduktive Eliminierung das Kupplungsprodukt  $R^1-R^2$  und die Pd(0)-Spezies steht für weitere Katalysezyklen zur Verfügung.

Damit eine Transmetalierung stattfinden kann, muß das Borderivat (Boronsäure oder -Ester, Alkylborane usw.) aktiviert werden. Hierzu wird der Reaktion eine Base zugefügt. Durch Koordination des Basenanions an das Boratom zur Absättigung des Elektronensextetts wird das Borderivat in ein Anion überführt. Da sich die Borderivate instabil unter stark alkalischen Bedingungen verhalten, wird meist eine schwache Base wie zum Beispiel Carbonat, Phosphat oder Fluorid zugesetzt, die in den meisten Fällen heterogen eingesetzt werden.

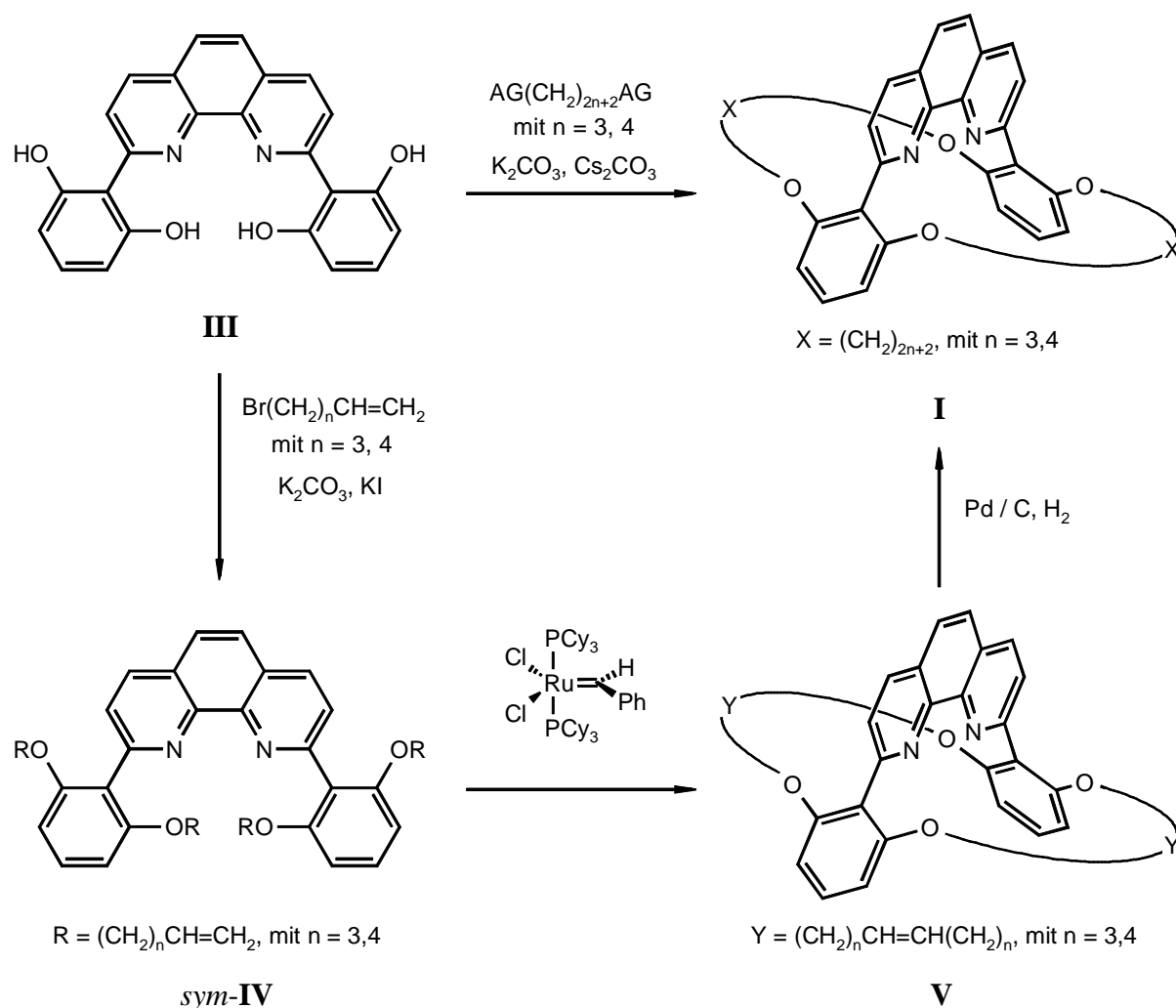
Als Palladiumquelle dienen meist Komplexe des Pd(0) mit Phosphinliganden. Das Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) stellt einen der häufig verwendeten Katalysatoren dar.

Der Verlauf mancher Suzuki-Kreuzkupplung zeigte zum Beispiel in den Ausbeuten eine starke Abhängigkeit von den verwendeten Katalysator-Ligand-Systemen und der eingesetzten Base.<sup>[76]</sup> Im Gegensatz dazu wurde aber ebenso von Suzuki-Kreuzkupplungen mit nicht komplexiertem Palladium berichtet.<sup>[86]</sup>

Da die oxidative Insertion a) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, ist die Wahl der Abgangsgruppe X, zum Beispiel bei Halogeniden, von entscheidender Bedeutung für den Verlauf der Reaktion. So nimmt die Reaktivität in der Reihenfolge Iod, Brom, Chlor stark ab.<sup>[74]</sup> Während mit Chlor als verwendetem Halogenid zunächst nur wenig Suzuki-Kreuzkupplungen realisiert werden konnten, so wurden in den letzten Jahren viele Katalysator-Systeme vorgestellt, die in der Lage sind, auch diese Kupplungen zu bewerkstelligen.<sup>[87]</sup>

## 1.7 Ergebnisse der eigenen Diplomarbeit

Die 1990 erstmals durchgeführte Synthese von 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen **I**<sup>[19]</sup> basierte auf einer kinetisch kontrollierten, cyclisierenden, vierfachen Veretherung des Tetraphenols **III**. Hierzu wurde **III** mit Alkanen unterschiedlicher Länge, welche in der 1- und  $\omega$ -Position eine Abgangsgruppe (AG) enthielten, unter Pseudohochverdünnung cyclisierend alkyliert. Nachteil dieser Reaktionsführung waren die geringen Ausbeuten von maximal 28 % im Falle von  $n = 3$ .



In der eigenen Diplomarbeit wurde die Veretherung von **III** von der Cyclisierung getrennt.<sup>[88, 89]</sup> Im ersten Syntheseschritt wurde das Tetraphenol **III** mit  $\omega$ -Brom-1-alkenen unterschiedlicher Kettenlänge ( $n = 3, 4$ ) alkenyliert, die resultierenden Verbindungen *sym-IV* wurden dann mit Hilfe der RCM<sup>[59]</sup> zu **V** unter thermodynamischer Kontrolle<sup>[64]</sup> cyclisiert. Durch katalytische Hydrierung wurden die Konkaven 1,10-Phenanthroline **I** (mit  $n = 3, 4$ ) erhalten. Die Ausbeuten konnten so, trotz der Tatsache, daß im neuen Reaktionsweg ein Schritt durch drei ersetzt wurde, im Falle  $n = 4$  von **III** zu **I** auf eine Gesamtausbeute von 72 % gesteigert werden.

Dieser Syntheseweg hat eine Einschränkung in Bezug auf die Variation der Kettenlängen der Konkaven 1,10-Phenanthroline **I**. Eine gezielte Synthese von unsymmetrischen Verbindungen *asym-IV* mit einer unterschiedlichen Anzahl an Methylengruppen in den Alkenyloxysubstituenten ist durch Alkylierung des Tetraphenols **III** schwer möglich. Nach RCM und katalytischer Hydrierung würden aber solche Substanzen zu einer Vielfalt an neuen

---

2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen **I** führen. Dieser Syntheseweg führt mit einer einfach durchzuführenden, vierfachen Alkenylierung von **III** mit einem  $\omega$ -Brom-1-alken mit  $n$  enthaltenen Methylengruppen nach RCM und katalytischer Hydrierung nur zu Konkaven 1,10-Phenanthrolinen **I**, die  $2 \cdot n + 2$ , also eine gerade und gleiche Anzahl Methylengruppen in beiden Alkylketten enthalten.

Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit<sup>[88, 89]</sup> war es nicht möglich, das Tetraphenol **III** mit 4-Brom-1-buten zu verethern, so daß nicht herausgefunden werden konnte, wann die Anzahl der Methylengruppen in den Alkylketten zu gering wurde, so daß die zweifache Cyclisierung mittels Ringschlußmetathese nur schlecht oder gar nicht mehr funktioniert. So konnten nur die Konkaven 1,10-Phenanthroline **I** mit  $n = 3, 4$  dargestellt werden. Die Ausbeuten von **III** zu **I** konnten jedoch erheblich gesteigert werden, im Falle von  $n = 3$  von 28 %<sup>[19]</sup> auf 52 %<sup>[89]</sup> und bei  $n = 4$  von 19 %<sup>[19]</sup> auf 72 %.<sup>[89]</sup>

## 2 Aufgabenstellung und Syntheseplanung

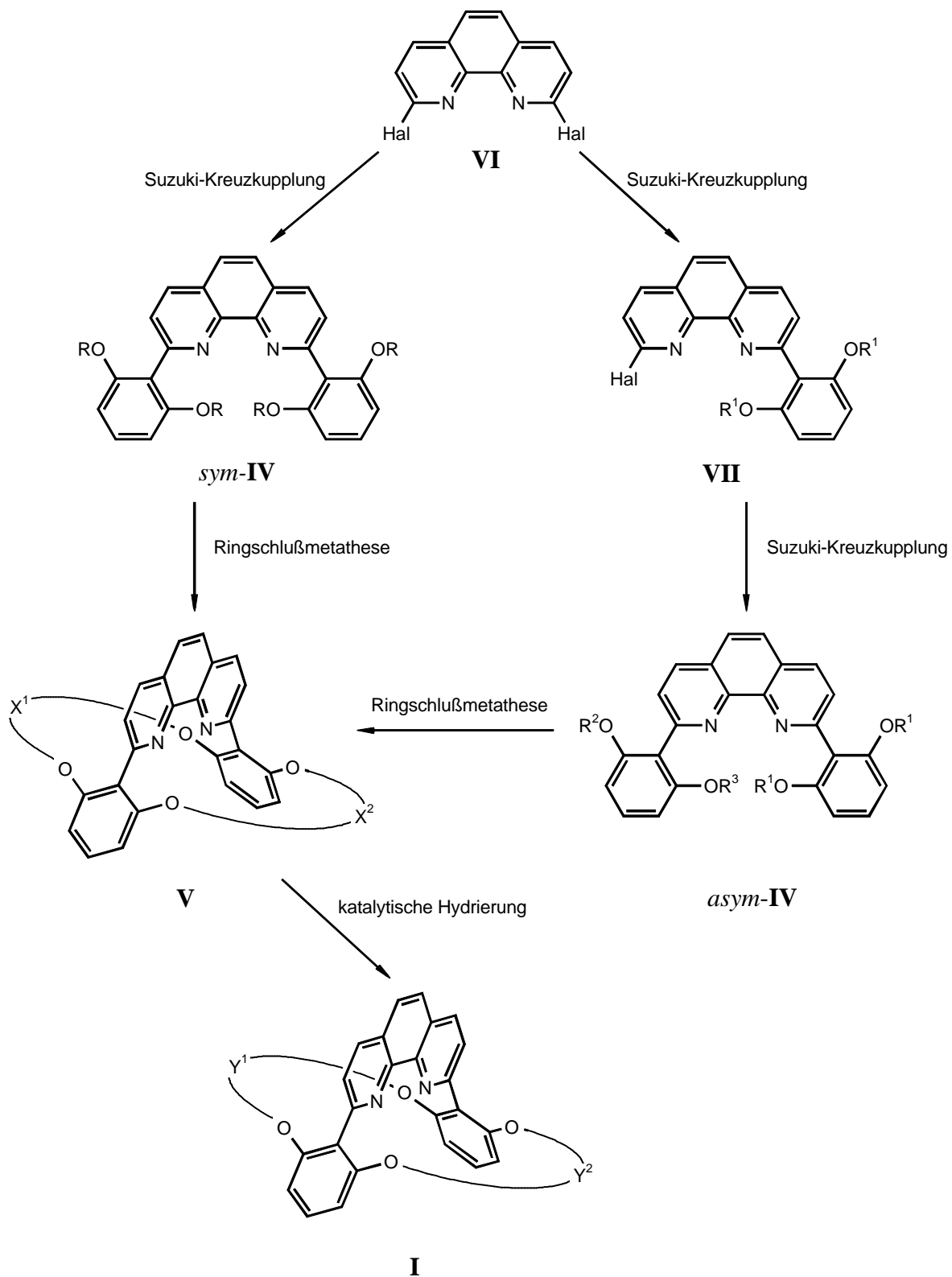
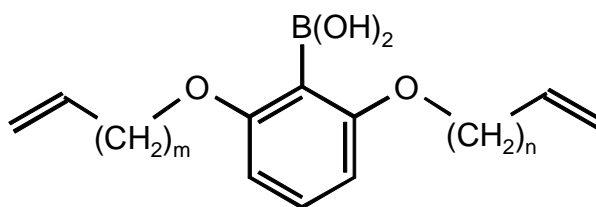


Abb. 2-1: Syntheseplan für die Darstellung Konkaver 1,10-Phenanthroline **I**.

Um die Einschränkungen des in der Diplomarbeit vorgestellten Syntheseweges zu umgehen (s. Kapitel 1.7),<sup>[88, 89]</sup> war es von Nöten, die Brückenköpfe mit den  $\omega$ -Brom-1-alkenen zu verethern, bevor sie mit der 1,10-Phenanthrolinbrücke gekuppelt werden. Diese Verknüpfung der Arylbrückenköpfe mit dem 1,10-Phenanthrolinbrückenbaustein sollte unter Ausnutzung der Suzuki-Kreuzkupplung<sup>[74]</sup> durchgeführt werden. Hierzu mußte ein Kupplungsbaustein als Halogenid **VI** und der andere als Boronsäure (zum Beispiel **VIII**) vorliegen. Da sowohl die Synthesen von 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen **VI**<sup>[83, 90, 91]</sup> als auch die Darstellung von 2,6-bisorthosubstituierten Boronsäuren<sup>[92]</sup> gut bekannt sind, sollten die entsprechenden Derivate **VI** und **VIII** dargestellt und als Bausteine in Suzuki-Kreuzkupplungen eingesetzt werden.



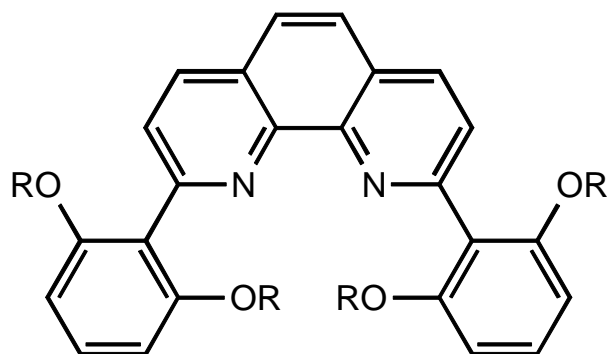
mit  $m, n = 2, 3$  oder  $4$

$m = n$ , oder  $m \neq n$

### VIII

Zunächst waren die in der eigenen Diplomarbeit dargestellten symmetrischen Metathesevorläufer **IVb** und **IVc**<sup>[88, 89]</sup> auch auf diesem Wege zu synthetisieren. M. Abbass ist es 2001 gelungen, das Konkave 1,10-Phenanthrolin **IX** als Tetramethylether in einer Suzuki-Kreuzkupplung darzustellen.<sup>[93, 94]</sup>





<b>IVa</b>	$R = (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$
<b>IVb</b>	$R = (\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$
<b>IVc</b>	$R = (\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$
<b>IX</b>	$R = \text{CH}_3$

Der Metathesevorläufer **IVa** war auf dem in der Diplomarbeit verwendeten Syntheseweg nicht zugänglich.<sup>[88, 89]</sup> Unter Zuhilfenahme der Suzuki-Kreuzkupplung sollte versucht werden, das 2,9-Bis[2,6-bis(but-3-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin **IVa** durch zweifache Kupplung der entsprechenden Boronsäure **VIII** mit  $n = m = 2$  mit einem 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin **VI** darzustellen.

Mit der Suzuki-Kreuzkupplung ist es auch möglich, zuerst nur ein Halogenatom zur Reaktion zu bringen und somit das Zwischenprodukt **VII** zu erhalten. Anschließend kann dann das zweite Halogenatom durch einen anderen Brückenkopf ersetzt werden. Somit sollte es möglich sein, unsymmetrische Kupplungsprodukte *asym-IV* (mit  $R^1 \neq R^2$  und  $R^3$ ), die zwei verschiedene Brückenköpfe enthalten, zu synthetisieren.

Die Metathesevorläufer **IVb** und **IVc** sollten dann, wie in der eigenen Diplomarbeit beschrieben, durch Ringschlußmetathese und anschließende katalytische Hydrierung in die entsprechenden, bereits bekannten Konkaven 1,10-Phenanthroline **I** mit Octa- bzw. Decamethylenketten überführt werden.<sup>[88, 89]</sup> Andererseits sollten so auch Bimakrocyclen synthetisiert werden, die eine ungerade Anzahl an Methylengruppen in beiden Alkenylketten enthalten. Hierzu war es von Nöten, einen unsymmetrischen Metathesevorläufer *asym-IV* zu synthetisieren, wobei sich die Länge der Alkenylreste an den jeweiligen symmetrischen Brückenköpfen (mit  $R^1 \neq R^2 = R^3$ , bzw. in den entsprechend verwendeten Boronsäuren **VIII**,  $n = m$ ) um eine Methylengruppe unterscheidet. Durch die damit

ermöglichte, sukzessive Verkürzung der Alkylketten war herauszufinden, bei welcher Kettenlänge eine RCM noch möglich ist oder, mit anderen Worten, wann die resultierende Kette zu kurz wäre, so daß kein Cyclisierungsprodukt mehr erhalten wird.

Um ein Konkaves 1,10-Phenanthrolin **I** synthetisieren zu können, welches zwei verschieden lange Alkylketten ( $Y^1 \neq Y^2$  in **I**) enthält, muß der Metathesevorläufer *asym-IV* einen symmetrischen Brückenkopf (mit  $R^1$  in *asym-IV*, oder in der verwendeten Boronsäure **VIII**  $m = n$ ) und einen unsymmetrischen (mit  $R^2 \neq R^3$  in *asym-IV*, in der verwendeten Boronsäure **VIII**  $n \neq m$ ) enthalten, damit nach Ringschlußmetathese auf Grund freier Drehbarkeit der Brückenköpfe einheitliche Produkte **V** erhalten werden.

Durch die Synthese weiterer Boronsäuren, Suzuki-Kreuzkupplung mit einem 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin **VI**, Ringschlußmetathese und katalytische Hydrierung waren weitere Konkave 1,10-Phenanthroline mit aliphatischen Ketten in anderen Positionen darzustellen. Durch Einsatz dieser Substanzen als Liganden in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen<sup>[28]</sup> sollte gezielt Einfluß auf die Stereoselektivität genommen werden. Die bis zu diesem Zeitpunkt dargestellten Konkaven 1,10-Phenanthroline **I**<sup>[9, 12, 19]</sup> mit zwei Arylbrückenköpfen und zwei Alkylketten zeigten bereits sehr gute *anti*-Selektivitäten in den Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen.<sup>[46]</sup>

Die bereits synthetisierten Konkaven 1,10-Phenanthroline **I** bilden mit verschiedenen Übergangsmetallen Komplexe mit einer 1:1-Stöchiometrie.<sup>[21]</sup> Die in dieser Arbeit dargestellten Makrocyclen waren ebenfalls auf die Komplexstöchiometrie zu untersuchen.

Die von H. Ross synthetisierten 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arene **II**<sup>[16]</sup> wurden von F. Löffler im Hinblick auf die Stereoselektivitäten in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungsreaktionen von Alkenen untersucht.<sup>[18, 23]</sup> Hier zeigte sich eine bevorzugte Bildung der *syn*-Cyclopropane. Durch Synthese von weiteren Konkaven 1,10-Phenanthroline mit positionierten aliphatischen Ketten ähnlich wie in **I**, wobei zwischen der 1,10-Phenanthrolinbrücke und der Brückenköpfe weitere Atome oder Gruppen eingeführt sind, war zu untersuchen, ob ähnliche Stereoselektivitäten zu erreichen sind.

Ziel dieser Arbeit soll sein, Konkave 1,10-Phenanthroline **I** mit Hilfe der Suzuki-Kreuzkupplung und den in der eigenen Diplomarbeit<sup>[88, 89]</sup> verwendeten Reaktionen zu synthetisieren und die Potenz dieser Synthesemethode zu belegen. Desweiteren sollten Konkave 1,10-Phenanthroline dargestellt werden, die eingesetzt als Liganden in Kupfer(I)-

katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten das *anti-syn*-Verhältnis gezielt verändern.

## 3 Synthesen

### 3.1 Allgemeine Anmerkungen

Folgende abkürzende Erklärungen zur Verdeutlichung der Positionierung der Alkylen- bzw. Alkenylenketten der Konkaven 1,10-Phenanthroline werden verwendet. Die Beschreibung, Bimakrocyclen mit zwei Alkylen- bzw. Alkenylenketten in den beiden *ortho*-Positionen, bedeutet zum Beispiel, daß die Sauerstoffatome in den *ortho*-Positionen der Arylbrückenköpfe relativ zur 1,10-Phenanthrolinbrücke jeweils durch eine aliphatische Kette mit den *ortho*-ständigen Sauerstoffatomen am gegenüberliegenden Arylbrückenkopf verknüpft sind. Analoges gilt für den Begriff *ortho*- bzw. *meta*-ständig oder eine zum Beispiel Octamethylenkette in *ortho*- bzw. *meta*-Position, wobei die Alkylenkette in diesen Fällen acht Methylengruppen enthält.

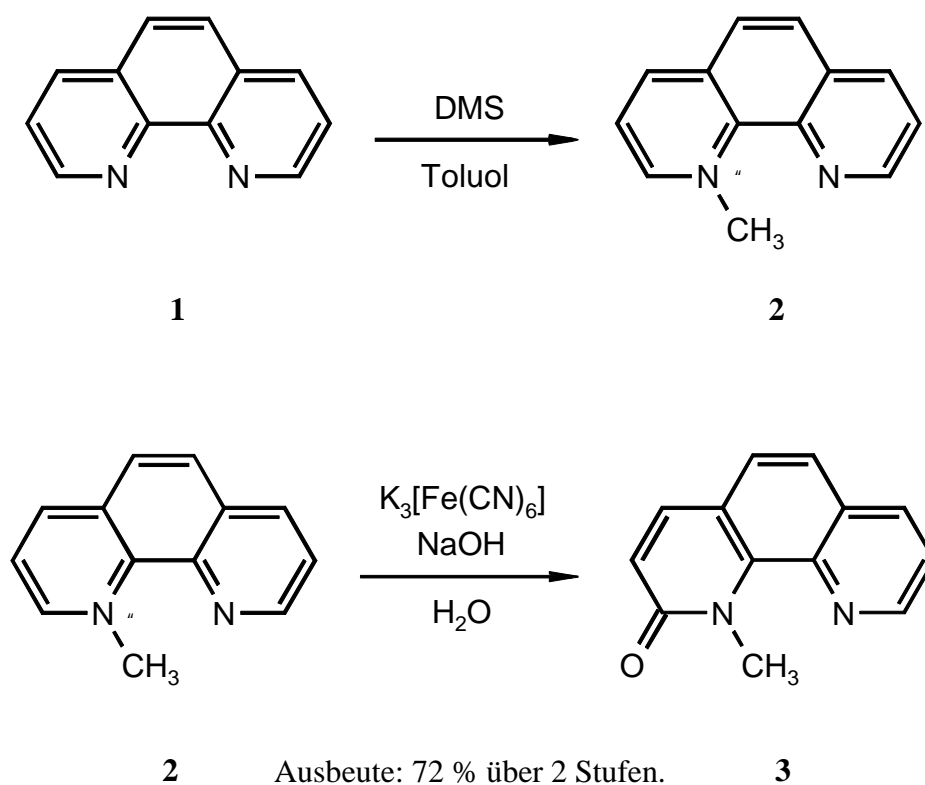
Die Begriffe *syn* und *anti* werden stellvertretend für *cis* bzw. *endo* und *trans* bzw. *exo* verwendet.

### 3.2 Synthesen von 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen **7** und 2,9-(Bisbrommethyl)-1,10-phenanthrolin (**11**)

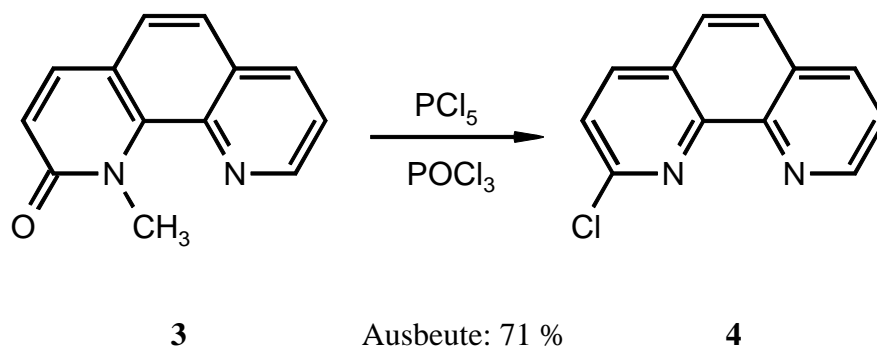
Da die Synthesen von 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen (**7**)<sup>[83, 90, 91]</sup> gut bekannt sind und auch Suzuki-Reaktionen erfolgreich damit durchgeführt wurden,<sup>[82, 83]</sup> wurden als Kupplungsbausteine für eine Suzuki-Kreuzkupplung das 2,9-Dichlor- (**7a**)<sup>[90]</sup> bzw. das 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**)<sup>[83]</sup> synthetisiert. Desweiteren wurde für die Darstellung von unsymmetrischen Suzuki-Kupplungsprodukten versucht, das 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**7c**) darzustellen.<sup>[83]</sup>

### 3.2.1 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (7a)

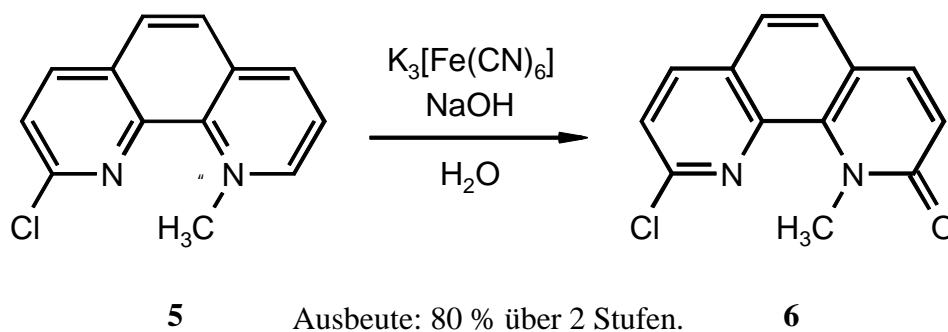
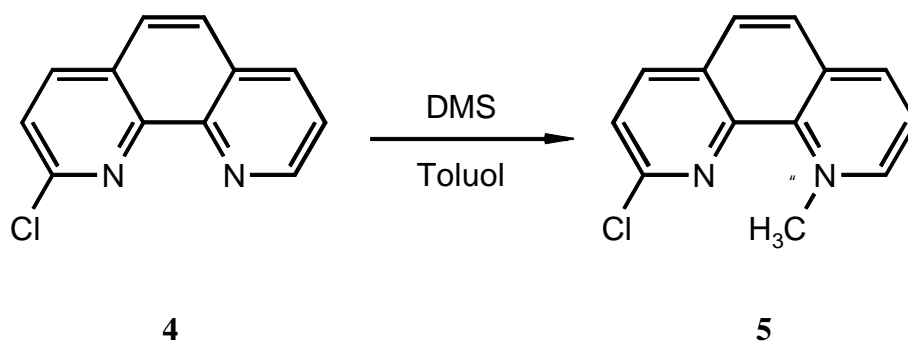
Die Darstellung der Substanz (7a) wurde analog der 1980 von T. D. O'Donoghue et al. vorgestellten Synthese durchgeführt.<sup>[90]</sup> Hierbei wurde zunächst ein Stickstoffatom des 1,10-Phenanthrolins (1) mit Dimethylsulfat methyliert. Das so erhaltene 1,10-Phenanthrolium-Ion (2) wurde dann in der 2-Position mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in wäßriger, alkalischer Lösung zu 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (3) in einer Ausbeute von 72 %, bezogen auf 1,10-Phenanthrolin (1), oxidiert.



Das so erhaltene 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (3) konnte dann mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid erfolgreich in der 2-Position chloriert werden (Ausbeute: 71 %).

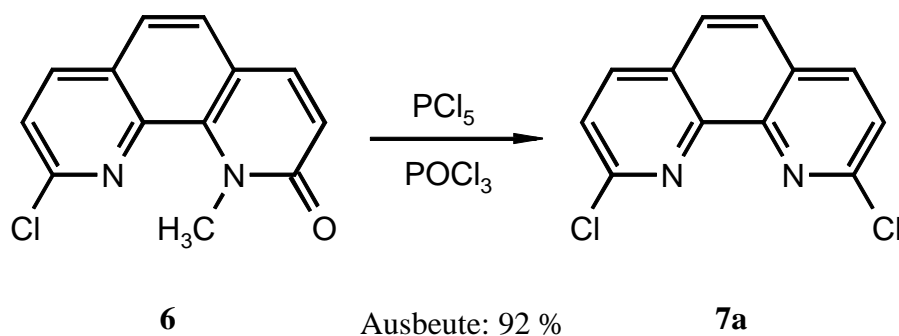


Auf identischem Wege ließ sich auch das zweite Chloratom in der 9-Position einfügen.



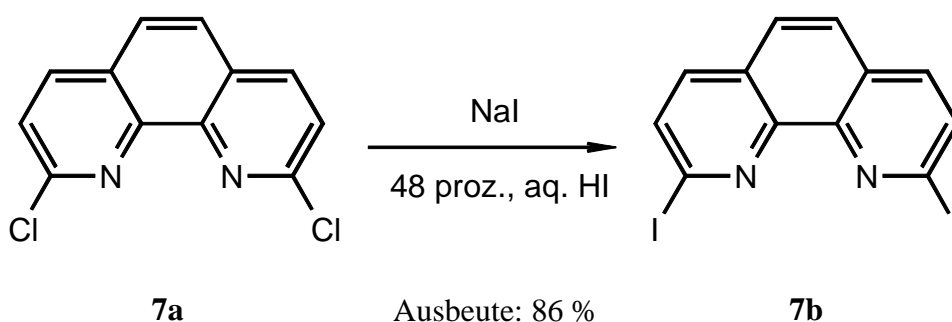
Zunächst wurde das 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**4**) mit Dimethylsulfat am Stickstoff methyliert. Dies geschieht bevorzugt am Stickstoffatom in der 10-Position vermutlich auf Grund von sterischen und elektronischen Einflüssen des Chloratoms in der 2-Position auf das Stickstoffatom in der 1-Position. Der Einfluß der relativ hohen Elektronegativität des Chloratoms auf das freie Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffatoms bewirkt vermutlich, daß dieses weniger bereitwillig eine Reaktion mit dem Methylierungsmittel

eingeht als das Stickstoffatom in der 9-Position. Nun konnte auf gleichem Wege wie das erste, das zweite Chloratom durch erneute Oxidation (Ausbeute: 80 %, bezogen auf 2-Chlor-1,10-Phenanthrolin (**4**)) mit Kaliumhexacyanoferrat(III) und anschließende Chlorierung mit Phosphorpentachlorid in der 9-Position in einer Ausbeute von 92 % eingeführt werden.



### 3.2.2 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**7b**)

Auf Grund der geringen Elektronendichte des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts des 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolins (**7a**) können die Chloratome in einer nukleophilen Substitution gegen ein anderes Nukleophil ausgetauscht werden.<sup>[95]</sup> Durch Umsetzung des 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolins (**7a**) mit 6 Äquivalenten Natriumiodid in 48 proz., wäßriger Iodwasserstoffsäure und 16 h Erhitzen unter Rückfluß konnte das 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**7b**) in 86 % Ausbeute nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan dargestellt werden.

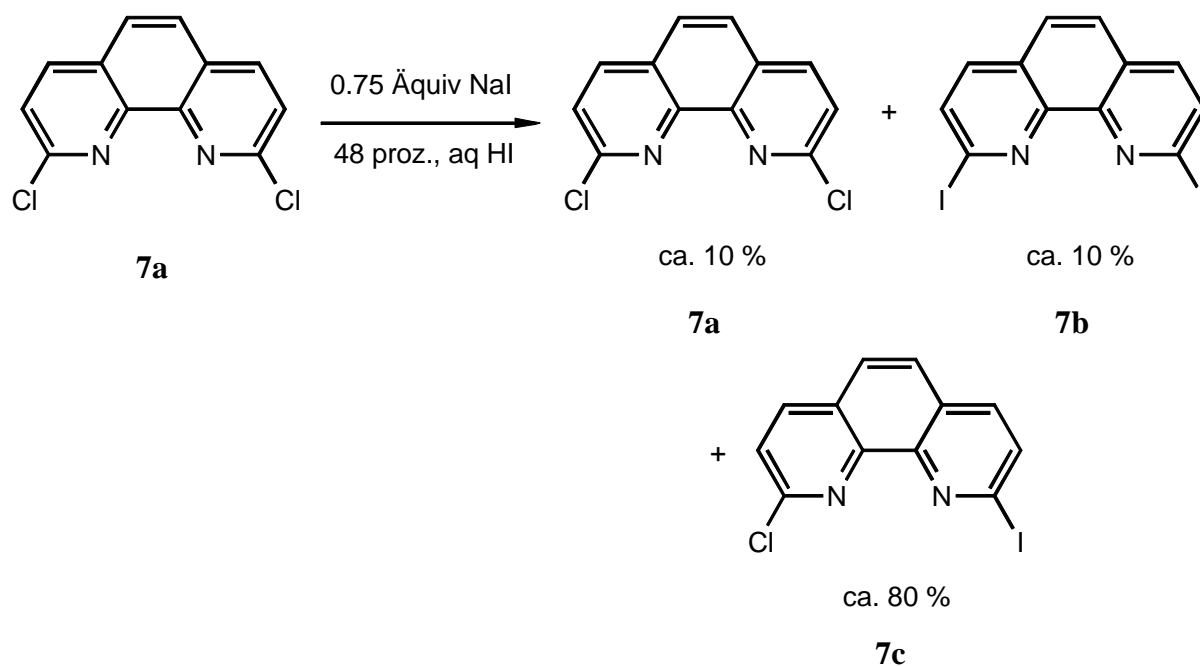


Bei Verwendung der in der Literatur angegebenen Reaktionszeit von 3 h und 3 Äquivalenten Natriumiodid<sup>[83]</sup> zeigte das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum neben Signalen, die dem 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**7b**) zuzuordnen waren, auch Signale, hervorgegangen durch das monosub-

stituierte 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**7c**), was für unvollständigen Umsatz unter diesen Bedingungen sprach.

### 3.2.3 Versuch der Synthese von 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**7c**)<sup>[37]</sup>

Wie bereits erwähnt, konnte das 2,9-Diod-1,10-Phenanthrolin (**7b**) nicht in reiner Form unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen,<sup>[83]</sup> 3 Äquivalente Natriumiodid, 3 h Erhitzen unter Rückfluß, dargestellt werden (s. Kapitel 3.2.2). Nach durchgeführter Synthese wurde ein nicht vollständiger Umsatz beobachtet. Das einfach iodierte 1,10-Phenanthrolinderivat **7c** konnte unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen, 1.5 Äquivalente Natriumiodid, 3 h Erhitzen unter Rückfluß, nicht in reiner Form isoliert werden.<sup>[83]</sup>



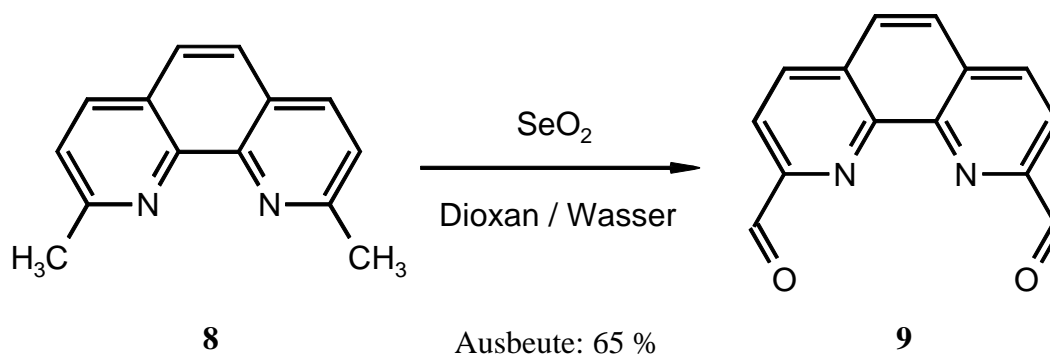
Selbst bei Verwendung von nur 0.75 Äquivalenten Natriumiodid und einer Reaktionszeit von 30 min konnte im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum beobachtet werden, daß teilweise bereits beide Chloratome substituiert waren, deutlich zu erkennen an Signalen, die dem 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) zuzuordnen waren. Es lagen jedoch auch Signale vor, die auf noch vorhandene Ausgangsverbindung **7a** schließen ließen. Durch Auswertung der Integrale im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum konnte die Produktverteilung abgeschätzt werden. Das Verhältnis der Produkte **7a** (Substrat):**7b**:**7c** lag bei ca. 1:1:8. Daraus ließ sich schließen, daß unter den gewählten Bedingungen eine einheitliche Monosubstitution nicht möglich war. Da es sich bei

dem Produktgemisch um Substanzen handelte, die sich sterisch und elektronisch sehr ähnlich sind, war es weder möglich, das vorliegende Substanzgemisch chromatographisch zu trennen noch durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan zu reinigen.

### 3.2.4 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**11**)

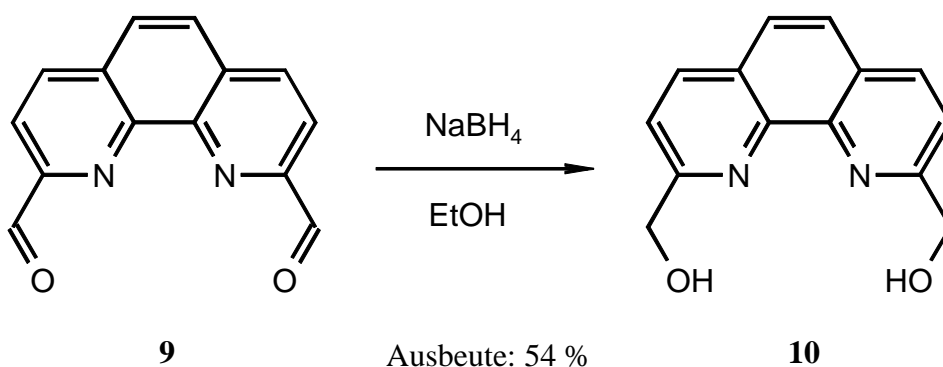
Neben der Verknüpfung der Brückenköpfe mit Hilfe der Suzuki-Kreuzkupplung (s. Kapitel 3.7) und der Veretherung eines 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolins **7** mit entsprechenden Phenolen als Brückenköpfe (s. Kapitel 3.8) sollte auch das 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**11**) als Brückenbaustein verwendet werden.

Die Vorstufe, das Diol **10**, wurde von J. Eggert<sup>[96]</sup> analog der erstmals 1981 von L.W. Deady et al. beschriebenen Synthese dargestellt<sup>[97]</sup> und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Ausgehend von Neocuproin (**8**) wurde hierbei durch Oxidation mit Selendioxid in einem Gemisch aus Dioxan und Wasser der 1,10-Phenanthrolinbiscarbaldehyd **9** in 65 % Ausbeute dargestellt.<sup>[96]</sup>



Durch Reduktion mit Natriumborhydrid in wasserfreiem Ethanol konnte in 54 % Ausbeute aus dem Biscarbaldehyd **9** das entsprechende Diol **10** dargestellt werden.<sup>[96]</sup>



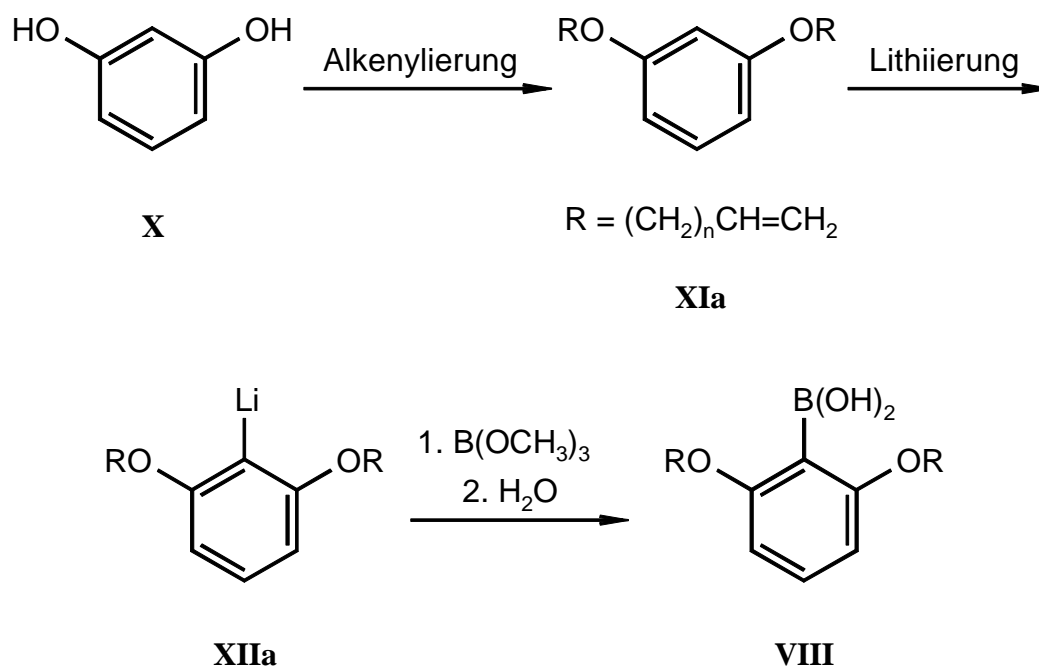


Die Umsetzung des Diols **10** mit 48 proz., wäßriger Bromwasserstoffsäure lieferte das 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**11**) in 46 % Ausbeute.



### 3.3 Syntheseplanung zur Darstellung der Boronsäuren als Kupplungsbausteine

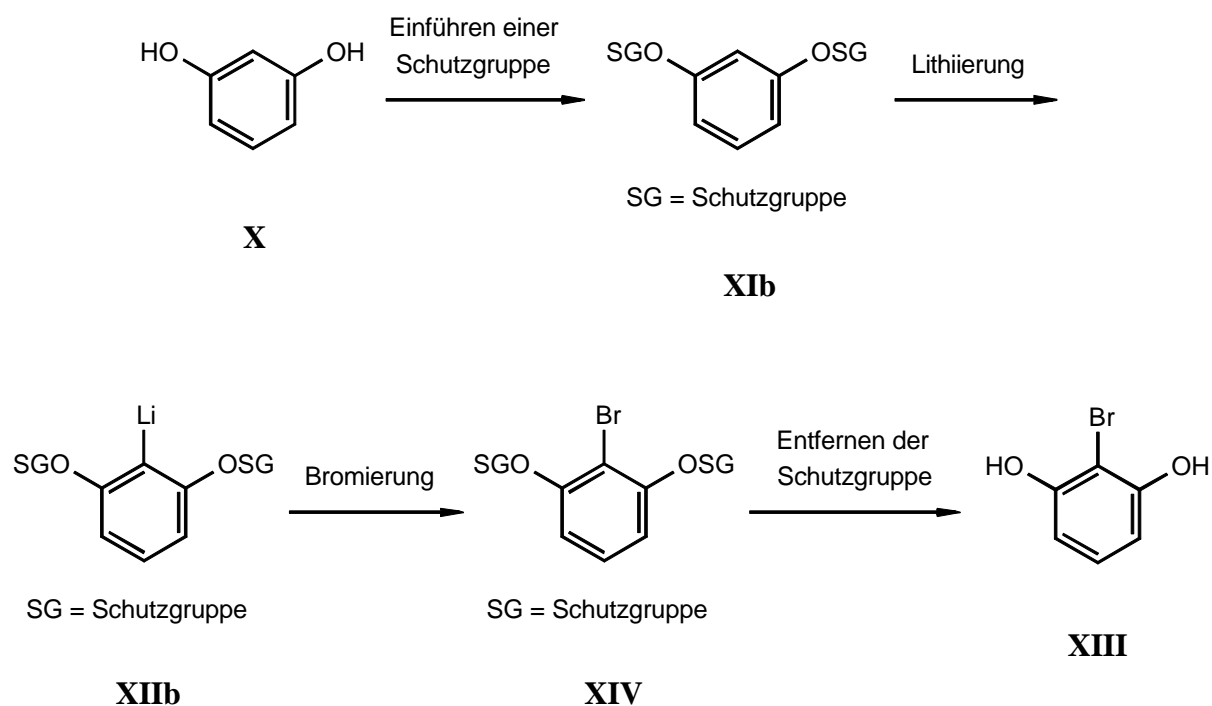
Die benötigten, 2,6-bissubstituierten Benzolboronsäuren **VIII** (s. Kapitel 3.6) sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Ausgehend von Resorcin (**X**) ließen sich die phenolischen Hydroxygruppen mit den entsprechenden  $\omega$ -Brom-1-alkenen zu den Resorcindialkenylethern **XIa** alkenylieren.<sup>[88]</sup> Anschließend könnten diese Substanzen durch Ausnutzung des *ortho*-lithierenden Effektes der beiden Alkyloxygruppen<sup>[98]</sup> mit Alkylolithiumverbindungen direkt in die in 2-Position lithiierten Verbindungen **XIIa** überführt werden. Mit Trimethylborat abgefangen wären nach wäßriger Aufarbeitung die Benzolboronsäuren **VIII** darstellbar.<sup>[99]</sup>



Da sich Benzolboronsäuren, zum Beispiel **VIII**, häufig als relativ instabil erwiesen,<sup>[74]</sup> sollte diese Funktionalität als letzter Schritt der Synthese eingefügt werden. Aufgrund der Vermutung, daß die Alkenyloxyketten instabil gegenüber Aryllithiumverbindungen erweisen könnten, sollten die bisalkenyloxy-substituierten Benzolboronsäuren **VIII** bei tiefen Temperaturen dargestellt werden. Zur in-situ-Darstellung der Aryllithiumverbindungen **XII** durch Deprotonierung am Aromaten werden aber relativ hohe Temperaturen benötigt.<sup>[100]</sup> Da die Lithiierung aromatischer Verbindung bei tiefen Temperaturen durch einen Halogen-Lithiumaustausch zu bewerkstelligen ist,<sup>[101]</sup> sollte zunächst in die 2-Position des Resorcins (**X**) ein Bromatom eingeführt werden. Anschließend waren die Hydroxyfunktionen entsprechend zu alkyl- bzw. alkenylieren, um daraus dann durch einen Halogen-Lithium-Austausch, Zugabe von Trimethylborat und wäßrige Aufarbeitung die entsprechenden Boronsäuren **VIII** darzustellen.

Um nun das 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**XIII**) ausgehend vom leicht zugänglichen Resorcin (**X**) darzustellen, sind verschiedene Synthesansätze möglich. Nach Schutz der Hydroxyfunktionen des Resorcins (**X**) durch Einfügen einer geeigneten Schutzgruppe, kann die entstandene Substanz **XIb** in der 2-Position lithiiert werden.<sup>[102]</sup> Üben die Schutzgruppen einen *ortho*-dirigierendem Effekt der Lithierung aus,<sup>[103]</sup> so sollte eine Lithiierung der 2-Position bevorzugt vor den anderen erfolgen. In den Positionen 4 - 6 befindet sich nur jeweils eine (Positionen 4 und 6) bzw. gar keine (Position 5) entsprechend dirigierende Schutzgruppe in den *ortho*-Positionen, während in der 2-Position derer zwei vorhanden sind.

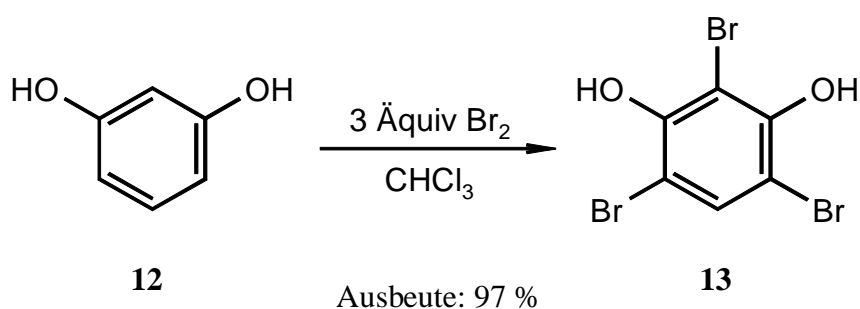
Abschließend könnte durch Abfangen der Aryllithiumverbindung **XIb** mit einem Bromierungsmittel, wie zum Beispiel 1,2-Dibromethan,<sup>[104]</sup> das Arylbromid **XIV** und nach Entfernen der Schutzgruppen das 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**XIII**) dargestellt werden.



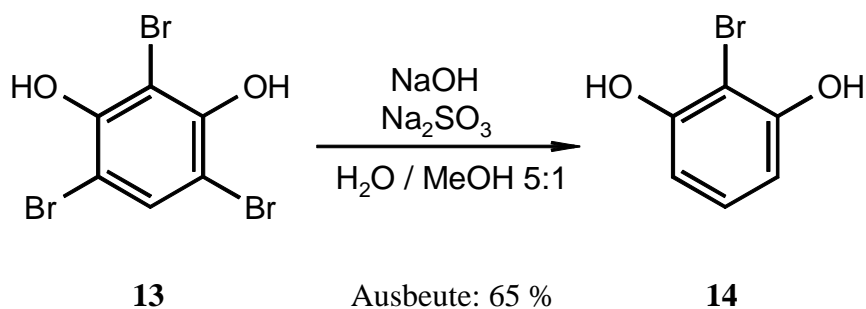
### 3.4 Darstellung der Arylbromide

#### 3.4.1 Synthesen der symmetrischen 1,3-Bisalkenyloxy-2-brombenzole 15a-c

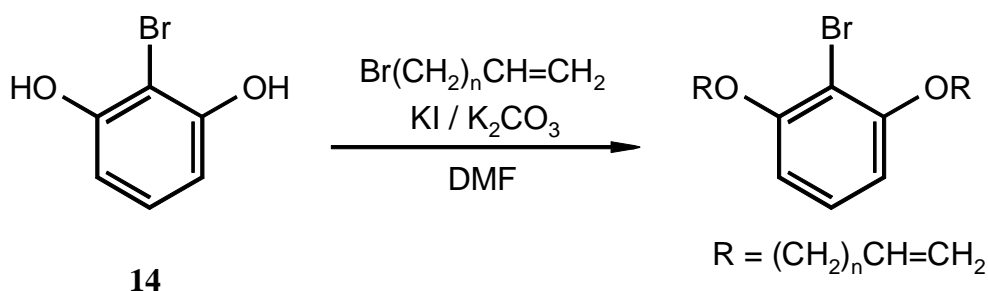
Ein anderer Weg zur Einführung eines Bromatoms in die 2-Position des Resorcins (**12**) wurde von E. Kiehlmann und W. Lauener beschrieben.<sup>[105]</sup> Durch erschöpfende, aromatische Bromierung von Resorcin (**12**) konnte das 1,3,5-Tribrom-2,4-dihydroxybenzol (**13**) in einer Ausbeute von 97 % dargestellt werden.<sup>[88]</sup>



Anschließend konnten die beiden Bromatome in der 1- und 5-Position in alkalischer Lösung (Wasser : Methanol 5 : 1) reaktiv und selektiv mit Natriumsulfit entfernt werden.<sup>[105]</sup> Die isolierte Ausbeute hierbei betrug 65 %, eine Ausbeute von 98 %, <sup>1</sup>H NMR-spektroskopisch bestimmt durch Analyse des Rohproduktes, wie in der Literatur beschrieben, konnte nicht erreicht werden.



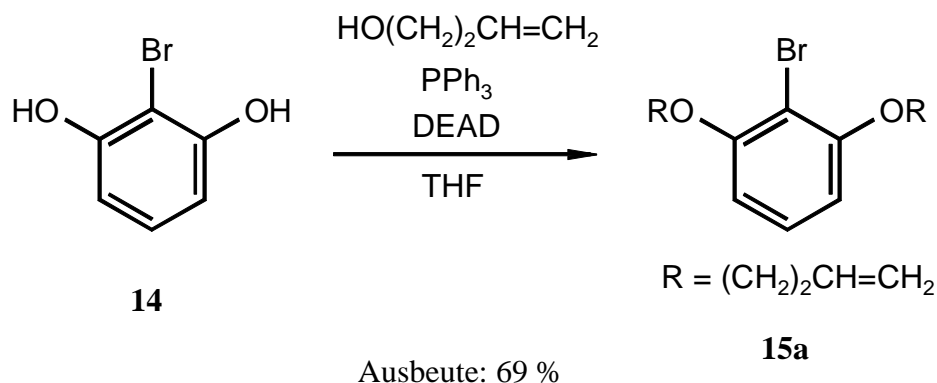
Das so erhaltene 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) konnte nun mit den entsprechenden  $\omega$ -Brom-1-alkenen verethert werden, wodurch sich dieser Syntheseweg einfach durch Verwendung unterschiedlicher  $\omega$ -Brom-1-alkene variieren lässt. Zur Alkenylierung der beiden Hydroxyfunktionen in Verbindung **14** wurde diese mit 6 Äquivalenten Kaliumcarbonat, katalytischen Mengen Kaliumiodid und 1.25 Äquivalenten des entsprechenden  $\omega$ -Brom-1-alkens pro zu verethernde Hydroxyfunktion in *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt. Kaliumiodid wurde zugesetzt, um die Nukleophilie des Alkenylrestes durch einen Finkelstein-ähnlichen Austausch des Bromatoms des  $\omega$ -Brom-1-alkens gegen ein Iodatom zu erhöhen.<sup>[106]</sup> Bei den Veretherungen mit 5-Brom-1-penten und 6-Brom-1-hexen konnten so Ausbeuten von 93 bzw. 87 % erreicht werden.



	n	Ausbeute
<b>15a</b>	2	41 %
<b>15b</b>	3	93 %
<b>15c</b>	4	87 %

Mit Einsatz von 2 Äquivalenten 4-Brom-1-buten pro zu verethernder Hydroxyfunktion verlief der Synthese von **15a** nur mit einer isolierten Ausbeute von 41 %. Hierfür könnte einerseits eine Eliminierung von Bromwasserstoff aus dem 4-Brom-1-buten verantwortlich sein, andererseits erwiesen sich aromatische Homoallylether gegenüber Basen als instabil.<sup>[107]</sup> In beiden Fällen könnte durch Eliminierung bzw. Etherspaltung Butadien entstehen, welches ein konjugiertes Doppelbindungssystem enthält. Aus diesem Grund spielten diese Nebenreaktionen bei der Alkenylierung mit 4-Brom-1-buten eine Rolle, während die Veretherungen mit den beiden höheren Homologen glatt verlaufen, da sich hier kein konjugiertes Doppelbindungssystem ausbilden kann.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde zur Darstellung von 2-Brom-1,3-bis(but-3-enyloxy)-benzol (**15a**) auf das Bromatom als gute Abgangsgruppe verzichtet, die Veretherung sollte mit dem entsprechenden Alkohol als sehr schlechte Abgangsgruppe durchgeführt werden. Desweiteren sollte auf eine Veretherung im basischen Milieu verzichtet werden. Mit Hilfe der Mitsunobu-Veretherung von phenolischen Hydroxyfunktionen<sup>[108]</sup> konnte bei Verwendung von 1.5 Äquivalenten But-3-en-1-ol pro zu verethernder Hydroxyfunktion mit Triphenylphosphin und Diethylazodicarboxylat (DEAD) **15a** in einer Ausbeute von 69 % synthetisiert werden.



### 3.5 Syntheseplanung zur Darstellung der unsymmetrisch substituierten Arylbromide 17 und 21

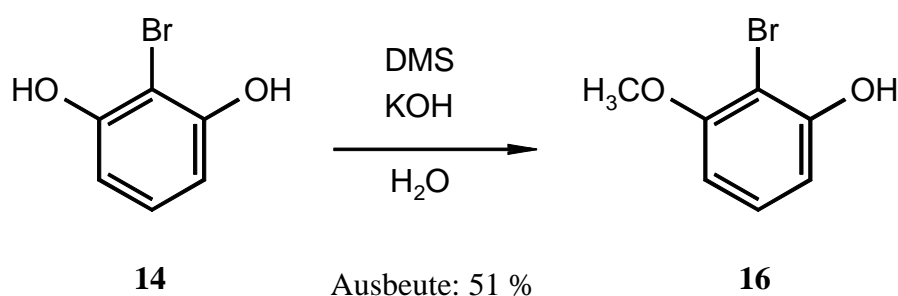
Um die Katalyseaktivität der Konkaven 1,10-Phenanthroline gezielt beeinflussen zu können, sollten Arylbromide synthetisiert werden, die nach Überführung in die entsprechenden Boronsäuren (s. Kapitel 3.6), Suzuki-Kupplungen (s. Kapitel 3.7), RCM (s. Kapitel 3.9) und katalytischer Hydrierung (s. Kapitel 3.10) zu unterschiedlich langen *ortho*-ständigen oder nur einseitig geschlossenen Konkaven 1,10-Phenanthrolinen führen. Um dieses bewerkstelligen zu können, mußten Arylbromide dargestellt werden, die zwei Hydroxyfunktion enthalten, die verschieden alkyliert bzw. alkenyliert, also mit anderen Worten unsymmetrisch substituiert sind.

#### 3.5.1 2-Brom-1-methoxy-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (17)

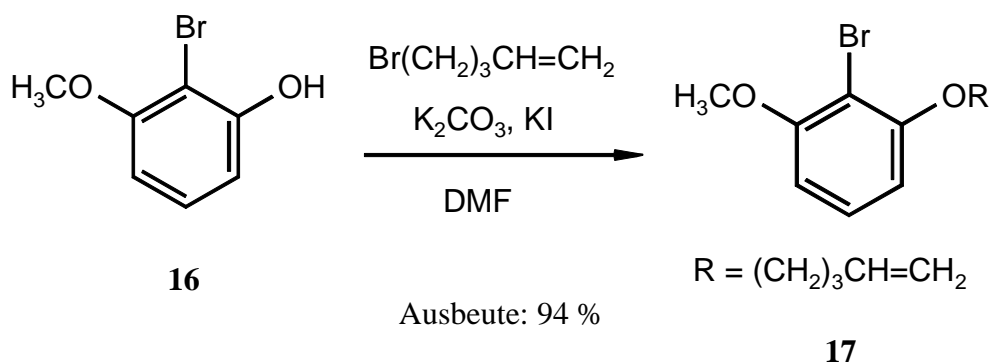
Als erster Vertreter der unsymmetrisch substituierten 2-Brom-1,3-dihydroxybenzole sollte das 2-Brom-1-methoxy-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (**17**) dargestellt werden. Nach der Synthese der entsprechenden Boronsäure (s. Kapitel 3.6), Suzuki-Kreuzkupplung (s. Kapitel 3.7), Ringschlußmetathese (s. Kapitel 3.9) und katalytischer Hydrierung (s. Kapitel 3.10) entstünde daraus ein Konkaves 1,10-Phenanthrolin, welches einseitig geschlossen ist und anstelle einer zweiten *ortho*-ständigen Alkylenkette zwei Methoxygruppen trägt.

Zur Darstellung von **17** mußte 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) monoalkyliert werden. Um eine einfachere Variation dieser Synthese zu ermöglichen, sollte zuerst methyliert werden. Das so erhaltene Produkt kann dann mit verschiedenen  $\omega$ -Brom-1-alkenen alkenyliert werden.

In anderer Reihenfolge muß der Methylierungsschritt bei Variation der verwendeten  $\omega$ -Brom-1-alkene nach dessen Veretherung erneut durchgeführt werden. Da bei der Reaktion von **14** mit Dimethylsulfat (DMS) im wäßrigen, alkalischen Medium nur ein Gemisch aus di- und monomethyliertem Produkt sowie nicht umgesetztem Ausgangsmaterial **14** anfiel, konnte nur durch Chromatographie das gewünschte monoalkylierte Produkt **16** in 51 % Ausbeute isoliert werden.



Das so erhaltene 2-Brom-3-methoxyphenol (**16**) konnte dann durch Veretherung mit 5-Brom-1-penten wie in Kapitel 3.4.1. beschrieben in 94 % Ausbeute in das 2-Brom-1-methoxy-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (**17**) überführt werden.



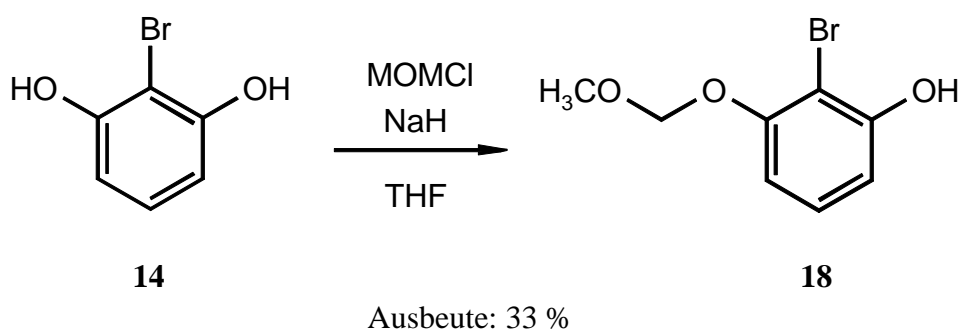
### 3.5.2 2-Brom-1-(but-3-enyloxy)-3-(hex-5-enyloxy)-benzol (**21**)

Als zweiter Vertreter der unsymmetrisch substituierten 2-Brom-1,3-dihydroxybenzole sollte das 2-Brom-1-(but-3-enyloxy)-3-(hex-5-enyloxy)-benzol (**21**) dargestellt werden. Um ein Konkaves 1,10-Phenanthrolin, welches zwei Alkylketten unterschiedlicher Länge enthält, zu synthetisieren, muß ein Brückenkopfvorläufer, zum Beispiel **14**, mit zwei Alkenylresten in *ortho*-Position unterschiedlicher Länge versehen sein. Bei der Synthese dieser Substanz sollte

zuerst eine der *ortho*-ständigen Hydroxyfunktion mit einer Schutzgruppe versehen werden. Durch Veretherung der zweiten Hydroxyfunktion mit einem  $\omega$ -Brom-1-alken, Entfernen der Schutzgruppe und Alkenylierung der nun freigesetzten Hydroxygruppe mit einem  $\omega$ -Brom-1-alken anderer Kettenlänge sind diese Substanzen leicht zugänglich. Auf diesem Wege ist eine Variation der Kettenlängen der Alkenylreste durch Kombination der verwendeten  $\omega$ -Brom-1-alkene leicht zu realisieren.

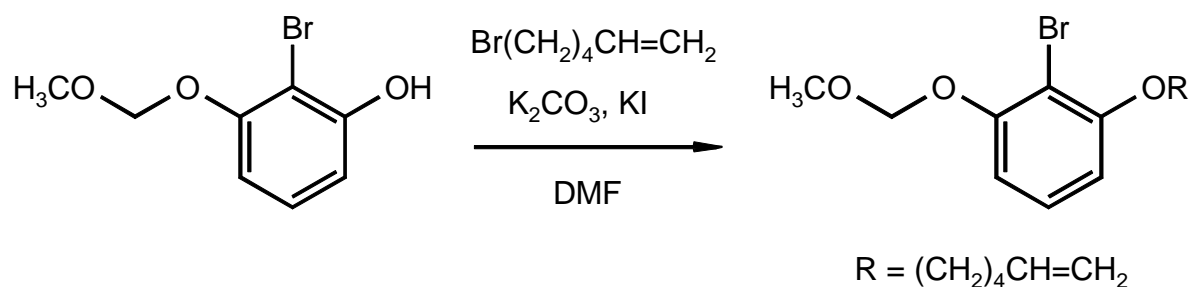
Als Schutzgruppe für die erste Hydroxyfunktion des 1-Brom-1,3-dihydroxybenzols (**14**) wurde die Methoxymethyl-Schutzgruppe (MOM) gewählt.<sup>[109]</sup> Sie bietet sich in diesem Fall als Schutzgruppe für die Hydroxyfunktion an, da sie durch die Bildung eines Acetals in guten Ausbeuten eingefügt und unter Zuhilfenahme von wäßrigen Carbonsäuren wieder entfernt werden kann. Auf Grund des nach Einfügen der Schutzgruppe vorliegenden Acetals, welches unter basischen Bedingungen stabil ist, kann die zweite Hydroxyfunktion unter alkalischen Bedingungen mit den  $\omega$ -Brom-1-alkenen verethert werden und danach die Schutzgruppe durch wäßrige Trifluoressigsäure wieder abgespalten werden. Auf die Verwendung von wäßrigen Mineralsäuren sollte hier verzichtet werden, um einer eventuell stattfindenden Addition von Wasser an die Doppelbindung von vornherein aus dem Wege zu gehen.

Die Methoxymethylgruppe wurde durch Veretherung von 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) mit Methoxymethylchlorid (MOMCl) mit einem Äquivalent Natriumhydrid in *N,N*-Dimethylformamid dargestellt.

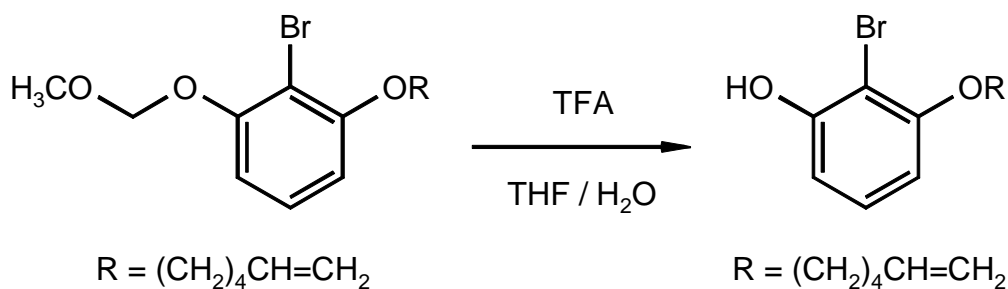


Da trotz der Verwendung von einem Äquivalent Natriumhydrid, was die Bildung des Monoanions vor der Bildung des Dianions bevorzugen sollte, ein Produktgemisch von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial, mono- und dialkyliertem Produkt vorlag, mußte das Produktgemisch chromatographiert werden. 2-Brom-3-(methoxymethoxy)-phenol (**18**) konnte so in einer Ausbeute von 33 % isoliert werden.



**18**

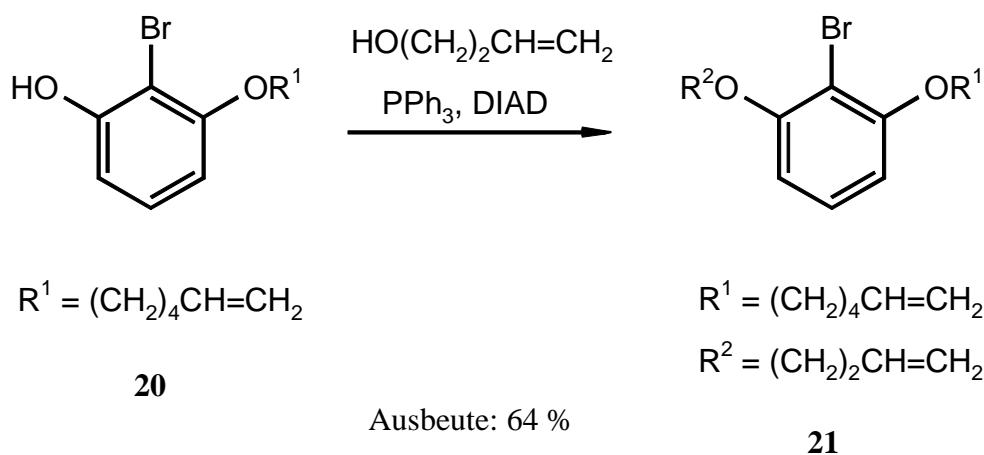
Ausbeute: 97 %

**19****19**

Ausbeute: 89 %

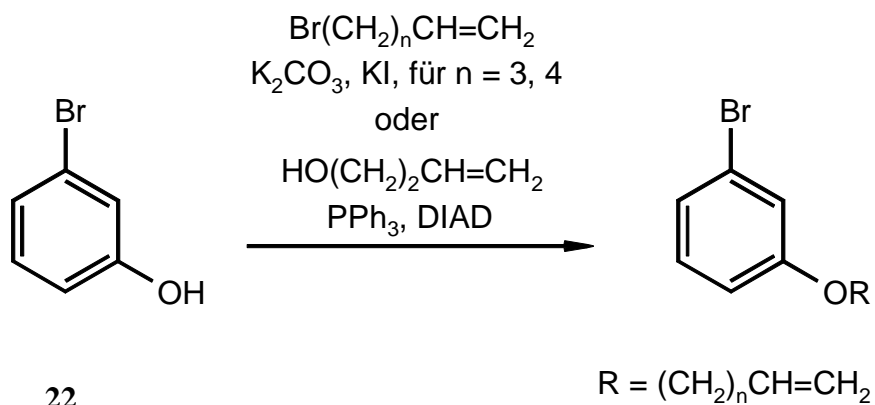
**20**

Nun konnte die noch freie Hydroxy-Funktion des mono-alkylierten Derivates **18** mit 6-Brom-1-hexen unter Zugabe von Kaliumcarbonat und Kaliumiodid (s. Kapitel 3.4.1) in *N,N*-Dimethylformamid in 97 % Ausbeute zum Arylether **19** verethert werden. Durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Wasser konnte die Schutzgruppe entfernt und somit das 2-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-phenol (**20**) in 89 % Ausbeute erhalten werden. Die nun in Freiheit gesetzte Hydroxyfunktion wurde dann mit 3-Buten-1-ol und Triphenylphosphin unter Zugabe von Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) verethert,<sup>[108]</sup> und so wurde das gewünschte gemischt-dialkenylierte Produkt **21** in einer Ausbeute von 64 % erhalten. Die Reihenfolge der Einführung der Alkenylsubstituenten wurde hier willkürlich gewählt.



### 3.5.3 Darstellung der Arylbromide mit einer Alkenyloxygruppe in der 3-Position **23**

Um die Geometrie der Konkaven 1,10-Phenanthroline weiter variieren zu können, sollten die 1-Brom-3-alkenyloxybenzole **23** synthetisiert werden. Durch Überführung in die entsprechende Boronsäure (s. Kapitel 3.6), Suzuki-Kreuzkupplung (s. Kapitel 3.7), Ring-schlußmetathese (s. Kapitel 3.9) und katalytische Hydrierung (s. Kapitel 3.10) würden daraus Konkave 1,10-Phenanthroline entstehen, die eine *meta*-ständige Alkylkette und keine weitere Ketten oder Substituenten enthalten.

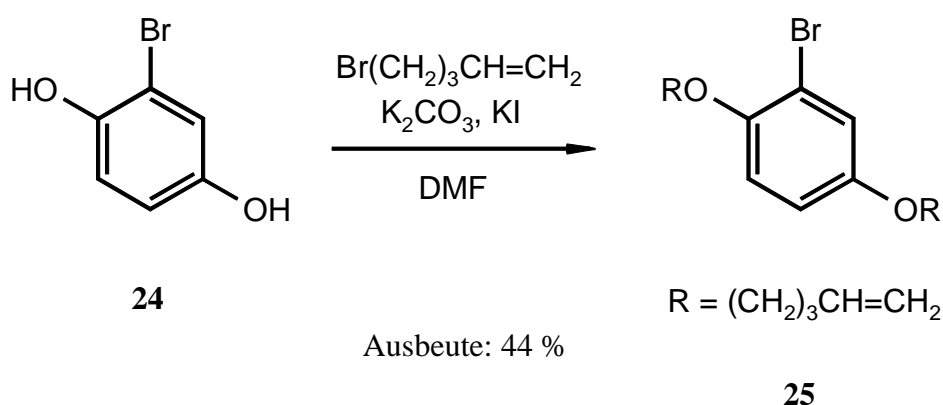


	n	Ausbeute
<b>23a</b>	2	83 %
<b>23b</b>	3	95 %
<b>23c</b>	4	98 %

Ausgehend von 3-Bromphenol (**22**) konnten durch Veretherungen mit den entsprechenden  $\omega$ -Brom-1-alkenen die Alkenylierungsprodukte 1-Brom-3-(but-3-enyloxy)-benzol (**23a**), 1-Brom-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (**23b**) und 1-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-benzol (**23c**) dargestellt werden (Ausbeuten: 83 %, 95 % bzw. 98 %). Diese Reaktionen wurden analog den in Kapitel 3.4.1 für die Alkenylierung mit 6-Brom-1-hexen und 5-Brom-1-penten und für die Mitsunobu-Reaktion<sup>[108]</sup> mit 3-Buten-1-ol durchgeführt.

### 3.5.4 Darstellung von 2-Brom-1,4-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (**25**)

Durch die Synthese von 2-Brom-1,4-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (**25**) sollte ein Weg eröffnet werden, zwei identische Alkenylengruppen in den Konkaven 1,10-Phenanthrolinen unterschiedlich zu positionieren. Hierzu sollte Bromhydrochinon (**24**) mit 5-Brom-1-penten alkenyliert werden.

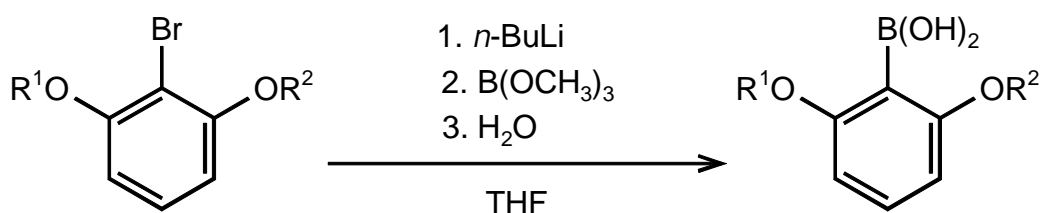


Eine Durchführung der Synthese mit Kaliumcarbonat als Base und Kaliumiodid in *N,N*-Dimethylformamid gelang nur mit 44 % Ausbeute. Der Hauptgrund hierfür ist in der Oxidationsempfindlichkeit von Hydrochinonderivaten zu suchen.<sup>[110]</sup> Durch Oxidation mit Luftsauerstoff oder anderen oxidierenden Substanzen werden die entsprechenden Chinone gebildet, so daß bei der Synthese der Substanz **25** auf diesem Wege Ausbeuteeinbußen hingenommen werden mußten.

### 3.6 Darstellung der Benzolboronsäuren **26** und **27**

Um die Arylbromide (s. Kapitel 3.4) in die für eine Suzuki-Kupplung benötigten Benzolboronsäuren zu überführen, wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Methode verfahren.<sup>[111]</sup>

Unter milden Bedingungen konnten die symmetrischen **15** sowie die unsymmetrischen Arylbromide **17** und **21** in die entsprechenden Boronsäuren **26** bzw. **27** überführt werden. Bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran wurde das entsprechende Arylbromid mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Die dabei entstandene Aryllithiumverbindung wurde durch Zugabe von Trimethylborat abgefangen und nach wäßriger Aufarbeitung wurden die jeweiligen Produkte **26** bzw. **27** erhalten. Durch den dirigierenden Effekt der beiden Alkenyloxygruppen in den 1- und 3-Positionen<sup>[98]</sup> wurde ausschließlich das Bromatom durch ein Lithiumatom substituiert. Eine Deprotonierung in 4- oder 6-Position fand nicht statt, die Entstehung einer entsprechenden Boronsäure konnte nicht beobachtet werden.



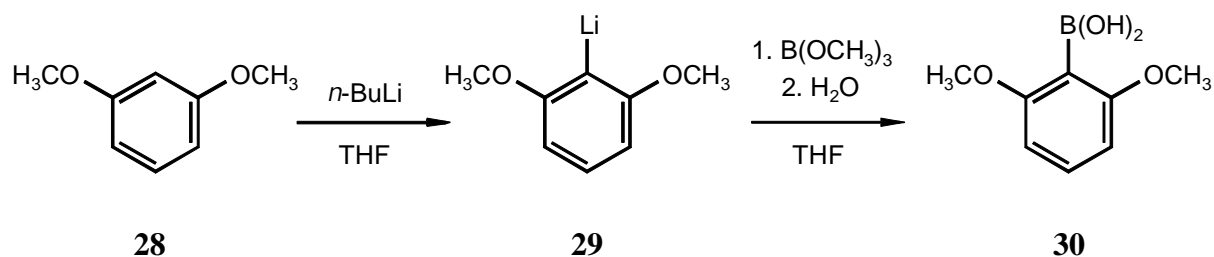
$R^1, R^2$	Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute
$R^1 = R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>15a</b>	<b>26a</b>	83 %
$R^1 = R^2 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>15b</b>	<b>26b</b>	86 %
$R^1 = R^2 = (\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>15c</b>	<b>26c</b>	86 %
$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>17</b>	<b>27a</b>	57 %
$R^1 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2, R^2 = (\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>21</b>	<b>27b</b>	78 %

Nach wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie zur Abtrennung von nicht umgesetzten Ausgangsmaterial konnten die symmetrischen Boronsäuren 2,6-Bis(but-3-enyloxy)-

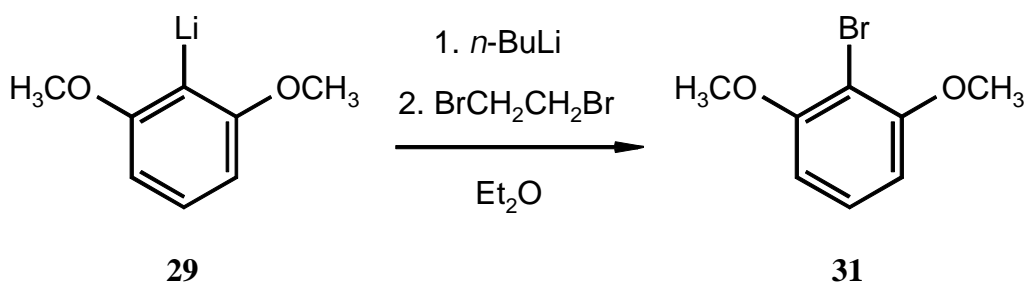
benzolboronsäure (**26a**), 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**26b**) und 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (**26c**) in 83, 86 bzw. 86 % Ausbeute isoliert werden. Die unsymmetrischen Benzolboronsäuren **27a** und **27b** waren auf diesem Wege in Ausbeuten von 57 % bzw. 78 % zugänglich.

Daß die Reaktionen nicht quantitativ verliefen, war lediglich auf nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zurückzuführen. Eine Bildung von Arylborinsäuren konnte in den drei Fällen nicht beobachtet werden. Eine Arylborinsäure entstünde, wenn ein Boratom nicht nur einen sondern zwei Arylsubstituenten trägt, also ein Molekül Trimethylborat mit zwei Aryllithiumverbindungen reagiert.

Ausgehend von Resorcindimethylether (**28**) kann wie in der Literatur beschrieben<sup>[102]</sup> durch Lithiierung in 2-Position und Abfangen der entstandenen Aryllithiumverbindung **29** mit Trimethylborat die entsprechende Boronsäure **30** in 18 %<sup>[93]</sup> bzw. 31 %<sup>[92b]</sup> Ausbeute dargestellt werden.



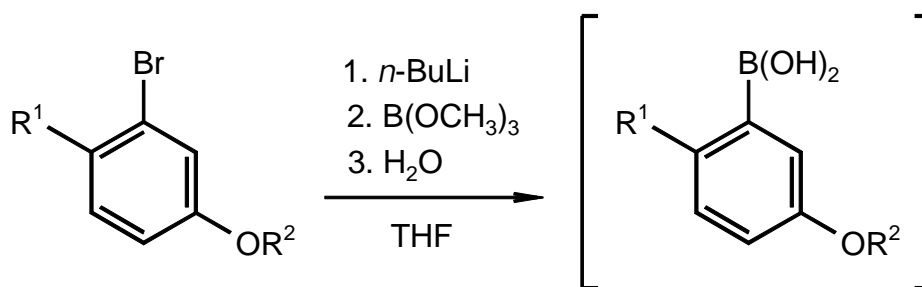
Hier handelt es sich ebenfalls um eine bis-*ortho*-substituierte Boronsäure. Der sterische Anspruch in der Umgebung um das Boratom ist mit dem der Boronsäuren **26** bzw. **27** vergleichbar und deshalb wohl nicht verantwortlich für den Ausbeuteunterschied von 55 % (31 % bei der Darstellung von 2,6-Dimethoxybenzolboronsäure (**30**)<sup>[92b]</sup> und je 86 % bei **26b** und **26c**). Der Lithierungsschritt kann ebenfalls nicht hauptverantwortlich sein, da die Aryllithiumverbindung **29** durch Abfangen mit 1,2-Dibromethan mit 70 % Ausbeute in 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**31**) überführt werden kann.<sup>[47, 88, 104]</sup>



Als einzige Gründe für diese Ausbeuteunterschiede bleiben die endständigen Doppelbindungen. Diese könnten durch Koordination an das Boratom das Elektronensextett vervollständigen. Somit wäre dieses derart sterisch abgeschirmt, daß ein Angriff einer zweiten Aryllithiumverbindung nur erschwert möglich wäre und somit die Bildung von Arylborinsäuren gehindert ist.

2-Methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**27a**) konnte nur in 57 % Ausbeute isoliert werden. Hier ist eine Alkenylkette durch eine Methoxygruppe ersetzt worden. Dies untermauert den Erklärungsversuch der Ausbeuteunterschiede. Die Abschirmung des Boratoms durch Koordination nur einer endständigen Doppelbindung ist hier geringer, so daß hier im Dünnschicht-Chromatogramm ein weiterer Spot zu beobachten war, der wahrscheinlich der entsprechenden Borinsäure zuzuordnen ist.

Die Boronsäuren **32** und **33** mit einem Alkenyloxyrest in der *meta*-Position erwiesen sich als instabil in Lösung und auf der Chromatographiesäule und wurden deshalb ohne Reinigung der jeweiligen Rohprodukte und Bestimmung der Ausbeuten in den Suzuki-Kupplungen eingesetzt.<sup>[111]</sup>



$R^1, R^2$	Ausgangsmaterial	Produkt
$R^1 = H, R^2 = (CH_2)_2CH=CH_2$	<b>23a</b>	<b>32a</b>
$R^1 = H, R^2 = (CH_2)_3CH=CH_2$	<b>23b</b>	<b>32b</b>
$R^1 = H, R^2 = (CH_2)_4CH=CH_2$	<b>23c</b>	<b>32c</b>
$R^1 = O(CH_2)_3CH=CH_2, R^2 = (CH_2)_3CH=CH_2$	<b>25</b>	<b>33</b>

Bis jetzt konnte kein plausibler Grund für die Tatsache gefunden werden, daß Boronsäuren mit einem oder zwei Alkenylresten in den *ortho*-Positionen relativ stabil sind, während sich analoge Verbindungen mit einem Alkenyloxysubstituenten in der *meta*-Position als relativ instabil erweisen. Als Diskussionsansatz sei erwähnt, daß Boronsäuren zum Beispiel in wäßriger, alkalischer Lösung instabil sind.<sup>[74a]</sup> Durch Absättigung des Elektronensextetts des Boratoms durch ein Hydroxidion kann es zur Spaltung der Kohlenstoff-Bor-Bindung kommen. Durch Koordination der endständigen Doppelbindung an das Boratom könnte es zu einer ähnlichen elektronischen Absättigung des Boratoms kommen. Warum dieser Sachverhalt nun bei den *ortho*- und *meta*-alkenyloxysubstituierten Boronsäuren einen Unterschied in Bezug auf die Stabilität der Boronsäuren macht, blieb ungeklärt.

### 3.6.1 Darstellung der 2,6-bisalkenyloxysubstituierten Phenole **34**

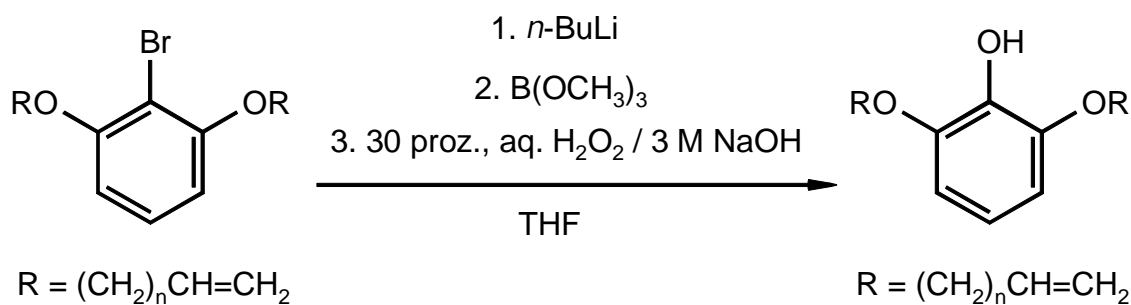
Zur Darstellung einer neuen Substanzklasse Konkaver 1,10-Phenanthroline sollte 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) mit 2,6-bisalkenyloxysubstituierten Phenolen **34** verethert werden. Nach Ringschlußmetathese (s. Kapitel 3.9) und katalytische Hydrierung (s. Kapitel 3.10) entstünden aus den entsprechenden Veretherungsprodukten Bimakrocyclen, die zwischen Brücke und Brückenköpfen ein Sauerstoffatom enthalten. Die Synthese der hierzu benötigten Phenole **34** könnte auf verschiedenen Wegen erfolgen. Ein Versuch, nur die

---

Hydroxyfunktionen in der 1- und 3-Position von Pyrogallol mit den entsprechenden  $\omega$ -Brom-1-alkenen verethern, würde wahrscheinlich ein nur sehr schwer trennbares Produktgemisch von sechs verschiedenen Substanzen liefern (Ausgangsmaterial, zwei Produkte mit nur einer alkenylierten, zwei Produkte mit zwei alkyenylierten, und ein Produkt mit drei alkenylierten Hydroxyfunktionen). In dieser Arbeit wurde ein Ansatz gewählt, bei dem die Hydroxygruppe in der 2-Position erst eingeführt wird nachdem die Hydroxyfunktionen in den 1- und 3-Positionen mit dem entsprechenden  $\omega$ -Brom-1-alken verethert wurden.<sup>[112]</sup>

Ausgehend von 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (**15b**) und 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-benzol (**15c**), wurden diese mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran in die in der 2-Position lithiierten Verbindungen, wie bei der Darstellung der Boronsäuren beschrieben (s. Kapitel 3.6), überführt. Diese jeweiligen metallorganischen Verbindungen wurden mit Trimethylborat abgefangen. Anstatt der wäßrigen Aufarbeitung, die zu den entsprechenden Boronsäuren führen würde, konnten die als Zwischenstufe gebildeten Boronsäuredimethylester im Alkalischen mit 30 proz., wäßrige Wasserstoffperoxidlösung in die Phenole **34a** und **34b** mit Ausbeuten von 81 % bzw. 88 % überführt werden.





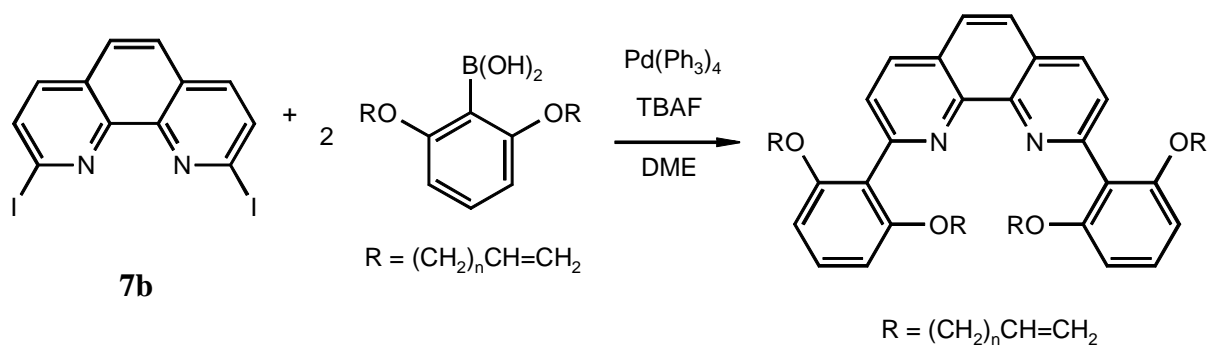
n	Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute
3	<b>15b</b>	<b>34a</b>	81 %
4	<b>15c</b>	<b>34b</b>	88 %

### 3.7 Suzuki-Kreuzkupplungen

Um die 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthroline **7** (s. Kapitel 3.2) mit den Benzolboronsäuren (s. Kapitel 3.6) zu verknüpfen, wurde von der Suzuki-Kreuzkupplung<sup>[74]</sup> Gebrauch gemacht. Diese Reaktion erfolgt unter Palladium(0)-Katalyse unter Zusatz einer Base. Hier zeigte sich häufig eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator-Ligand-Basen-System (s. Kapitel 1.6).

Da eine Heck-Kupplung von endständigen Doppelbindungen mit Arylhalogeniden unter sehr ähnlichen Bedingungen verläuft,<sup>[81]</sup> wurde befürchtet, daß diese Reaktion bei der Verwendung von substituierten Benzolboronsäuren **26** bzw. **27**, die mindestens eine endständige Doppelbindung in den Substituenten tragen, eine Konkurrenz zur Suzuki-Kupplung darstellen kann.<sup>[113]</sup> Zur Aktivierung von Benzolboronsäuren in Suzuki-Kreuzkupplungen wurden bereits erfolgreich Fluoridionen eingesetzt.<sup>[114]</sup> Da vermutet wurde, daß Fluoridionen eine zu geringe Basizität besitzen, um eine Heck-Reaktion zu ermöglichen, wurden sie zunächst als Basenzusatz in den Suzuki-Kreuzkupplungen verwendet.

### 3.7.1 Suzuki-Kreuzkupplungen mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**)



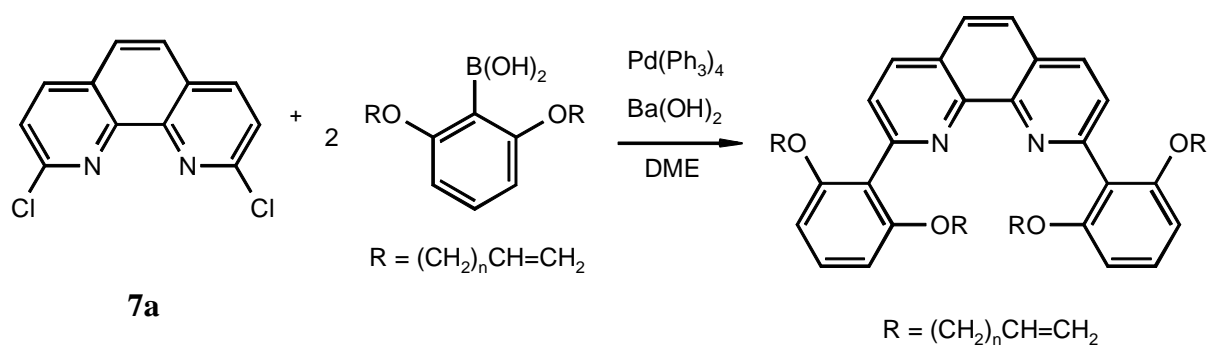
n	Boronsäure	Kupplungsprodukt	Ausbeute
2	<b>26a</b>	<b>35a</b>	-
3	<b>26b</b>	<b>35b</b>	88 %
4	<b>26c</b>	<b>35c</b>	88 %

Die Aktivierung der Benzolboronsäuren **26** erfolgte mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in homogener Lösung. Als Palladium-Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) gewählt und als Lösungsmittel diente Dimethoxyethan. Nach einer Reaktionsdauer von 16 h unter Rückfluß und Aufarbeitung konnten die Kupplungsprodukte **35b** und **35c** in sehr guten Ausbeuten (jeweils 88 %) isoliert werden. Bei allen Reaktionen wurden keine Produkte beobachtet, welche für eine Heckreaktion sprechen würden. Jedoch konnte das Kupplungsprodukt **35a** unter diesen Bedingungen nicht dargestellt werden. Gründe hierfür sind wahrscheinlich, daß sich die Boronsäure zersetzt, bevor sie eine Kupplungsreaktion eingeht, oder das Kupplungsprodukt an sich instabil ist. Für beide Gründe würde sprechen, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen der But-3-enyloxy-Rest Butadien eliminiert, was aber bei der Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid als Base eher unwahrscheinlich ist. Für eine Zersetzung der Benzolboronsäure würde sprechen, daß ein intensiver, weitläufiger Spot im Dünnschicht-Chromatogramm beobachtet wurde, welcher höchstwahrscheinlich dem 1,3-Bis(but-3-enyloxy)-benzol zuzuordnen ist, welche als einzige Substanz bei der Reaktion entstehen könnte, die einen relativ hohen  $R_f$ -Wert besitzt. Eine genaue Klärung dieser Tatsache blieb offen. Diese Argumente sprechen also eher dafür, daß sich die Benzolboronsäure **26a** unter den gewählten Bedingungen zersetzt, bevor sie die gewünschte

Kupplungsreaktion eingeht, und somit eine Bildung des Produktes **35a** nicht beobachtet wurde. Um dieses Problem zu umgehen, wurden andere Reaktionsbedingungen gewählt.

### 3.7.2 Suzuki-Kreuzkupplungen mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**)

Da die Suzuki-Kupplung mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) und 1,3-Bis(but-3-enyloxy)-benzolboronsäure (**26a**) mit Tetrabutylammoniumfluorid eingesetzt als Base in homogener Lösung zu keiner isolierten Ausbeute führte, wurden andere Bedingungen gewählt. Als Base wurde Bariumhydroxid in heterogener Lösung verwendet.<sup>[115]</sup> Durch den Einsatz dieser Base wurden bereits gute Ergebnisse in Suzuki-Kreuzkupplungen mit *ortho*-substituierten Benzolboronsäuren erzielt. Als Arylhalogenid wurde das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) eingesetzt, welches im Vergleich zum 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) weniger reaktiv in Suzuki-Kreuzkupplungen ist.<sup>[74]</sup> Somit wurde vermutet, daß durchgeführte Suzuki-Kreuzkupplungen hiermit anstelle von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) in schlechteren Ausbeuten verlaufen sollten.



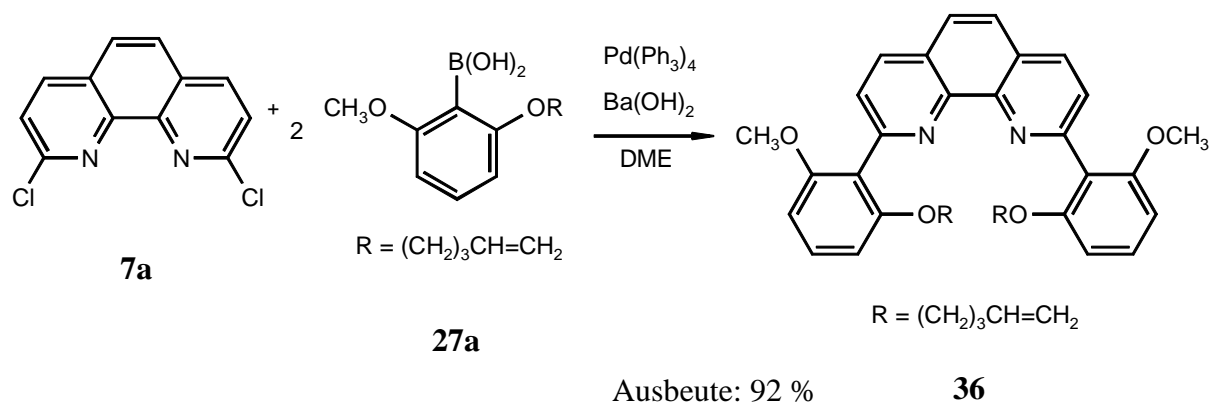
n	Boronsäure	Kupplungsprodukt	Ausbeute
2	<b>26a</b>	<b>35a</b>	77 %
3	<b>26b</b>	<b>35b</b>	94 %
4	<b>26c</b>	<b>35c</b>	73 %

Die Ausbeuten an den Kupplungsprodukten **35b** und **35c** lagen in derselben Größenordnung (94 % und 73 %) wie die erreichten durch den Einsatz von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) als Kupplungsbaustein und Tetrabutylammoniumfluorid als Base (jeweils 88 %). Hieraus läßt sich ableiten, daß auch in diesem Falle eine Heck-Reaktion als Konkurrenzreaktion keine

Rolle spielt. Das Kupplungsprodukt **35a** konnte in diesem Falle in einer Ausbeute von 77 % isoliert werden, die Ausbeuten waren verglichen mit den beiden höheren Homologen (94 % und 73 %) in einem ähnlichen Ausmaß. Obwohl durch die Verwendung der schlechteren Abgangsgruppe zu erwarten gewesen wäre, daß die Ausbeuten geringer als bei der Verwendung von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) ausfielen, sind sie in gleicher Größenordnung geblieben. Dies liegt offensichtlich am Bariumhydroxid als verwendete Base. Sie scheint eine Suzuki-Kreuzkupplung der Boronsäure **26a** mit zwei But-3-enyloxy-substituenten überhaupt erst zu ermöglichen (Vergleiche auch: Ergebnisse mit Natriumcarbonat als Base, Kapitel 3.7.5), so daß das Produkt **35a** isoliert werden konnte. Verglichen mit den Reaktionen, durchgeführt in Kapitel 3.7.1, konnte augenscheinlich die Auswirkung der hier verwendeten schlechteren Abgangsgruppe des Arylhalogenids **7a** durch das verwendete Bariumhydroxid als Base kompensiert werden.

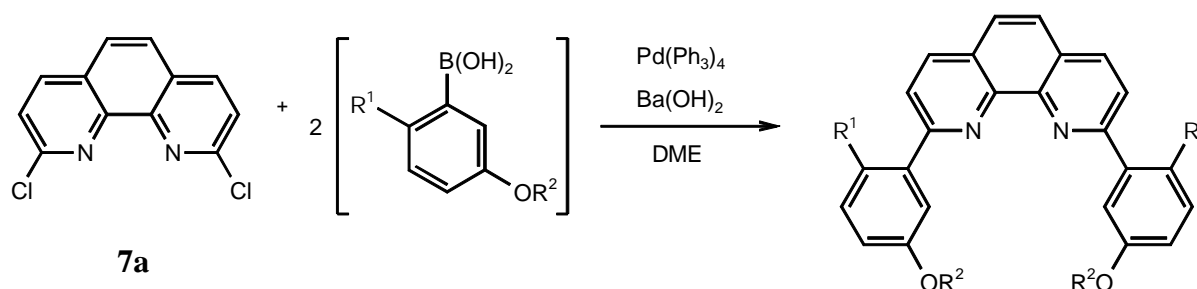
### 3.7.3 Synthese von 2,9-Bis[2-methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (**36**)

Auf dem in Kapitel 3.7.2 beschriebenen Syntheseweg konnte auch die unsymmetrisch substituierte Boronsäure **27a** erfolgreich mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) zum Dikupplungsprodukt **36** in einer Ausbeute von 92 % umgesetzt werden.



### 3.7.4 Synthesen der symmetrischen Suzuki-Kupplungsprodukte **37** und **38**

Die Kupplungsbausteine **37** mit einem Alkenyloxysubstituenten in der *meta*-Position zum 1,10-Phenanthrolinbrückenkopf und **38** mit je einem Pent-5-enyloxy-Substituenten in der *meta*-Position und demselben auch in der *ortho*-Position wurden unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben in Ausbeuten von 52 - 62 % umgesetzt. Die hier verwendeten Boronsäuren **32** und **33** wurden jedoch aus Gründen ihrer Instabilität ungereinigt in der Synthese eingesetzt (s. Kapitel 3.6).



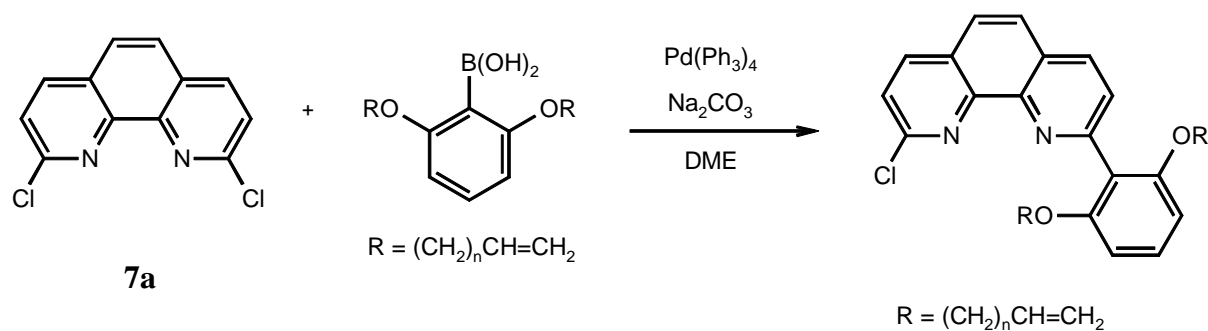
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Boronsäure	Produkt	Ausbeute
H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>32a</b>	<b>37a</b>	52 %
H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>32b</b>	<b>37b</b>	62 %
H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>32c</b>	<b>37c</b>	61 %
O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>33</b>	<b>38</b>	61 %

Dadurch, daß die hier verwendeten Benzolboronsäuren **32** bzw. **33** ungereinigt in der Synthese eingesetzt wurden, lagen hier die Verunreinigungen an entsprechenden Arylbromiden der Boronsäureherstellung (s. Kapitel 3.6) ebenfalls zu kleinen Anteilen in der Lösung vor. Diese sind genauso in der Lage eine Suzuki-Kupplung mit den jeweils eingesetzten Benzolboronsäuren einzugehen wie das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthroline (**7a**). Diese Nebenreaktion ist somit mitverantwortlich dafür, daß die Ausbeuten niedriger lagen im Vergleich zu den erzielten bei Reaktion einer bis-*ortho*-substituierten Benzolboronsäure mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthroline (**7a**) (s. Kapitel 3.7.2 zum Beispiel **35b** Ausbeute: 94 % und **37b** Ausbeute: 62 %). Eine genaue Untersuchung der Nebenprodukte wurde jedoch nicht vorgenommen, so daß die Diskussion spekulativ bleiben muß. Desweiteren muß hier auch die Zersetzung der Boronsäuren **32** und **33**, die sich ja schon bei dem Versuch der Reinigung als

instabil erwiesen, zur Klärung der Ausbeuteeinbußen herangezogen werden (vergleiche Kapitel 3.6).

### 3.7.5 Synthese unsymmetrischer Suzuki-Kreuzkupplungsprodukte 40 und 41

Um 2,9-Bisaryl-1,10-phenanthroline, die zwei unterschiedliche Brückenköpfe enthalten, mit der Suzuki-Kreuzkupplung synthetisieren zu können, wurde zunächst versucht, das 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**7c**) darzustellen. Hierbei sollte die unterschiedliche Reaktivität der beiden Halogenatome in Suzuki-Kreuzkupplungen ausgenutzt werden.<sup>[83]</sup> Zuerst würde das Iodatome als bessere Abgangsgruppe eine Suzuki-Kreuzkupplung mit der eingesetzten Boronsäure eingehen, und dann könnte in einem zweiten Reaktionsschritt das Chloratom durch einen anderen Arylbrückenkopf substituiert werden. Jedoch ist es nicht gelungen, das 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**7c**) in reiner Form zu isolieren (s. Kapitel 3.2.3). Aus diesem Grund wurde das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) mit 1.1 Äquivalenten der Boronsäuren **26b** bzw. **26c** und Natriumcarbonat als Base in Anlehnung an die Ergebnisse von M. Abbass<sup>[93]</sup> umgesetzt, um die gewünschten Produkte **39** zu erhalten. Im Dünnschicht-Chromatogramm wurden immer auch Spots beobachtet, die der Ausgangsverbindung **7a** und den jeweiligen beidseitig gekuppelten Produkten **35a-c** zuzuordnen waren. So konnten die gewünschten Produkte nur durch Chromatographie gereinigt werden. Die Ausbeuten an den Mono-Kupplungsprodukten **39b** und **39c** waren mit 71 % bzw. 78 % für solch eine Reaktion recht hoch. Bei der Synthese des Mono-Kupplungsproduktes **39a** konnte nur mit Einsatz von 3 Äquivalenten der 2,6-Bis(but-3-enyloxy)-benzolboronsäure (**26a**) eine vergleichbare Ausbeute von 68 % erreicht werden (vergleiche Kapitel 3.7.1 und 3.7.2).

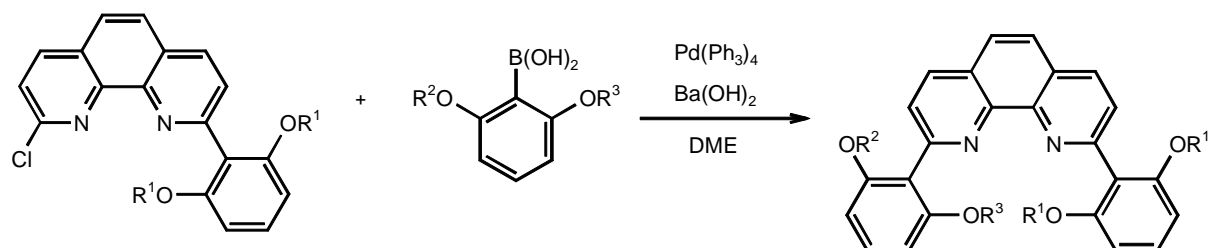


n	Boronsäure	Äquiv.	Kupplungsprodukt	Ausbeute
2	<b>26a</b>	3	<b>39a</b>	68 %
3	<b>26b</b>	1.1	<b>39b</b>	71 %
4	<b>26c</b>	1.1	<b>39c</b>	78 %

Als Gründe dafür, daß die Reaktion nur im untergeordnetem Maße die Dikupplungsprodukte liefert, sind einerseits die höheren sterischen Ansprüche des jeweils neu eingeführten Brückenkopfes im Vergleich zum Chloratom zu erwähnen. Andererseits sind aber auch die elektronischen Einflüsse zu diskutieren. Nach der einfachen Kupplung eines Arylbrückenkopfes wurde ein Chloratom als elektronenziehender Substituent durch ein relativ elektronenreiches, aromatisches System substituiert. Hierdurch wird eine oxidative Insertion des Palladium-Katalysators in die andere Chlor-Aryl-Bindung im Vergleich erschwert, so daß dieser Schritt im Katalysezyklus langsamer verläuft und somit bevorzugt zunächst ein Chloratom des 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolins (**7a**) substituiert wird. Zum Vergleich dienen hier die Ergebnisse von M. Abbass.<sup>[93]</sup> Bei einer ähnlich durchgeführten Suzuki-Kreuzkupplung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) und 2,6-Dimethoxybenzylboronsäure (**30**) mit Natriumcarbonat als verwendete Base konnte das Mono-Kupplungsprodukt nach einer Reaktionsdauer von 18 h mit 1 Äquivalent 2,6-Dimethoxybenzylboronsäure (**30**) in 73 % Ausbeute isoliert werden. Beim Einsatz von 2 Äquivalenten der Boronsäure konnte das digekuppelte Produkt erst nach einer Reaktionsdauer von 2 d in 83 % Ausbeute erhalten werden.<sup>[93]</sup>

2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**39b**) konnte mit Bariumhydroxid als Base und jeweils 1.25 Äquivalenten der jeweiligen symmetrischen Benzylboronsäuren **26a** bzw. **26c** in einer Reaktionsdauer von 16 h erfolgreich in Suzuki-Reaktionen zu den unsymmetrischen Di-Kupplungsprodukten **40a** und **40b** (Ausbeuten: 70 % und 88 %)

umgesetzt werden. Diese dargestellten Substanzen enthalten Alkenyloxysubstituenten, deren Länge sich an den beiden symmetrischen Arylbrückenköpfen um eine Methylengruppe unterscheidet. Nach Ringschlußmetathese (s. Kapitel 3.9) und anschließender katalytischer Hydrierung (s. Kapitel 3.10) würden sich hieraus Konkave 1,10-Phenanthroline ergeben, die eine ungerade Anzahl an Methylengruppen in den Alkylketten enthalten.



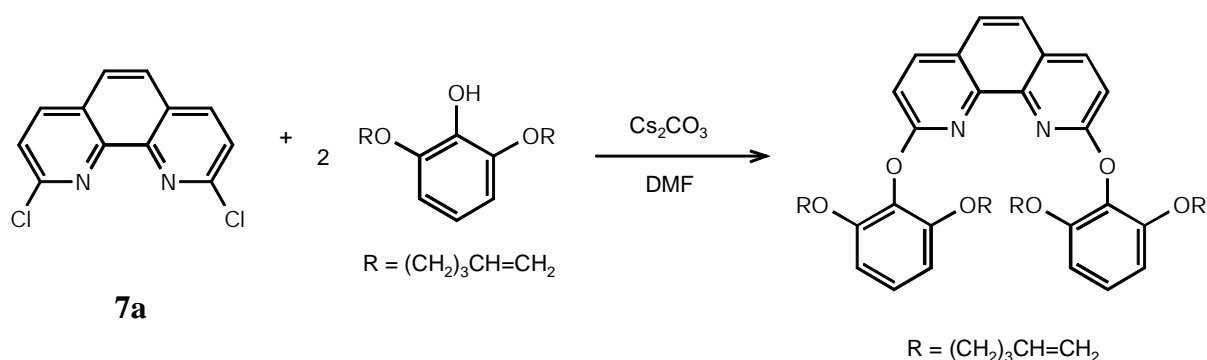
R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH=CH <sub>2</sub>			Ausgangsmaterialien		Produkt	Ausbeute
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Phen-Derivat	Boron-säure		
n = 3	n = 2	n = 2	<b>39b</b>	<b>26a</b>	<b>40a</b>	70 %
n = 3	n = 4	n = 4	<b>39b</b>	<b>26c</b>	<b>40b</b>	88 %
n = 4	n = 2	n = 4	<b>39c</b>	<b>27b</b>	<b>41</b>	76 %

Ausgehend von 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**39c**) konnte auf dieselbe Art und Weise mit Verwendung der unsymmetrischen Boronsäure **27b** das unsymmetrische Kupplungsprodukt **41** in 76 % Ausbeute synthetisiert werden. Nach Ringschlußmetathese (s. Kapitel 3.9) und anschließende katalytische Hydrierung (s. Kapitel 3.10) ergäben sich hieraus Konkave 1,10-Phenanthroline, die zwei Alkylketten unterschiedlicher Kettenlänge enthalten.



### 3.8 Veretherungen von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) zum Tetramethylether **43** und den Metathesevorläufern **44**

Da es sich beim 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) um einen halogeniertes, elektronenarmes, aromatisches System handelt, ist dieses befähigt, nukleophile Substitutionsreaktionen einzugehen (s. Kapitel 3.2.2). So lassen sich hiermit und mit Alkoholaten<sup>[95]</sup> oder Phenolaten<sup>[116]</sup> Veretherungsreaktionen durchführen. Zu diesem Zweck wurden die Phenole **34** und **42** jeweils mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) und Cäsiumcarbonat als Base umgesetzt.



R	Phenol	Veretherungs-Produkt	Ausbeute
$\text{CH}_3$	<b>42</b>	<b>43</b>	91 %
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>34a</b>	<b>44a</b>	96 %
$(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>34b</b>	<b>44b</b>	54 %

Das 2,9-Bis(dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolin (**43**) war auf diesem Wege in einer Ausbeute von 91 % zugänglich. Die isolierten Ausbeuten der homologen Verbindungen mit Brückenköpfen mit zwei Alkenyloxysubstituenten in den *ortho*-Positionen **44a** (96 %) und **44b** (54 %) wiesen eine erhebliche Diskrepanz auf. Diese Unterschiede sind nicht auf den Umsatz der Reaktion zurückzuführen, da im Dünnschicht-Chromatogramm nach alkalischer Aufarbeitung nur ein Spot zu erkennen war, der nicht dem 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) zuzuordnen war. Verantwortlich für die Ausbeuteeinbußen waren vielmehr die Kristallisationseigenschaften dieser Substanzen. Im Vergleich zu 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**45**), 2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin

(**35b**) und 2,9-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (**35c**), die relativ gut in kristalliner Form zu isolieren waren, ist bei den Veretherungsprodukten **43** und **44** zwischen Brücke und der Brückenköpfe ein Sauerstoffatom „eingefügt“ worden. Dies hat zur Folge, daß die starre Verbindung zwischen Brücke und der Brückenköpfe zum Beispiel in der Aryl-Aryl geknüpften Verbindung **45**, im Diarylether **43** beweglich geworden ist. Das bedeutet, daß der Brückenkopf nicht nur um die Verknüpfung zur Brücke zu rotieren vermag, sondern sich aus der Ebene, aufgespannt durch die Arylbrücke und entsprechender Bindung, herauswinden kann. Dies wiederum führt zu einer schlechteren Stapelmöglichkeit im festen Zustand der Moleküle und somit zu schlechteren Kristallisationseigenschaften. Abbildung 3-1 verdeutlicht den Einfluß des Sauerstoffatoms auf die Molekülgeometrie.

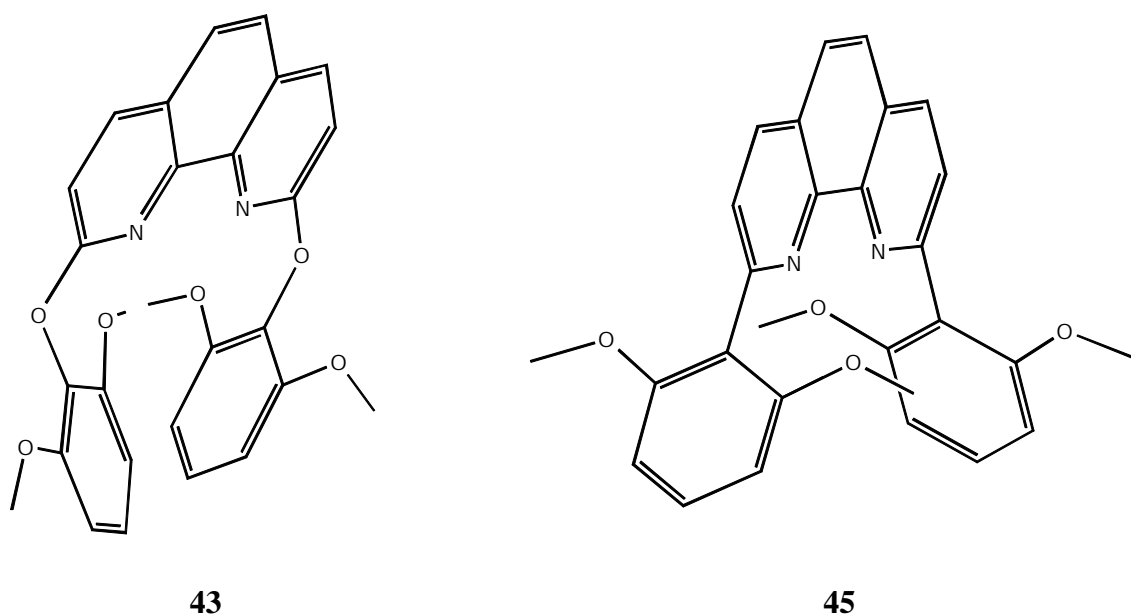
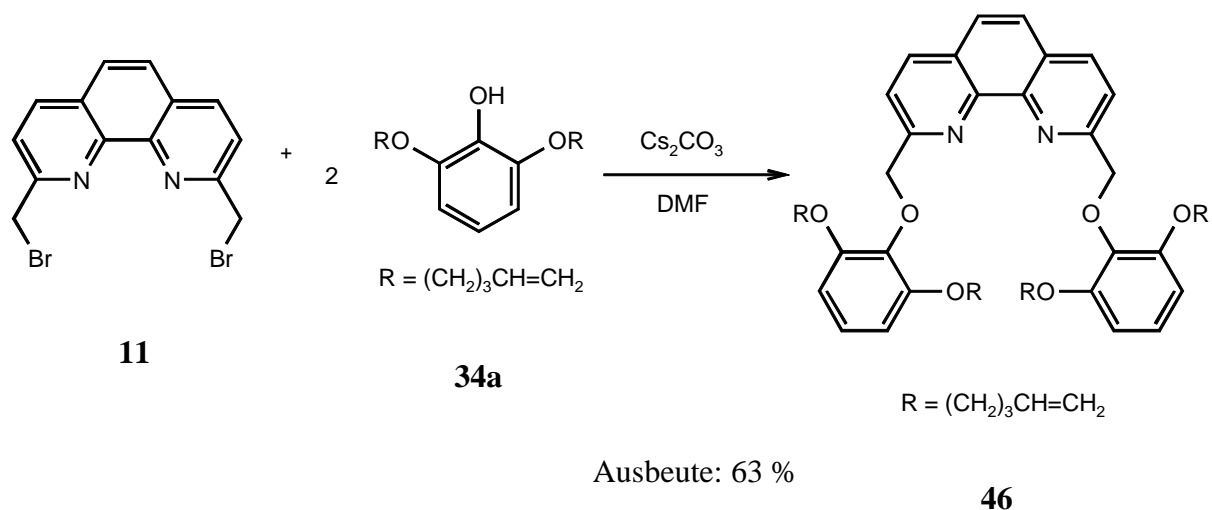


Abb. 3-1: Projektion der dreidimensionalen Strukturen der Tetramethylether **43** und **45**.

### 3.8.1 Synthese von 2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyloxymethyl]-1-10-phenanthrolin (**46**)

Um eine weitere Beweglichkeit der Brückenköpfe zu ermöglichen, und somit die Struktur der Konkaven 1,10-Phenanthroline weiter variieren zu können, sollte neben dem Sauerstoffatom eine Methylengruppe zwischen die 1,10-Phenanthrolinbrücke und den Arylbrückenköpfen eingefügt werden. Hierdurch könnte eine strukturelle Ähnlichkeit zu den 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arenen<sup>[16]</sup> erreicht werden.

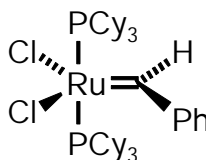
Im Falle der Veretherung von 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**11**) als verwendeten Brückenbaustein gilt in Bezug auf Kristallisationseigenschaften derselbe Sachverhalt, diskutiert im vorigen Kapitel. Das Veretherungsprodukt **46** konnte auf demselben Syntheseweg in 63 % Ausbeute isoliert werden.



### 3.9 Ringschlußmetathesen (RCM)

#### 3.9.1 Durchführung der Ringschlußmetathesen

Die endständigen Doppelbindungen der durch Suzuki-Kreuzkupplung oder Veretherungsreaktionen dargestellten Di- oder Tetraene (s. Kapitel 3.7 und 3.8) sollten durch Ringschlußmetathese (RCM) zu Mono- beziehungsweise Bimakrocyclen cyclisiert werden.<sup>[59]</sup> Hierzu wurde von dem sogenannten Grubbs-Katalysator, dem Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**)<sup>[61]</sup> Gebrauch gemacht. Im Vergleich zu anderen Metathesekatalysatoren ist dieser relativ luft- und feuchtigkeitsunempfindlich und somit gut handhabbar.<sup>[69]</sup>



47

Bei der Ringschlußmetathese handelt es sich um eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion, daß heißt, es bildet sich immer das thermodynamisch stabilste Produkt.<sup>[59]</sup> Aus entropischen Gründen sollte sich somit soweit möglich der Mono- beziehungsweise Bimakrocyclus bevorzugt vor dimeren, oligomeren bzw. polymeren Produkten bilden. Ist jedoch die Geometrie der zu schließenden Olefine ungünstig, zum Beispiel aus sterischen Gründen, dann muß das System auf die Bildung von den anderen oben genannten Produkten ausweichen. Um zu verhindern, daß sich Oligomere oder Polymere bilden und dann eventuell als Niederschlag ausfallen, wird in relativ verdünnten Lösungen gearbeitet.<sup>[59, 117]</sup> Fallen diese Produkte aus, so kann sich das energieärmste Produkt nur erschwert bilden. Ein weiteres, thermodynamisches Gleichgewicht, ein Lösen der nun kristallinen Substanz, welches auf der Seite des Feststoffes liegt, ist hinzugekommen. Aus diesem Grund wurden die in dieser Arbeit durchgeführten Ringschlußmetathesen in Dichlormethan in einer Konzentration von  $c = 0.01$  mmol/l durchgeführt. Nach Zugabe von jeweils 5 mol% des Grubbs-Katalysators **47** zur jeweils hergestellten Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Abtrennung der nach der Reaktion vorliegenden Ruthenium-Spezies ist problematisch.<sup>[118]</sup> Die Reaktionsprodukte konnten, wie in der Literatur beschrieben, in vielen Fällen nur durch mehrmalige Chromatographie gereinigt werden. Andere Strategien beruhen auf die Verwendung wasserlöslicher Liganden<sup>[119]</sup> oder Oxidation nach beendeter Reaktion mit Bleitetraacetat.<sup>[120]</sup> Eine Behandlung mit Dimethylsulfoxid oder Triphenylphosphinoxid und anschließende Chromatographie sollte durch Komplexierung des Rutheniums eine einfachere Reinigung der Metatheseprodukte ermöglichen.<sup>[118]</sup> Bei den hier durchgeführten Ringschlußmetathesen stellte sich die Abtrennung der Metatheseprodukte von Dimethylsulfoxid bzw. Triphenylphosphinoxid eingesetzt im 50-fachen Überschuß als problematisch heraus. Deshalb wurden die Produkte durch dreifache Filtration über basisches Aluminiumoxid gereinigt.

In vielen Fällen wird weder die *cis*- noch *trans*-Geometrie der 1,2-disubstituierten Doppelbindungen nach einer Ringschlußmetathesereaktion von endständigen Doppel-

bindungen bevorzugt gebildet.<sup>[63]</sup> Wenn eine Geometrie bevorzugt wurde, so handelte es sich um die Doppelbindung mit der *trans*-Anordnung.

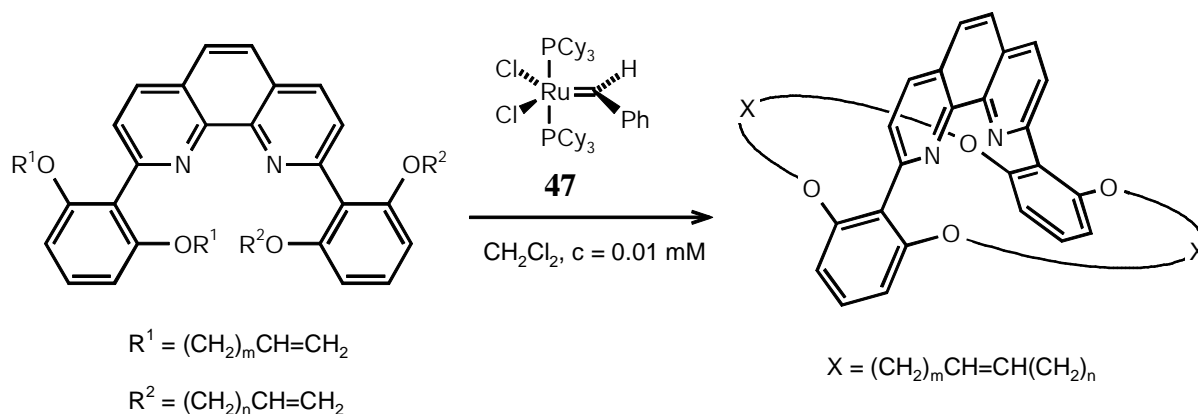
Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Ringschlußmetathesen wird somit bei der Cyclisierung eines symmetrischen Diens ein Produktgemisch von zwei stereoisomeren Produkten erwartet. Wird ein Tetraen cyclisiert, so können auf Grund von zwei gebildeten Doppelbindungen pro Molekül je nach Symmetrie der Moleküle mindestens drei stereoisomere Produkte entstehen. Auf eine Reinigung durch Kristallisation wurde wegen der vorliegenden Produktgemische verzichtet. Als letzter Schritt des geplanten Syntheseweges (s. Kapitel 2) sollen die Doppelbindungen, entstanden durch RCM, katalytisch hydriert werden (s. Kapitel 3.10), so daß aus den hier vorliegenden Stereoisomerengemischen jeweils nur eine Substanz entstünde (mit Ausnahme **53**, s. Kapitel 3.9.2).

Eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschicht-Chromatographie zeigte bei den Ringschlußmetathesen mit einer Ausbeute > 70 %, daß bereits nach wenigen Stunden kein Ausgangsmaterial mehr vorlag (vergleiche Lit.<sup>[88, 89]</sup>).

Im folgenden Kapitel 3.9.2 werden die durchgeführten Ringschlußmetathesen mit den erzielten Ausbeuten präsentiert. Eine Zuordnung und Diskussion der Doppelbindungsgeometrien findet in Kapitel 3.9.3 statt und ein Erklärungsversuch der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 3.9.4.

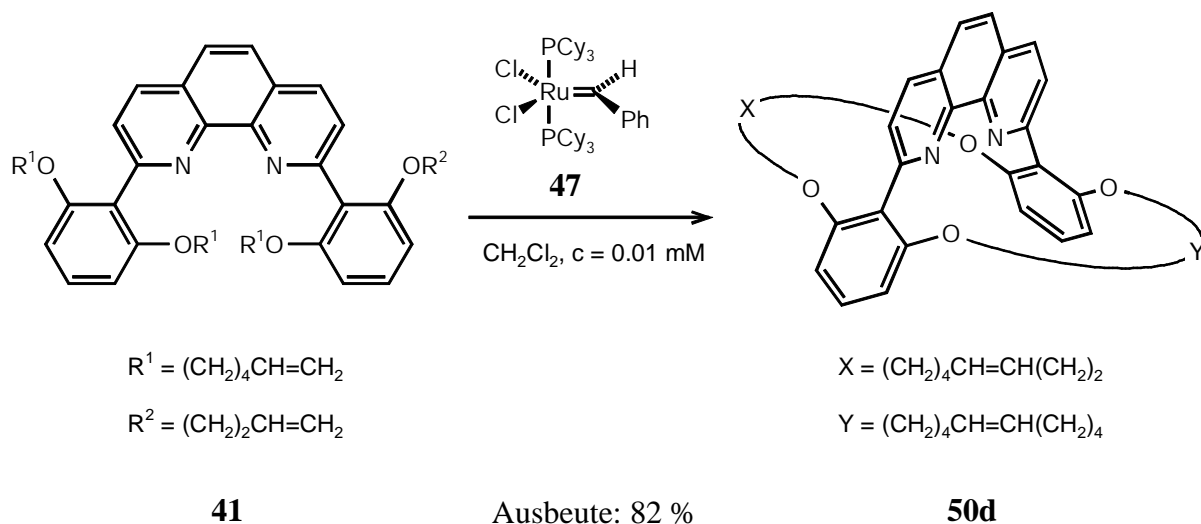
### 3.9.2 Ergebnisse der Ringschlußmetathesen

Zunächst wurden einerseits die bereits in der eigenen Diplomarbeit durchgeführten Ringschlußmetathesen der symmetrischen Metathesevorläufer **35b** und **35c**<sup>[88]</sup> zur Kontrolle der etwas abgewandelten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Mit den erreichten Ausbeuten der Cyclisierungsprodukte **50a** mit  $n = m = 3$  und **50c** mit  $n = m = 4$  von 73 % bzw. 92 % konnten die in der Diplomarbeit erreichten Ausbeuten bestätigt werden.<sup>[88]</sup> Auch das symmetrische Tetraen **35a** mit  $n = m = 2$  sowie die unsymmetrischen Tetraene **40a** mit  $n = 2$ ,  $m = 3$  und **40b** mit  $n = 3$ ,  $m = 4$ , die in der eigenen Diplomarbeit noch nicht dargestellt werden konnten,<sup>[88]</sup> wurden der Ringschlußmetathese unterworfen.



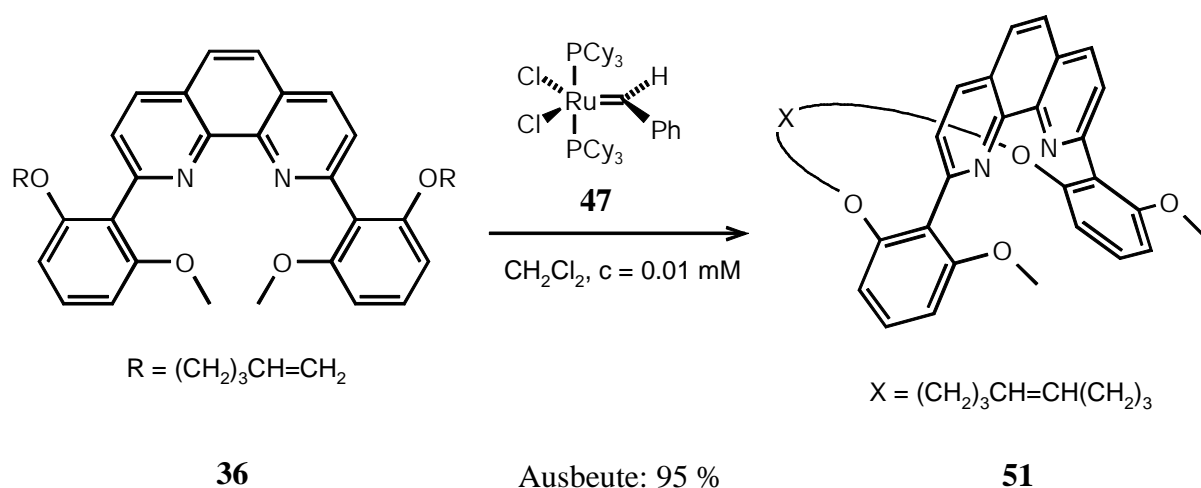
m	n	Ausgangs- material	Produkt	Ausbeute
2	2	<b>35a</b>	<b>48a</b>	-
2	3	<b>40a</b>	<b>48b</b>	-
3	3	<b>35b</b>	<b>50a</b>	73 %
3	4	<b>40b</b>	<b>50b</b>	96 %
4	4	<b>35c</b>	<b>50c</b>	92 %

Während die Cyclisierungsprodukte **50a-c** in guten Ausbeuten von 73 - 96 % erhalten wurden, konnten die Produkte **48** auf diesem Wege nicht dargestellt werden. Im Falle von **48a** ( $n = m = 2$ ) konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß in 78 % Ausbeute nur das monocyclisierte Produkt **49a** (s. Kapitel 3.9.4, Abbildung 3-5) erhalten wurde. Bei dem Cyclisierungsversuch des Metathesevorläufers **40a** wurde nach einer Reaktionsdauer von 16 h ein erheblicher Anteil an unlöslichem Material beobachtet, was auf eine Bildung von oligomeren bzw. polymeren Produkten schließen ließ.

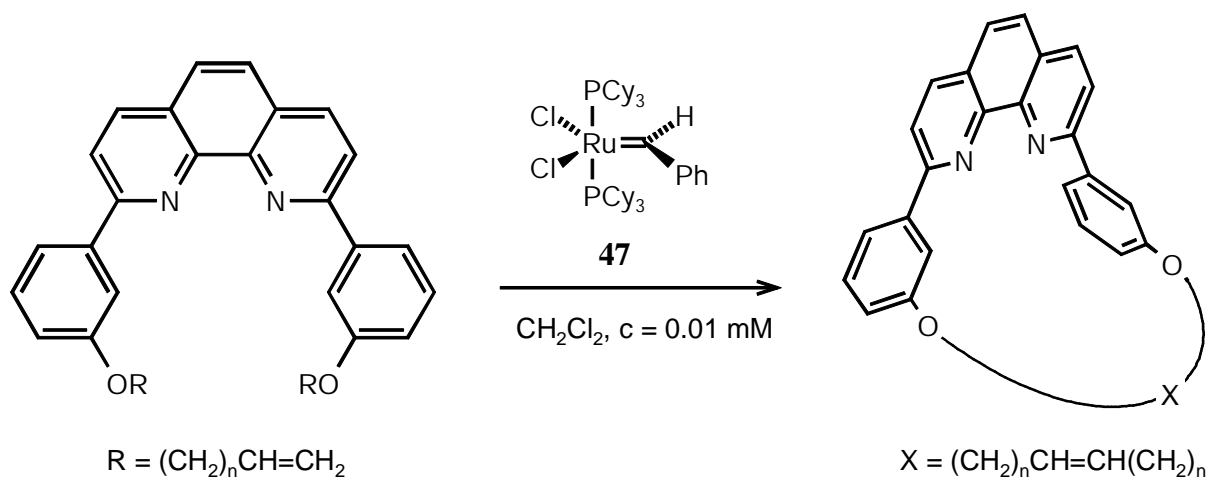


Ebenfalls in guter Ausbeute (82 %) konnte auf diesem Wege der Bimakrocyclus **50d** mit zwei Alkenylketten in *ortho*-Position unterschiedlicher Länge dargestellt werden.

Die Ringschlußmetathese des Diens **36** verlief in einer Ausbeute von 95 % zum Monomakrocyclus **51**.



Die Cyclisierungen der Diene **37a** mit  $n = 2$  und **37b** mit  $n = 3$  zu den entsprechenden Monomakrocyclusen **52a** und **52b** mit nur einer Alkenylkette in *meta*-Stellung verliefen in guten Ausbeuten von 98 % bzw. 93 %. Hierdurch kann der Schluß gezogen werden, daß bei den hier verwendeten Alkenylkettenlängen eine Cyclisierung zu Monomakrocyclusen dieser Art prinzipiell ungehindert ist.



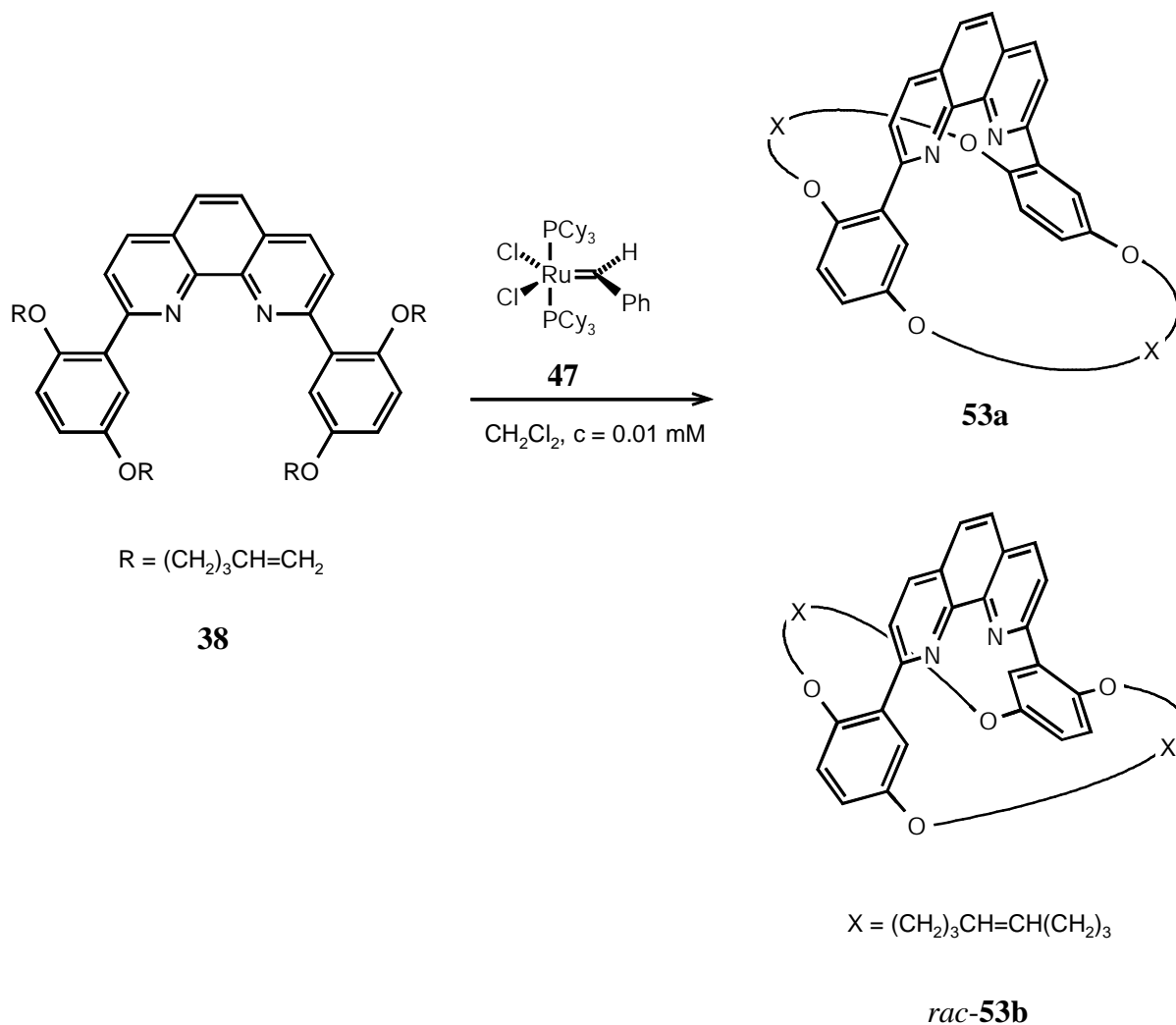
n	Ausgangs- material	Produkt	Ausbeute
2	<b>37a</b>	<b>52a</b>	98 %
3	<b>37b</b>	<b>52b</b>	93 %
4	<b>37c</b>	<b>52c</b>	*

\* Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigte Signale, die auf endständige Doppelbindungen hinwiesen, was auf einen unvollständigen Umsatz schließen ließ, so daß keine Ausbeute bestimmt wurde.

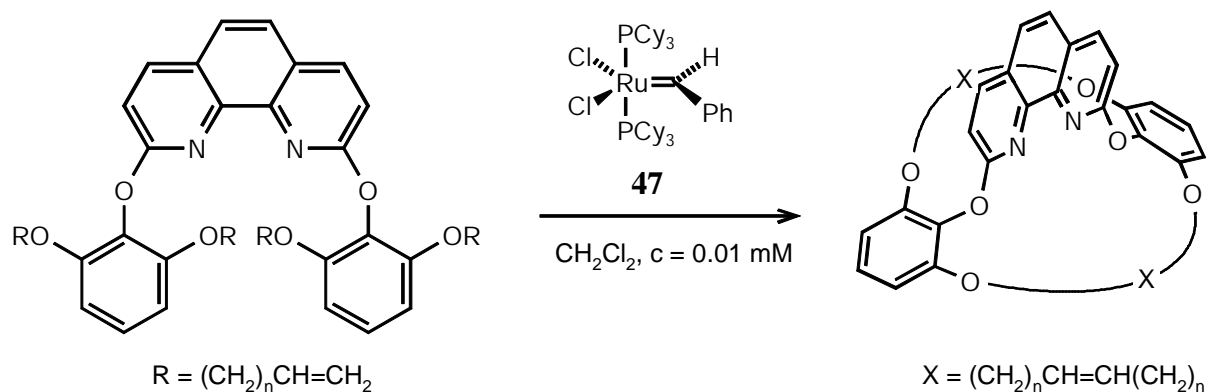
Das Dien **37c** konnte nur teilweise cyclisiert werden, die Analyse des Produktgemisches zeigte, daß noch endständige Doppelbindungen vorlagen. Eine Reinigung des Produktes **52c** sollte erst nach katalytischer Hydrierung der Doppelbindungen erfolgen (s. Kapitel 3.10), da die Anzahl an Verbindungen des vorliegenden Substanzgemisches hierbei auf zwei reduziert werden würde.

Bei der Ringschlußmetathese des Tetraens **38** mit je einem Pent-4-enyloxy-Substituenten in der *ortho*- und einem in der *meta*-Position wurde ein Produktgemisch von zwei konstitutionsisomeren Produkten, **53a** und racemisches *rac*-**53b** erwartet. Da diese Produkte mit zwei 1,2-disubstituierten Doppelbindungen versehen sind, war also ein Produktgemisch aus  $4 + 8 = 12$  isomeren Verbindungen zu erwarten.





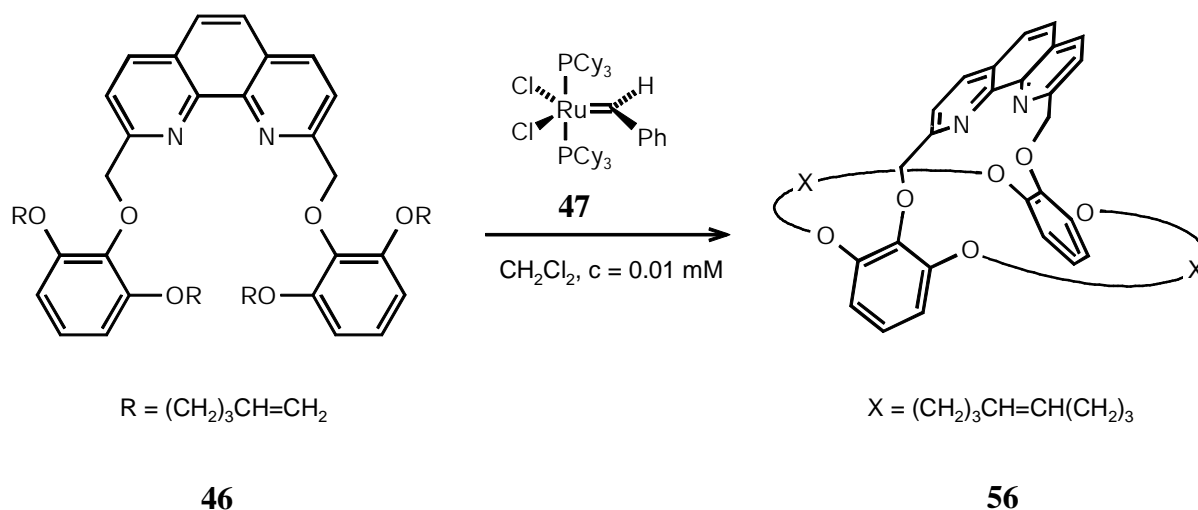
Nach durchgeführter Cyclisierung konnte jedoch keines der Produkte **53** isoliert werden. Das Auftreten von endständigen Doppelbindungen konnte durch Aufnahme eines  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums nachgewiesen werden. Durch Anfertigung eines MALDI-TOF-Massenspektrums konnte eindeutig belegt werden, daß neben einem einseitig geschlossenen Monomakrocyclus **54a-c** (s. Kapitel 3.9.4, Abbildung 3-6) auch dimere Produkte vorlagen. Ein auftretendes Signal bei  $m/z = 613$  könnte sowohl dem zweifach protonierten Dimerisierungsprodukt als auch den Bimakrocyclen **53**, einfach protoniert, zugesprochen werden, eine genaue Zuordnung gelang nicht. Jedoch sprach das Auftreten des eindeutig zugeordneten Signals bei  $m/z = 1225$  zum einfach protonierten, dimeren Produkt, dafür, daß auch das Signal bei  $m/z = 613$  diesem zweifach protoniert zuzuordnen ist.



n	Ausgangs- material	Produkt	Ausbeute
3	<b>44a</b>	<b>55a</b>	95 %
4	<b>44b</b>	<b>55b</b>	4 %

Die Tetraene **44**, welche im Vergleich zu **35b** und **35c** ein Sauerstoffatom zwischen Brücke und Brückenköpfe enthalten, und somit andere strukturelle Eigenschaften besitzen (vergleiche Kapitel 3.8), sollten ebenfalls mit Hilfe der RCM cyclisiert werden.

Der Bimakrocyclus **55a** mit zwei Octenylketten war auf diesem Wege in einer sehr guten Ausbeute von 95 % zugänglich. Die homologe Verbindung **55b** konnte jedoch nur in einer Ausbeute von 4 % isoliert werden. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge wurde für **55b** keine vollständige Charakterisierung durchgeführt, es wurde ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sowie Massenspektren (EI und MALDI-TOF) aufgenommen. Hieraus ging hervor, daß die isolierte Substanz  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch rein war, und in den Massenspektren waren keine Anzeichen auf Nebenprodukte zu erkennen.



Der Bimakrocyclus **56** mit einer Oxymethylengruppe zwischen der Brücke und der Brückenköpfe konnte durch RCM nicht dargestellt werden. Durch Aufnahme eines  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums konnte das Vorhandensein von endständigen neben 1,2-disubstituierten Doppelbindungen belegt werden, dieses sprach für einen nicht vollständigen Umsatz. Das Vorliegen des Bimakrocyclus **56** ( $M + \text{H}^+ = 673$ ) konnte im aufgenommenen Massenspektrum (Signal bei  $m/z = 673$ ) nur vermutet werden. Höchstwahrscheinlich wurde dieses jedoch durch das zweifach protonierte, dimere Produkt ( $M = 1346$ ) hervorgerufen. Eine Durchführung der Reaktion in verdünnterer Lösung ( $0.1 \mu\text{mol/l}$ ) und mit längerer Reaktionszeit (3 d) zeigte, daß auch unter diesen Bedingungen bereits eine Bildung von höheren Aggregaten zu beobachten war, während noch Material mit endständigen Doppelbindungen vorlag, so daß der Schluß gezogen werden mußte, daß dieser Typ Bimakrocyclus **56**, zumindest mit Octenylketten, mit Hilfe der RCM nicht in isolierbarer Ausbeute darzustellen ist.

### 3.9.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Bimakrocyclen **50a** und **50c** zur Bestimmung der Konfiguration der Doppelbindungen

Während die beiden stereoisomeren 1,2-disubstituierten Doppelbindungen in den Bimakrocyclen **50a** mit *ortho*-ständigen Octenylketten nach Ringschlußmetathese in nahezu gleichen Anteilen (Verhältnis 1 : 1.2) gebildet wurden, entstanden die Bimakrocyclen **50c** mit analog positionierten Decenylketten mit einer Bevorzugung einer der beiden Doppelbindungsgeometrien (Verhältnis 1 : 12). Die *cis*- oder *trans*-Anordnungen vinylicher Protonen in unsymmetrisch 1,2-disubstituierten Olefinen lassen sich eindeutig durch

Vergleich ihrer vicinalen Kopplungen zuordnen.<sup>[121]</sup> Handelt es sich um die *cis*-Geometrie der Doppelbindung, liegt die vicinale Kopplung im Bereich von 7 - 11 Hz, bei der *trans*-Geometrie hat sie einen Wert von 13 - 19 Hz.<sup>[121]</sup> Aufbauend auf dem Aspekt der chemischen Verschiebung sind auch Zuordnungen und Bestimmungen von *cis-trans*-Verhältnissen von symmetrischen Olefinen publiziert worden.<sup>[122]</sup> Hier wurde dem weiter zu Tieffeld verschobenen Signal der Vinylprotonen an der Doppelbindung die *cis*-, dem anderen die *trans*-Geometrie der Doppelbindung zugeordnet. Auf diese Art und Weise konnte das *cis-trans*-Verhältnis der entstandenen 1,2-disubstituierten Doppelbindungen von Ringschlußmetathese-Produkten durch Zuordnung und Integration der einzelnen Signale im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum bestimmt werden. Erst zum Ende dieser Arbeit wurde 2003 von S. J. Glaser et al. eine einfache NMR-spektroskopische Methode, eine Kombination von TOCSY- (total correlation spectroscopy) und BIRD-Experimenten (bilinear rotation decoupling) zur eindeutigen Klärung der Geometrien von symmetrischen 1,2-disubstituierten Doppelbindungen vorgestellt.<sup>[123]</sup>

Die Literatur beschreibt viele Ringschlußmetathesen, die zu einem Cyclohexen nicht zu kleiner Ringgröße führten.<sup>[59, 63]</sup> Hierbei konnte nur eine sehr geringe Bevorzugung einer der beiden möglichen Doppelbindungsgeometrien beobachtet werden, das *cis-trans*-Verhältnis lag also meist bei ungefähr 1:1.<sup>[63]</sup> Bei der Bildung von kleinen Ringen wurde nach Ringschlußmetathese wie erwartet die Doppelbindung mit der *cis*-Geometrie beobachtet, da hier die *trans*-Geometrie auf Grund der auftretenden Ringspannungen schlechter möglich ist.<sup>[63]</sup> Wurde bei der Bildung größerer Ringe eine Selektivität beobachtet, dann handelte es sich meist um die thermodynamisch stabilere Doppelbindung mit der *trans*-Geometrie.<sup>[63]</sup>

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Konkaven 1,10-Phenanthroline, insbesondere der Metatheseprodukte **50a** und **50c**, ist eine eindeutige Zuordnung der entsprechenden <sup>1</sup>H NMR-Signale durch Bestimmung der Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen an den Doppelbindungen ohne komplexere NMR-Experimente auf Grund der Symmetrie der Moleküle nicht möglich. Die gebildeten Doppelbindungen befinden sich in der Mitte der Alkenylketten und können sich somit im zeitlichen Mittel in der Nähe oder entfernt zum 1,10-Phenanthrolin-Rückgrat aufhalten. Mit anderen Worten könnten sie sich oberhalb oder innerhalb der Peripherie des Anisotropiebereichs des 1,10-Phenanthrolins befinden. Hierdurch wurde eine Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale vermutet, so daß eine Zuordnung auf dem Aspekt der chemischen Verschiebung nicht möglich erschien.<sup>[122]</sup> Zur Veranschaulichung dient Abbildung 3-2 der Bimakrocyclen *cis,cis*-**50c** und *trans,trans*-**50c**.

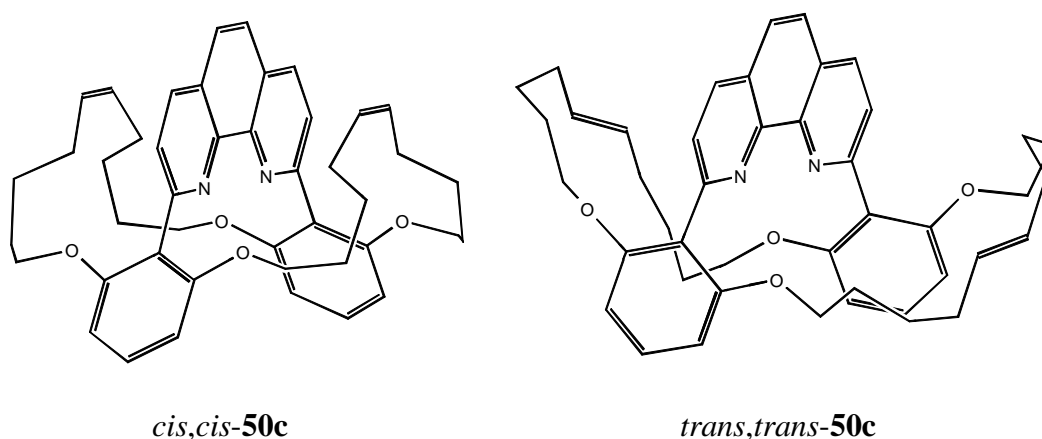


Abb. 3-2: Projektionen der dreidimensionalen Strukturen des Konkaven 1,10-Phenanthrolins **50c** mit *cis,cis*- (links) und *trans,trans*-Konfigurationen (rechts) der Doppelbindungen. Berechnete Strukturen mit Hyperchem Version 5.1 nach der Kraftfeld-Methode (MM+). Hierbei handelt es sich nicht zwingend um das globale Minimum (zur Problematik zum Auffinden des globalen Minimums dieser Strukturen siehe auch Kapitel 5.8), aber um lokale Minima.

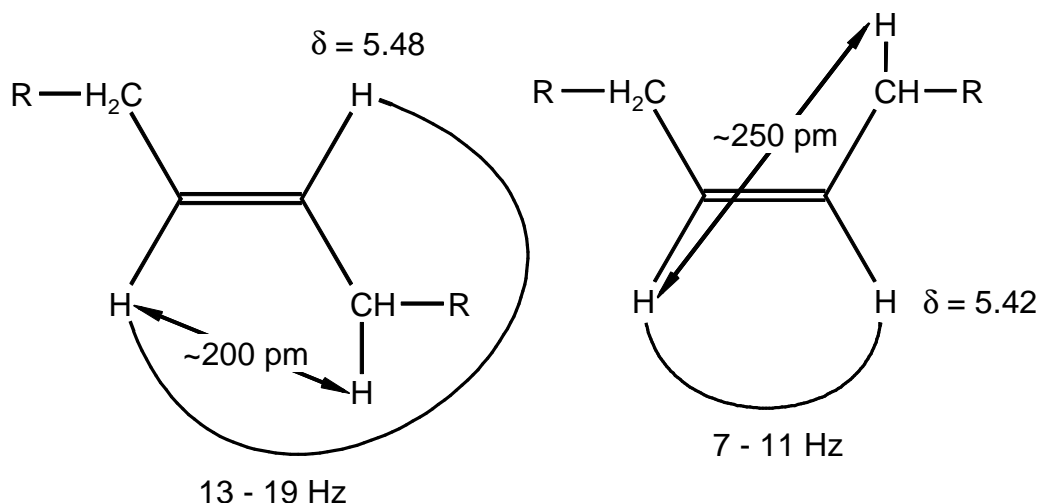
Die Verschiebung könnte für die beiden möglichen Doppelbindungsgeometrien unterschiedlich sein. Eine der Doppelbindungen könnte sich bevorzugt im diamagnetisch abschirmenden Anisotropiebereich des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts aufhalten. Im Normalfall unterscheiden sich die Lage der Protonensignale nur marginal in ihrer chemischen Verschiebung  $\delta$  (*trans*: 5.48 ppm, *cis*: 5.42 ppm, abgeschätzt durch Inkremente für 1,2-dialkylsubstituierte Doppelbindungen).<sup>[124]</sup> Handelt es sich hierbei um die Doppelbindung mit *cis*-Geometrie, kann es dazu kommen, daß ihre Protonensignale deutlich weiter als die mit *trans*-Geometrie zu Hochfeld verschoben sind. Im Normalfall würde man erwarten, daß die Doppelbindungen im zeitlichen Mittel keine bevorzugte Anordnung im Raum einnehmen. Hierdurch wäre zu erwarten gewesen, daß die Signale der Protonen an der *cis*-Doppelbindungen eine ähnliche Lage wie die der *trans*-Geometrie einnehmen.

Um die Signale der Vinylprotonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sicher den Doppelbindungsgeometrien zuordnen zu können, wurde versucht, die stereoisomeren Gemische **50a** und **50c** zu trennen. Mit den isolierten Substanzen bzw. Gemischen sollten  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$  NMR-Experimente durchgeführt werden.

Im Falle der Synthese der stereoisomeren Bimakrocyclen **50a** konnte das entstandene Produktgemisch mit Hilfe des Chromatotrons auf neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Pentan 1:1 teilweise getrennt werden. Erhalten wurde hierbei ein Stereoisomer mit nur einem Doppelbindungssignal (zentriertes Multiplett bei  $\delta = 4.66$ ) in reiner Form, während die anderen Stereoisomere nur als Gemisch anfielen (zwei zentrierte Multipletts bei  $\delta = 4.66$  und  $\delta = 4.99$ ). Die isolierte Reinsubstanz wurde  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch untersucht.

Unter gleichen Bedingungen sollte auch das Stereoisomerengemisch des Bimakrocyclus **50c**, angefallen nach Ringschlußmetathese des Tetraens **35c**, getrennt werden. Hier gelang es, das Hauptstereoisomer mit einem Signal für Vinylprotonen bei  $\delta = 4.73$  ppm in reiner Form zu isolieren. Weiterhin wurde ein Gemisch von Substanzen mit einem Verhältnis von 5.5 : 1 erhalten (zwei zentrierte Multipletts bei  $\delta = 4.44$  ppm und  $\delta = 4.73$  ppm). Die Reinsubstanz und das Gemisch wurden  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersucht.

Bei der Aufnahme eines  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums der isolierten Reinsubstanz der Synthese der Bimakrocyclen **50a** wurden zusätzlich die Signale der Protonen am Allylkohlenstoffatom selektiv entkoppelt. Dies hat zur Folge, daß die Energieniveaus der Methylenprotonen gesättigt werden und somit sämtliche Kopplungen mit den Allylprotonen unterbunden sind. Ergeben die Protonensignale der betrachteten Doppelbindung ein AB-System, hervorgerufen durch eine unsymmetrische Anordnung des Moleküls (vergleiche Abbildung 3-2 rechts, *trans,trans*-**50c**), so können die vicinalen Kopplungskonstanten der Vinylprotonen bestimmt und dadurch Rückschlüsse auf die vorliegende Doppelbindungsgeometrie gezogen werden. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 3-3 verdeutlicht.



Experimentell bestimmte Abstände und aus der Literatur<sup>[121]</sup> entnommene Kopplungskonstanten bzw. chemische Verschiebungen  $\delta$ .

Abb. 3-3: Vicinale Kopplungskonstanten der Vinylprotonen an 1,2-disubstituierten Doppelbindungen, chemische Verschiebungen  $\delta$  der vinylicchen Wasserstoffatome und experimentell bestimmte Abstände der Vinylprotonen zu den Wasserstoffatomen am Allylkohlenstoffatom auf der anderen Seite der Doppelbindung.

Bei dem in reiner Form isolierten Bimakrocyclus **50a** konnte eine Kopplungskonstante von  $\sim 15$  Hz bestimmt werden, was auf eine Doppelbindung mit *trans*-Geometrie schließen ließ. Das stimmt mit dem Ergebnis des Vergleichs der chemischen Verschiebungen  $\delta$  überein.<sup>[122]</sup> Aus diesen Gründen wurde geschlossen, daß es sich bei dem zentrierten Multipllett bei 4.66 ppm um Protonen an der Doppelbindung mit *trans*- und bei dem zentrierten Multipllett bei 4.99 ppm um die an der Doppelbindung mit *cis*-Geometrie handelt, somit also ein *cis-trans*-Verhältnis von 1 : 1.1 vorlag. Weiterhin zeigte die Lage der Signale, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Anisotropiebereiches des 1,10-Phenanthrolin-Rückgrates in diesem Fall für beide Doppelbindungen in der Art populiert ist, daß das Signal der Vinylprotonen an einer Doppelbindung mit *trans*-Geometrie weiter als die befindlich an der Doppelbindung mit *cis*-Geometrie zu Hochfeld verschoben ist.

Im Falle des homologen Bimakrocyclus **50c** konnten dagegen mit der beschriebenen Methode keine eindeutigen Aussagen über die Doppelbindungsgeometrie getroffen werden, da Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten, die sowohl für eine *cis*- als auch eine *trans*-Geometrie sprachen ( $\sim 9$  Hz und ca.  $\sim 15$  Hz). Auch durch Messungen, durchgeführt an

NMR-Geräten unterschiedlicher Magnetfeldstärke, war nicht zu ermitteln, bei welchen Signalen es sich um Artefakte, entstanden durch das Entkopplungsfeld, und bei welchen es sich um Signale, hervorgerufen durch das vorliegende AB-System, handelte.

Somit wurde als weiterer Versuch, die Signale eindeutig zuzuordnen, das isolierte Isomerengemisch mit einem Verhältnis von ca. 1 : 5.5 der stereoisomeren Doppelbindungen  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopisch analysiert. In der angewandten inverse-gated-Methode sind die Einflüsse zum Beispiel des unterschiedlichen NOE oder verschiedener Relaxationszeiten, welche die Signalintensitäten verändern, minimiert, so daß die Signalintegrale verglichen werden können. Über die Intensitäten der Signale der Allylkohlenstoffatome sollte eine Zuordnung und somit ein Rückschluß auf die Doppelbindungsgeometrien gezogen werden können.

Die Signallagen der Allylkohlenstoffatome unterscheiden sich um mehrere ppm, je nachdem welche Doppelbindungsgeometrie vorliegt. Bei einer *trans*- sind die Signale im Vergleich zur *cis*-Doppelbindung weiter zu Tieffeld verschoben.<sup>[124]</sup> Über die chemische Verschiebung  $\delta$  und Intensität dieser Signale konnte eine Zuordnung der Protonen in Vinylposition der *cis*- bzw. *trans*-Geometrie getroffen werden. Verglichen wurden die sicher zugeordneten Allylkohlenstoffatom-Signale bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = 27.5$  ppm und  $\delta = 32.9$  ppm mit einem ungefähren Verhältnis von 1 : 5. Dabei war es durch Vergleich der Intensitäten möglich, der Hauptkomponente die *trans*-Geometrie zuzuordnen. Zusätzlich konnte dieses Ergebnis durch ein  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOE-Experiment untermauert werden. Hierbei wurde der Abstand der Vinylprotonen zu den Wasserstoffatomen am *cis*- bzw. *trans*-ständigen Allylkohlenstoffatom bestimmt (s. Abbildung 3-3). Dieser sollte für die Doppelbindung mit der *trans*- kleiner sein als im Falle der mit *cis*-Geometrie.<sup>[125]</sup> Für die Hauptkomponente wurde ein mittlerer Abstand von ca. 200 pm und für die andere von ca. 250 pm ermittelt, so daß der Schluß gezogen werden konnte, daß die Doppelbindung mit *trans*-Geometrie das Hauptisomer bildet. Somit ist das Signal im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = 4.73$  ppm den Vinylprotonen der Doppelbindung mit *trans*- und das Signal bei  $\delta = 4.44$  ppm den an der Doppelbindung mit *cis*-Geometrie zuzuordnen. Bei der Hauptkomponente handelt es sich somit um das Stereoisomer mit der *trans*-Geometrie der Doppelbindungen.

Jedoch stimmen diese Ergebnisse nicht mit dem Befund von J.-P. Sauvage et al. überein, daß die *cis*-ständigen Vinylprotonen zu Hochfeld, die *trans*-ständigen dagegen zu Tieffeld verschoben sind.<sup>[122]</sup> Ein möglicher Erklärungsansatz für diesen Sachverhalt könnte sein, daß



in diesem Fall die Signale der Protonen an den Doppelbindungen mit einer *cis*-Geometrie durch ihre Lage im diamagnetischen Anisotropiebereich des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts eine größere Hochfeldverschiebung erfahren. Im Vergleich hierzu halten sich die *trans*-Doppelbindungen nur in einem untergeordneten Maße in dieser Region auf (s. Abbildung 3-2).

Weitere Ringschlußmetatheseprodukte wurden nicht untersucht, weil hier eine Trennung der Isomerenmische schwer möglich erschien und deshalb nicht durchgeführt wurde. Hier wurde alleine durch den Aspekt der chemischen Verschiebung  $\delta$  eine Signalzuordnung vorgenommen.<sup>[122]</sup> In Tabelle 3-1 sind die *cis-trans*-Verhältnisse aufgeführt.

Tab. 3-1: Zuordnung der <sup>1</sup>H NMR-Signallagen und *cis-trans*-Verhältnisse der Vinylprotonen der angegebenen Metatheseprodukte.

Metathese- produkt	<i>cis-trans</i> - Verhältnis	$\delta_1$ ( <i>cis</i> ) in ppm	$\delta_2$ ( <i>trans</i> ) in ppm	Bemerkung
<b>50a</b>	1 : 1.1	4.99	4.66	Zuordnung s. voriger Abschnitt
<b>50b</b>	1 : 2	4.8 - 5.0*	4.3 - 4.5*	nur Verhältnis stereoisomerer Doppelbindungen
<b>50c</b>	1 : 12	4.44	4.73	Zuordnung s. voriger Abschnitt
<b>50d</b>	-	-	-	eindeutige Zuordnung nicht möglich
<b>51</b>	1 : 1.3	5.04	4.68	Zuordnung durch chemische Verschiebung $\delta$
<b>52a</b>	1 : 1	5.67	5.67	Verhältnis abgeschätzt (s. Kapitel 8.8.9)
<b>52b</b>	1 : 1.3	5.55*	5.47*	Zuordnung kann vertauscht sein
<b>52c</b>	1 : 3	5.46	5.38	Zuordnung durch chemische Verschiebung $\delta$
<b>55a</b>	-	-	-	eindeutige Zuordnung nicht möglich

\* Zuordnungen können vertauscht sein.

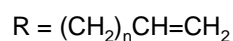
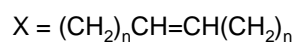
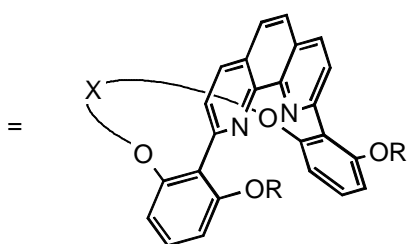
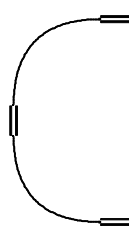
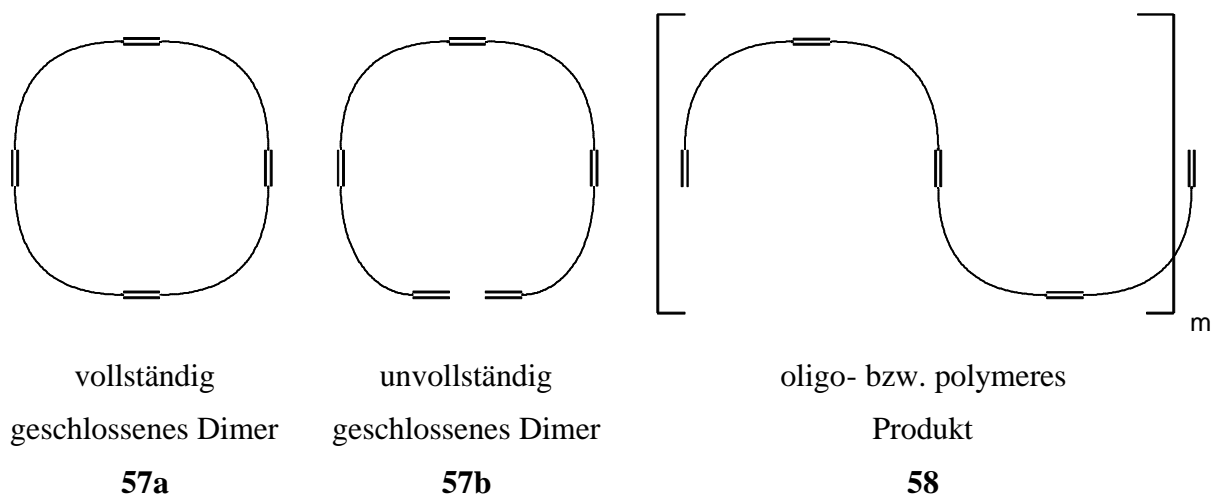
Für die Bimakrocyclen **50b**, **50d**, **52a-c** und **55a** konnte keine eindeutige Zuordnung und Integration der entsprechenden Signale in den <sup>1</sup>H NMR-Spektren vorgenommen werden. Dies lag an Signalüberlagerungen oder am Auftreten von mehr als zwei Signalen für vinyliche Protonen. In vielen Fällen war keine Bevorzugung einer Doppelbindungsgeometrie zu beobachten. Wenn eine Doppelbindungsgeometrie bevorzugt gebildet wurde, so handelte es sich um die *trans*-Geometrie, welche die thermodynamisch stabilere Doppelbindung ist. Da es

sich bei der Ringschlußmetathese um eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion handelt, ist diese bevorzugte Bildung nicht verwunderlich. Doch lagen die *cis-trans*-Verhältnisse maximal bei ca. 1 : 3 zum Beispiel im Falle von **52c**. Somit muß das Verhältnis von 1 : 12 bei der Bildung des Makrocyclus **50c** weitere Gründe haben. In diesem Zusammenhang ist zum Beispiel die *gauche*-Wechselwirkung<sup>[126]</sup> zu nennen, die eine energiearme Anordnung der Alkenylketten bei der Ausbildung der Zwischenstufe des Ruthenacyclobutans während einer RCM für den Fall der *cis*-Doppelbindung erschweren könnte.<sup>[59]</sup>

### 3.9.4 Erklärungsversuch der Ergebnisse der Ringschlußmetathesen

Die in diesem Kapitel abgebildeten Projektionen der dreidimensionalen Strukturen Konkaver 1,10-Phenanthroline wurden mit dem Programm Hyperchem Version 5.1 nach der Kraftfeldmethode (MM+) berechnet. Die wiedergegebenen Strukturen zeigen nicht unbedingt diejenigen mit dem globalen Energieminimum, da ein Auffinden auf Grund vieler nahezu energiegleicher Konformationen nur schwer zu bewerkstelligen ist. Jedoch handelt es sich bei den berechneten Strukturen um lokale Energieminima. Die dargestellten Geometrien sollen der Veranschaulichung des Erklärungsversuches dienen.

Die durchgeführten Ringschlußmetathesen zu den Bimakrocyclen **50a-d** mit *ortho*-ständigen Alkenylketten mit einer Anzahl von mindestens acht Kohlenstoffatomen verliefen in glatten Ausbeuten (73 %, 96 %, 92 % bzw. 82 %). Bei den Cyclisierungsversuchen zu den Metatheseprodukten **48a** und **48b**, bei denen *ortho*-ständige Alkenylketten mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen kleiner acht entstünden, konnte keine Bildung der entsprechenden Bimakrocyclen beobachtet werden. Im Falle des Syntheseversuchs von **48a** wurde nach einer Reaktionsdauer von 16 h nur das monocyclisierte Produkt **49a** erhalten, während beim Cyclisierungsversuch zu **48b** hauptsächlich die Bildung von oligomeren bzw. polymeren Produkten zu beobachten war.



mit  $n = 2, 3$  oder  $4$

Zum Beispiel **49a**,  $n = 2$

Liegen anstelle endständiger 1,2-disubstituierte Doppelbindungen vor, so ist dies durch RCM unter Verlust von  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  geschehen.

Abb. 3-4: Vollständig **57a** oder unvollständig **57b** geschlossene dimere- und oligo- bzw. polymere **57c** Metathese-Produkte. Die Doppelbindungen sind gesondert gekennzeichnet (siehe Monomakrocyclus, z. B. **49a**). Sind weitere Doppelbindungen durch RCM verknüpft, so ist dieses unter Verlust von Ethen geschehen.

Die Cyclisierung zum einseitig geschlossenem Monomakrocyclus **51** erfolgte in einer sehr guten, isolierten Ausbeute von 95 %. Hieraus läßt sich schließen, daß die Drehbarkeit der Arylbrückenköpfe durch Methoxy- bzw. Alkenyloxysubstituenten in *ortho*-Position nicht eingeschränkt ist. Wird bei der Suzuki-Kreuzkupplung zum Metathesevorläufer **36** eine Wahrscheinlichkeit von 50 % für den Fall angenommen, daß sich beide Alkenyloxysubstituenten auf der gleichen Seite des 1,10-Phenanthrolin-Rückgrates befinden, so könnte

aus statistischen Gründen eine maximale Ausbeute von 50 % bei gehinderter Drehbarkeit der Arylbrückenköpfe erreicht werden.

Die bis hierher beschriebenen Beobachtungen lassen folgende Schlüsse zu. Der Ringschluß nur einer Alkenylenkette in *ortho*-Position erfolgte in den betrachteten Fällen der bis-*ortho*-substituierten Arylbrückenköpfe (vergleiche auch **51**) in guter Ausbeute. In der Länge der resultierenden ersten geschlossenen Alkenylketten zu den Monomakrocyclen **49a** und **49b** liegt wahrscheinlich der Grund, daß sich die zweiten nicht schließen lassen. Überlegungen hierzu sind in Abbildung 3-5 dargestellt.

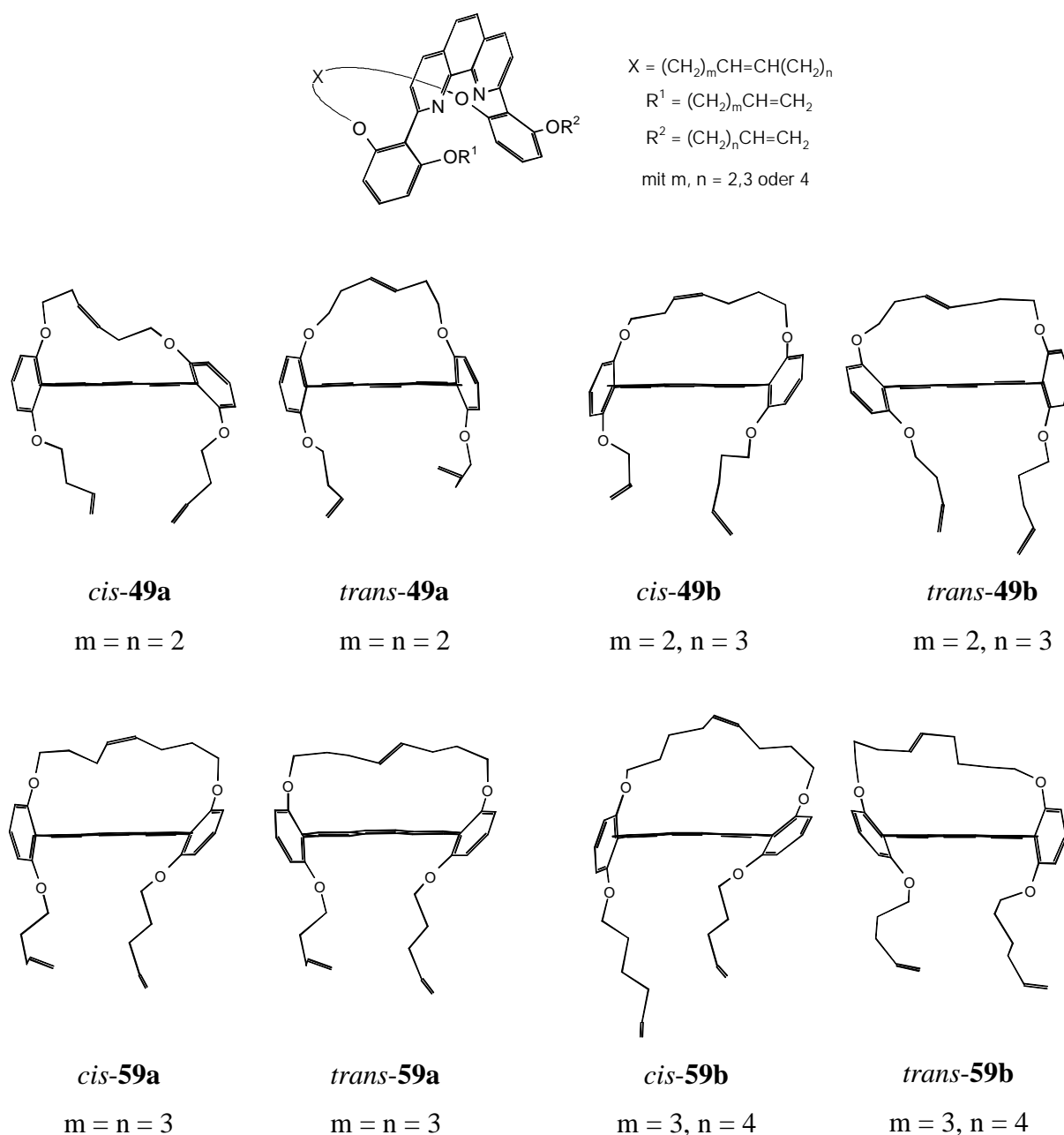


Abb. 3-5: Einseitig geschlossene Zwischenprodukte **49** und **59** der RCM der Tetraene **35a,b** und **40a,b**. Dargestellt sind jeweils die *cis*- und *trans*-Geometrien der 1,2-disubstituierten Doppelbindung, entstanden durch Ringschlußmetathese. Ansicht von oben auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst.

Ist die erste Alkenylkette geschlossen, nehmen die Arylbrückenköpfe, in Abhängigkeit der Länge, eine unterschiedliche räumliche Anordnung ein. In den Monomakrocyclen **59** mit acht bzw. neun Kohlenstoffatomen in den Alkenylketten ordnen sich die Arylbrückenköpfe in

der Art an, daß die endständigen Doppelbindungen zueinander geführt werden. Somit wird die Bildung eines Ruthenacyclobutans<sup>[59]</sup> ermöglicht, und das Cyclisierungsprodukt **50a** konnte in einer Ausbeute von 73 % isoliert werden. Dieser Effekt scheint mit dem Ausbeutemaximum von 96 % für den Bimakrocyclus **50b** mit je neun Kohlenstoffatomen in den Alkenylenketten seinen Höhepunkt zu finden, so daß hier augenscheinlich eine optimale Länge der Alkenylenketten vorliegt. Der höhere homologe Bimakrocyclus **50c** konnte, wenn auch in einer leicht niedrigeren, aber trotzdem sehr guten Ausbeute von 92 % isoliert werden.

Die homologen Tetraene **35a** und **40a**, die nach Ringschlußmetathese eine Alkenylenkette mit sechs bzw. sieben Kohlenstoffatomen ergeben würden, konnten nicht zweifach cyclisiert werden. Im Falle des Cyclisierungsversuches des Tetraens **35a** konnte nur der Monomakrocyclus **49a** isoliert werden. Dieser Sachverhalt ist mit dem bisher gesagten zu verstehen. Durch die Bildung der ersten Alkenylenkette sind die Arylbrückenköpfe gezwungen, sich in der Art anzuordnen, daß die noch verbliebenen endständigen Doppelbindungen eine zu große Entfernung zueinander einnehmen. Dieser Abstand hindert das System, ein für den Ablauf einer Ringschlußmetathese notwendiges Ruthenacyclobutan auszubilden, so daß kein Bimakrocyclus **48a** beobachtet wurde.

Bei der versuchten Cyclisierung des homologen Metathesevorläufers **35a** ließ sich nach einer Reaktionsdauer von 16 h lediglich der Monomakrocyclus **49a** in 78 % Ausbeute isolieren. Im Gegensatz dazu lieferte das Tetraen **40a** nach 16 h hauptsächlich Polymerisationsprodukte. Hierfür könnten sterische Unterschiede verantwortlich sein. Während einer der beiden Arylbrückenköpfe der Metathesevorläufer **35a** und **40a** identische Substituenten trägt, sind die Alkenyloxysubstituenten am anderen in **40a** um jeweils eine Methylengruppe länger als im Falle von **35a**. Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen in beiden Fällen eine Bildung von Bimakrocyclen erschwert zu sein scheint, weicht die Reaktion im Falle des Tetraens **40a** im Gegensatz zum Metathesevorläufer **35a** auf die Bildung höherer Aggregate aus. Ein Grund hierfür könnte das Vorliegen der beiden um eine Methylengruppe längeren Alkenyloxyreste sein. Hierdurch könnte die sterische Hinderung im Falle des Tetraens **40a** beim Zusammentreten zweier Metathesevorläufer geringer sein, so daß eine Polymerisation ermöglicht scheint.

Aus Gründen ungehinderter Drehbarkeit der Arylbrückenköpfe konnten die homologen Monomakrocyclen **52a** und **52b** mit je einer Alkenylenkette mit sechs bzw. acht Kohlenstoffatomen in *meta*-Stellung cyclisiert werden (Ausbeuten: 98 % bzw. 93 %). Eine Begründung, daß bei der Ringschlußmetathese zu **52c** mit zehn Kohlenstoffatomen in der

Alkenylenkette nach einer Reaktionsdauer von 16 h noch ca. 25 % Ausgangsmaterial **37c** vorlag könnten auftretende gauche-Wechselwirkungen<sup>[126]</sup> bei der Ausbildung eines Ruthenacyclobutans sein. Diese hätten zur Folge, daß dieser Zwischenzustand eine höhere Energiebarriere besitzt, so daß die Cyclisierung mittels RCM gehindert verläuft. Experimente bei längerer Reaktionszeit oder bei erhöhter Temperatur zur Klärung dieser Vermutungen wurden nicht durchgeführt. Auch bei anderen RCM mit resultierenden Decenylketten wurden ähnliche Schwierigkeiten beobachtet. So konnte der bimakrocyclische Bisdiarylether **55b** nur in einer isolierten Ausbeute von 4 % dargestellt werden.

Das Tetraen **38** mit zwei Arylbrückenköpfen, versehen mit je zwei Pent-4-enyloxy-Substituenten in der *ortho*- und *meta*-Position, ließ sich nicht zu den Bimakrocyclen **53a** bzw. *rac*-**53b** cyclisieren. Nach durchgeführter Ringschlußmetathese konnte die Bildung der Monomakrocyclen **54**, mit einer geschlossenen Alkenylenkette zwischen den *ortho,ortho*-, *meta,meta*- oder *ortho,meta*-Positionen, beobachtet werden (nachgewiesen durch Signale zugehörig zu endständigen und 1,2-disubstituierten Doppelbindungen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum, sowie das Auftreten des Signals  $m/z = 641$  im MALDI-TOF-Massenspektrum). Auf Grund des vorliegenden Substanzgemisches traten im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum nur breite Signale auf, so daß nicht herausgefunden werden konnte, welche der drei möglichen Alkenylketten geschlossen wurde (s. Abbildung 3-6).

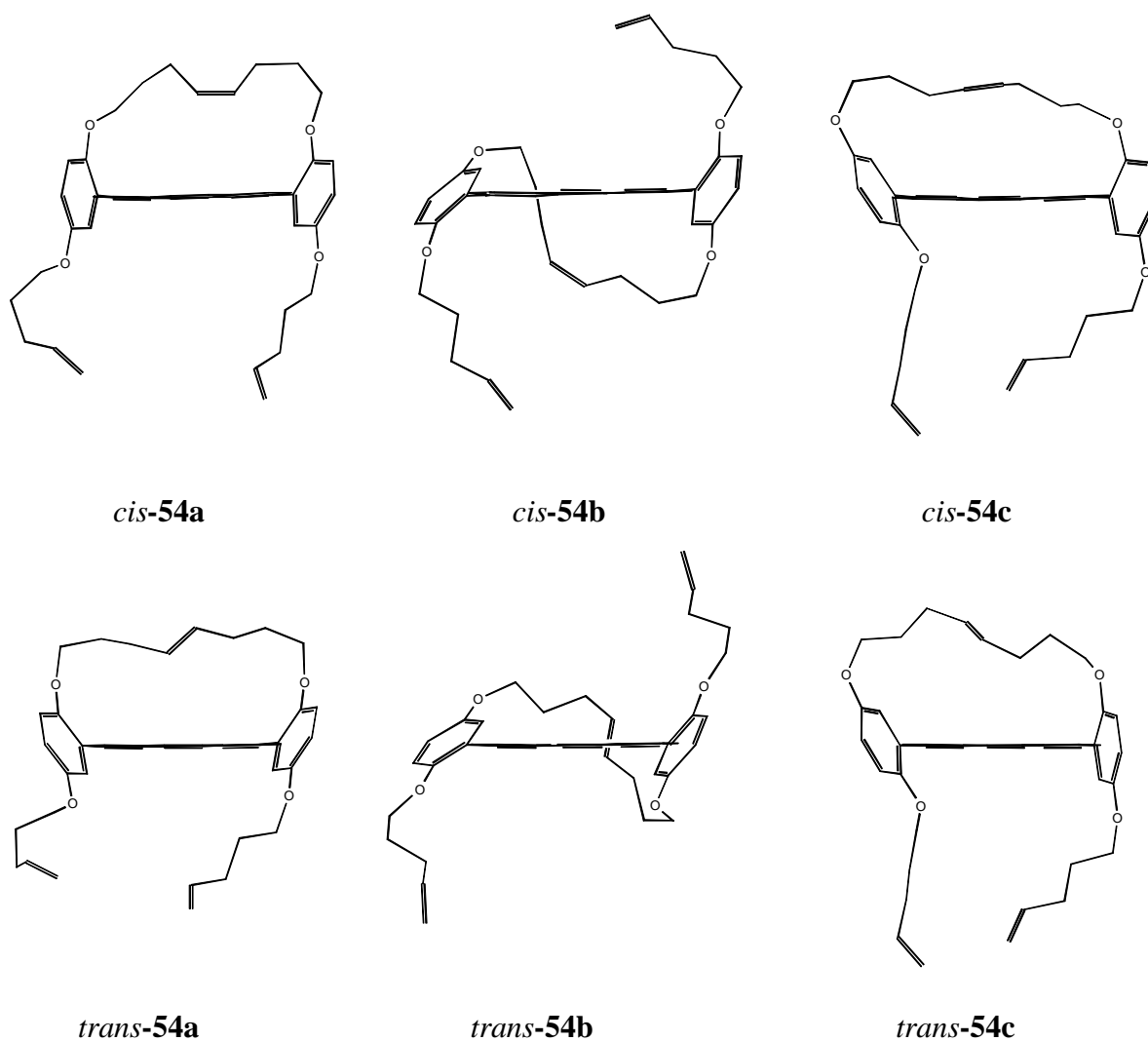


Abb. 3-6: Monomakrocyclen **54** jeweils mit *cis*- und *trans*-Geometrie der Doppelbindungen in den Alkenylketten. **54a**: Eine *ortho*-, **54b**: eine *meta*- und, **54c**: eine *ortho-meta*-ständige Alkenylkette. Ansicht von oben auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst.

Dadurch, daß sich jeweils die erste Alkenylkette sehr gut ausbilden kann (siehe vorheriger Abschnitt), sollte der zweite Ringschluß zum Bimakrocyclus im Falle der Monomakrocyclen **54** ohne Hinderung ablaufen. Die geschlossene Alkenylkette im Makrocyclus **54b** könnte im Gegensatz zu **54a** und **54c** aber auch unterhalb der 1,10-Phenanthrolinbrücke verlaufen (s. *cis*- bzw. *trans*-**54b** in Abbildung 3-6). Ein Vergleich der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Methylenprotonen in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Metatheseprodukte **50a** mit zwei Octenylketten in den *ortho*-Positionen und **52b** mit einer in der *meta*-Stellung ohne weitere Substituenten gab einen weiteren Anhaltspunkt für diese Vermutung (s. Tabelle 3-2).



Tab. 3-2: Chemische Verschiebungen  $\delta$  in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der in den Alkenylenketten befindlichen Methylenprotonen der Metatheseprodukte **50a** und **52b**.

	chemische Verschiebung $\delta$ der Methylenprotonen im $^1\text{H}$ NMR-Spektrum in ppm
<b>50a</b>	1.3 - 1.8 (m, 16 H, $\text{CH}_2$ )
<b>52b</b>	1.86 ( $m_C$ , 4 H, $\text{CH}_2$ ), 2.34 ( $m_C$ , 4 H, $\text{CH}_2$ )

Aus der Tatsache, daß die Signale der Methylenprotonen des Bimakrocyclus **52b** (zwei zentrierte Multipletts bei  $\delta = 1.86$  und  $2.34$  ppm) im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum im Vergleich zu **50a** (Multiplett bei  $\delta = 1.3 - 1.8$  ppm) deutlich zu Tieffeld verschoben sind, ließe sich schließen, daß sich die Alkenylenkette im zeitlichen Mittel im paramagnetischen Anisotropiebereich des 1,10-Phenanthrolin-Rückgrates aufhält. Dies könnte durch die Strukturen *cis*- bzw. *trans*-**54b** in Abbildung 3-6 erklärt werden.

Diese Anordnung der Alkenylenkette dreht die Arylbrückenköpfe in der Art, so daß die beiden endständigen Doppelbindungen relativ weit entfernt sind und somit die Bildung der zweiten Alkenylenkette über die Zwischenstufe des Ruthenacyclobutans erschwert ist. Daraus, daß kein Bimakrocyclus **53** beobachtet wurde, ließe sich schließen, daß die erste Alkenylenkette zwischen zwei *meta*-Positionen geschlossen wurde. Nur dann scheint eine Weiterreaktion in angemessener Zeit gehindert. Daß sich diese Kette bevorzugt vor den beiden anderen Möglichkeiten ausbildet (Verknüpfung zwischen den beiden *ortho*-Positionen und der Verknüpfung der Alkenyloxysubstituenten in der *ortho*- und *meta*-Stellung), liegt wahrscheinlich an der jeweiligen sterischen Umgebung. Die Substituenten in der *meta*-Position sind von dem 1,10-Phenanthrolin-Rückgrat weiter entfernt als die mit den *ortho*-Positionen verknüpften. So kann der Grubbs-Katalysator **47** hier relativ ungehindert angreifen und ein Ruthenacyclobutan<sup>[59]</sup> ausbilden, so daß es zu einem Ringschluß kommt.

Zusammenfassend scheint in diesem Fall die RCM einer kinetischen Hemmung zu unterliegen, so daß nur die Bildung der Monomakrocyclen **54** beobachtet werden konnte.

Metathesevorläufer mit weiteren Atomgruppen zwischen der 1,10-Phenanthrolinbrücke und der Arylbrückenköpfe **44** und **46** besitzen grundlegend andere Eigenschaften als die bisher in diesem Kapitel besprochenen Di- bzw. Tetraene. Durch die eingefügten Atome bzw.

Atomgruppen besitzen die Arylbrückenköpfe eine deutlich größere Beweglichkeit, so daß vermutet werden kann, daß die endständigen Doppelbindungen erschwert zur Bildung eines Ruthenacyclobutans zu bringen sind. Andererseits sollte es jedoch möglich sein, diesen Zwischenzustand wechselwirkungsfrei zu bilden.

Das Tetraen **44a** konnte in sehr guter Ausbeute (95 %) zum Bimakrocyclus **55a** cyclisiert werden. Im Vergleich dazu ist die Ausbeute des höheren homologen Bimakrocyclus **55b** mit 4 % gering. Hier sollte die Tatsache der größeren Beweglichkeit der Arylbrückenköpfe von Vorteil zur Ausbildung der Decenylenkette sein (vergleiche hierzu **50c** und **52c**), jedoch führte hier eine Ringschlußmetathese nur bedingt zum gewünschten Produkt **55b**. Da diese Reaktion nicht weiter untersucht wurde, muß eine Erklärung offen bleiben.

Der Bimakrocyclus **56** mit Oxymethylengruppen zwischen Brücke und der Brückenköpfe konnte nicht dargestellt werden. Hier spielt wahrscheinlich die noch größere Beweglichkeit der Arylbrückenköpfe eine tragende Rolle. Abbildung 3-7 veranschaulicht diese Tatsache.

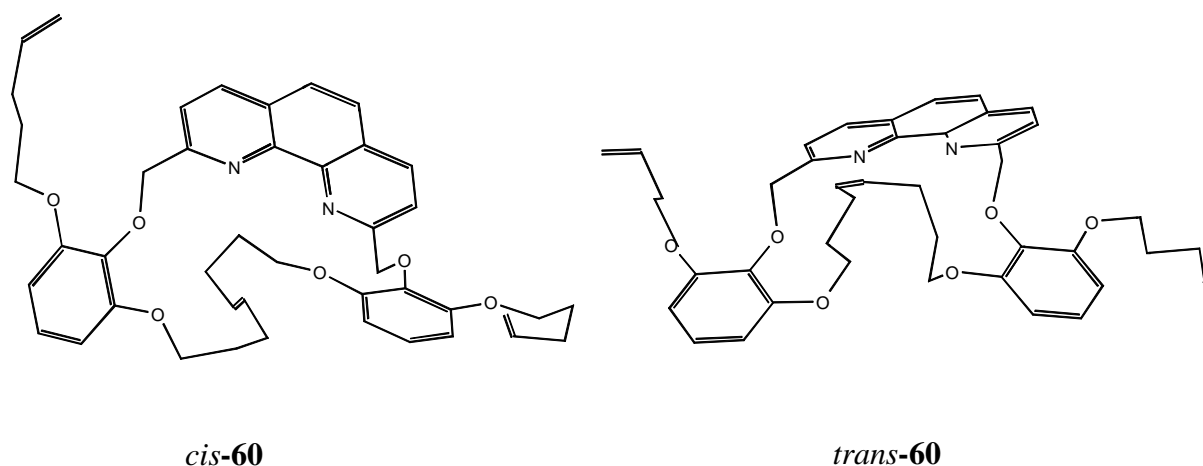


Abb. 3-7: Projektion der dreidimensionalen Strukturen der einseitig geschlossenen Metathese-Produkte *cis*- und *trans*-**60**. Ansicht von der Seite auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst.

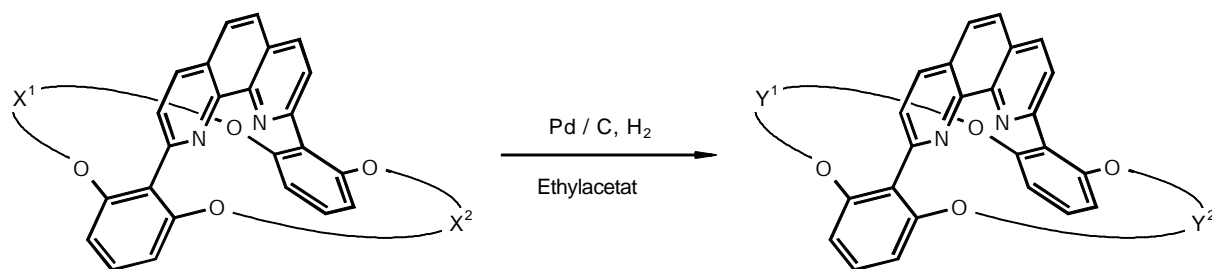
Eine  $^1\text{H}$  NMR- und massenspektroskopische Analyse des Produktes der versuchten Darstellung des Bimakrocyclus **56** hat ergeben, daß 1,2-disubstituierte Doppelbindungen, jedoch kein gewünschtes Produkt **56** vorlag. Aus Abbildung 3-7 geht hervor, daß nach Bildung einer Alkenylenkette pro Molekül die Beweglichkeit der Brückenköpfe noch

vorhanden ist, so daß die endständigen Doppelbindungen nur schwer nahe genug zusammengeführt werden können. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer brachte neben dem Monomakrocyclus **60** nur Dimerisierungsprodukte. So kann gefolgert werden, daß zumindest bei Raumtemperatur eine Dimerisation bevorzugt vor der Bildung des Bimakrocyclus **56** abläuft.

### **3.10 Katalytische Hydrierung der Doppelbindungen der Ringschlußmetatheseprodukte**

Als letzter Syntheseschritt zur Darstellung Konkaver 1,10-Phenanthroline mußten die Doppelbindungen der Bimakrocyclen, hervorgegangen durch Ringschlußmetathese (s. Kapitel 3.9), mit Wasserstoff katalytisch hydriert werden. Dies ist von Nöten, da die Konkaven 1,10-Phenanthroline als Liganden für die Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen eingesetzt werden sollten (s. Kapitel 5). Aus verständlichen Gründen dürfen diese Liganden keine Doppelbindungen enthalten, die eventuell selbst cyclopropaniert werden könnten. Außerdem entstünde durch Hydrierung aus den erfolgreich cyclisierten Isomerengemischen, angefallen nach Ringschlußmetathese, nur eine Substanz.

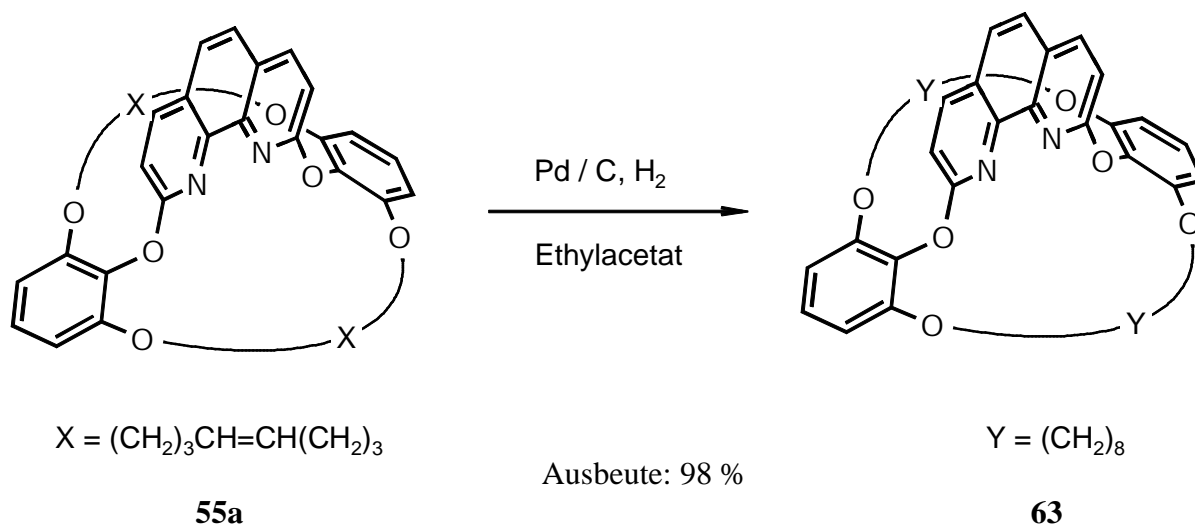
Bereits in der eigenen Diplomarbeit<sup>[88]</sup> wurden die Bimakrocyclen **50a** und **50c** mit zwei Alkenylketten in den *ortho*-Positionen zu **61a** bzw. **61c** hydriert. Hierzu wurde elementares Palladium auf Aktivkohle als heterogener Katalysator eingesetzt. Durch einfaches Rühren bei Raumtemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre konnten so quantitative Ausbeuten (99 % bzw. 95 % isolierte Ausbeute) erreicht werden. Diese beiden Hydrierungen wurden in dieser Arbeit wiederholt, und die Ergebnisse der Diplomarbeit konnten bestätigt werden.



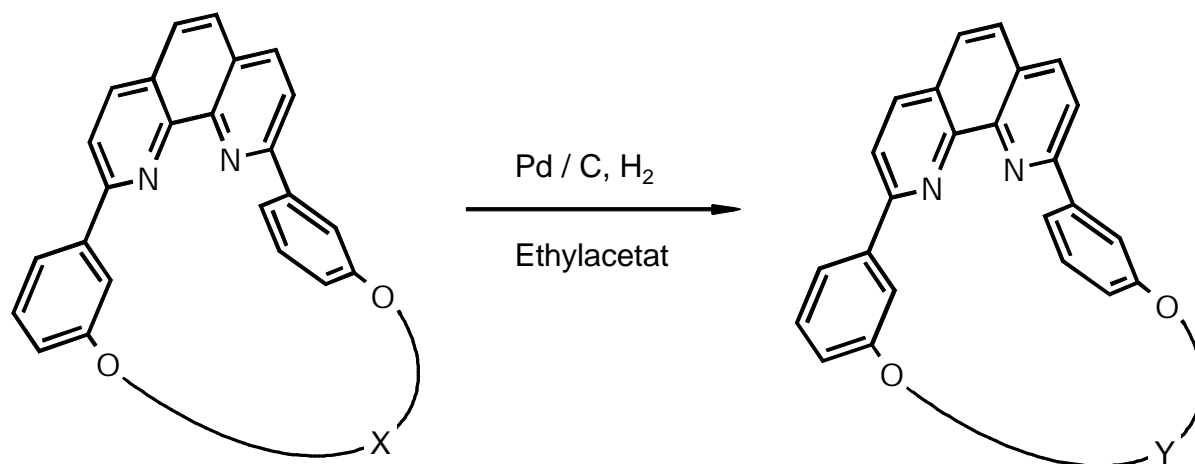
Ausgangs- material	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Produkt	Y <sup>1</sup>	Y <sup>2</sup>	Ausbeute
<b>50a</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	<b>61a</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	99%
<b>50b</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<b>61b</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	99%
<b>50c</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<b>61c</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	95%
<b>50d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<b>61d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	75%
<b>51</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-	<b>62</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-	99%

Der Bimakrocyclus **61b**, mit zwei Nonamethylenketten und der Monomakrocyclus **62** mit nur einer Octamethylenkette und zwei Methoxysubstituenten, konnten ebenfalls in nahezu quantitativen Ausbeuten hydriert werden (Ausbeute in beiden Fällen: 99 %). Lediglich bei der Synthese des Bimakrocyclus **61d** mit zwei *ortho*-ständigen Ketten unterschiedlicher Länge konnte nur eine isolierte Ausbeute von 75 % erreicht werden, was wahrscheinlich auf Verluste bei der Kristallisation zurückzuführen war.

Durch „Einfügen“ eines Sauerstoffatoms zwischen Brücke und der Brückenköpfe in **63** wurde erwartet, daß die Doppelbindungen in diesem Falle weniger durch den Rest des Moleküls abgeschirmt sind. In diesem Fall, verglichen mit dem Bimakrocyclus **61a** mit Octamethylenketten in der *ortho*-Position, befindet sich, zumindest im zeitlichen Mittel, das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst weiter entfernt von den Alkylenketten und somit von den Doppelbindungen. Aus diesem Grund wurde ebenfalls eine quantitative Ausbeute bei der Hydrierung erwartet, die auch mit einer isolierten Ausbeute von 98 % erreicht werden konnte.



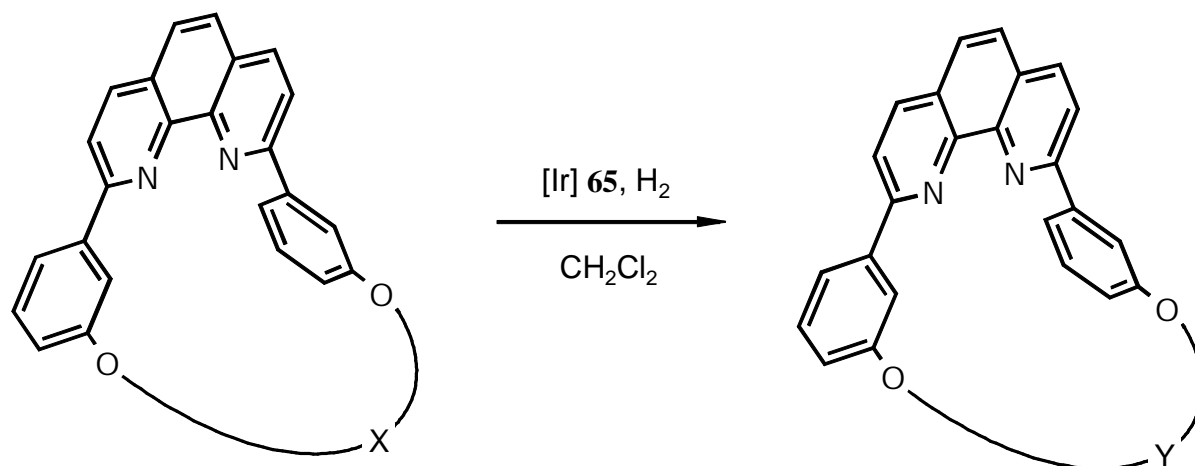
Bei den Versuchen, die Makrocyclen **64**, die eine in *meta*-Stellung positionierte Alkenylkette enthalten, mit Palladium auf Aktivkohle zu hydrieren, traten jedoch Probleme auf. Diese Reaktionen verliefen auch bei einer Verlängerung der Reaktionsdauer von 16 h auf 3 d nicht quantitativ. Eine Trennung der Ausgangsverbindungen **52a** bzw. **52c** von den jeweiligen Produkten **64a** bzw. **64c** war nicht möglich. Lediglich im Falle der Darstellung des Bimakrocyclus **64b** mit einer Octamethylenkette in den *meta*-Positionen, war es möglich, das Produkt **64b** durch Reinigung mit Hilfe des Chromatotrons auf neutralem Aluminiumoxid in einer Ausbeute von 48 % zu isolieren.



Ausgangs- material	X
<b>52a</b>	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$
<b>52b</b>	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3$
<b>52c</b>	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4$

Produkt	Y	isolierte Ausbeute
<b>64a</b>	$(\text{CH}_2)_6$	-
<b>64b</b>	$(\text{CH}_2)_8$	48%
<b>64c</b>	$(\text{CH}_2)_{10}$	-

Ein nicht quantitatives Verlaufen dieser Hydrierungen wurde nicht erwartet. Die Positionierung der Alkenylketten in den *meta*-Stellungen sollte folgende Konsequenzen haben. Die Alkenylketten sind relativ weit entfernt (vergleiche Monomakrocyclus **62**) von der sterischen Abschirmung durch das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst, somit könnten ebenso wie bei **62** quantitative Ausbeuten erwartet werden. Aber auch eine Verwendung des aktiveren, homogen eingesetzten, sogenannten Crabtree-Katalysators, dem (Tricyclohexylphosphin)-(1,5-cyclooctadien)(pyridin)iridium(I)-hexafluorphosphat (**65**) ( $[\text{Ir}]^{[127]}$ ) und eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes von Atmosphärendruck auf 30 bar bzw. 150 bar führte ebenso nicht zu einem quantitativen Umsatz. Dieser wäre aber notwendig gewesen, da die Produkte **64a** bzw. **64c** nicht von den entsprechenden Ausgangsmaterialien **52a** bzw. **52c** zu trennen waren.



Ausgangs- material	X
<b>52a</b>	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$
<b>52c</b>	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4$

Produkt	Y	isolierte Ausbeute
<b>64a</b>	$(\text{CH}_2)_6$	-
<b>64c</b>	$(\text{CH}_2)_{10}$	-

Im Falle der Synthese des Bimakrocyclus **64a** konnte nach Aufnahme eines  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums vermutet werden, daß eine Isomerisierung der Doppelbindung stattgefunden hat (Signal bei 4.55 ppm, Zuordnung  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$ ).

Für die Tatsache, daß die Hydrierungen der Doppelbindungen in Alkenylketten in den *ortho*-Positionen sehr gut verlaufen, während die in einer Kette in *meta*-Stellung befindlichen im Vergleich dazu nur mäßig verliefen, sind möglicherweise sterische Hinderungen verantwortlich. Bei Verwendung beider Katalysatoren konnten die Doppelbindungen befindlich in Alkenylketten in *meta*-Stellung, zumindest in einer angemessenen Zeit, nicht quantitativ hydriert werden. Im Falle der Verwendung von Palladium auf Kohle könnte eine Adhäsion auf Grund des wenig abgeschirmten 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts an die Aktivkohle eine Rolle spielen. Diese könnte eine Hydrierung der Doppelbindungen erschweren.

Die Positionierung der Alkenylketten in *meta*-Stellung hätte jedoch eine sterisch ungehinderte Umgebung der Doppelbindungen im Vergleich zu *ortho*-positionierten Ketten erwarten lassen können. Hierdurch wäre ein Angriff der jeweiligen Katalysatorsystems auf die Doppelbindungen erleichtert gewesen. Jedoch könnte diese Positionierung auch eine Anordnung des Moleküls ermöglichen, in der die Doppelbindungen zwischen den Brückenköpfen unterhalb des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts zu liegen kommen. Diese Überlegungen werden in Abbildung 3-8 veranschaulicht.

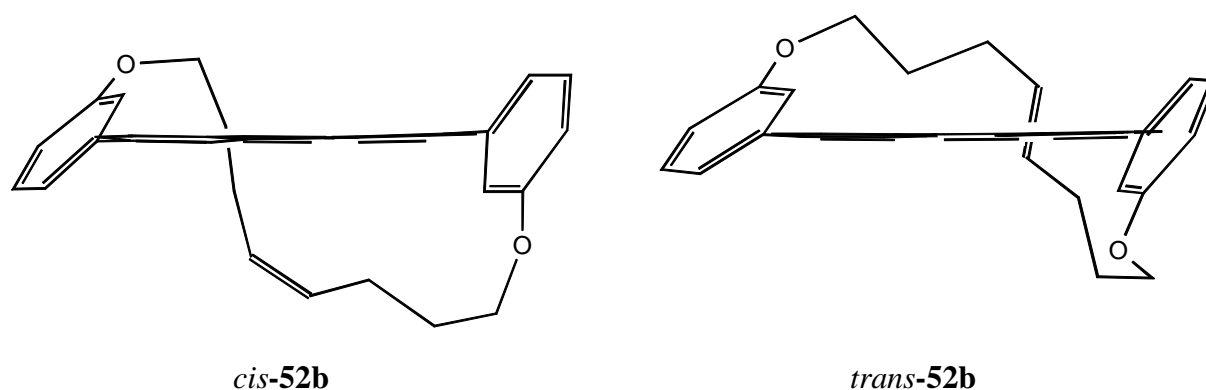


Abb. 3-8: Mögliche geometrische Anordnung des Metatheseproduktes **52b** mit einer Alkenylkette in *meta*-Positionen. Ansicht von oben auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst.

Verläuft die Alkenylkette unterhalb des 1,10-Phenanthrolin-Rückgrates, so kann es zu einer sterischen Abschirmung der Doppelbindungen kommen (s. Abbildung 3-8). Dies könnte der Grund dafür sein, daß sich diese nur schwer quantitativ, katalytisch hydrieren lassen.

Diese Vermutungen beruhen lediglich auf den Beobachtungen der wenigen durchgeführten Experimente. Detaillierte spektroskopische Untersuchungen wurden nicht durchgeführt. Als weiteren Hinweis für diese Vermutungen könnten die  $^1\text{H}$  NMR-Daten der Spektren, aufgenommen zur Charakterisierung der entsprechenden Substanzen in Tabelle 3-3 dienen.



Tab. 3-3: Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen  $\delta$  der jeweils angegebenen Protonen, aufgeführt für die Metatheseprodukte **52a-c** mit Alkenylketten in *meta*-Stellung, für das Produkt **64b** der Hydrierung mit Palladium auf Aktivkohle, und der isolierten Gemische der versuchten Synthese von **64a** und **64c** durchgeführt unter zu Hilfenahme des Crabtree-Katalysators **65**. Zum Vergleich soll das Metatheseprodukt **50a** und das Hydrierungsprodukt **61a** mit Alkenylketten bzw. Alkylketten in den *ortho*-Positionen dienen.

	chemische Verschiebung $\delta$ für ausgewählte Protonen			
	4,7-H	3,8-H	CH=	CH <sub>2</sub> -CH=CH
Metatheseprodukte				
<b>50a</b>	8.22, 8.33	7.60, 7.65	4.66, 4.99	1.3 - 1.8
<b>52a</b>	8.28	8.10, 8.14	5.67	2.58, 2.79
<b>52b</b>	8.28, 8.28	8.09, 8.11	5.47, 5.55	2.34
<b>52c</b>	8.27, 8.27	8.10, 8.11	5.38, 5.46	2.13, 2.20
Produkte der Hydrierungsversuche				
<b>61a</b>	8.22	7.54	-	-
Gemisch <b>64a</b>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	5.5 - 5.7	1.90, 4.55 <sup>b)</sup>
<b>64b</b>	8.25 - 8.30	8.08	-	-
Gemisch <b>64c</b>	8.25, 8.25	8.05 - 8.15	5.37, 5.43	2.17, 1.88

a) Die Signale konnten auf Grund von Überlagerungen mit anderen Signalen nicht zugeordnet werden.

b) Das Signal ist vermutlich auf ein Auftreten konstitutionsisomerer Doppelbindungen zurückzuführen.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Metatheseprodukte **50a** mit zwei *ortho*-ständigen Octenylketten und **52b**, bei dem nur eine in *meta*-Stellung vorhanden ist, zeigte folgendes. Die beobachteten Verschiebungen der Methylenprotonensignale sind mit

hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf die unterschiedliche Positionierung der Alkenylketten an den Arylbrückenköpfen zurückzuführen. Die Tieffeldverschiebung der Protonensignale am Allylkohlenstoffatom in **50a** um ca. 0.5 ppm (1.3 - 1.8 ppm im Falle von **50a** und 2.34 ppm bei **52b**) könnte durch den Aufenthalt, zumindest im zeitlichen Mittel, der Alkenylketten in **50a** im diamagnetischen Anisotropiebereich des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts hervorgerufen worden sein. Im Einklang hiermit steht die Tieffeldverschiebung der Protonen an den Doppelbindungen (von 4.66 ppm bzw. 4.99 ppm im Falle von **50a** auf 5.47 ppm bzw. 5.55 ppm im Falle von **52b**).

Die Signale der Protonen des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts, insbesondere die der Protonen in der 3,8- und 4,7-Position, zeigten in den Monomakrocyclen **52a-c** sowie **64a-c** kaum Unterschiede, die auf ein Vorliegen deutlich unterschiedlicher Konformationen hindeuten. Jedoch war ein Hochfeldshift der Protonen in der 3,8-Position in **52a-c** im Vergleich zum Bimakrocyclus **50a** mit Alkenylketten in den *ortho*-Positionen um ca. 0.5 ppm zu beobachten. Dieses ist wahrscheinlich einerseits mit der unterschiedlichen elektronischen Beschaffenheit der Arylbrückenköpfe, hervorgerufen durch unterschiedliche Substitutionsmuster zu begründen (Vergleiche chemische Verschiebungen  $\delta$  von **50a** und **61a** der Protonen am 1,10-Phenanthrolin-Gerüst 3,8 und 4,7 in Tabelle 3-3). Andererseits könnte dieses aber auch mit der Lage der Doppelbindungen zusammenhängen. Halten sich diese in der Nähe bzw. unterhalb des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts auf, so könnte ihr Anisotropiekegel einen paramagnetischen Einfluß bei entsprechender Lage auf das 1,10-Phenanthrolin-System ausüben, und somit zu einem Hochfeldshift der chemischen Verschiebung  $\delta$  im Vergleich zu **50a** führen. Halten sich die Doppelbindungen im Gegensatz dazu seitlich zum 1,10-Phenanthrolin-Gerüst auf, so würden sie, wenn überhaupt, einen diamagnetischen Einfluß nehmen.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Gemisches **64a** nach erfolgter Hydrierung zeigte neben Ausgangsmaterial **52a** auch ein Signal bei  $\delta = 4.55$  ppm (Zuordnung:  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$ ) was für eine Isomerisierung der Doppelbindungen spricht. Warum anstelle einer Hydrierung eine Isomerisierung zu beobachten war, konnte nicht geklärt werden.

Diese Diskussionen der in Tabelle 3-3 aufgelisteten  $^1\text{H}$  NMR-Daten können jedoch nicht zur eindeutigen Bestätigung der Struktur der Makrocyclen **52a-c** dienen, sondern lediglich einen weiteren Hinweis zu den aufgestellten Vermutungen liefern.

## 4 Untersuchungen der Komplexe ausgewählter Konkaver 1,10-Phenanthroline mit Kupfer(I)-Ionen

### 4.1 Bestimmung der Komplexstöchiometrien mit Hilfe der „Methode der kontinuierlichen Veränderung“ („Job-Plot“)

Die meisten bis jetzt synthetisierten und untersuchten 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthroline<sup>[19a, 20a]</sup> bilden mit verschiedenen Übergangsmetallen 1:1-Komplexe.<sup>[21]</sup> Dies ist zu erwarten, da es wegen des sterischen Anspruchs nicht möglich ist, daß sich die vier Stickstoffatome zweier 1,10-Phenanthrolin-Rückgrate tetraedrisch um ein Übergangsmetallion anordnen. In folgender Abbildung 4-1 ist dieser tetraedrische Komplex für das sterisch ungehinderte 1,10-Phenanthrolin (**1**) mit einem Kupfer(I)-Ion gezeigt.

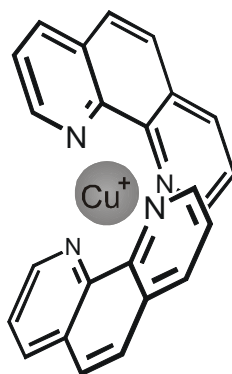


Abb. 4-1: Tetraedrischer 2:1-Komplex von 1,10-Phenanthrolin (**1**) und einem Kupfer(I)-Ion.

Lediglich für das 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**45**) war die Bildung eines 2:1-Komplexes in Lösung fraglich.<sup>[21]</sup> Das Verhalten der in dieser Arbeit erstmals dargestellten Konkaven 1,10-Phenanthroline mit nur einer Alkylenkette **62** und **64b**, als auch die Konkaven 1,10-Phenanthroline vorliegend als Bisdiarylether **43** und **63**, gegenüber Kupfer(I)-Ionen, war zu untersuchen.

Zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie wurde von der „Methode der kontinuierlichen Veränderung“ Gebrauch gemacht. Diese Methode wurde erstmals 1928 von P. Job<sup>[128, 129]</sup> vorgestellt, und nach diesem auch einfach „Job-Plot“ genannt.

Hierbei werden Lösungen eines Liganden (L) und eines Metallions (M) hergestellt und diese in der Art gemischt, daß die Gesamtkonzentration  $[L] + [M]$  konstant bleibt. Durch Variation der Mischungsverhältnisse  $[L] : [M]$  von 1:0 bis 0:1 und Messung der jeweiligen UV/Vis-Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge, wird die Absorption gegen den Molenbruch einer der Komponenten, zum Beispiel  $\chi_M = [M] / ([L] + [M])$  aufgetragen. Die resultierende Kurve a ist qualitativ für einen 1:1-Komplex in Abbildung 4-2 gezeigt.

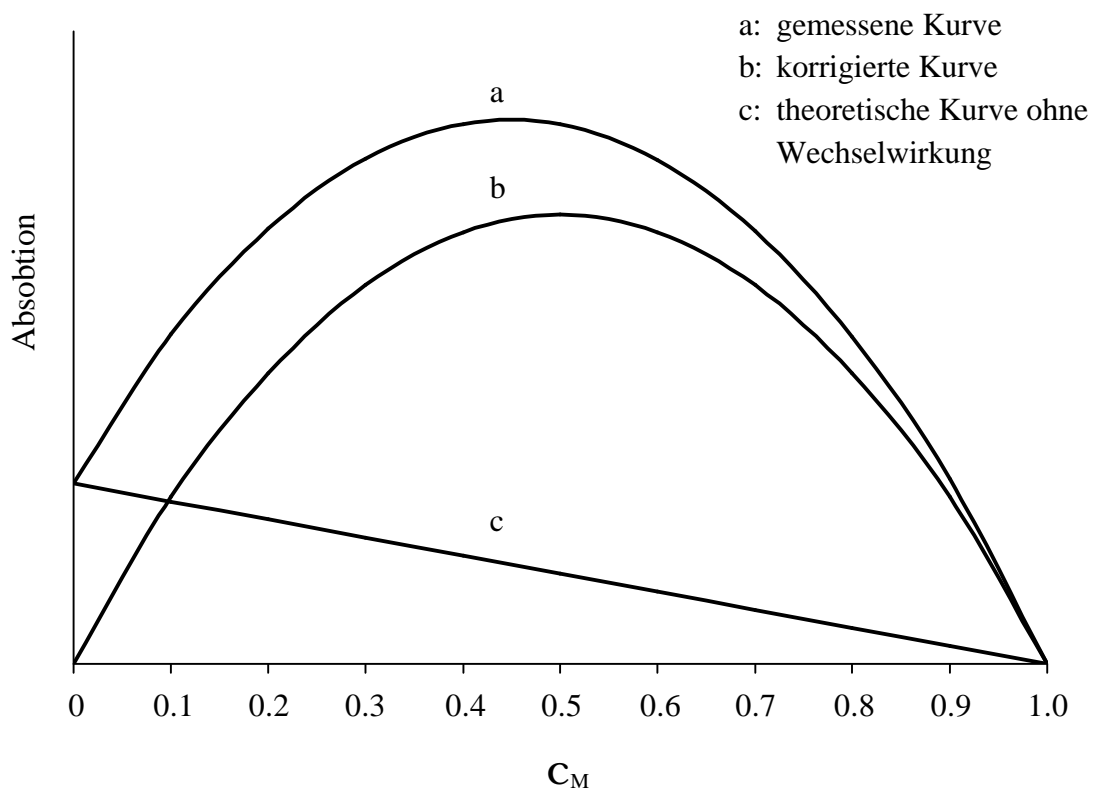


Abb. 4-2: „Job-Plot“ aufgetragen (Absorption gegen Molenbruch  $\chi_M$  des Metallions M) für einen ausschließlich vorliegenden 1:1-Komplex eines Metallions (M) und Liganden (L), a) Meßkurve des Komplexes, b) theoretischer Kurvenverlauf bei Annahme, daß keinerlei Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt stattfinden, c) korrigierte Kurve (Differenz der Kurven a und b).

Da bei der zur Messung verwendeten Wellenlänge häufig zumindest eine der verwendeten Substanzen eine Eigenabsorption aufweist, wird die experimentell bestimmte Kurve a durch Subtraktion einer theoretischen Kurve c, bei der angenommen wird, daß zwischen Ligand (L) und Metallion (M) keine Wechselwirkungen stattfinden, zu Kurve b korrigiert.

Ein Extremum in den Kurven a bzw. b ist im Allgemeinen ein sicheres Anzeichen für Wechselwirkungen zwischen Ligand (L) und Metallion (M) in einem Komplex der Stöchiometrie  $L_mM_n$ . Aus dem zum Extremum in der korrigierten Kurve b gehörigen Molenbruch  $\chi_{\text{extr}}$  kann nach folgender Gleichung die Komplexstöchiometrie bestimmt werden.

$$\frac{m}{n} = \frac{\chi_{\text{extr}}}{1 - \chi_{\text{extr}}} \quad \text{Gleichung 4-1.}$$

Wie in der Beispielkurve b gezeigt, würde sich aus dem Maximum bei  $\chi_{\text{extr}} = 0.5$  ein Verhältnis  $m/n = 1$  ergeben, also ein 1:1-Komplex zwischen Ligand (L) und Metallion (M). Da die Komplexstöchiometrie unabhängig von der Wellenlänge ist, sollten diese Kurven, ermittelt durch Messungen bei anderen Wellenlängen  $\lambda$ , qualitativ denselben Verlauf zeigen. Für den Tetramethylether **45** mit Kupfer(I)-hexafluorophosphat wurde die UV/Vis-Absorption bei einer Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm gemessen und der korrigierte „Job-Plot“ aufgetragen.

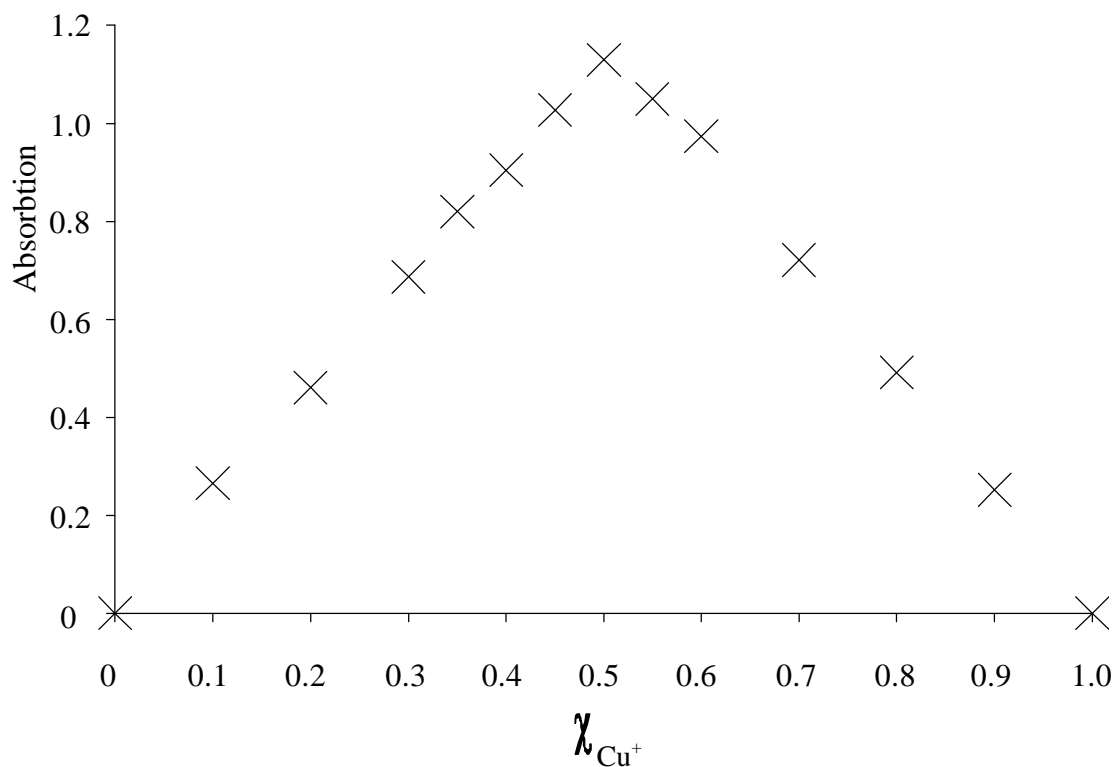


Abb. 4-3: Mit den Eigenabsorbtionen der eingesetzten Substanzen korrigierter „Job-Plot“ für Mischungen von 2,9-(Dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**45**) und Kupfer(I)-hexafluorphosphat. Wiedergegeben ist die Absorbation des Komplexes bzw. der Reinsubstanzen bei einer Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm.

Auch bei den Werten, ermittelt durch Messung bei einer zweiten Wellenlänge  $\lambda = 380$  nm, ergab der korrigierte „Job-Plot“ qualitativ dasselbe Ergebnis. Durch die Maxima bei  $\chi_{\text{extr}} = 0.5$  in den jeweiligen „Job-Plots“ ergibt sich nach Gleichung 4-1 eindeutig ein 1:1-Komplex.

Bei identischer Durchführung mit 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyloxy)-1,10-phenanthrolin (**43**) und Kupfer(I)-hexafluorphosphat ergab der „Job-Plot“ bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 350$  nm folgende korrigierte Kurve.

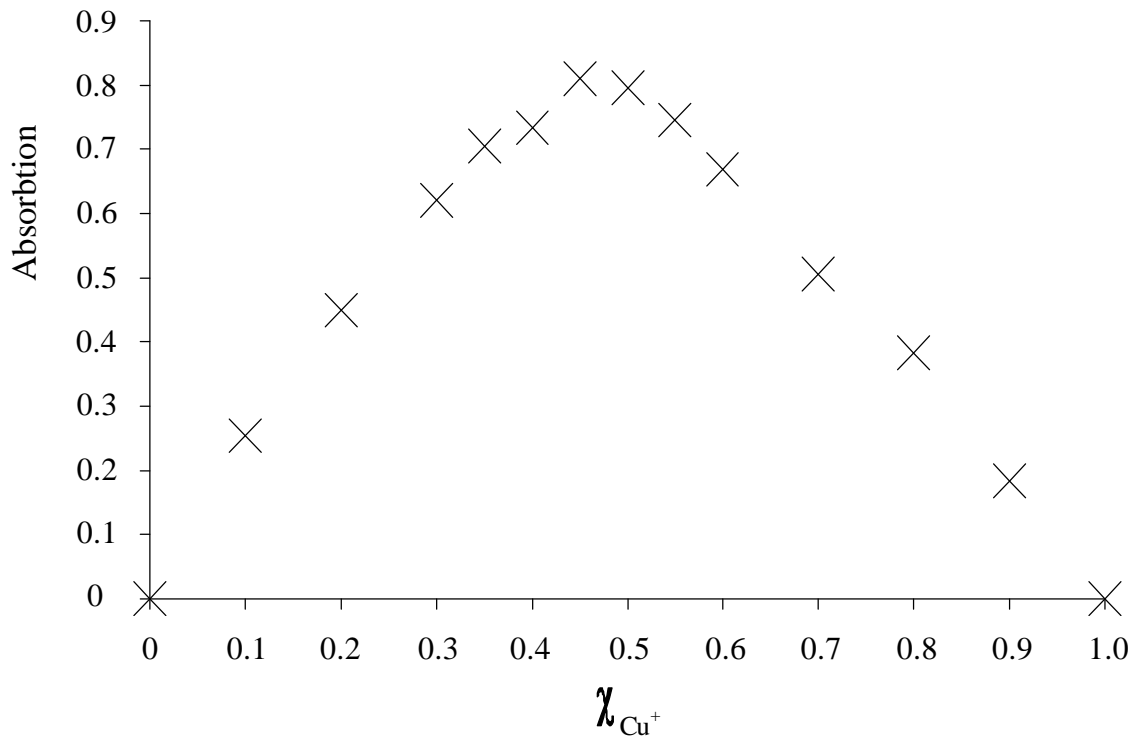


Abb. 4-4: Mit den Eigenabsorbtionen der eingesetzten Substanzen korrigierter „Job-Plot“ für Mischungen von 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolin (**43**) und Kupfer(I)-hexafluorphosphat. Wiedergegeben ist die Absorbtion des Komplexes bzw. der Reinsubstanzen bei einer Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm.

Das Maximum bei  $\chi_{\text{extr}} = 0.5$  würde für einen 1:1-Komplex sprechen, jedoch weist die Schulter bei  $\chi_{\text{extr}} = 0.4$  auf einen weiteren Komplex anderer Stöchiometrie hin. Die Auftragung des korrigierten „Job-Plots“, gemessen bei einer Wellenlänge  $\lambda = 420$  nm, ergab folgende Kurve.

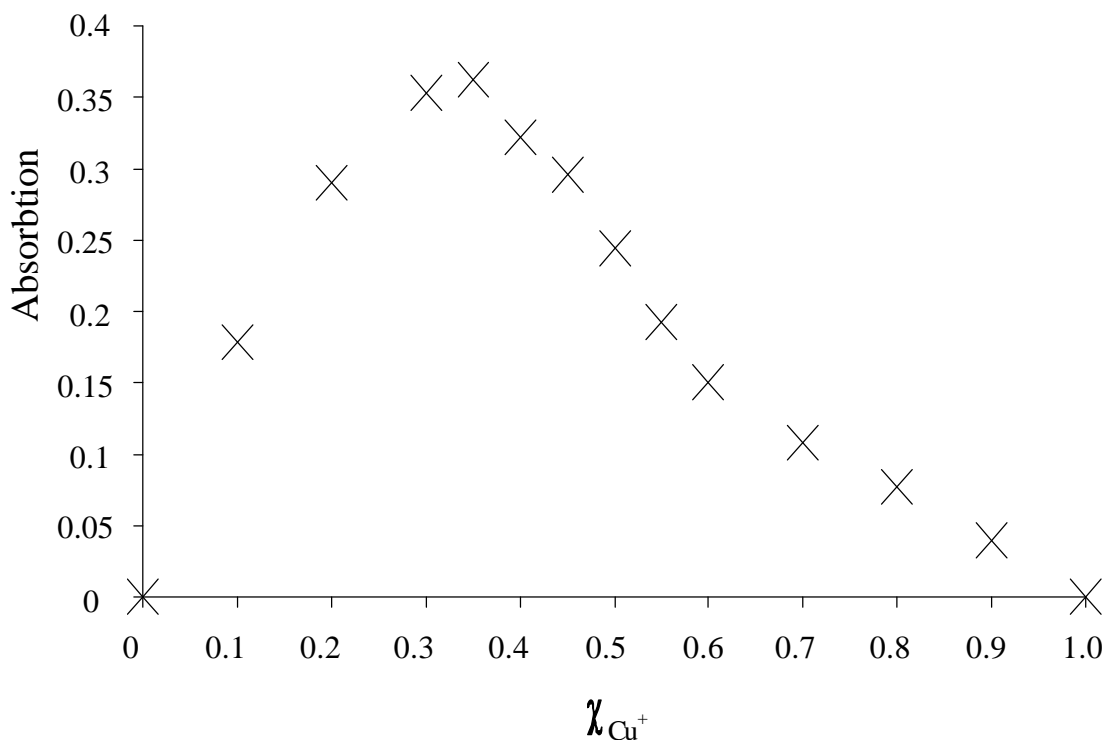


Abb. 4-5: Mit den Eigenabsorptionen der eingesetzten Substanzen korrigierter „Job-Plot“ für Mischungen von 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolin (**43**) und Kupfer(I)-hexafluorophosphat. Wiedergegeben ist die Absorption des Komplexes bzw. der Reinsubstanzen bei einer Wellenlänge  $\lambda = 420$  nm.

Das Maximum bei  $x_{\text{extr}} \approx 0.33$  ergibt nach Gleichung 4-1 einen Komplex einer Stöchiometrie  $m/n = 2:1$ . Dieser Sachverhalt ist wie folgt zu erklären. In der Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen Komplexen einer 1:1- und einer 2:1-Stöchiometrie vor. Der 1:1-Komplex hat jedoch nur im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums eine starke Absorption, während die Absorption im visuellen Bereich sehr gering ist. Umgekehrt verhält sich dieser Sachverhalt für den 2:1-Komplex. Auf Grund des vorliegenden Gleichgewichtes zwischen diesen beiden Komplexen, ist bei beiden gemessenen Wellenlängen ein unterschiedlicher aber kein perfekter Verlauf des korrigierten „Job-Plots“ (vergleiche theoretische Kurve a in Abbildung 4-2) zu beobachten, jedoch läßt sich hierdurch das Vorhandensein beider Komplexstöchiometrien durch die beiden Maxima unterschiedlicher Lage eindeutig nachweisen.



Für den 1,10-Phenanthrolin-Liganden **62** mit nur einer Octamethylenkette an den Arylbrückenköpfen in der *ortho*-Stellung zur 1,10-Phenanthrolinbrücke wurde ebenfalls ein „Job-Plot“ angefertigt.

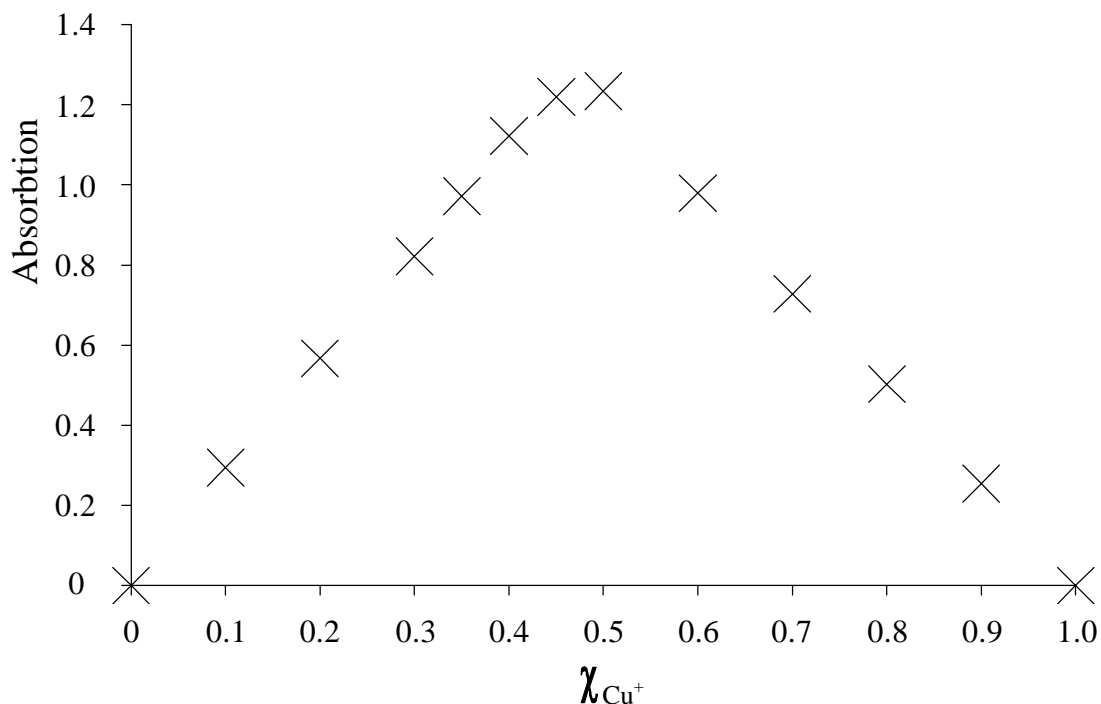


Abb. 4-6: Mit den Eigenabsorptionen der eingesetzten Substanzen korrigierter „Job-Plot“ für Mischungen des Monomakrocyclus **62** und Kupfer(I)-hexafluorphosphat. Wiedergegeben ist die Absorption des Komplexes bzw. der Reinsubstanzen bei einer Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm.

Das Maximum bei  $\chi_{\text{extr}} = 0.5$  läßt auf einen 1:1-Komplex schließen. Die Abschirmung der beiden Stickstoffatome durch nur eine Alkylenkette macht es der Substanz **62** unmöglich, einen tetraedrischen Komplex mit einem Kupfer(I)-Ion zu bilden. Aus diesem Grund wurde auf einen „Job-Plot“ des Liganden mit einer Alkylenkette in der *meta*-Stellung zur 1,10-Phenanthrolinbrücke **64b** verzichtet.

Der „Job-Plot“, angefertigt auf gleiche Art und Weise, vermessen bei einer Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm mit dem Bimakrocyclus **63** als Bisdiarylether wies qualitativ denselben

Kurvenverlauf auf, so daß hier ebenfalls auf das Vorliegen eines 1:1-Komplexes geschlossen werden konnte.

## 5 Cyclopropanierungen

### 5.1 Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten

Übergangsmetallion-, insbesondere Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungsreaktionen von Alkenen mit Diazoacetaten sind vielzählig in der Literatur beschrieben (s. Kapitel 1.3.2). Auch die bis zu diesem Zeitpunkt synthetisierten Konkaven 1,10-Phenanthroline sind in diesem Zusammenhang gut untersucht.<sup>[22, 23]</sup>

Bei dieser Reaktion entsteht zunächst unter Stickstoffabspaltung, katalysiert durch das anwesende Kupfer(I)-Ion, aus dem entsprechenden Diazoacetat ein Kupfercarbenoid. Durch ein formales Elektronensextett am Kohlenstoffatom benachbart zum Kupfer(I)-Ion bekommt dieses elektrophilen Charakter (s. Kapitel 5.8). Auf Grund der erhöhten Reaktivität reagiert dieses mit anwesenden Nukleophilen. Da die Cyclopropanierungen in Batchansätzen durchgeführt wurden, kommen in diesem Zusammenhang das Alken, aber auch noch unzersetztes Diazoacetat in Betracht, so daß hier eine Konkurrenzreaktion zur gewünschten Cyclopropanierung zum Tragen kommen kann. Daß diese Nebenreaktion auch eine Rolle bei Einsatz von Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden spielt, wurde von M. Hagen<sup>[47, 22]</sup> bzw. F. Löffler<sup>[18, 23]</sup> durch das Auftreten der entsprechenden Fumarate und Maleate als Nebenprodukte bereits beschrieben. Abbildung 5-1 verdeutlicht diese Sachverhalte.

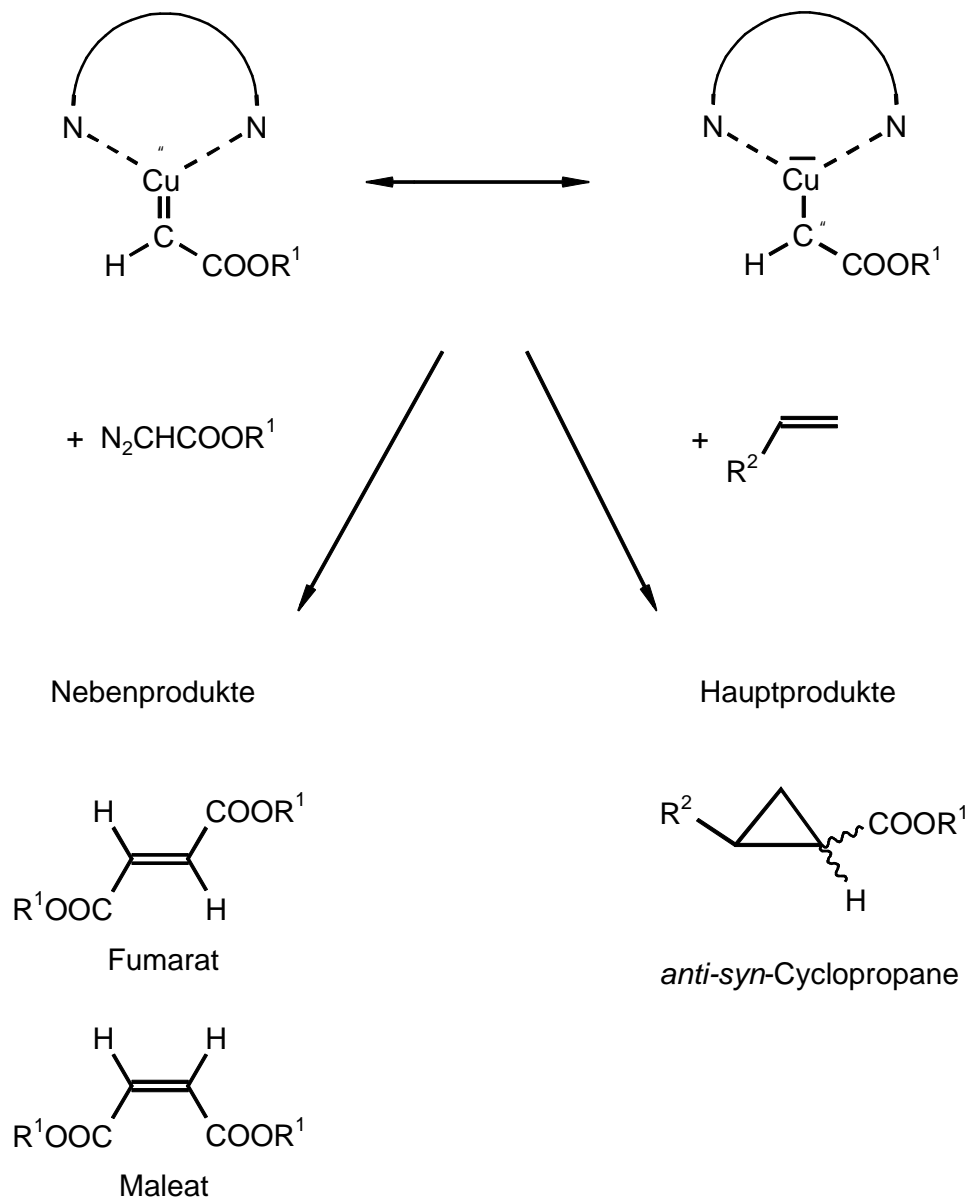


Abb. 5-1: Mesomere Grenzformen des mit einem bidentaten Stickstoffliganden komplexierten Kupfercarbenoids. Reaktion mit einem Diazoacetat zur Bildung der Nebenprodukte (Fumarat und Maleat) und mit einem Olefin zur Bildung der *anti*- und *syn*-Cyclopropane.

## 5.2 Konkave 1,10-Phenanthroline verwendet als Liganden

Konkave 1,10-Phenanthroline verfügen mit den beiden Stickstoffatomen über eine bidentate Koordinationstelle für Übergangsmetallionen. Der Komplex mit Kupfer(I)-Ionen ist bereits sehr gut untersucht,<sup>[130]</sup> gerade im Zusammenhang mit Kupfer(I)-Ion-katalysierten Cyclopropanierungsreaktionen von Alkenen.<sup>[22]</sup> Durch die sterische Abschirmung dieser Komplexe ist es den meisten von ihnen nicht mehr möglich, 2:1-Komplexe mit einem Kupfer(I)-Ion zu bilden.<sup>[21]</sup> Dies hat zur Folge, daß zwei Koordinationsstellen des Kupfer(I)-Ions nicht durch ein zweites 1,10-Phenanthrolinderivat, sondern wahrscheinlich durch Lösungsmittelmoleküle oder Gegenionen (LM) abgesättigt sind. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 5-2 links verdeutlicht.

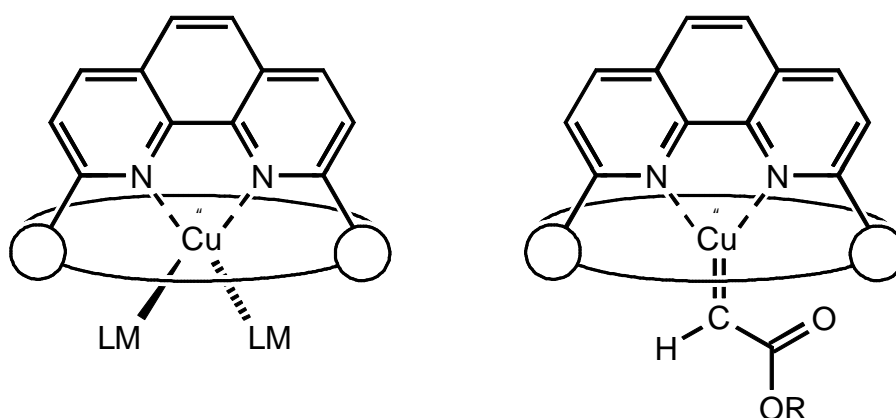
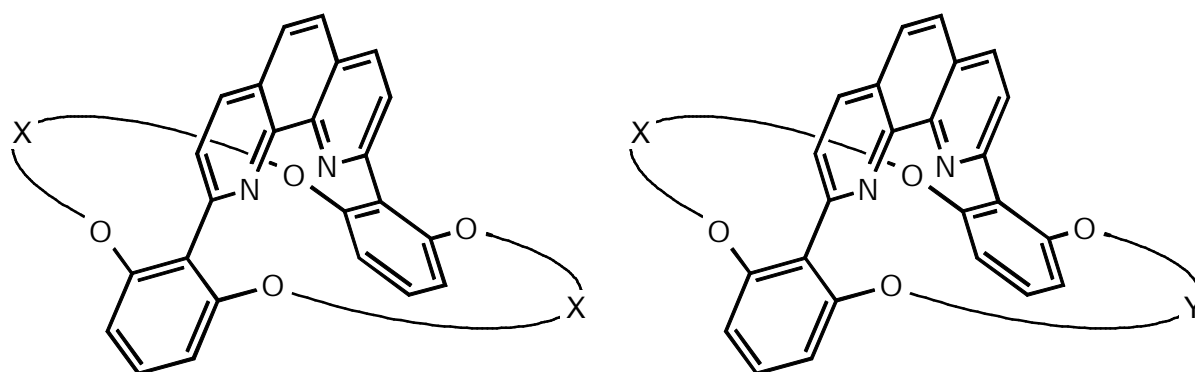


Abb. 5-2: Schematische Darstellung von Kupfer(I)-Komplexen Konkaver 1,10-Phenanthroline (die Arylbrückenköpfe sind als Kreise und die Alkylenketten als Elipsen vereinfacht dargestellt). Links: Absättigung freier Koordinationsstellen des Kupfer(I)-Ions durch Lösungsmittelmoleküle oder Gegenionen (LM), rechts: Darstellung des Kupfer(I)-carbenoids (R = Me, Et oder *t*-Bu).

Nach Zugabe eines Diazoacetates bildet sich an diesen Koordinationsstellen nach Abspaltung von Stickstoff das Kupfercarbenoid aus (s. Abbildung 5-2 rechts). Der Einfluß der sterischen Abschirmung von verschiedenen 1,10-Phenanthroline-Liganden wurde für viele Beispiele in Bezug auf Diastereoselektivität und Ausbeuten an Cyclopropanierungsprodukten und

Nebenprodukten (Fumarat und Maleat) bereits untersucht.<sup>[22, 23]</sup> In dieser Arbeit war herauszufinden, wie die neu dargestellten Konkaven 1,10-Phenanthroline diese katalysierten Reaktionen beeinflussen.

Zum Vergleich mit den von M. Hagen<sup>[47, 22]</sup> erzielten Ergebnisse wurde sowohl das 2,9-Bis(dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**45**) als auch die beiden in der eigenen Diplomarbeit bereits dargestellten Konkaven 1,10-Phenanthroline **61a** und **61c** eingesetzt. Mit Liganden, welche in der Struktur diesen beiden sehr ähnlich sind, konnte M. Hagen eine sehr gute *anti*-Selektivität erreichen.<sup>[22]</sup> F. Löffler zeigte, daß mit 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arenen<sup>[16]</sup> eine relativ gute *syn*-Selektivität erreicht werden konnte.<sup>[23]</sup> Die in dieser Arbeit synthetisierten 2,9-Bisaryl-1,10-phenanthroline enthalten neue Variationen der Struktur. Ihr Einfluß in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten war detailliert zu untersuchen.



	X
<b>45</b>	-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-
<b>61a</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>
<b>61c</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>

	X	Y
<b>61b</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>
<b>61d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>
<b>62</b>	-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>

Abb. 5-3: In den Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen eingesetzte Konkave 1,10-Phenanthrolin-Liganden. Links: bereits eingesetzte oder den eingesetzten strukturell ähnliche Liganden zur Bestätigung der Literaturergebnisse,<sup>[22, 23]</sup> rechts: in der Struktur modifizierte Liganden.

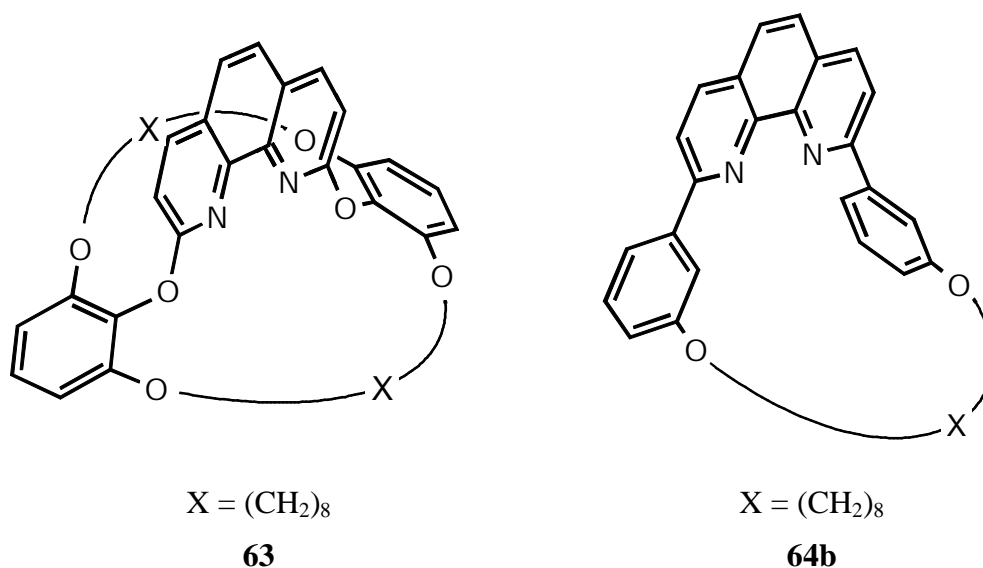


Abb. 5-4: In den Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen eingesetzte modifizierte Konkave 1,10-Phenanthrolin-Liganden. Links: Ligand mit einem Sauerstoffatom zwischen den Arylbrückenköpfen und der 1,10-Phenanthrolinbrücke **63**. Rechts: Ligand mit nur einer Octamethylenkette in *meta*-Stellung **64b**.

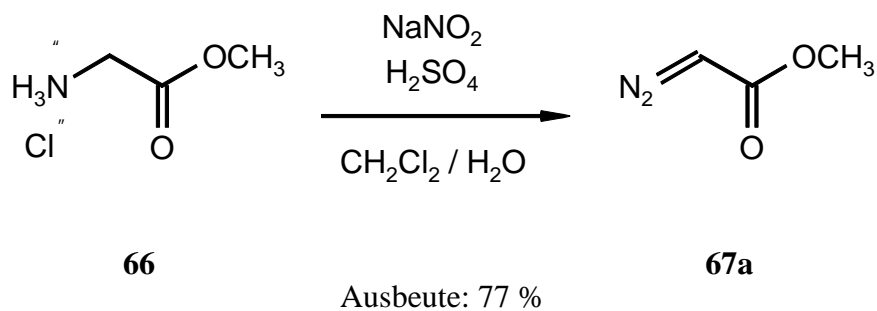
### 5.3 Verwendete Diazoverbindungen und Alkene

Um den sterischen Einfluß der in dieser Arbeit synthetisierten Konkaven 1,10-Phenanthroline, eingesetzt in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen, zu untersuchen, sollten Diazoacetate und Olefine mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen verwendet werden.

#### 5.3.1 Diazoverbindungen, Synthese von Methyl diazoacetat (MDA, **67a**)

Als Diazoverbindungen wurden Methyl diazoacetat (MDA, **67a**), Ethyl diazoacetat (EDA, **67b**) und *tert*-Butyl diazoacetat (TBDA, **67c**) eingesetzt. EDA (**67b**) wurde käuflich erworben, TBDA (**67c**) wurde freundlicher Weise von M. Hagen zur Verfügung gestellt<sup>[47]</sup> und MDA (**67a**) wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt.<sup>[131]</sup>

Durch Diazotierung von Glycinmethylester-Hydrochlorid (**66**) mit Natriumnitrit unter sauren Bedingungen in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Wasser wurde eine Ausbeute von 77 % erreicht. Da MDA (**67a**) in reiner Form instabil ist, wurde die Lösung eingengt und der Gehalt wurde durch Zusatz von Dimethylfumarat als Standard  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch bestimmt. <sup>[47]</sup>



### 5.3.2 Eingesetzte Alkene

Die in der Literatur beschriebenen Cyclopropanierungen von Alkenen wurden am häufigsten mit Styrol (**68**) durchgeführt, weshalb dieses zur besseren Vergleichbarkeit der erreichten Selektivitäten eingesetzt wurde.

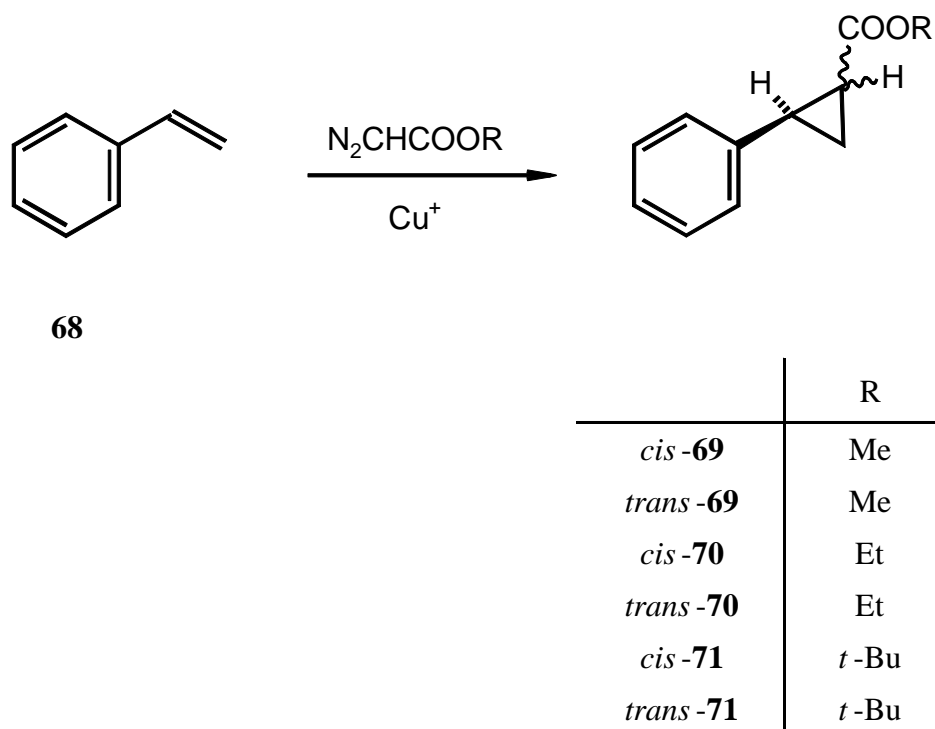


Abb. 5-5: Cyclopropanierungsprodukte von Styrol (**68**) mit MDA (**67a**), EDA (**67b**) und TBDA (**67c**).

Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen zeigten im Vergleich zu anderen verwendeten Alkenen die extremsten Selektivitäten.<sup>[22, 23]</sup> Aus diesem Grund sollte dieses Olefin ebenfalls verwendet werden.



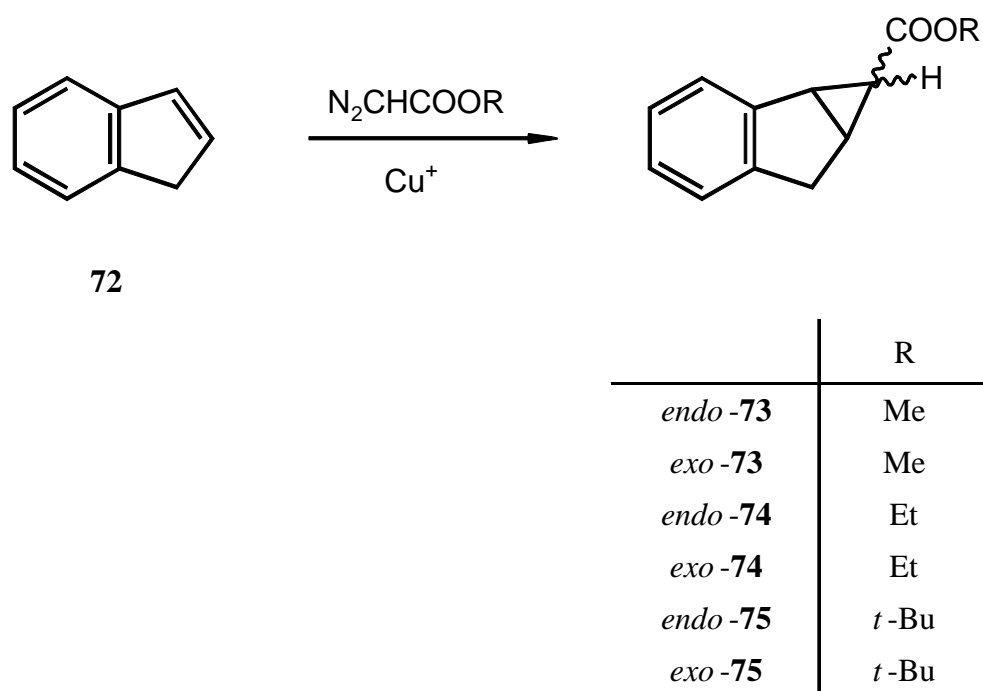


Abb. 5-6: Cyclopropanierungsprodukte von Inden (**72**) mit MDA (**67a**), EDA (**67b**) und TBDA (**67c**).

## 5.4 Durchführung der Cyclopropanierungen

Die Cyclopropanierungen wurden wie in der Literatur beschrieben durchgeführt.<sup>[18]</sup> Als Kupfer(I)-Salz wurde Kupfer(I)-trifluormethansulfonat gewählt, weil sich dieses in 1,2-Dichlorethan als relativ gut löslich erwies. Alle Reaktionen wurden unter gleichen Bedingungen in einem Batchansatz durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit untereinander und mit den in der Literatur durchgeführten Reaktionen sicherzustellen.<sup>[22, 23]</sup>

Die Komplexbildung von Konkaven 2,9-bisarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen mit Kupfer(I)-Ionen ist bereits gut untersucht<sup>[130]</sup> und für die Liganden **43**, **62** und **64b** in dieser Arbeit nachgewiesen worden (s. Kapitel 4.1).

Durch Verwendung eines Ligand:Kupfer-Verhältnisses von 1.2 : 1 sollte sichergestellt werden, daß keine nichtkomplexierten Kupfer(I)-Ionen in der Lösung vorliegen, da diese häufig eine andere Selektivität aufweisen als die hier verwendeten Kupfer-Ligand-Systeme

und somit die Meßergebnisse verfälschen könnten. Im Falle von 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyloxy)-1,10-phenanthrolin (**43**) konnte mit Hilfe eines „Job-Plots“ nachgewiesen werden, daß in Lösung auch ein 2:1-Komplex (Ligand:Metall) vorliegt (s. Kapitel 4.1), der auf Grund keiner freien Koordinationsstelle eine katalytisch inaktive Spezies in dieser Reaktion darstellt. Hier sollte durch Erhöhung des Ligandenanteils im Verhältnis Ligand:Kupfer(I) nachgewiesen werden, ob in der Lösung bei Verhältnissen von 2:1 und höher nur noch der inaktive 2:1-Komplex vorliegt, oder ob hier noch Katalyseaktivität zu beobachten ist.

## 5.5 Qualitative und quantitative Analyse der Cyclopropanierungsprodukte

Die jeweiligen Cyclopropanierungsprodukte sind bereits bekannt und charakterisiert, so daß auf eine Isolation und qualitative Untersuchung verzichtet wurde. Hier sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[18]</sup>

Die quantitative Analyse der Cyclopropanierungsprodukte erfolgte durch gaschromatographische Untersuchungen unter gleichen Bedingungen, wie in der Literatur beschrieben.<sup>[18]</sup> Nach Filtration mit Diethylether über Kieselgel zur Abtrennung des Metallkomplexes wurden nach der Methode des internen Standards durch Zugabe von *n*-Hexadecan die Ausbeuten der jeweiligen *syn*- und *anti*-Cyclopropanierungsprodukte und der Nebenprodukte (Fumarat und Maleat) soweit möglich bestimmt. Die Retentionszeiten  $t_{\text{Ret}}$  der einzelnen Produkte wurden der Literatur entnommen.<sup>[18]</sup> Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Ergebnisse auf Grund der Reproduzierbarkeit durch Dreifachbestimmung ermittelt. Für jeden Reaktionsansatz wurden zwei Chromatogramme aufgenommen und ein Mittelwert gebildet, um eventuell auftretende Fehler bei der gaschromatographischen Untersuchung ausschließen zu können. So konnte der systematische Fehler auf ein Minimum von 10 % gesenkt werden. Die Ergebnisse sind im Kapitel 5.6 für Cyclopropanierungen mit EDA (**67b**) und für andere verwendete Diazoacetate (MDA (**67a**) und TBDA (**67c**)) in Kapitel 5.7 aufgeführt. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet im Kapitel 5.8 statt. Der in diesen Kapiteln verwendete Begriff der Referenzreaktion meint die Reaktion mit den entsprechend eingesetzten Olefin und Diazoacetat mit nicht komplexierten Kupfer(I)-Ionen.

## 5.6 Cyclopropanierung von Styrol (68) und Inden (72) mit EDA (67b)

Die Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) und Inden (**72**) mit EDA (**67b**) und unterschiedlichen Konkaven 1,10-Phenanthrolinen wurden bereits gut untersucht.<sup>[22, 23]</sup> So hat ein Vergleich der Diastereoselektivitäten ergeben, daß mit Einsatz von bimakrocyclischen Konkaven 1,10-Phenanthrolinen analog **61a** und **61c** eine bevorzugte Bildung des *anti*-Produktes im Falle von Styrol (**68**) vorlag. Durch Einsatz von Inden (**72**) als 1,2-disubstituiertes Olefin konnten bei Verwendung von TBDA (**67c**) diese *anti-syn*-Verhältnisse auf > 99:1 gesteigert werden. Wie in den meisten Fällen war auch hier eine Erhöhung der Ausbeuten an Cyclopropanierungsprodukten im Vergleich zu den Referenzreaktionen, durchgeführt mit nichtkomplexierten Kupfer(I)-Ionen zu beobachten.

### 5.6.1 Ausbeuten

Zuerst wurden die Cyclopropanierungen mit EDA (**67b**) durchgeführt. Als Referenz diente die analoge Reaktion mit Kupfer(I)-trifluormethansulfonat ohne Zusatz eines Liganden. Die erzielten Ausbeuten mit Styrol (**68**) und Inden (**72**) mit EDA (**67b**) ohne Liganden und mit den in Kapitel 5.2 vorgestellten (s. auch Ausklapptafel) sind in den Abbildungen 5-7 und 5-8 dargestellt.

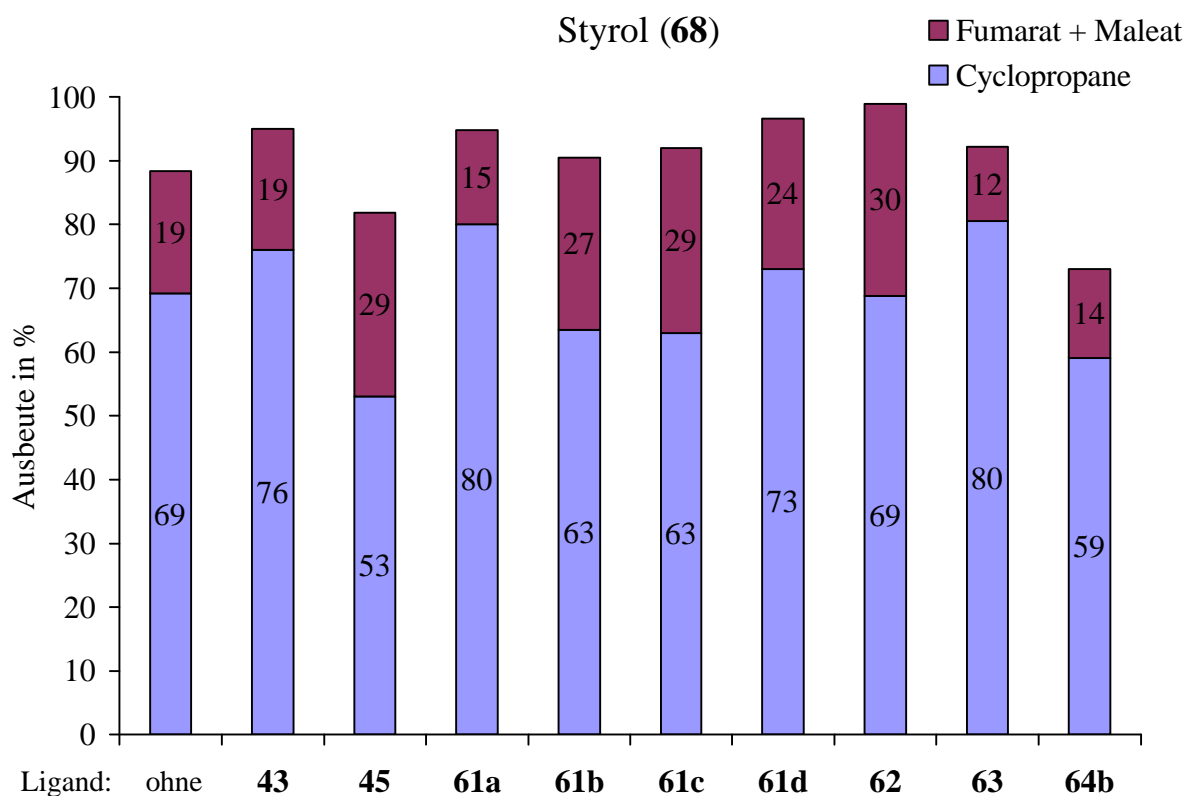


Abb. 5-7: Ausbeuten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**) in Gegenwart verschiedener Konkaver 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

Die Gesamtausbeuten der Cyclopropanierungen (Cyclopropane und Nebenprodukte Fumarat und Maleat) (90 - 99 %) lagen meist über der Ausbeute, die bei der Referenzreaktion (88 %) beobachtet wurde. Lediglich für die Fälle des Tetramethylethers **45** (82 %) ohne geschlossenen Cyclus und **64b** (73 %) mit einer Octamethylenkette in der *meta*-Position konnten keine Ausbeuten in dieser Höhe erreicht werden. Der Anteil an Nebenprodukten nimmt bei der Verwendung einiger Liganden zu, von 19 % ohne Ligand bis auf ca. 30 % im Falle des Tetramethylethers **45**, des Bimakrocyclus **61c** und des Monomakrocyclus **62**. Aus der Zunahme der Gesamtausbeuten bei Einsatz der Liganden **43**, **61**, **62**, und **63** läßt sich schließen, daß der jeweils eingesetzte Konkave 1,10-Phenanthrolin-Ligand an das Kupfer(I)-Ion komplexiert und hierdurch die Bildung der Cyclopropane bevorzugt vor anderen Nebenprodukten verläuft.

Auffällig sind die Ausbeuten der homologen Bimakrocyclen mit zwei Alkylenketten in den beiden *ortho*-Positionen **61**. Im Falle von **61b**, mit zwei Nonamethylen- und **61c** mit zwei Decamethylenketten in den *ortho*-Positionen, lagen die Ausbeuten an Cyclopropanierungs-

produkten **70** (je 63 %) leicht unterhalb der bei der Referenzreaktion (69 %) beobachteten. Die Ausbeute an Nebenprodukten ist jedoch um ca. 10 %-Punkte gestiegen, so daß eine ähnliche Gesamtausbeute von ca. 90 % zu verzeichnen war. Bei der Verwendung von **61a** konnte jedoch eine Erhöhung der Ausbeute von Cyclopropanen (Ausbeute: 80 %) beobachtet werden, während nur noch 15 % an Nebenprodukten vorlagen. Die Ausbeuten bei Verwendung von **61d** mit zwei Alkylketten unterschiedlicher Länge in den *ortho*-Positionen glichen im Großen und Ganzen denen des Bimakrocyclus **61a** mit *ortho*-ständigen Octamethylenketten.

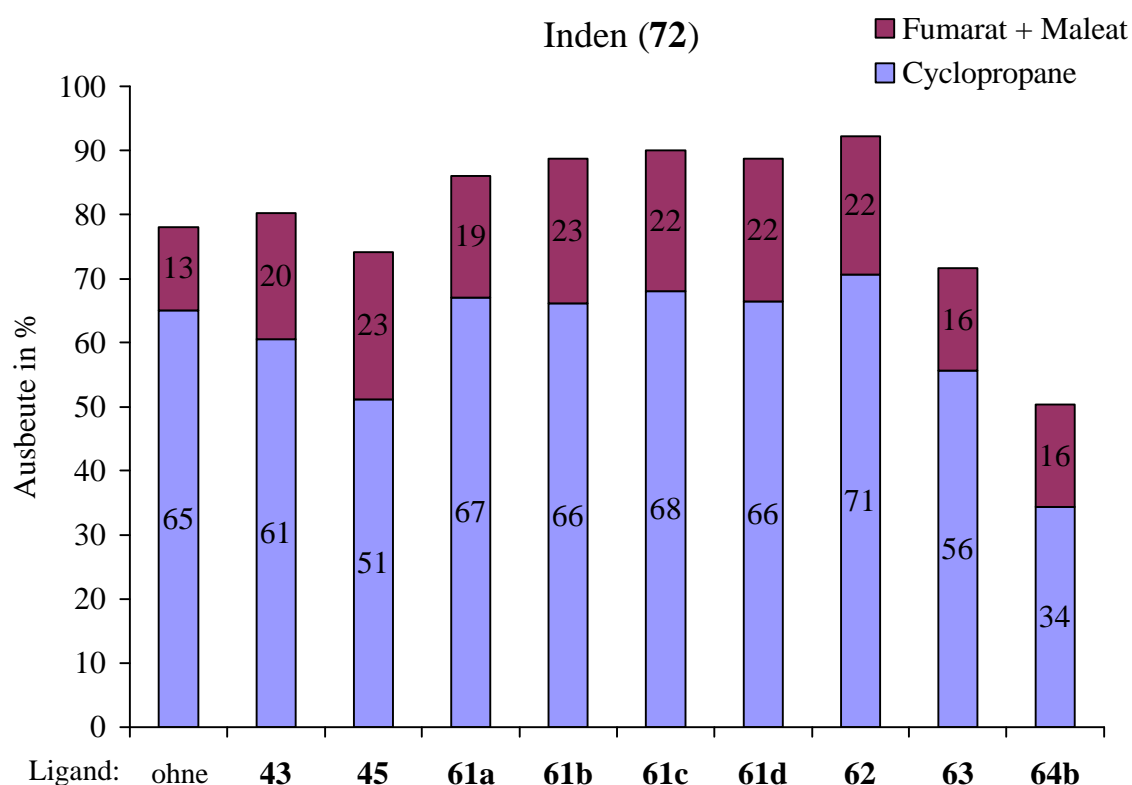


Abb. 5-8: Ausbeuten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit EDA (**67b**) in Gegenwart verschiedener Konkaver 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

Mit Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Indens (**72**) als 1,2-disubstituiertes Alken waren im Vergleich zu Styrol (**68**) bei den meisten durchgeführten Reaktionen niedrigere Ausbeuten zu verzeichnen. Ein Vergleich der Reaktionen durchgeführt mit unterschiedlichen Kupfer(I)-Komplexen ergab, daß die Ausbeuteunterschiede im Allgemeinen bei Inden (**72**) geringer als bei der Verwendung von Styrol (**68**) waren. Bei Einsatz von Liganden mit relativ geringem sterischen Anspruch, zum Beispiel den Tetramethylethern **43** und **45**, zeigten sich nur marginale Unterschiede zu den erreichten der Referenzreaktion (65 % Cyclopropane, 33 %

Nebenprodukte). Die Cyclopropanierungsreaktionen, durchgeführt mit Einsatz von **61** und **62**, mit Alkylenketten in beiden oder nur einer *ortho*-Position, ließen ähnliche Ausbeuten an Cyclopropanen (66 - 71 %) und Nebenprodukten (19 - 23 %) beobachten. Für die Reaktion mit **63**, als bimakrocyclischer Bisdiarylether konnte eine Ausbeute bestimmt werden, die geringer war als die, erreicht durch die Referenzreaktion (56 % Cyclopropane und 16 % Nebenprodukte, Referenzreaktion: 65 % und 13%). Im Gegensatz hierzu erwies sich der Makrocyclus **64b** mit einer *meta*-ständigen Octamethylenkette jedoch als ausbeutesenkend im Hinblick auf die Bildung von Cyclopropanierungsprodukten (Ausbeute Cyclopropane: 34 %).

Für **43** mit Aryloxysubstituenten in den 2- und 9-Positionen des 1,10-Phenanthrolins wurden Untersuchungen bei unterschiedlichen Ligand-Kupfer(I)-Ion-Verhältnissen durchgeführt. Hierzu wurde Styrol (**68**) als zu cyclopropanierendes Olefin eingesetzt. Für **43** wurde bereits herausgefunden, daß in Lösung ein Gleichgewicht zumindest zwischen 1:1- und 2:1-Komplexen mit einem Kupfer(I)-Ion vorliegt (s. Kapitel 4.1). Der 2:1-Komplex erweist sich in Cyclopropanierungsreaktionen von Alkenen durch Absättigung aller Koordinationsstellen am Kupfer(I)-Ion als inaktiv. Durch Erhöhung der Äquivalente an Ligand sollte der in Lösung vorliegende Anteil die Bildung dieses Komplexes durch Verschiebung des Gleichgewichtes bevorzugen. Liegt dieser alleine in der Reaktionslösung vor, sollte keine Cyclopropanierungsreaktion mehr stattfinden, liegt immer noch der aktive 1:1-Komplex vor, so sollte ein Umsatz beobachtbar sein, jedoch mit eventuell geringerer Ausbeute.

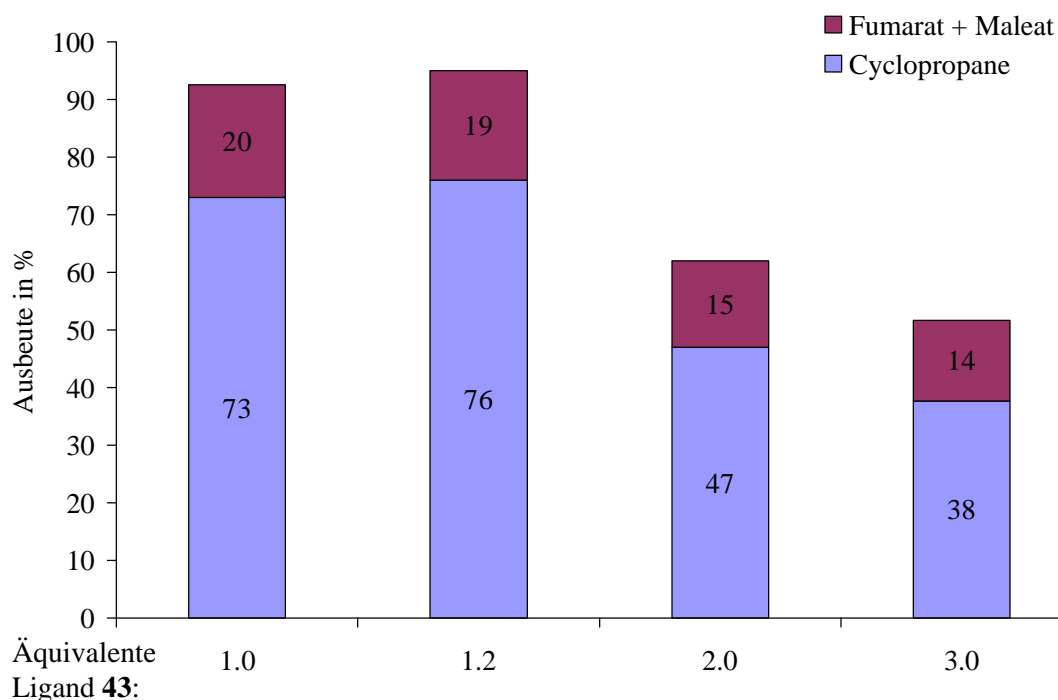


Abb. 5-9: Ausbeuten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**). Als Ligand wurde der Bisdiarylether **43** eingesetzt und das Ligand:Kupfer(I)-Verhältnis wurde zwischen 1 und 3 variiert.

Bei Verwendung eines Ligand:Kupfer(I)-Verhältnisses von 1 und 1.2 waren kaum Ausbeuteunterschiede zu erkennen (ca. 75 % Cyclopropane und ca. 20 % Nebenprodukte). Jedoch sank die Ausbeute an Cyclopropanierungsprodukten bei einem Verhältnis von 2 und noch weiter bei 3 verwendeten Äquivalenten des Liganden in Bezug auf das eingesetzte Kupfer(I)-Ion (38 % bei 3 Äquivalenten). Dies bedeutet, daß zwar das Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen Komplexen zugunsten des inaktiven 2:1-Komplexes verschoben ist, aber immer noch der 1:1-Komplex als aktive Spezies in Lösung vorliegt. Daß dieser Anteil aber geringer geworden ist, zeigt sich deutlich in der zurückgegangenen Gesamtausbeute bei 3 verwendeten Äquivalenten des Liganden auf 52 %. Hieraus läßt sich schließen, daß der in diesen Cyclopropanierungsreaktionen inaktive 2:1-Komplex eine nicht allzu große Assoziationskonstante  $K_{\text{ass}}$  besitzt. Sie liegt in einer Größenordnung, daß bei einem dreifachen Überschuß (Konzentration des Liganden in Lösung bei 3 verwendeten Äquivalenten  $c = 0.025 \text{ mmol/l}$ ) von **43** der 2:1- nicht zu 100 %, sondern ein stetiges Gleichgewicht mit dem 1:1-Komplex in Lösung vorliegt.

### 5.6.2 Diastereoselektivitäten

Zur Bestimmung der Diastereoselektivitäten wurde auf Grund der identischen Summenformel der stereoisomeren Cyclopropanierungsprodukte angenommen, daß die Signale im Gaschromatogramm ohne Flächenkorrekturfaktoren ins Verhältnis gesetzt werden können. Abbildung 5-10 zeigt die Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropanierung von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**) in Gegenwart der in Kapitel 5.2 vorgestellten Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

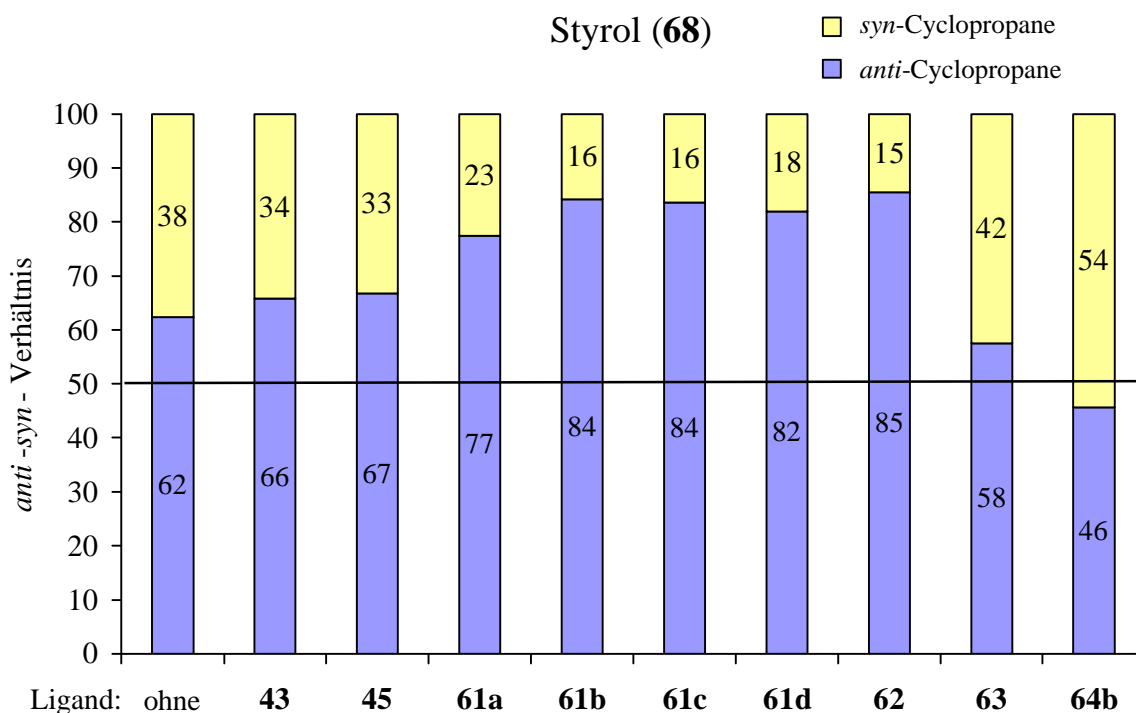


Abb. 5-10: Diastereoselektivitäten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**) in Gegenwart verschiedener Konkaver 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

Die erreichten Diastereoselektivitäten mit nicht komplexierten Kupfer(I)-Ionen und dem Tetramethylether **45** stimmten mit den Literaturergebnissen überein.<sup>[47]</sup> Diese Cyclopropanierungen zeigten nur sehr wenig Unterschiede in Bezug auf das Diastereomerenverhältnis zur Referenzreaktion (*anti-syn*-Verhältnisse der Referenzreaktion: 62:38 und mit Einsatz von **45**: 67:33). Genauso konnten bei Verwendung von **43** nur marginale Unterschiede zur Referenzreaktion bei den Diastereoselektivitäten beobachtet werden (*anti-syn*-Verhältnis:



66:34). Cyclopropanierungen, durchgeführt mit **61**, mit zwei Alkylketten in den *ortho*-Positionen, zeigten eine Verschiebung der Selektivitäten in Richtung der *anti*-Produkte (*anti-syn*-Verhältnisse von 77:23 bis 84:16). Jedoch war kein großer Einfluß der unterschiedlichen Länge der jeweiligen Alkylketten erkennbar. Der Monomakrocyclus **62** mit nur einer Alkylkette und anstelle einer zweiten zwei Methoxysubstituenten, nimmt strukturell gesehen eine Mittelstellung zwischen dem Tetramethylether **45** und dem Bimakrocyclus **61a** ein. Die Diastereoselektivität zeigte eine Bevorzugung des *anti*-Cyclopropane (*anti-syn*-Verhältnis 85:15). Diese lag in derselben Größenordnung wie die durch den Bimakrocyclus **61b** mit *ortho*-ständigen Nonamethylenketten erreichte (*anti-syn*-Verhältnis 84:16).

Das Konkave 1,10-Phenanthrolin **63** als bimakrocyclischer Bisdiarylether und **64b** mit einer Octamethylenkette in *meta*-Position lenkten die Stereochemie der Cyclisierungsprodukte **70** in Richtung der *syn*-Cyclopropane. So konnte in beiden Fällen zwar keine überzeugenden *syn*-Selektivitäten bei Styrol (**68**) erreicht werden (*anti-syn*-Verhältnisse 58:42 im Falle von **63** und 46:54 im Falle von **64b**), aber diese Liganden waren in der Lage, die Cyclopropanierungen in der Art zu beeinflussen, daß im Vergleich zur Referenzreaktion (*anti-syn*-Verhältnis 62:38), eine bevorzugtere Bildung der *syn*-Cyclopropane beobachtbar war.

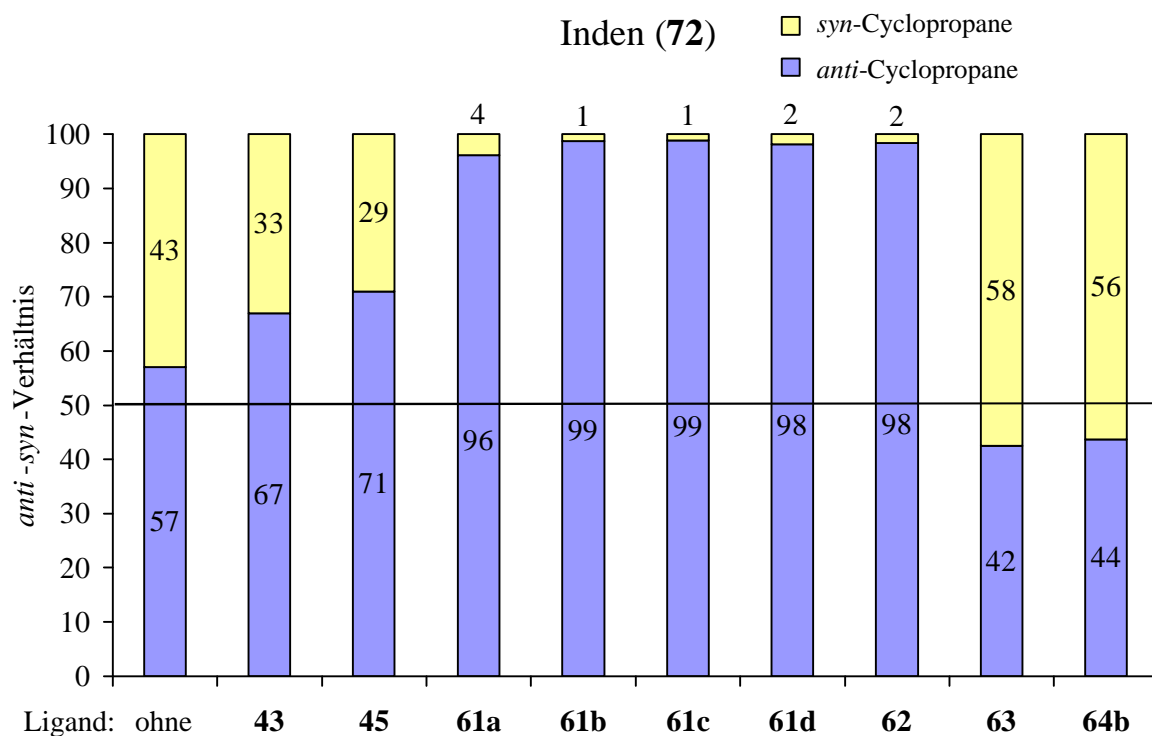


Abb. 5-11: Diastereoselektivitäten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit EDA (**67b**) in Gegenwart verschiedener Konkaver 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

M. Hagen beobachtete,<sup>[22]</sup> daß die mit Styrol (**68**), EDA (**67b**) und Liganden analog **61a** bzw. **61c** erzielten *anti*-Selektivitäten mit Inden (**72**) im Vergleich zu Styrol (**68**) erhöht vorlagen (Erhöhung von 82 % auf 97 %). Diese Tendenz konnte bestätigt werden. Mit allen Konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit einer oder zwei Alkylketten in *ortho*-Position war ein Anteil des *anti*-Produktes von 96 % (im Falle von **61a**) bis 99 % (im Falle von **61b** und **61c**) zu beobachten.

Durch den Einsatz von Kupfer(I)-Komplexen mit **63** als bimakrocyclischer Bisdiarylether und **64b** mit einer *meta*-ständigen Ocatamethylenkette wurde eine Bevorzugung der *syn*-Cyclopropane *endo-74* bei der Cyclopropanierung von Inden (**72**) beobachtet (58 % im Falle von **63** und 56 % im Falle von **64b**). Bei Styrol (**68**) lag im Falle von **64b** ebenfalls eine Verschiebung der Diastereoselektivität in Richtung des *syn*-Cyclopropans (*cis-70*) (54 %) im Vergleich zur Referenzreaktion (38 %) vor, während im Falle von **63** kaum ein Unterschied zu erkennen war (42 %)

## 5.7 Cyclopropanierungen mit anderen Diazoacetaten

M. Hagen beobachtete, daß die Selektivitäten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten in Gegenwart von Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden, eine Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Substrate zeigten.<sup>[22, 23]</sup>

Um den sterischen Einfluß der in dieser Arbeit neu synthetisierten Konkaven 1,10-Phenanthroline auf die Ausbeuten und Diastereoselektivitäten zu untersuchen, wurden die Cyclopropanierungsreaktionen von Styrol (**68**) und Inden (**72**) auch mit MDA (**67a**) und TBDA (**67c**) durchgeführt. Im Vergleich zum bisher eingesetzten EDA (**67b**) besitzt MDA (**67a**) einen geringeren sterischen Anspruch, während TBDA (**67c**) einen deutlich größeren Anspruch hat.

### 5.7.1 Ausbeuten

In den Abbildungen 5-12 und 5-13 sind die erzielten Ausbeuten der Cyclopropanierung von Styrol (**68**) bzw. Inden (**72**) mit MDA (**67a**), EDA (**67b**) und TBDA (**67c**) und ausgewählten Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden dargestellt. Bei der Cyclopropanierung von Inden (**72**) mit MDA (**67a**), unter den in Kapitel 5.4 beschriebenen Bedingungen, konnte die Ausbeute an Nebenprodukten gaschromatographisch nicht eindeutig bestimmt werden. Jedoch konnte den Chromatogrammen entnommen werden, daß der Anteil an Nebenprodukten (Fumarat und Maleat) eine Ausbeute von 10 % nicht überschritt.

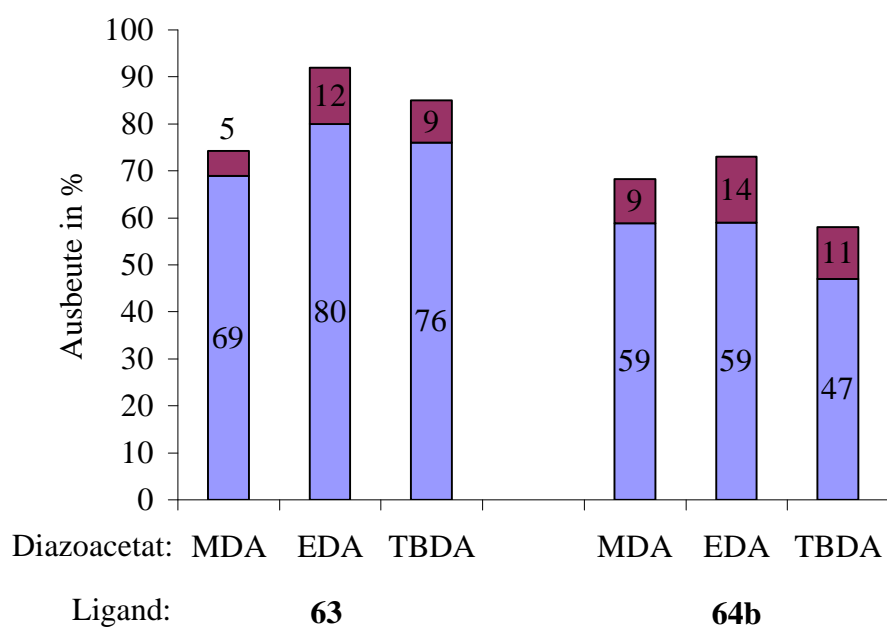
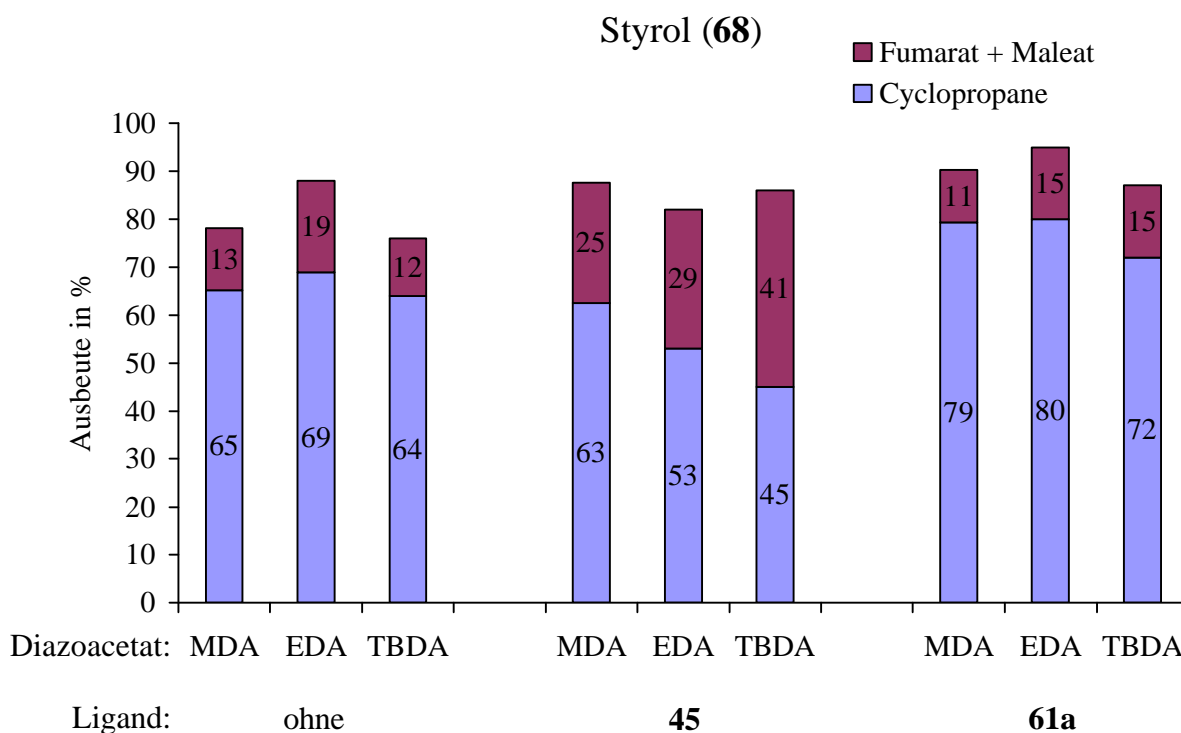


Abb. 5-12: Ausbeuten der Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit MDA (**67a**), EDA (**67b**) und TBDA (**67c**) in Gegenwart von ausgewählten Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

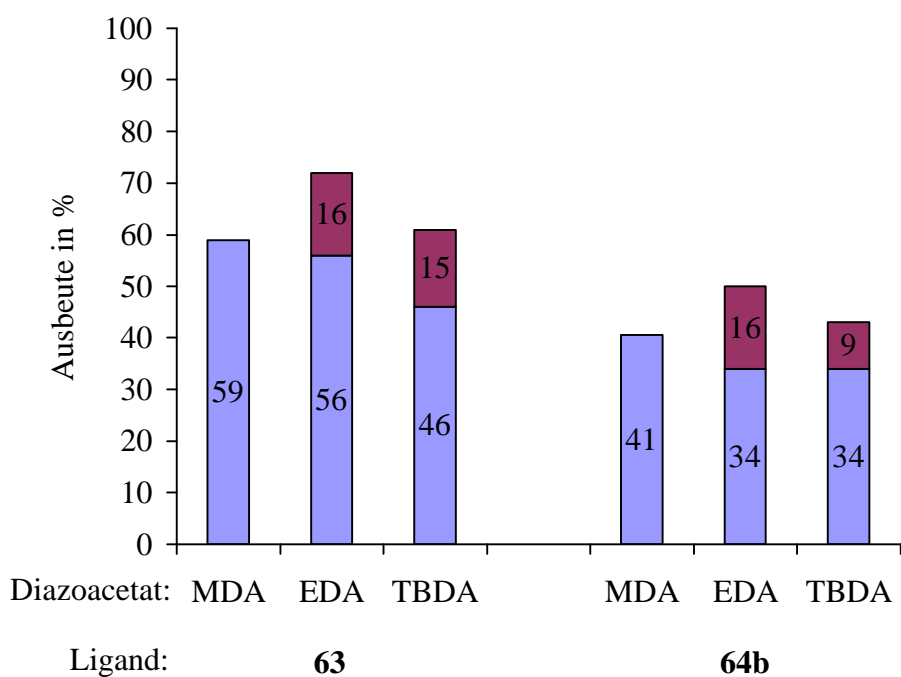
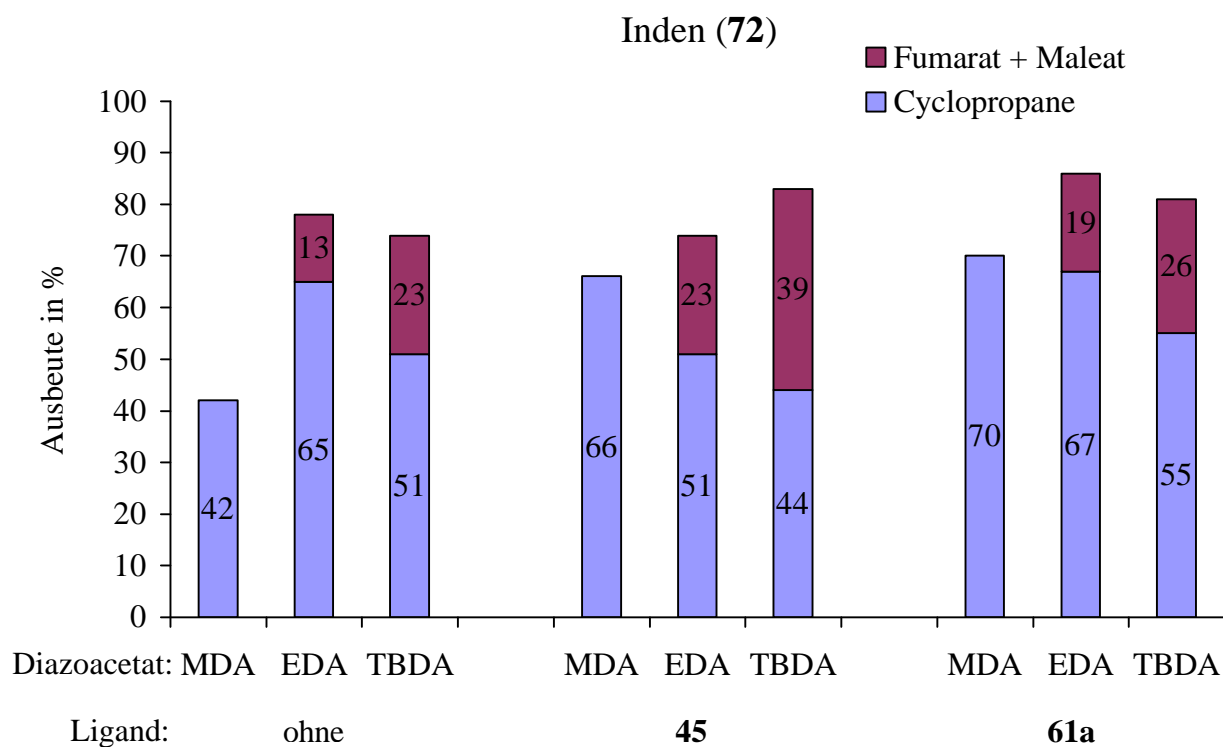


Abb. 5-13: Ausbeuten der Cyclopropanierungen von Inden (72) mit MDA (67a), EDA (67b) und TBDA (67c) in Gegenwart von ausgewählten Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

Die Referenzreaktionen mit nichtkomplexierten Kupfer(I)-Ionen zeigten mit Styrol (**68**) und Inden (**72**) im Großen und Ganzen nur wenig Unterschiede der Ausbeuten mit den jeweils eingesetzten Diazoacetaten (Styrol (**68**) ca. 66 %, Nebenprodukte ca. 15 %, Inden (**72**) ca. 60%, Nebenprodukte ca. 20 %, Ausnahme: MDA (**67a**) und Inden (**72**) Ausbeute Cyclopropane: 42 %). Der Tetramethylether **45** beeinflusste die Cyclopropanierungsreaktionen im Vergleich zur Referenzreaktion im Hinblick auf die Gesamtausbeuten nur wenig (Ausbeute in beiden Fällen: ca. 80 %). Mit Einsatz von TBDA (**67c**) und Styrol (**68**) in Gegenwart von **45** war ein erheblicher Anstieg der Bildung von Nebenprodukten von 12 % auf 41 % zu verzeichnen. Dieses wirkte sich auf Grund einer Abnahme an Cyclopropanierungsprodukten (Abnahme um 19 %-Punkte) aber nur wenig auf die Gesamtausbeute aus.

In Gegenwart des im Vergleich zum Tetramethylether **45** sterisch anspruchsvolleren Liganden **61a** mit zwei *ortho*-ständigen Octamethylenketten sanken die Ausbeuten an Nebenprodukten mit Einsatz von Styrol (**68**) teilweise erheblich mit steigendem sterischen Anspruch des eingesetzten Diazoacetats (mit Einsatz von TBDA (**67c**) im Falle des Bimakrocyclus **61a** von 41 % auf 15 %). Die Bildung an Cyclopropanen bei Verwendung von **61a** lag im Falle von Styrol (**68**) mit allen drei Diazoacetaten in derselben Größenordnung (ca. 80 % mit Einsatz von MDA (**67a**) und EDA (**67b**), 72 % bei Verwendung von TBDA (**67c**) im Falle von Styrol (**68**)), während mit Einsatz des im Vergleich sterisch anspruchsvolleren Indens (**72**) mit EDA (**67b**) bzw. TBDA (**67c**) eine leichte Erhöhung der Ausbeute an Nebenprodukten im Vergleich zu den Referenzreaktionen in Erscheinung trat (Erhöhung von 23 % auf 26 % bei Einsatz von TBDA (**67c**)).

Der Kupfer(I)-Komplex mit dem Bimakrocyclus **63** als Bisdiarylether beeinflusste die Cyclopropanierungen von Inden (**72**) in der Art, daß die Ausbeuten an Cyclopropanierungsprodukten im Vergleich zum Bimakrocyclus **61a** mit direkter Verknüpfung der Brücke mit den Arylbrückenköpfen leicht sanken (von 55 % auf 46 % mit Verwendung von TBDA (**67c**)). In Anbetracht eines systematischen Fehlers in der gaschromatischen Auswertung von maximal 10 % (s. Kapitel 10.3.1) lagen sie durchaus in einem vergleichbaren Bereich mit den durch die Referenzreaktion erreichten (51 %).

Nur geringe Absenkungen der Ausbeuten der Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) im Vergleich zu den jeweiligen Referenzreaktionen waren hingegen bei Verwendung von **64b** mit einer *meta*-ständigen Octamethylenkette zu beobachten. Mit Einsatz von Inden (**72**) ging mit Steigerung des sterischen Anspruchs des jeweils eingesetzten Diazoacetats eine drastische

Senkung der Ausbeuten einher. So war mit Verwendung von Inden (**72**) und TBDA (**67c**) eine Ausbeute von 34 %, während die Referenzreaktion eine Ausbeute von 51 % beobachten ließ. Im Vergleich zur Referenzreaktionen war aber auch eine Senkung der Bildung der Nebenprodukte zu verzeichnen (Absenkung von 23 % auf 9 %).

Zusammenfassend muß man zum Schluß kommen, daß Styrol (**68**), eingesetzt als zu cyclopropanierendes Olefin, keine eindeutige Tendenzen der Ausbeuten in Bezug auf die verwendeten Liganden und Diazoacetate zeigte. Im Gegensatz hierzu waren mit Einsatz von Inden (**72**) deutliche Senkungen der Ausbeuten an Cyclopropanierungsprodukten mit steigendem sterischen Anspruch des jeweils eingesetzten Diazoacetats zu beobachten.

### **5.7.2 Diastereoselektivitäten**

In den Abbildungen 5-14 und 5-15 sind die erzielten Diastereoselektivitäten der Cyclopropanierung von Styrol (**68**) bzw. Inden (**72**) mit MDA (**67a**), EDA (**67b**) und TBDA (**67c**) und ausgewählten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen-Liganden zusammengestellt.

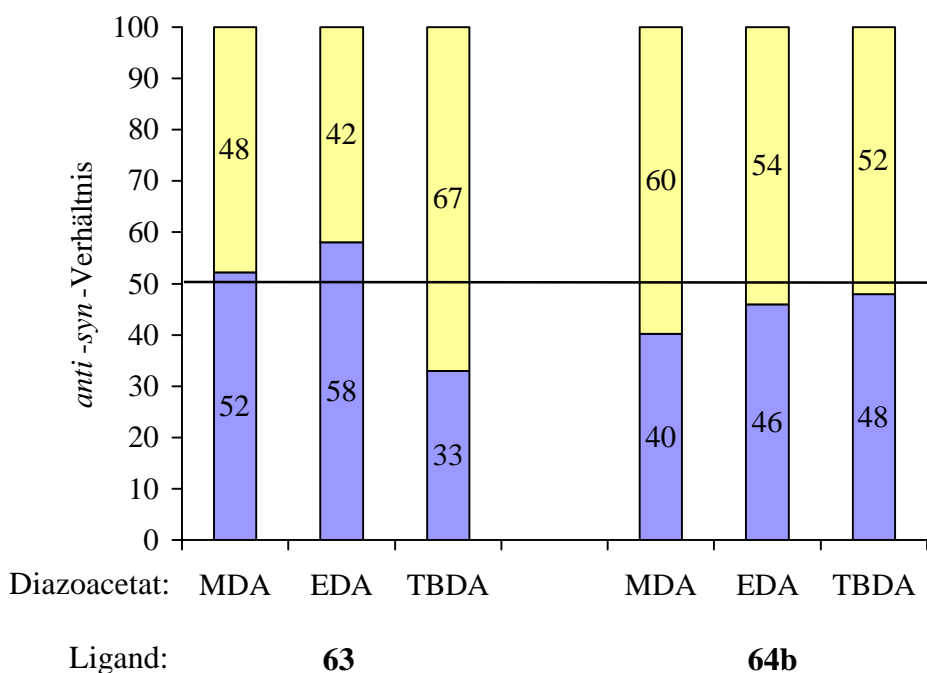
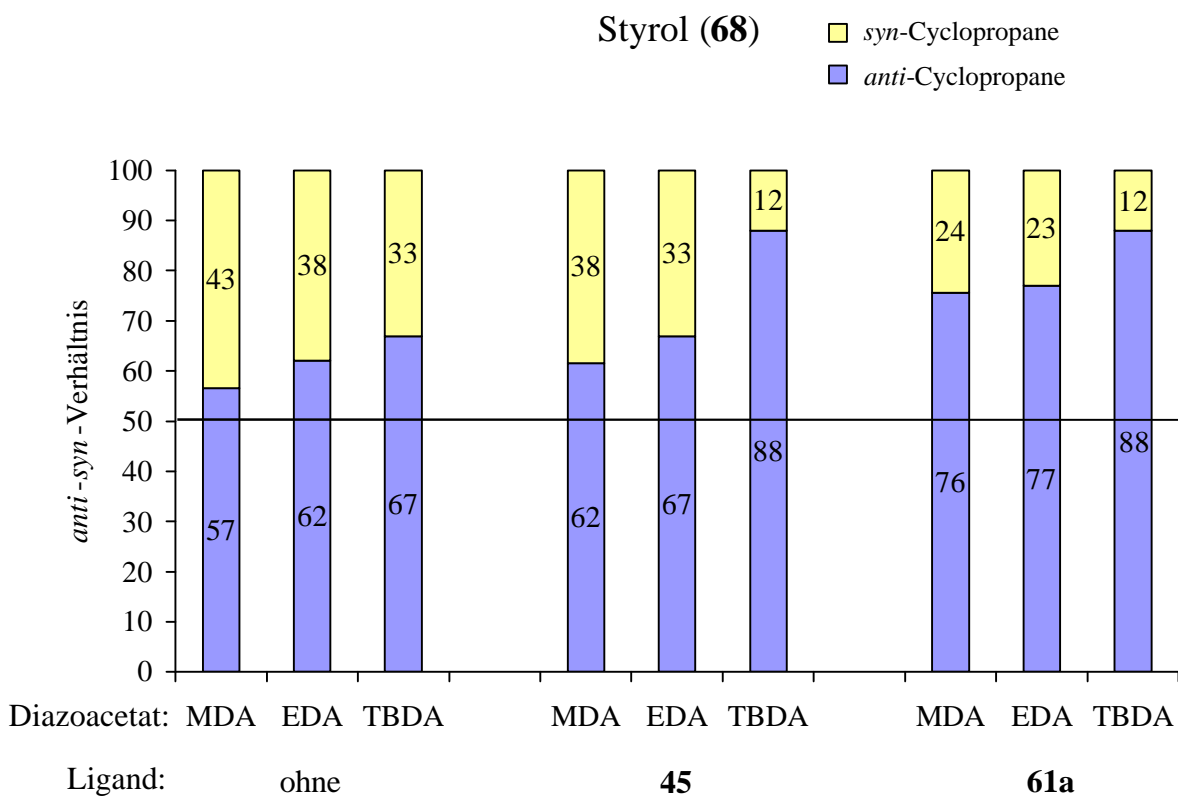


Abb. 5-14: Diastereoselektivitäten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit MDA (**67a**), EDA (**67b**) und TBDA (**67c**) in Gegenwart ausgewählter Konkaver 1,10-Phenanthrolin-Liganden.



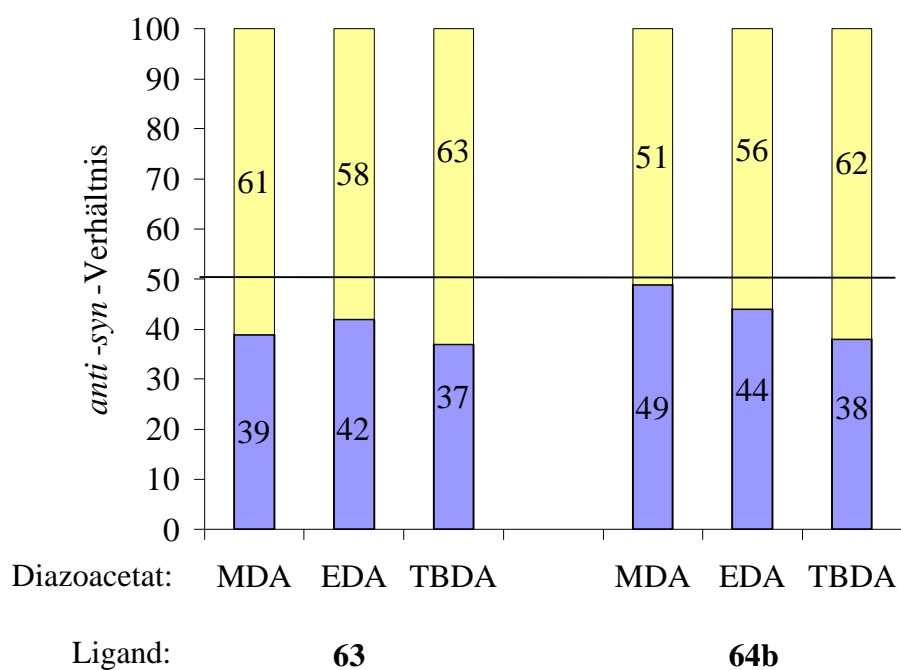
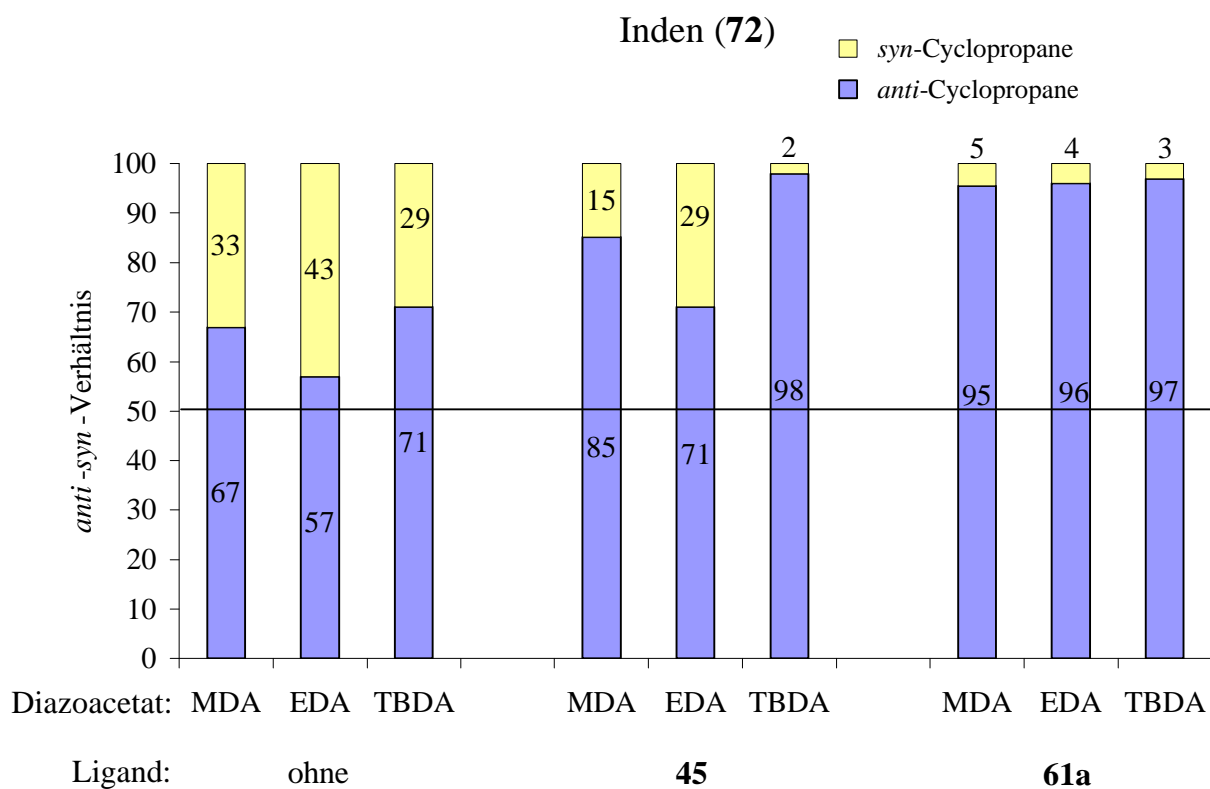


Abb. 5-15: Diastereoselektivitäten der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Inden (72) mit MDA (67a), EDA (67b) und TBDA (67c) in Gegenwart ausgewählter Konkaver 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

Die Diastereoselektivitäten der Referenzreaktionen zeigten bei dem jeweils verwendeten Diazoacetat lediglich geringe Unterschiede. So konnte eine leichte Erhöhung des Anteils an *anti*-Cyclopropanen von 57 %, erzielt mit Einsatz von Styrol (**68**) mit MDA (**67a**) bzw. 62 % bei Verwendung von EDA (**67b**) und 67 % bei TBDA (**67c**) festgestellt werden. Für Inden (**72**) als zu cyclopropanierendem Olefin waren die vorliegenden Unterschiede in keinem direkten Zusammenhang mit dem sterischen Anspruch der verwendeten Diazoacetate zu erkennen (*anti-syn*-Verhältnisse: mit Einsatz von MDA (**67a**) 67:33, EDA (**67b**) 57:43 und TBDA (**67c**) 71:29).

Im Falle von Styrol (**68**) lagen die Diastereomerenverhältnisse bei Einsatz des Tetramethylethers **45** und MDA (**67a**) bzw. EDA (**67b**) in dem Bereich der jeweiligen Referenzreaktionen (ca. 60 % *anti*-Cyclopropan). Nur bei Verwendung von TBDA (**67c**) wurde ein *anti-syn*-Verhältnis von 88:12 beobachtet. Im Falle von Inden (**72**) lag das entsprechende Verhältnis bei 98:2.

Der Kupfer(I)-Komplex des Bimakrocyclus **61a** mit zwei Octamethylenketten in der *ortho*-Position erbrachte mit allen eingesetzten Diazoacetaten eine Selektivität der *anti*-Cyclopropanierungsprodukte von Inden (**72**) von 95 % und größer. Eine Selektivität ähnlicher Größenordnung konnte für Styrol (**68**) nur mit Einsatz des sterisch anspruchsvollen TBDA (**67c**) erreicht werden (88 %). Zusammenfassend konnten die von M. Hagen beobachteten Abhängigkeiten von sterischen Parametern der Substrate bestätigt werden.<sup>[22, 23]</sup>

Durch Einsatz des Bimakrocyclus **63** als Bisdiarylether und des Monomakrocyclus **64b** mit einer *meta*-ständigen Octamethylenkette in Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) und Inden (**72**) wurde im Vergleich zur Referenzreaktion eine bevorzugte Bildung der *syn*-Produkte beobachtet. So wurde für Inden (**72**) mit allen verwendeten Diazoacetaten ein Anteil an *syn*-Cyclopropanen über 50 % verzeichnet. Hierbei war nur eine geringe Abhängigkeit vom eingesetzten Diazoacetat zu erkennen, jedoch war der Anteil an *syn*-Cyclopropanen mit Verwendung von TBDA (**67c**) am größten (63 % im Falle von **63** und 62 % im Falle von **64b**). Nur vereinzelt konnten Unterschiede der Selektivitäten zwischen den beiden eingesetzten Olefinen Styrol (**68**) und Inden (**72**) beobachtet werden, jedoch waren diese nicht in einen Zusammenhang mit sterischen Parametern der eingesetzten Liganden zu bringen. Im Falle der Cyclopropanierung von Styrol (**68**) mit TBDA (**67c**) war die beste *syn*-Selektivität bei den in dieser Arbeit durchgeführten Cyclopropanierungen zu beobachten (*anti-syn*-Verhältnis: 33:67). In Gegenwart von **63** konnte mit EDA (**67b**) nur ein *anti-syn*-Verhältnis

von 58:42 beobachtet werden. Bei Verwendung von Inden (**72**) konnte dagegen mit TBDA (**67c**) ein *anti-syn*-Verhältnis von 37:63 erreicht werden.

In den Cyclopropanierung des Kupfer(I)-Komplexes mit dem Monomakrocyclus **64b** nehmen die Anteile an *syn*-Cyclopropanen mit steigendem sterischen Anspruch der eingesetzten Diazoacetate im Falle von Styrol (**68**) ab, während für Inden (**72**) der umgekehrte Sachverhalt galt. Für den Bimakrocyclus **63** waren solche Tendenzen nicht zu beobachten. Jedoch war für diesen Fall eine größere *syn*-Selektivität für das sterisch anspruchvollere Inden (**72**) als 1,2-disubstituiertes Alken als für Styrol (**68**) mit Ausnahme bei Verwendung von TBDA (**67c**) zu verzeichnen gewesen. Bei Verwendung des Liganden **64b** waren nur geringe Selektivitätsunterschiede in dieser Hinsicht zu erkennen.

Zusammenfassend konnte die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit einer vorliegenden *anti*-Selektivität von den sterischen Ansprüchen der eingesetzten Olefine und Diazoacetate bestätigt werden.<sup>[22, 47]</sup> Eine Variation in der Länge der Alkylketten in *ortho*-Position, zum Beispiel **61b** und **61d**, erbrachte keine großen Unterschiede, weder in den Ausbeuten noch in den Diastereoselektivitäten. Im Gegensatz hierzu beeinflusste eine Positionierung nur einer Octamethylenkette in *meta*-Stellung **64b** die Cyclopropanierung in Richtung der Bildung der *syn*-Cyclopropane. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Verwendung des bimakrocyclischen Bisdiarylethers **63** erzielt. Hierbei zeigte sich für Styrol (**68**) keine eindeutige Abhängigkeit von sterischen Parametern des entsprechenden Diazoacetats, jedoch waren mit TBDA (**67c**) die beste Selektivität (*anti-syn*-Verhältnis: 31:67) zu erkennen. Im Fall von Inden (**72**) in Gegenwart des Liganden **64b** war eine Erhöhung der *syn*-Selektivitäten mit steigendem sterischen Anspruch der Substrate zu erkennen. Allerdings ging hiermit eine Senkung der Ausbeuten an Cyclopropanierungsprodukten einher.

## 5.8 Erklärungsversuch der Ausbeuten und Diastereoselektivitäten

Detaillierte Untersuchungen der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten durch Dichtefunktionalrechnungen führten zum näheren Verständnis des Mechanismus dieser Reaktion.<sup>[45]</sup> Durchgeführte Berechnungen der Energien des Systems Kupfer(I)-Ion, 1,4-Diazabutadien als Modellverbindung für 1,10-Phenanthrolinderivate, Ethen und Diazomethan ergaben, daß diese Reaktion nach zwei unterschiedlichen

Mechanismen verlaufen kann. Einerseits wurde ein Pfad I über Assoziation von Diazomethan an den Kupfer(I)-1,4-Diazabutadien-Komplex und anschließender Abspaltung von Stickstoff gefunden. Nach Assoziation des Olefins bildet sich das Cyclopropan aus, welches abschließend dissoziiert. Andererseits ist ein weiterer Pfad II zu diskutieren. Hier assoziiert im ersten Schritt das Olefin an der Kupfer(I)-Komplex, danach das Diazomethan. Nach Abspaltung von Stickstoff bildet sich das Cyclopropan aus, welches anschließend dissoziiert und der Kupfer(I)-Komplex für weitere Katalysezyklen zur Verfügung steht. Die Lage der Energie des Kupfer(I)-Komplexes mit assoziiertem Cyclopropan liegt deutlich unterhalb der des Komplexes ohne Assoziation, so daß für eine Dissoziation ein stark endergonischer Prozeß vorliegt. Vorstellbar in diesem Zusammenhang ist aber auch, daß der nicht assoziierte Komplex gar nicht vorliegt, sondern das Cyclopropan durch ein weiteres Diazomethanmolekül (Pfad I) bzw. Olefin (Pfad II) aus dem Komplex verdrängt wird.

Durch Pfad II können jedoch die experimentell beobachteten Bildungen der Dimerisierungsprodukte zweier Moleküle Diazoacetat, Fumarat und Maleat, nicht erklärt werden. Hierbei ist bereits zu Beginn das Olefin an das Kupfer(I)-Ion assoziiert und dieses reagiert somit bevorzugt zum Cyclopropan ab. Hieraus läßt sich schließen, daß der Pfad II, obwohl sich die Übergangszustände in den durchgeführten Rechnungen als energieärmer im Vergleich zum alternativen Pfad I erwiesen, nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Das 1,4-Diazabutadien stellt nur ein stark vereinfachtes Modell für die bidentaten 1,10-Phenanthrolin-Liganden dar. Bimakrocyclische, 2,9-bisarylsubstituierte Konkave 1,10-Phenanthroline nehmen keine fixierte Konformation, sondern sehr viele, nahezu energiegleiche Anordnungen ein. Somit ist ein Auffinden des globalen Minimums schwierig, weshalb hierfür keine analogen Rechnungen durchgeführt wurden. Jedoch konnten Rechnungen mit Neocuproin **8** als Ligand durchgeführt werden. Diese zeigten qualitativ ähnliche Ergebnisse wie die für 1,4-Diazabutadien. Gegen Ende dieser Doktorarbeit ist ein Kurzaufsatz erschienen, der die Erkenntnisse über den Verlauf dieser Reaktion zusammenfassend beschreibt.<sup>[25]</sup>

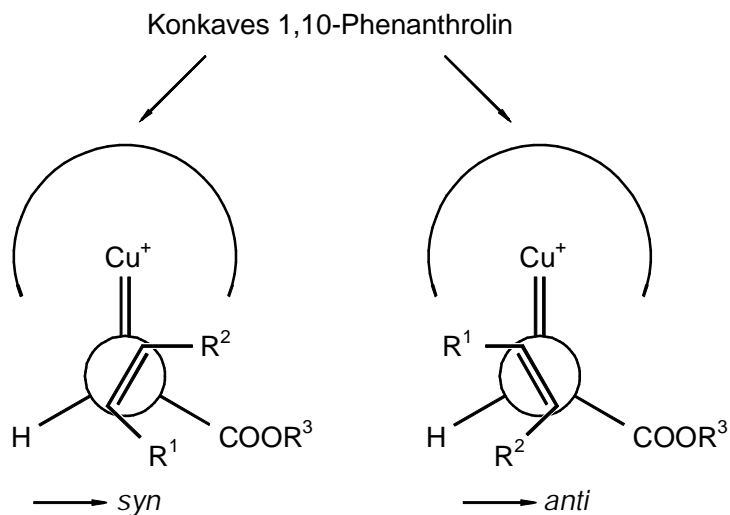


Abb. 5-16: Angriff des Olefins auf das komplexierte Kupfer(I)-Carbenoid in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazooacetaten. Schematische Darstellung der Bildung der *syn*- (links) und *anti*-Cyclopropane (rechts) mit 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen (dargestellt durch einen Halbkreis) verwendet als Ligand. Die Reste  $R^1$  und  $R^2$  deuten an, daß unterschiedliche mono- bzw. 1,2-disubstituierte Alkene eingesetzt wurden.  $R^3 = \text{Me, Et, oder } t\text{-Bu}$ .

Für die 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthroline wurden folgende Überlegungen im Hinblick auf den Mechanismus der Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazooacetaten angestellt. Das Kupfer(I)-Carbenoid befindet sich unterhalb des Makrocyclus, bestehend aus den Alkylketten und den Arylbrückenköpfen in der Ebene des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts. Dieses spaltet das Kupfer(I)-Ligand-System in zwei Seiten. In der einen befindet sich die Estergruppe des eingesetzten Diazooacetats, die andere ist lediglich durch den jeweils verwendeten Liganden mehr oder weniger stark abgeschirmt. Abhängig von der Struktur des Liganden und der Estergruppe sind nun beide Seiten des Komplexes für ein zur Cyclopropanierung eingesetztes Olefin unterschiedlich leicht zugänglich. Ist eine Seite des Kupfer(I)-Komplexes von der Estergruppe abgeschirmt, greift somit das Olefin von der gegenüberliegenden Seite an, und die Bildung des *anti*-Cyclopropans wird beobachtet. Ist diese Seite durch die Estergruppe nur bedingt abgeschirmt, die andere aber durch den Liganden relativ stark, erfolgt ein Angriff von der Seite des Esters, was die Bildung der entsprechenden *syn*-Cyclopropane zur Folge hätte.

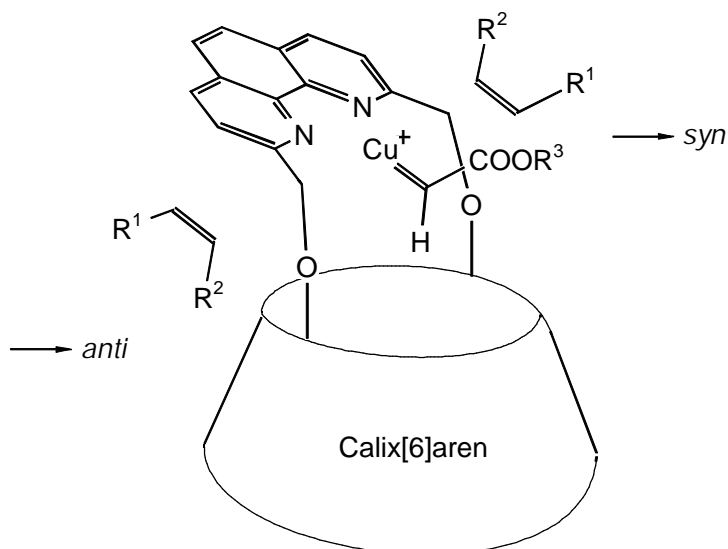


Abb. 5-17: Schematische Darstellung der Bildung der *syn*- und *anti*-Cyclopropane mit einem 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]aren verwendet als Ligand in Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten. Die Reste  $R^1$  und  $R^2$  deuten an, daß verschiedene mono- bzw. 1,2-disubstituierte Alkene eingesetzt wurden.  $R^3 = \text{Me}$ , Et, oder *t*-Bu.

Die Ergebnisse von Rechnungen, durchgeführt für überbrückte Calix[6]arene zeigten, daß das Carbenoid aus der Ebene, aufgespannt durch das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst auf Grund des sterischen Anspruchs des Calix[6]arens herausgedrückt wird.<sup>[45]</sup> Aus Röntgenstrukturen geht hervor, daß das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst nicht senkrecht über dem Calix[6]aren-Makrocyclen angeordnet ist, sondern die obere Hemisphäre zumindest im Kupfer(I)-Carben-Komplex in zwei ungleiche Seiten aufteilt (s. Abbildung 5-17).<sup>[96]</sup> Dadurch, daß die untere Hemisphäre des Komplexes durch das Calix[6]aren stark abgeschirmt ist, kann das Olefin ungehindert nur von derselben Seite, auf der sich auch die Estergruppe aufhält, angreifen. Dieses hat zur Folge, daß eine bevorzugte Bildung der *syn*-Cyclopropane beobachtet wurde. Durch die sterische Abschirmung des Calix[6]arens und die Anordnung des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts ist ein Angriff von der anderen Seite auf das Carbenoid und somit die Bildung der *anti*-Produkte nur erschwert möglich (s. Abbildung 5-17).

Mit diesen Überlegungen sollen die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Cyclopropanierungen (s. Kapitel 5.6 und 5.7) diskutiert werden. Hierzu dienen die

Abbildungen 5-18 bis 5-22, die die abgeschirmten Bereiche (dunkelrot) und die relativ gut zugänglichen Bereiche (hellgrün) der verschiedenen Konkaven 1,10-Phenanthroline kennzeichnen. Die gezeigten Strukturen der Konkaven 1,10-Phenanthroline wurden mit Hyperchem Version 5.1 mit der auf Kraftfeldern basierenden MM+ Methode geometrieoptimiert. Hierfür gilt gleiches wie im vorherigen Abschnitt für die Energiewerte diskutiert. Der Übersicht halber wurde auf eine Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

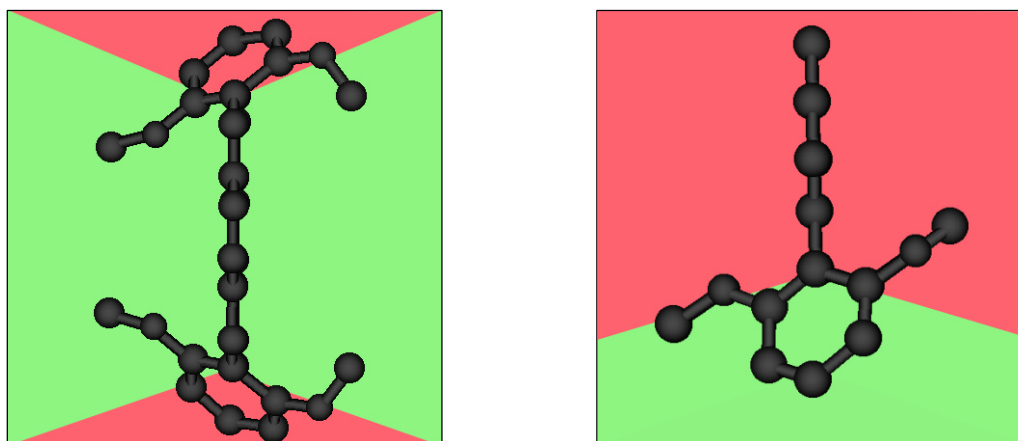


Abb. 5-18: Ligand **45** mit Kennzeichnung sterisch stark (dunkelrot) und wenig abgeschirmter Bereiche (hellgrün). Links: Ansicht von oben auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst, rechts: Ansicht von der Seite auf die hintereinanderliegenden Arylbrückenköpfe.

Aus den Überlegungen zum Mechanismus der Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten folgt, daß sich das Kupfer(I)-Carbenoid unterhalb des Makrocyclus, bestehend aus Alkylketten und der Arylbrückenköpfe, befindet. Durch die sterische Abschirmung durch den Liganden ist ein Angriff eines Olefins bzw. Diazoacetats sowohl von oben, als auch von der Seite der Brückenköpfe gehindert. Diese Regionen sind in Abbildung 5-18 dunkelrot dargestellt. Ein Angriff dieser Substanzen ist nur noch von den in hellgrün dargestellten Bereichen möglich.

Die Abbildung 5-18 zeigt, daß beide Seiten der Ebene, aufgespannt durch das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst, gleichwertig in Bezug auf die sterische Abschirmung durch den Liganden sind. Dies hat zur Folge, daß sich die Estergruppe nach Ausbildung des Kupfer(I)-Carbenoids entweder links- oder rechtsseitig des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts anordnet, und dieses entsprechend sterisch abschirmt. Bei den Cyclopropanierungen, durchgeführt mit **45** als Liganden, sind die hohen Ausbeuten an Nebenprodukten, Fumarat und Maleat, auffällig.

Dieses könnte mit der geringen sterischen Abschirmung des reaktiven Zentrums durch den Liganden zusammenhängen (vergleiche Abbildung 5-19, **61a**). So kommt eine ausgeprägte Konkurrenz zwischen einer Weiterreaktion mit einem weiteren Diazoacetat anstelle eines zugesetzten Olefins zustande.

In Bezug auf die Diastereoselektivitäten zeigten sich deutliche Abhängigkeiten von den sterischen Ansprüchen der verwendeten Olefine und Diazoacetate. Sind diese relativ gering, wie im Falle von Styrol (**68**) und MDA (**67a**), so waren kaum Unterschiede zur Referenzreaktion ohne Komplexierung des Kupfer(I)-Ions zu verzeichnen. Eine Steigerung des sterischen Anspruches der Substrate zeigte jedoch eine erhebliche Verschiebung der Diastereoselektivitäten in Richtung der jeweiligen *anti*-Produkte (*anti-syn*-Verhältnis 98:2 im Falle von Inden (**72**) und TBDA (**67c**)). Diese Tatsache ist mit Abbildung 5-18 leicht zu verstehen. Ist die eine Seite des Komplexes, bestehend aus Ligand **45** und dem Kupfer(I)-Carbenoid durch den *tert*-Butylesterrest in der Art abgeschirmt, kann von dieser Seite ein Angriff des Olefins nur erschwert stattfinden. Dieses kann aber ungehinderter von der gegenüberliegenden Seite an das Carbenoid herantreten, so daß eine *anti*-Selektivität beobachtet werden konnte (vergleiche Abbildung 5-16).

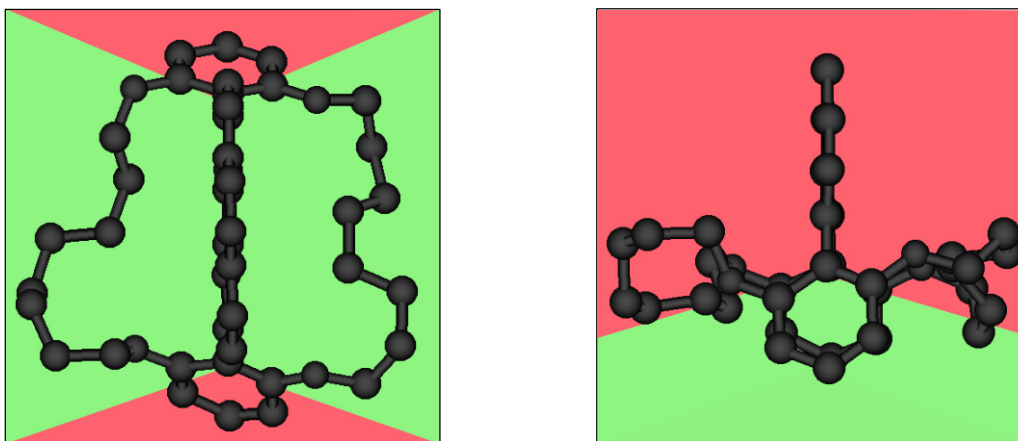


Abb. 5-19: Ligand **61a** mit Kennzeichnung sterisch stark (dunkelrot) und wenig abgeschirmter Bereiche (hellgrün). Links: Ansicht von oben auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst, rechts: Ansicht von der Seite auf die hintereinanderliegenden Arylbrückenköpfe.

Die Diskussion der Ergebnisse für das Konkave 1,10-Phenanthrolin **61a** erfolgt stellvertretend für alle Liganden mit zwei *ortho*-ständigen Alkylketten, da bei Verwendung dieser



Liganden **61** nur marginale Unterschiede in den Ausbeuten und Diastereoselektivitäten zu beobachten waren.

Im Vergleich zum Tetramethylether **45** besitzt der Ligand **61a** den Unterschied, daß jeweils zwei Methylgruppen durch Alkylenketten ersetzt sind. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Liganden, eingesetzt in den Cyclopropanierungsreaktionen, zeigte in beiden Fällen eine bevorzugte Bildung der *anti*-Cyclopropane. Auffällig sind die, im Vergleich zum Tetramethylether **45**, bei Verwendung von **61a** niedrigeren Ausbeuten an Nebenprodukten (Fumarat und Maleat). Durch die eingefügten Alkylenketten scheint ein Angriff eines Diazoacetats auf das Kupfer(I)-Carbenoid deutlich erschwert, so daß ein Rückgang in der Ausbeute der Nebenprodukte zu beobachten war. Die Gesamtausbeuten lagen deutlich höher, als die erreichten durch die Referenzreaktion ohne Einsatz eines Liganden, so daß geschlossen werden konnte, daß durch eine Komplexierung mit **61a** die Reaktion des Kupfer(I)-Carbenoids mit einem Olefin oder Diazoacetat bevorzugt vor anderen Nebenreaktionen abläuft.

Auf die Diastereoselektivität hat die Erhöhung des sterischen Anspruchs ebenso einen Einfluß. So wurden nicht nur bei Verwendung von Inden (**72**), sondern auch mit Einsatz des sterisch anspruchsloseren Styrols (**68**) mit **61a** relativ hohe Stereoselektivitäten beobachtet, während dieses mit **45** nicht der Fall war. Durch die Alkylenkette ist die sterische Abschirmung der Seite, auf der sich die Estergruppe befindet, so groß, daß ein Olefin sehr schwer von dieser an das Kupfer(I)-Carbenoid herantreten kann. Ein Angriff fand mit hoher Selektivität nur von der gegenüberliegenden Seite statt, so daß eine *anti*-Selektivität beobachtet werden konnte.

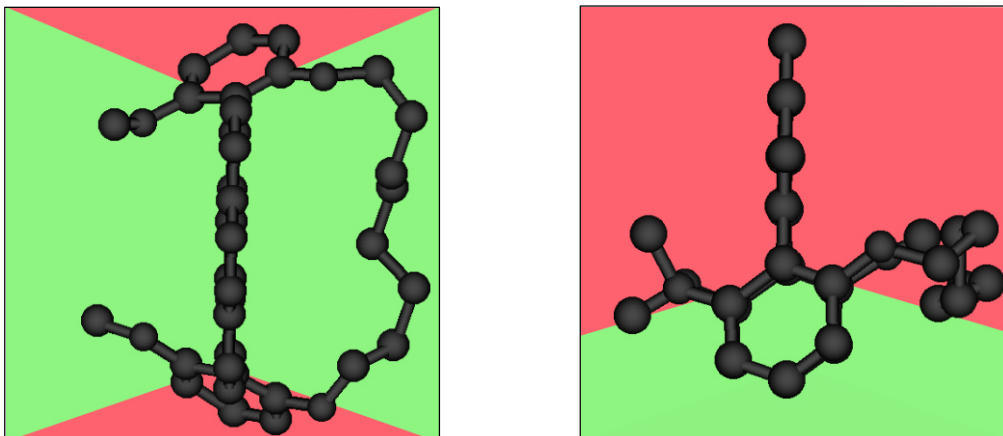


Abb. 5-20: Ligand **62** mit Kennzeichnung sterisch stark (dunkelrot) und wenig abgeschirmter Bereiche (hellgrün). Links: Ansicht von oben auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst, rechts: Ansicht von der Seite auf die hintereinanderliegenden Arylbrückenköpfe.

Für den Fall des Dimethylethers **62** mit nur einer Octamethylenkette in *ortho*-Position wurde eine sehr gute *anti*-Selektivität in guter Ausbeute beobachtet. Dieser Ligand nimmt im Hinblick auf den sterischen Anspruch eine Mittelstellung zwischen dem Tetramethylether **45** mit keiner und dem Bimakrocyclus **61a** mit zwei *ortho*-ständigen Octamethylenketten ein. Nach Zugabe des Diazoacetats könnte erwartet werden, daß sich der Estersubstituent auf der Seite des 1,10-Phenanthrolin-Rückgrates aufhält, die von keiner Alkylenkette abgeschirmt ist (Abbildung 5-20 linke Seite des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts). Würde dies während der Cyclopropanierungsreaktion der Fall sein, so hätte man einen größeren Anteil an *syn*-Cyclopropanen erwartet, da die Abschirmung dieser linken Seite (s. Abbildung 5-20) nach Ausbildung des Kupfer(I)-Carbenoids mit der analogen des Tetramethylethers **45** nahezu identisch ist. Jedoch war die beobachtete Diastereoselektivität in der gleichen Größenordnung wie die mit dem Bimakrocyclus **61a** mit zwei *ortho*-ständigen Alkylenketten erreichte. Während die Ausbeuten, erreicht mit Inden (**72**) als 1,2-disubstituiertes Olefin bei Einsatz von **61a** bzw. **62**, vergleichbar waren, lagen diese mit Styrol (**68**) leicht erhöht vor. Diese Tatsachen ließen folgende Vermutung zu. Die Estergruppe hält sich, zumindest während des Angriffs des Alkens, auf der Seite des Liganden **62** auf, auf der sich auch die Alkylenkette befindet. Hierdurch findet eine rechtsseitige (s. Abbildung 5-20) Abschirmung statt, die mit der beim Bimakrocyclus **61a** diskutierten vergleichbar ist. Durch diese Anordnung ist die gegenüberliegende Seite wenig abgeschirmt, ähnlich wie im Falle des Tetramethylethers **45**. Da die Abschirmung somit für beide Seiten des Komplexes aus Kupfer(I)-Carbenoid und

Ligand **62** derart verschieden ist, konnte somit in den katalysierten Cyclopropanierungen auch für das sterisch weniger anspruchsvolle Sytrol (**68**) eine gute *anti*-Selektivität (*anti-syn*-Verhältnis: 85:15) erreicht werden. Aus demselben Grund lagen die Ausbeuten bei beiden verwendeten Olefinen deutlich höher als zum Beispiel im Falle von **61a**.

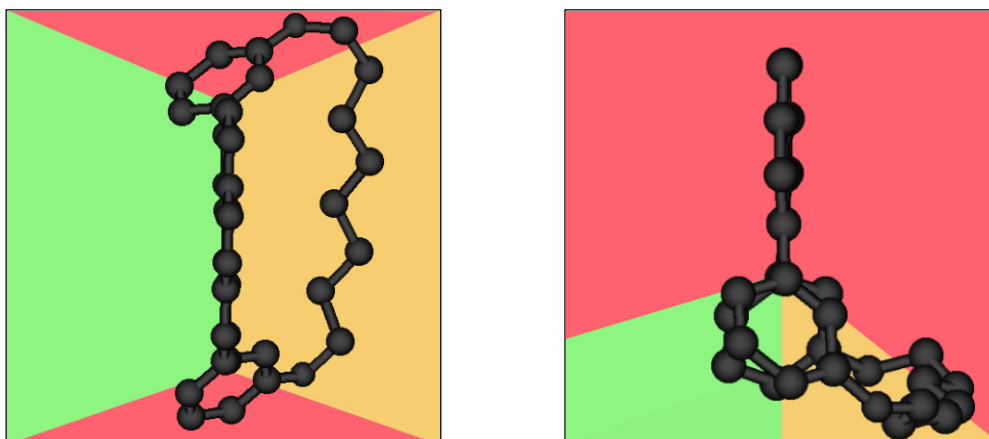


Abb. 5-21: Ligand **64b** mit Kennzeichnung sterisch stark (dunkelrot) und wenig abgeschirmter Bereiche (hellgrün). Mäßig abgeschirmte Bereiche sind orangefarben markiert. Links: Ansicht von oben auf das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst, rechts: Ansicht von der Seite auf die hintereinanderliegenden Arylbrückenköpfe.

Im Vergleich zur Struktur des Monomakrocyclus **62** ist beim Liganden **64b** die Octamethylenkette nicht in der *ortho*- sondern in die *meta*-Stellung positioniert und die Methoxygruppen sind entfallen. Der Monomakrocyclus **62** zeigte eine gute *anti*-Selektivität. Der Ligand **64b** wurde im Hinblick auf einen deutlichen Unterschied des sterischen Anspruches der beiden Seiten des 1,10-Phenanthrolin-Rückgrates synthetisiert (s. Abbildung 5-21: linke Seite (hellgrün): sterisch ungehinderte Region, rechte Seite (orangefarben): durch die Octamethylenkette sterisch abgeschirmter Bereich). Dieses hätte nach Abbildung 5-16 links eine *syn*-Selektivität zur Folge, könnte aber auch aus sterischen Gründen eine desaktivierende Wirkung auf das Kupfer(I)-Carbenoid bewirken. Der Esterrest des Kupfer(I)-Carbenoids befindet sich nach Ausbildung mit Sicherheit auf der hellgrün gekennzeichneten Seite des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts (Abbildung 5-21 linke Seite). Hierdurch und durch die Octamethylenkette sind beide Seiten derart sterisch abgeschirmt, daß gerade mit Verwendung sterisch anspruchsvoller Olefine und Diazoacetate (Inden (**72**) und TBDA (**67c**)) die Ausbeuten an Cyclopropanierungsprodukten drastisch abnimmt. Mit

demselben Argument könnte in diesem Fall auch die beobachtete Erniedrigung der Ausbeuten von Nebenprodukten erklärt werden.

In Bezug auf die Diastereoselektivitäten konnte ein Anteil von 62 % an *syn*-Cyclopropanen bei Verwendung von Inden (**72**) und TBDA (**67c**) beobachtet werden. Hieraus kann gefolgert werden, daß auch bei Verwendung von TBDA (**67c**) die sterische Abschirmung der rechten Seite (s. Abbildung 5-21) durch die *meta*-ständige Octamethylenkette größer ist, als die der gegenüberliegenden Seite, abgeschirmt durch die *tert*-Butylestergruppe (s. Abbildung 5-21, jeweils linke Seite). Da der Anteil an *anti*-Cyclopropanen trotzdem für eine zufriedenstellende Diastereoselektivität noch relativ hoch lag, kann davon ausgegangen werden, daß für bessere Selektivitäten die Abschirmung der *meta*-ständigen Octamethylenkette noch zu gering ist. Desweiteren scheint bei Verwendung von Liganden dieser Art durch sterische Abschirmung zwar eine gute *syn*-Selektivität möglich, jedoch ist hierbei mit einer weiteren Senkung der Ausbeuten an Cyclopropanen zu rechnen.

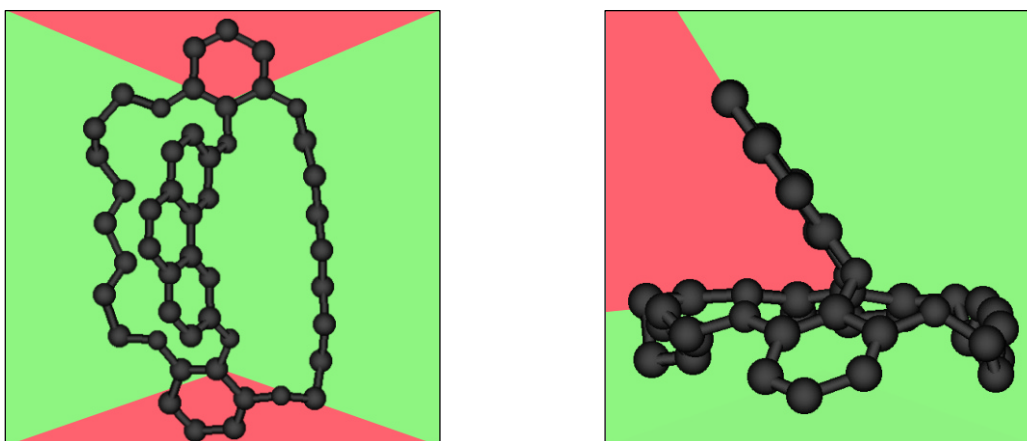


Abb. 5-22: Ligand **63** mit Kennzeichnung sterisch stark (dunkelrot) und wenig abgeschirmter Bereiche (hellgrün). Links: Ansicht von oben auf den Makrocyclus bestehend aus Alkylketten und Arylbrückenköpfe. Rechts: Ansicht von der Seite entlang des 1,10-Phenanthrolin-Gerüsts.

Die Struktur des Liganden **63** ähnelt der der 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arene. Das abgeknickte 1,10-Phenanthrolin-Gerüst teilt die obere Hemisphäre in zwei unterschiedlich abgeschirmte Bereiche. Jedoch ist im Vergleich die untere Hemisphäre durch den Makrocyclus bestehend aus zwei Octamethylenketten, verethert mit zwei Pyrogallolderivaten im Vergleich deutlich geringer abgeschirmt als durch ein Calix[6]aren. So könnten

Diastereoselektivitäten erwartet werden, die zwar eine bevorzugte Bildung der *syn*-Cyclopropane zeigen, diese aber geringer ausfallen als die erreichten bei Einsatz von 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arenen. Genau dieses wurde auch beobachtet. Während das *anti-syn*-Verhältnis bei den 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arenen maximal bei 14:86 bei der Verwendung von Inden (**72**) und MDA (**67a**) lag, war bei Einsatz des Bimakrocyclus **63** ein maximales *anti-syn*-Verhältnis mit Verwendung der sterisch anspruchsvollen Substrate Inden (**72**) und TBDA (**67c**) von 38:62 zu beobachten. Bei Einsatz von MDA (**67a**) und Styrol (**68**) lag hingegen keine Bevorzugung eines der stereoisomeren Cyclopropane vor (*anti-syn*-Verhältnis ca. 1:1).

Dieser Sachverhalt ist mit dem Vergleich der unteren Hemisphäre des Bimakrocyclus **63** und der 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arene zu verstehen. Ein Angriff von unten ist bei Einsatz des makrocyclischen Bisdiarylethers **63** sterisch wenig gehindert, sind hier Anteile von minimal 38 % von *anti*-Cyclopropan bei der Verwendung sterisch anspruchsvoller Substrate (Inden (**72**) und TBDA (**67c**)) zu beobachten gewesen. Diese Substratkombination erlaubte dem Olefin augenscheinlich das Kupfer(I)-Carbenoid ungehinderter nur in der oberen Hemisphäre anzugreifen, jedoch erfolgte auch ein Angriff von unten. Im Falle der 1,10-phenanthrolinüberbrückten Calix[6]arene ist dieses durch die sterische Abschirmung der unteren Hemisphäre nicht möglich. Ein weiteres Indiz dafür, daß bei Einsatz von **63** ein Angriff von unten auf das Carbenoid erfolgen kann, war das Diastereomerenverhältnis von ca. 1:1 bei Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen Substraten (Styrol (**68**) und MDA (**67a**)). Im Vergleich zur Referenzreaktion (*anti-syn*-Verhältnis: 57:43) lag ein ähnliches Verhältnis vor, so daß der Schluß gezogen werden kann, daß für diese sterisch wenig anspruchsvollen Substrate die Gegenwart des Ligand **63** keinen Unterschied des *anti-syn*-Verhältnisses macht. Daß zur Bildung der *anti*-Cyclopropane ein Angriff von unten erfolgen muß, geht aus Abbildung 5-22 hervor, auf anderem Wege ist diese nur erschwert möglich (vergleiche Abbildung 5-17). Dieses Ergebnis ließ die Vermutung zu, daß sich das Kupfer(I)-Carbenoid sowohl in der oberen Hemisphäre aufhalten könnte und somit nach Abbildung 5-17 zu einer *syn*-Selektivität führen würde. Genauso könnte es sich aber in der unteren Hemisphäre aufhalten, was nach Abbildung 5-17 eine bevorzugte Bildung des *anti*-Cyclopropans zur Folge hätte.

Die Diastereoselektivitäten lagen im Allgemeinen in der gleichen Größenordnung wie die erreichten bei Einsatz des Monomakrocyclus **64b** mit einer *meta*-ständigen Octamethylenkette. Im Gegensatz dazu war aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Diastereo-

selektivität und der sterischen Ansprüchen der Substrate (Olefine und Diazoacetate) zu erkennen.

Zusammenfassend ist der Substanzklasse der bimakrocyclischen Bisdiarylether (z. B. **63**) eine größere Potenz als den 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen (z. B. **64b**) zuzuschreiben, ein Katalysatorsystem zu entwickeln, welches für viele unterschiedliche Substrate gute *syn*-Selektivitäten im Einklang mit guten Ausbeuten liefert. Gelänge es, die untere Hemisphäre des Bisdiarylethers **63** stärker abzuschirmen, könnte ein Angriff von unten auf das Kupfer(I)-Carbenoid auch für sterisch anspruchslose Olefine erschwert sein und somit könnte eine gute *syn*-Selektivität erwartet werden. Der Raum in dem die Cyclopropanierung stattfindet, ist in **63** sterisch deutlich weniger gehindert (obere Hemisphäre), als in **64b** (vergleiche Abbildung 5-21 und 5-22), trotzdem waren ähnliche *syn*-Selektivitäten zu beobachten. Hierbei mußten jedoch bei Einsatz von **64b** erhebliche Ausbeuteeinbußen hingenommen werden, während dieses in Gegenwart des Bisdiarylethers **63** nicht in diesem Ausmaß der Fall war.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

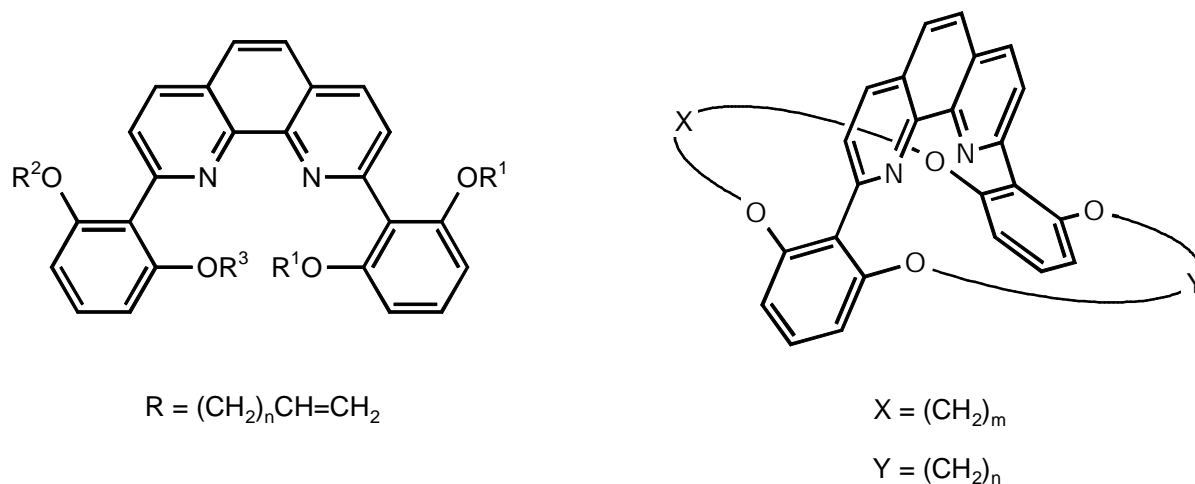
#### 6.1.1 Synthesen

Die neu entwickelte Synthesekaskade gleicht einem Baukasten-System. Um ein bestimmtes 2,9-bisarylsubstituiertes Konkaves 1,10-Phenanthrolin synthetisieren zu können, muß zunächst die entsprechende Benzolboronsäure dargestellt werden und anschließend kann diese mit Hilfe der Suzuki-Kreuzkupplung mit dem 1,10-Phenanthrolin-Rückgrat verknüpft werden. Durch RCM und katalytische Hydrierung sind somit eine Vielfalt neuer Konkaver 1,10-Phenanthroline relativ leicht und in guten Ausbeuten darstellbar.

Der in der eigenen Diplomarbeit entwickelte Syntheseansatz, eine cyclisierende Veretherung durch eine Veretherungsreaktion mit anschließender Ringschlußmetathese zu ersetzen,<sup>[88]</sup> konnte verbessert werden. Eine Verwendung der Suzuki-Kreuzkupplung,<sup>[74]</sup> um die

Arylbrückenköpfe mit dem 1,10-Phenanthrolin-Rückgrat zu verknüpfen, ermöglichte eine Aufhebung der Einschränkungen in der Wahl der Länge der Alkylketten. Hierzu wurden die benötigten Boronsäuren **26** und **27** mit endständigen Doppelbindungen in den Alkenyloxysubstituenten dargestellt. Der Alkenylrest wurde somit vor der Verknüpfung der Brückenköpfe mit der Brücke eingefügt. Eine mögliche Heck-Kupplung von endständigen Doppelbindungen mit Arylhalogeniden als Konkurrenzreaktion zur Suzuki-Kreuzkupplung<sup>[113]</sup> wurde bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Mit diesem Syntheseansatz wurde auch ein Zugang zum Tetraen **35a**, welches auf dem in der Diplomarbeit beschriebenen Wege nicht dargestellt werden konnte,<sup>[88]</sup> eröffnet.

Durch gezielte Suzuki-Kreuzkupplungen zweier verschiedener Arylsubstituenten nacheinander waren unsymmetrisch 2,9-bissubstituierte 1,10-Phenanthrolinderivate **40** und **41** als Metathesevorläufer zugänglich. So konnte gezeigt werden, daß hiermit auch Konkave 1,10-Phenanthroline mit einer ungeraden Anzahl an Methylengruppen, zum Beispiel in **61b** und zwei unterschiedlichen Alkylketten in den *ortho*-Positionen in **61d** zugänglich sind.



symmetrische **35**:  $R^1 = R^2 = R^3$

unsymmetrische **40**:  $R^2 = R^3 \neq R^1$

unsymmetrische **41**:  $R^1 = R^2, R^2 \neq R^3$

	m	n
<b>61a</b>	8	8
<b>61b</b>	9	9
<b>61c</b>	10	10
<b>61d</b>	8	10

Abb. 6-1: Links: Symmetrische **35** und unsymmetrische **40** bzw. **41** 2,9-bisarylsubstituierte 1,10-Phenanthrolinderivate als Metathesevorläufer, rechts: bekannte Konkave 1,10-Phenanthroline **61a** und **61c** und Bimakrocyclen **61b** und **61d** mit modifizierten Alkylketten in den *ortho*-Positionen.

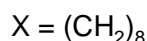
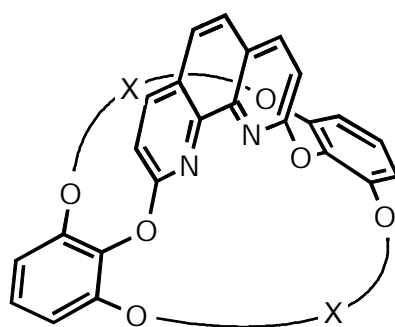
Durch eine sukzessive Verkürzung der Alkenylreste der Metathesevorläufer **35** bzw. **40** konnte herausgefunden werden, daß bei einer Länge von sieben Kohlenstoffatomen in den entsprechend nach RCM resultierenden Alkenylketten kein doppelter Ringschluß mehr zu beobachten war.

In einer Suzuki-Kreuzkupplung nimmt die Reaktivität von Arylhalogeniden in der Reihenfolge Iod, Brom und Chlor ab.<sup>[74]</sup> Dennoch konnte als Kupplungsbaustein das leicht zugängliche 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) durch Wahl der richtigen Base<sup>[108]</sup> in einer angemessenen Reaktionsdauer in einer sehr guten, isolierten Ausbeute (je 88% im Falle von **35b** und **35c**) gekuppelt werden. Desweiteren konnte ein Konkaves 1,10-Phenanthrolin **64b** synthetisiert werden, welches eine Octamethylenkette in einer der *meta*-Positionen besitzt.



2,9-Dihalogen-1,10-phenanthroline (**7**) sind befähigt, nukleophile Substitutionsreaktionen einzugehen.<sup>[83, 95, 116]</sup> Mit den Synthesen der Phenole **34** mit zwei Alkenyloxysubstituenten in den *ortho*-Positionen konnten Veretherungsreaktionen mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) durchgeführt werden. In Kombination mit der Ringschlußmetathese und katalytische Hydrierung war so eine neue Klasse Konkaver 1,10-Phenanthroline (zum Beispiel **63**) zugänglich. Hierbei handelt es sich nicht mehr um 2,9-bisarylsubstituierte Konkave 1,10-Phenanthroline, sondern um 2,9-bisaryloxysubstituierte. Zwischen dem 1,10-Phenanthrolin und der Arylbrückenköpfe wurde ein weiteres Atom „eingefügt“.

Die Synthese dieser neuen Substanzklasse gleicht dem vorgestellten „Baukastensystem“. Die Unterschiede bestehen einerseits in der oxidativem Aufarbeitung der Boronsäure zur Darstellung der entsprechenden Phenole **34**. Andererseits erfolgt die Verknüpfung der Brücke mit den Brückenköpfen durch eine Veretherungsreaktion anstelle einer Suzuki-Kreuzkupplung.



**63**

Abb. 6-2: Konkaves 1,10-Phenanthrolin **63** mit Sauerstoffatomen zwischen Brücken und Brückenköpfe.

Diese Variation hat für die Eigenschaften dieser Substanzklasse weitreichende Konsequenzen. Einerseits zeigten diese, wie auch die Vorläufer, auf Grund weiteren Bewegungsfreiraumes der Arylbrückenköpfe schlechtere Kristallisationseigenschaften. Andererseits konnte durch das Konkave 1,10-Phenanthrolin **63**, eingesetzt als Ligand in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungsreaktionen, eine bevorzugte Bildung der *syn*-Cyclopropane beobachtet werden (s. Kapitel 6.1.2). Ein Einfügen weiterer Atomgruppen zwischen Brücke und

Brückenköpfe konnte lediglich in dem Metathesevorläufer **38** mit Oxymethylengruppen bewerkstelligt werden. Ein zweifacher Ringschluß mittels RCM gelang jedoch nicht.

Durch Anfertigungen von sogenannten „Job-Plots“<sup>[128]</sup> konnte gezeigt werden, daß das Vorhandensein mindestens einer geschlossenen Alkylenkette bei den 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen ein Garant für die ausschließliche Bildung von 1:1-Komplexen mit Kupfer(I)-Ionen ist. Die Bildung von 2:1-Komplexen, welche bei sterisch anspruchsloseren 1,10-Phenanthrolinderivaten möglich ist, wurde nicht beobachtet. Diese konnte im Gegensatz hierzu im Falle des 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolins **43** nachgewiesen werden. Hier wurde ein Gleichgewicht zwischen einem 1:1- und 2:1-Komplex beobachtet.

### 6.1.2 Cyclopropanierungen

Die neu synthetisierten Konkaven 1,10-Phenanthroline wurden als Liganden in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen eingesetzt. Hierbei kam heraus, daß die Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden **63** und **64b** die Selektivitäten in Richtung der *syn*-Produkte, verglichen mit den Referenzreaktionen ohne die Verwendung eines Liganden, beeinflussen. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4 für TBDA (**67c**) als verwendetes Diazoacetat verdeutlicht.

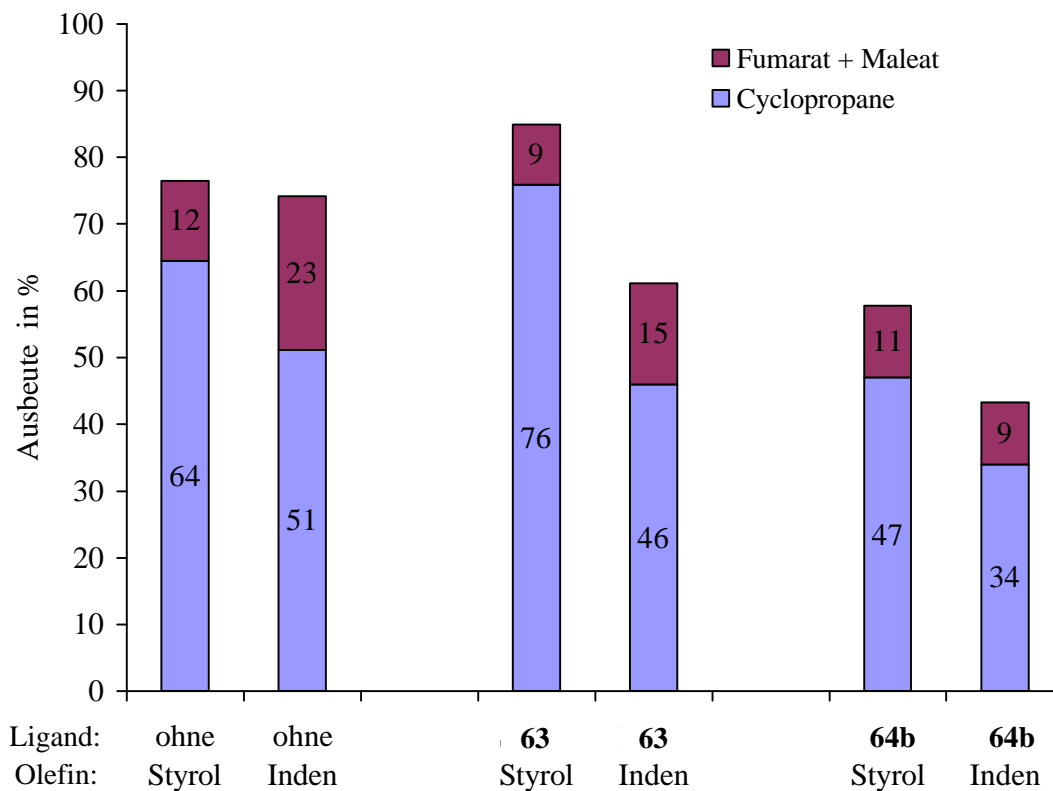


Abb. 6-3: Ausbeuten an Cyclopropanierungs- und Nebenprodukten (Fumarat und Maleat) der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) und Inden (**72**) mit TBDA (**67c**).

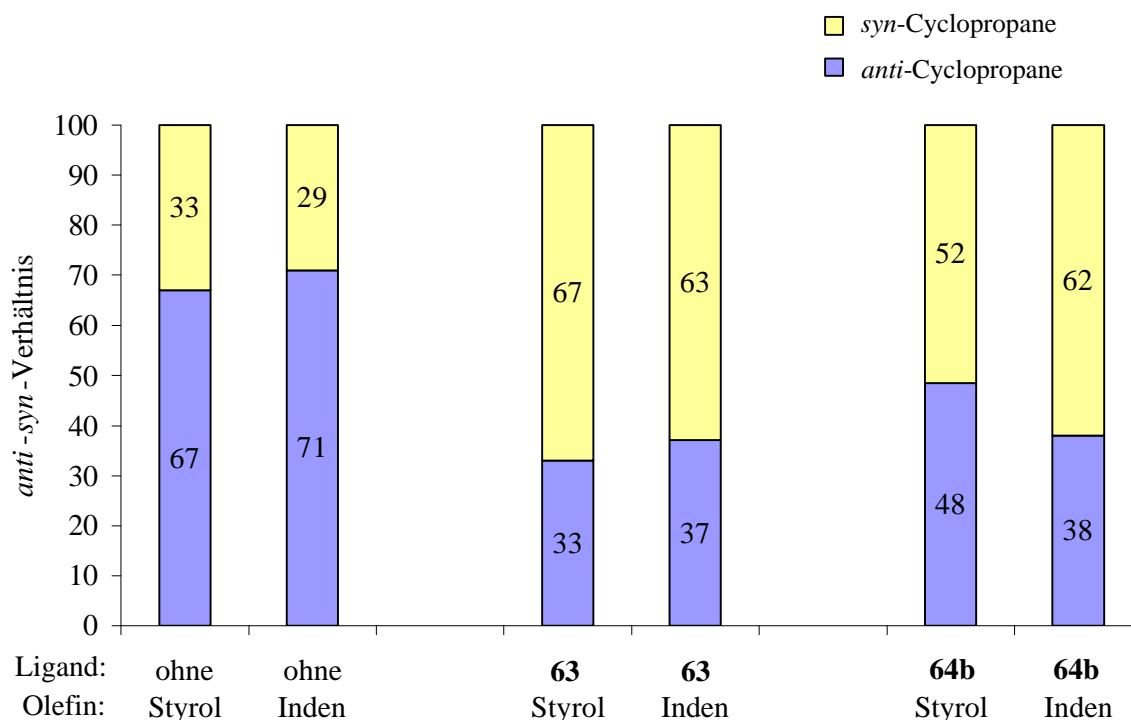


Abb. 6-4: *Anti-syn*-Verhältnis der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) und Inden (**72**) mit TBDA (**67c**).

Ein Vergleich der Diastereoselektivitäten und Ausbeuten ergab jedoch, daß eine *syn*-Selektivität mit einer teilweise drastischen Senkung der Ausbeuten an Cyclopropanierungsprodukten einherging. Hierdurch mußte der Schluß gezogen werden, daß die 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden nur sehr schwer in der Art sterisch abgeschirmt werden können, daß sowohl eine gute *syn*-Selektivität als auch eine gute Ausbeute an Cyclopropanierungsprodukten erreicht werden kann. Ein Vergleich der beiden Liganden **64b** und **63** hat ergeben, daß hier teilweise ähnliche Diastereoselektivitäten zu beobachten waren, jedoch im Falle von **63** die Ausbeuteeinbußen geringer ausfielen (s. Abbildung 6-3). So kann dieser Substanzklasse eine größere Potenz zugesprochen werden, eine Ligand-Katalysator-System zu entwickeln, welches eine gute *syn*-Selektivität in Kombination mit hohen Ausbeuten in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten liefert.

Die von F. Löffler erzielten Diastereoselektivitäten (maximales *anti-syn*-Verhältnis 14:86 bei Einsatz von MDA (**67a**) und Inden (**72**)) konnten zwar nicht erreicht werden, doch konnte

erstmals mit 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen eine bevorzugte Bildung der *syn*-Cyclopropane beobachtet werden.

## 6.2 Ausblick

Durch die Ergebnisse der Cyclopropanierungsreaktionen sollte besonderes Augenmerk auf Konkave 1,10-Phenanthroline, in denen die Alkylenketten nicht *ortho*-ständig, sondern weiter entfernt von der 1,10-Phenanthrolinbrücke mit den Arylbrückenköpfen verknüpft sind, gelegt werden (Vergleiche **61b** und **63**). So sollte zum Beispiel ein Konkaves 1,10-Phenanthrolin **76** auf Grund sterischer Hinderung durch die Alkylenketten nur erschwert ein Kupfer(I)-Carbenoid ausbilden können. Somit sind auch geringe Ausbeuten in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten zu erwarten.

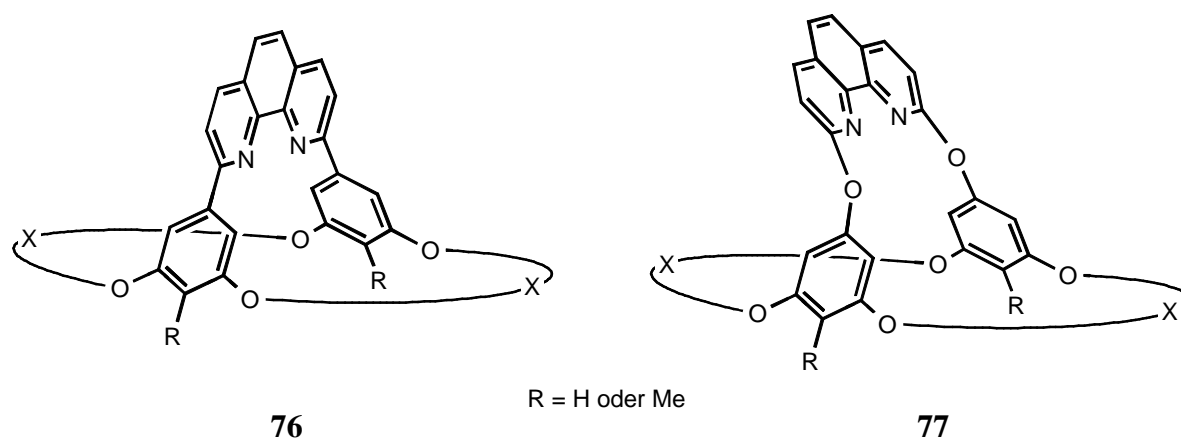


Abb. 6-5: Bimakrocyclische Konkave 1,10-Phenanthroline mit Alkylenketten in den *meta*-Positionen. Links: **76** mit direkter Verknüpfung der Brücke mit den Arylbrückenköpfen, rechts: **77** mit einem Sauerstoffatom zwischen Brücke und Arylbrückenköpfe (R = H oder Me).

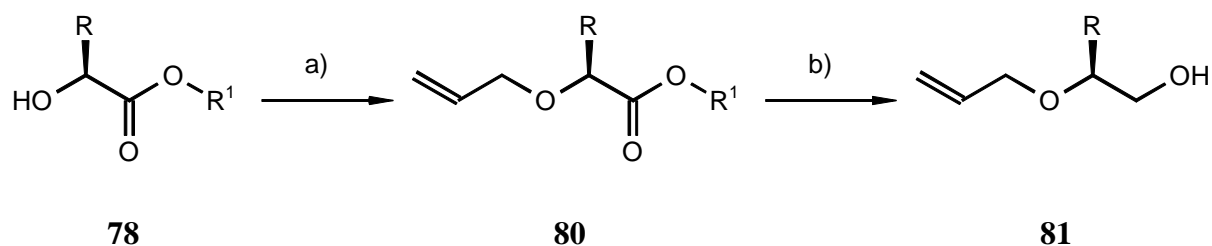
Ist aber zum Beispiel ein Sauerstoffatom zwischen dem Arylbrückenkopf und der 1,10-Phenanthrolinbrücke eingefügt, so kann das 1,10-Phenanthrolin-Gerüst seitlich abknicken. Somit kann vermutet werden, daß **77** im Vergleich zu **76** leichter ein Kupfer(I)-

Carbenoid ausbilden kann. Durch entsprechende Alkylenketten der Liganden **77** sollte eine sterische Abschirmung so möglich sein, daß das eingesetzte Alken nur von der Seite, auf der sich auch der Ester des Kupfercarbenoids aufhält, angreifen kann. Somit könnte es zu einer *syn*-Selektivität kommen. Dadurch, daß diese Seite des 1,10-Phenanthrolinderivates, im Vergleich zu 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolin wie zum Beispiel **64b**, weniger abgeschirmt ist, sind eventuell höhere Ausbeuten in Zusammenhang mit einer guten *syn*-Selektivität zu erwarten.

Aus synthetischen Gründen kann es hier von Nöten sein, das Wasserstoffatom in der 4'- bzw. 4''-Position durch eine Methylgruppe zu ersetzen. Die Alkyloxy-Substituenten üben einen metall-*ortho*-dirigierenden Effekt besonders auf die 4'-bzw. 4''-Position aus.<sup>[98]</sup> Somit könnte eine Synthese eines entsprechenden Boronsäureesters bzw. Phenol benötigt als Brückenkopfbaustein durch Lithiierung in 1-Position mit *n*-Butyllithium erschwert sein. Hier bestünde die Gefahr einer Deprotonierung in den 4'- bzw. 4''-Positionen. Dieses Problem könnte durch den Ersatz des Protons durch eine Methylgruppe umgangen werden.<sup>[132]</sup>

Auch eine Synthese chiraler 2,9-bisarylsubstituierter Konkaver 1,10-Phenanthroline wäre mit der beschriebenen Reaktionskaskade denkbar. Jedoch erscheint ein Erreichen einer Enantioselectivität in guter Ausbeute bei den Cyclopropanierungsreaktionen durch Einsatz dieser Liganden alleine durch weitere sterische Abschirmung entsprechender Halbräume fraglich. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, daß eine Diastereo- und in Kombination damit eine Enantioselectivität mit teilweise erheblichen Ausbeuteeinbußen einhergehen.

Chirale Konkave 1,10-Phenanthroline könnten zum Beispiel auf Basis des in dieser Arbeit entwickelten Syntheseweges in einer Chiral-Pool-Synthese dargestellt werden. Durch entsprechende Umwandlungen von Milch- bzw. Mandelsäureestern **78** könnten die für eine Suzuki-Kupplung benötigten Boronsäuren **79** dargestellt werden. Hierzu muß lediglich im ersten Schritt die Hydroxyfunktion in **78** allyliert werden.<sup>[133]</sup> Die so erhaltene Verbindung **80** könnte dann durch Reduktion der Esterfunktion zum entsprechenden Alkohol **81** überführt werden.<sup>[134]</sup> Dieser Synthesepfad ist in Abbildung 6-6 dargestellt.



$\text{R}^1 = \text{Alkyl}$

$\text{R} = \text{Me}$  (Milchsäureester)

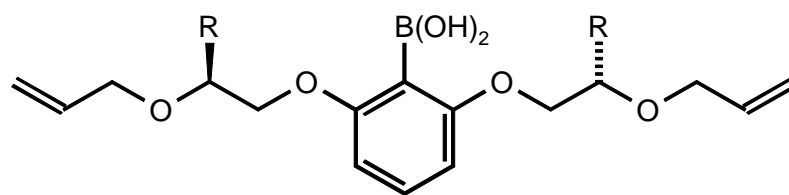
$= \text{Ph}$  (Mandelsäureester)

a) z. B.  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$

b) z. B.  $\text{LiAlH}_4$

Abb. 6-6: Synthesepfad zur Darstellung von Vorläufern zur Synthese von Konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Chiralitätszentren in den Alkylketten zum Beispiel **82**.

Nach zweifacher Veretherung dieser Derivate **81** mit 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) unter Mitsunobu-Bedingungen könnten hieraus die Boronsäuren **80** dargestellt werden.<sup>[108]</sup> Durch den Rest R wird somit in den Alkylketten der Konkaven 1,10-Phenanthroline **82** eine chirale Information eingebracht.

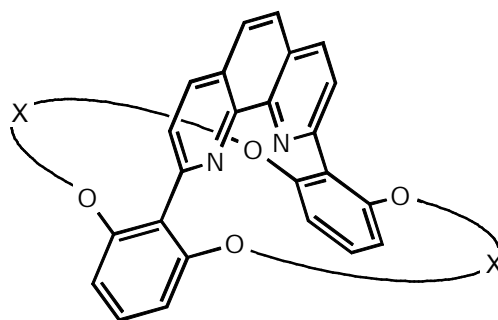


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{oder Ph}$

**79**

Abb. 6-7: Chirale Benzolboronsäuren **79** mit Alkenyloxysubstituenten in *ortho*-Stellung auf Basis von Milch- ( $\text{R} = \text{Me}$ ) und Mandelsäure ( $\text{R} = \text{Ph}$ ), bzw. achirales Analogon ( $\text{R} = \text{H}$ ).

Diese Boronsäuren **79** könnten dann mit Hilfe der Suzuki-Kreuzkupplung mit einem 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin zu einem Metathesevorläufer verknüpft werden. Nach RCM und katalytischer Hydrierung könnte so der Bimakrocyclus **82** erhalten werden.



**82**

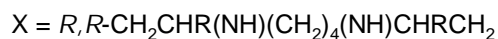
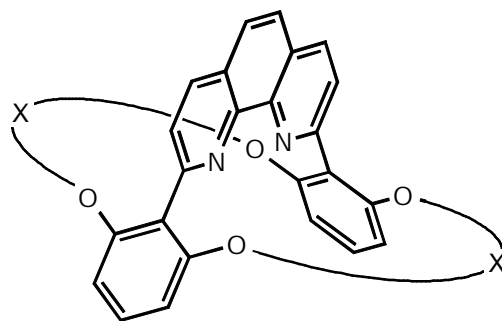
Abb. 6-8: Konkave 1,10-Phenanthroline **82** mit Alkylketten, die Chiralitätszentren auf Basis von Milch- bzw. Mandelsäure enthalten.

Ein Problem dieses Syntheseansatzes stellt sicherlich der vorliegende Allylether in **79** in einer Suzuki-Kreuzkupplung dar. Palladium(II)-Ionen, wie sie während der Kupplung in Lösung vorliegen, sind befähigt, Allylether zu spalten und das entstandene Allylkation zu komplexieren.<sup>[135]</sup> Da pro Molekül vier Allylether vorliegen, muß auf jeden Fall mit erheblichen Ausbeuteeinbußen bei einer Suzuki-Kreuzkupplung der Boronsäuren **79** mit einem 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin gerechnet werden.

Um dieses Problem zu umgehen, muß eine Synthese mit Schutzgruppen-Technik angewendet werden. Die Allylreste sollten erst nach einer erfolgten Suzuki-Kreuzkupplung eingefügt werden. Hierzu muß zunächst die Hydroxyfunktion der Milch- bzw. Mandelsäureseter **78** mit einer Schutzgruppe versehen werden, um eine Darstellung der entsprechenden Boronsäuren mit *n*-Butyllithium zu ermöglichen. Aber auch dieser Syntheseansatz scheint durch das Vorhandensein von vier zu entschützenden Hydroxyfunktionen pro Molekül nach Suzuki-Kreuzkupplung, die anschließend zu allylieren sind, schwer realisierbar zu sein.



Wie bereits erwähnt, erscheint ein Erreichen von guten Selektivitäten in Einklang mit guten Ausbeuten durch alleinige sterische Abschirmung der Liganden wenig aussichtsreich. Ein weiterer Ansatz könnte ein Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen während den Cyclopropanierungs-Reaktionen sein. Durch Koordination der Esterfunktion des Kupfer(I)-Carbenoids an eine entsprechend befähigte Atom-Gruppierung in den Alkylenketten, die Chiralitätszentren enthalten, könnten somit Diastereo- und Enantioselektivitäten in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen bewerkstelligt werden. Basierend auf eine Chiral-Pool-Synthese mit Aminosäuren könnten Konkave 1,10-Phenanthroline synthetisiert werden, die eine oder mehrere Aminofunktionen und Chiralitätszentren in den Alkylenketten enthalten. Diese Synthese könnte prinzipiell, wie in Abbildung 6-6 für Milch- bzw. Mandelsäure gezeigt, verlaufen. Aber auch hier ist eine Synthese, die auf eine Schutzgruppentechnik zurückgreift, unumgänglich. Das Stickstoffatom darf einerseits nur einfach allyliert werden, damit hier ein für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigtes Proton erhalten bleibt. Andererseits dürfen bei der Bildung der Boronsäuren mit *n*-Butyllithium und Trimethylborat, wie in dieser Arbeit beschrieben, keine Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen vorliegen, da diese von *n*-Butyllithium deprotoniert würden und somit keine Boronsäuredarstellung möglich wäre. Desweiteren ist hier das Problem von Allylaminen in einer Suzuki-Kreuzkupplung zu erwähnen (siehe hierzu: Allylether in Suzuki-Kreuzkupplungen, vorheriger Abschnitt). Mit geschützten Aminosäurederivaten sind bereits erfolgreich RCM beschrieben,<sup>[136]</sup> so daß eine Cyclisierung mittels RCM problemlos erscheint. Um jedoch erfolgreich eine Ringschlußmetathese durchführen zu können, ist eine Verwendung einer elektronenziehenden Schutzgruppe am Stickstoffatom unumgänglich. Diese ist aber für eine Boronsäuredarstellung mit *n*-Butyllithium unbrauchbar. Dies macht die synthetische Herausforderung der Darstellung Konkaver 1,10-Phenanthroline **83**, wie in Abbildung 6-9 dargestellt, deutlich.



R = Me oder *i*-Pr etc.

### 83

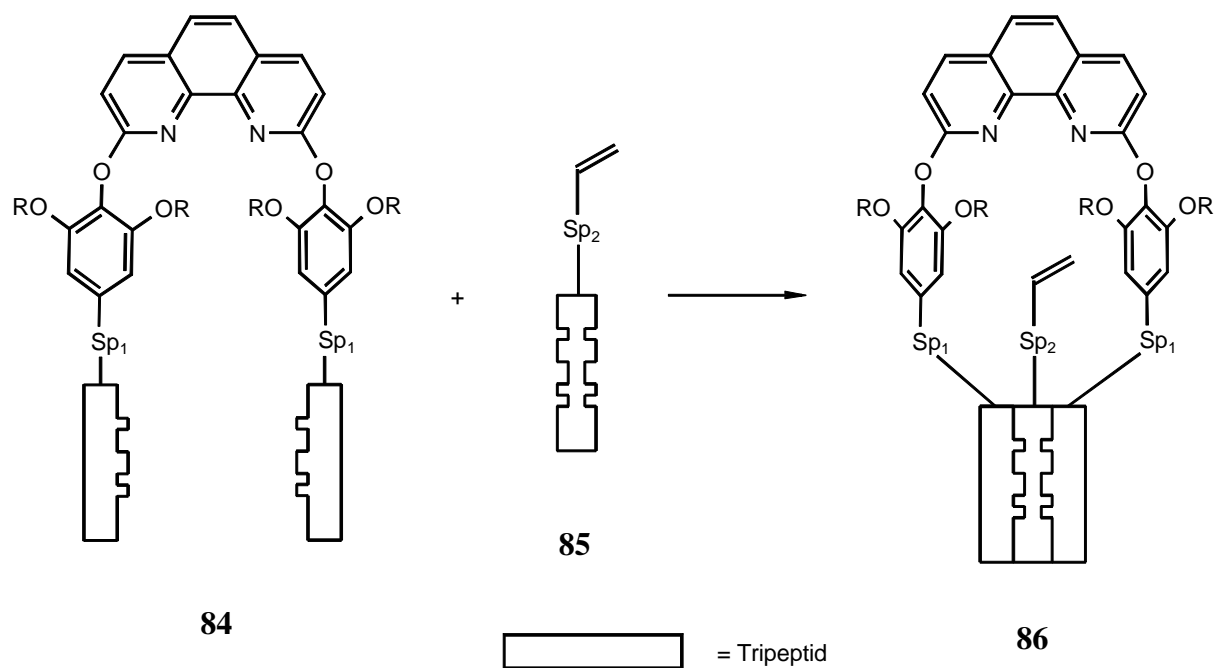
Abb. 6-9: Konkaves 1,10-Phenanthrolin **83** mit aliphatischen Ketten, die Chiralitätszentren auf Basis natürlich vorkommender Aminosäuren wie zum Beispiel *L*-Alanin (R = Me) oder *L*-Valin (R = *i*-Pr), enthalten.

Desweiteren ist zu erwähnen, daß es mit dem in dieser Arbeit ausgearbeiteten Syntheseansatz möglich ist, zum Beispiel nur ein Stickstoffatom anstelle von vier in den Alkylenketten zu positionieren. Hierdurch kommt durch ein Einfügen von nur einem Stickstoffatom, zum Beispiel unter analoger Verwendung von Glycin, das Problem auf Grund von Unsymmetrie der Moleküle einer Racematspaltung nach RCM hinzu. Auch eine Kombiantion von den eingesetzten Milch- oder Mandelsäurederivaten mit Aminosäuren sowie reinen Alkylenketten ist möglich. Die einzige Einschränkung besteht darin, daß einer der beiden Arylbrückenköpfe symmetrisch substituiert sein muß. Ansonsten könnten auf Grund freier Drehbarkeit der Arylbrückenköpfe um die Bindung zum 1,10-Phenanthrolin-Gerüst in einer RCM eine Doppelbindungen mit jeweils einer von zwei anderen reagieren. Dieses würde zu zwei unterschiedlichen Bimakrocyclen mit unterschiedlichen aliphatischen Ketten führen. Somit würde ein Trennproblem von zwei konstitutionsisomeren Verbindungen auftreten.

Neben dem Einsatz von Kupfer(I)-Komplexen Konkaver 1,10-Phenanthroline in katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten sind auch andere Anwendungen von Komplexen dieser Liganden mit Metallionen denkbar. So wurden von W. Cabri et al. 1,10-Phenanthrolinderivate als Liganden in Palladium-katalysierten Heck-Reaktionen von Arylhalogeniden und endständigen Doppelbindungen zur Steuerung der Regioselektivität

eingesetzt.<sup>[137]</sup> Hier könnten Konkave 1,10-Phenanthroline zur besseren Lenkung der Selektivitäten zum Einsatz kommen. Als weitere Übergangsmetallkatalysierte Reaktion mit 1,10-Phenanthrolinderivaten, verwendet als Liganden, wurde von R. A. Widenhoefer et al. eine Palladium-katalysierte Cyclisierung in Kombination mit einer Hydrosilylierung von endständigen Dienen beschrieben.<sup>[138]</sup> Auch in diesem Fall könnten 1,10-Phenanthroline als Liganden zur Steuerung der Diastereoselektivitäten dienen.

H. Wennemers publizierte Systeme, welche befähigt sind, aus einer Bibliothek von Tripeptiden, selektiv nur eines zu binden.<sup>[139]</sup> In Kombination mit den Ergebnissen von M. Abbass<sup>[93]</sup> könnte das erstmals in dieser Arbeit synthetisierte 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolin oder Analoga in der 4'- und 4''-Position zu **84** mit einem Tripeptid versehen werden. Auf ähnliche Art und Weise wie von H. Wennemers beschrieben könnte eine „pinzettenähnliche“ Verbindung in derselben Art und Weise ein bestimmtes Tripeptid aus einer Bibliothek binden. Sind diese Peptide mit einem Olefin versehen, so könnten in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten nur die Tripeptide **85** zu einer Reaktion befähigt sein, die an den Liganden **84** binden, während andere keine Reaktion eingehen. Durch die „eingefügten“ Sauerstoffatome und der daraus resultierenden Beweglichkeit der Arylbrückenköpfe ist eine Wirkung als „Pinzette“ durchaus vorstellbar. Diese Überlegungen sind in Abbildung 6-10 schematisch dargestellt.

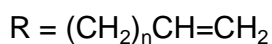
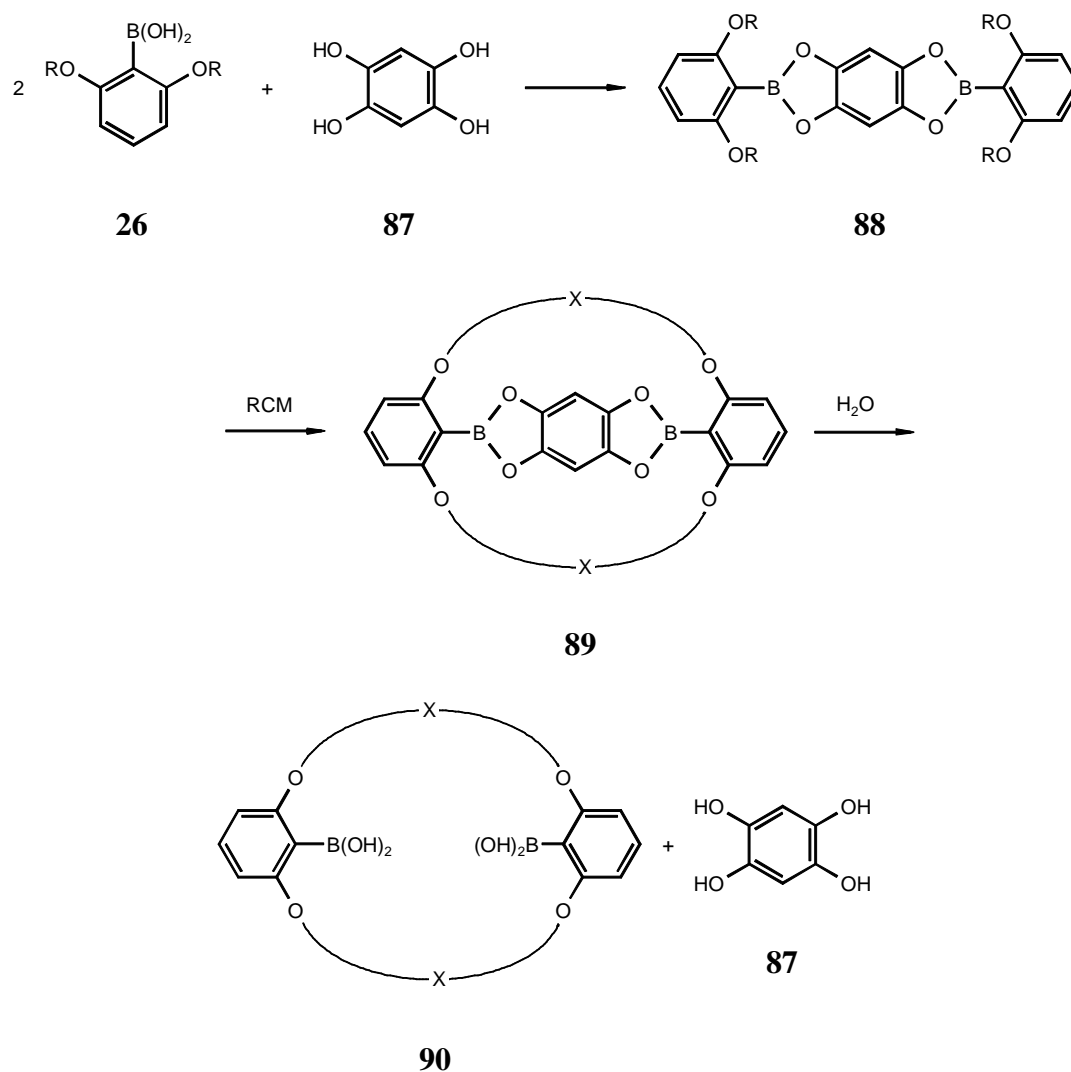


R = Alkylrest, oder zwei Reste R verbunden durch eine Alkylkette.

Sp<sub>1</sub> und Sp<sub>2</sub> = Spacer mit entsprechender Kettenlänge.

Abb. 6-10: Einsatz von Konkaven 1,10-Phenanthrolinen **84** mit Tripeptiden in den 4'- und 4''-Positionen.

In dieser Arbeit wurden bimakrocyclische Konkave 1,10-Phenanthroline wie zum Beispiel **61** durch Verknüpfung der Brücke mit den Brückenköpfen mit Hilfe der Suzuki-Kreuzkupplung, anschließender RCM und katalytische Hydrierung dargestellt. Die hierzu verwendeten symmetrischen Boronsäuren **26** mit jeweils zwei Alkenyloxysubstituenten in den *ortho*-Positionen könnten in einer Templatsynthese zur Darstellung von Makrocyclen **90** eingesetzt werden.<sup>[140]</sup> Diese Überlegung ist in Abbildung 6-11 verdeutlicht.



mit  $n = 2, 3$  oder  $4$

Abb. 6-11: Darstellung von Makrocyclen **90** durch eine Templatsynthese, ausgehend von den symmetrischen Benzolboronsäuren **26**.

Die Makrocyclen **90** könnten wie folgt synthetisiert werden. Durch Veresterung zweier symmetrisch mit Alkenyloxysubstituenten versehener Benzolboronsäuren **26** mit dem Tetraphenol **87** als Templat wird eine geometrische Vororientierung der jeweils eingesetzten Benzolboronsäuren **26** erreicht. Hierdurch sollte ein Ringschluß mittels RCM zu den

Makrocyclen **89** in Abhängigkeit der Anzahl an Methylengruppen der Alkenyloxysubstituenten ( $n = 2, 3$  oder  $4$ ) erreichbar sein. Da sich Boronsäureester im wässrigen Medium leicht spalten lassen,<sup>[141]</sup> sollten so die Makrocyclen **90** darstellbar sein. Allerdings ist fraglich, ob es gelingt, diese mit 1,10-Phenanthrolinderivaten zu überbrücken, und somit einen weiteren Syntheseweg zu 2,9-bisarylsubstituierten Konkaven 1,10-Phenanthrolinen zu ermöglichen. Aber auch Anwendungen zur Bildung von Wirt-Gast-Komplexen sind vorstellbar.<sup>[142]</sup>

# **Experimenteller Teil**

## **7 Hinweise zum experimentellen Teil**

### **7.1 Geräte**

#### **7.1.1 NMR-Spektren**

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

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

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

Als Bezugspunkt für alle chemischen Verschiebungen wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben.

#### **7.1.2 IR-Spektren**

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

Alle Werte sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

#### **7.1.3 Massenspektren**

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics.

#### **7.1.4 UV/Vis-Spektrometer**

UV/Vis-Spektrometer Lambda 14, Fa. Perkin-Elmer, mit Temperiereinheit ( $25.0 \pm 0.1$  °C), Fa. Büchi.

#### **7.1.5 Geräte zur Bestimmung der Schmelzpunkte**

Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi (bis 250 °C).



Electrothermal Melting Point Apparatus, Fa. Electrothermal Engineering Ltd. (bis 360 °C).

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### **7.1.6 Elementaranalysen**

Elemental Analyser 240, Fa. Perkin-Elmer, die Elementaranalysen wurden im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg durchgeführt.

### **7.1.7 Gaschromatographie**

Gaschromatograph: 3400 Gas Chromatograph, Fa. Varian.

Säule: Optima 1/25 m, 25 µm, Fa. Macherey-Nagel.

Flow (N<sub>2</sub>): 2 ml/min.

Split: 20:1.

Injektortemperatur: 250 °C.

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID) (250°C).

Integrator: 4290 Integrator, Fa. Varian.

Erklärung der verwendeten Temperaturprogramme, wie zum Beispiel:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ,

Bedeutung: Beginn bei 100 °C, Halten der Temperatur für 5 min, danach mit einer Aufheizrate von 10 °C pro min auf 250 °C aufheizen und diese Temperatur für 20 min halten.

### **7.1.8 Computerprogramme**

Neben den allgemein üblichen Office-Anwendungen der Fa. Microsoft wurden folgende Programme verwendet:

Strukturen: C-Design: by J. Bauer und E. Fontain, Version 3.0f, Fa. FoBaSoft.

Kraftfeldrechnung für dreidimensionale Strukturen: HyperChem Pro, Version 5.1, Fa. Hypercube.

Berechnung der Molekülmassen und Elementaranalysen: Molecular Weight Calculator by Mathew Monroe Version 6.19.

Auswertung der NMR-Spektren: ACD/ChemSketch, Version 3.50, Fa. Advanced Chemistry Inc.

## 7.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt:

Bariumhydroxid-Octahydrat: Fa. Merck, reinst.

Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium: Fa. Fluka, purum;  $\geq 97\%$ .

Brom: Fa. Aldrich, 99+ %.

4-Brom-1-buten: Fa. Fluka, purum,  $\geq 98\%$  (GC):  $\rho^{20} = 1.33$  g/ml, Sdp.: 98 - 99 °C.

6-Brom-1-hexen: Fa. Fluka, pract.,  $\sim 95\%$  (GC):  $\rho^{20} = 1.33$  g/ml, Sdp.: 98 - 99 °C.

Bromhydrochinon: Fa. Aldrich, 97 %.

5-Brom-1-penten: Fa. Fluka, pract.,  $\sim 95\%$  (GC):  $\rho^{20} = 1.219$  g/ml, Sdp.<sub>12</sub>: 43 - 44 °C.

3-Bromphenol: Fa. Aldrich, 98 %.

Bromwasserstoffsäure: Fa. Fluka, 48 proz. in H<sub>2</sub>O,  $\rho^{20} = 1.50$  g/ml, Sdp.: 123 °C.

3-Buten-1-ol: Fa. Fluka, purum,  $\geq 98\%$  (GC):  $\rho^{20} = 0.844$  g/ml, Sdp.: 113 - 115 °C.

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

Cäsiumcarbonat: Fa. Aldrich, 99 %.

Diethylazodicarboxylat: Fa. Fluka, purum,  $\geq 97\%$  (GC):  $\rho^{20} = 1.12$  g/ml, Sdp.: 211 - 213 °C.

Diisopropylazodicarboxylat: Fa. Aldrich,  $\rho^{20} = 1.027$  g/ml.

2,6-Dimethoxyphenol: Fa. Fluka, purum  $\geq 97\%$  (GC).

Dimethylfumarat: Fa. Fluka, purum,  $\geq 97\%$  (GC).

Dimethylsulfat: Fa. Merck,  $> 99\%$ ,  $\rho = 1.33$  g/ml, Sdp.: 188 °C.

Ethyldiazoacetat: Fa. Fluka, purum,  $\rho^{20} = 1.1$  g/ml.

Glycinmethylester-Hydrochlorid: Fa. Aldrich, 99 %.

*n*-Hexadecan: Fa. Sigma, > 99 % (GC),  $\rho = 0.77$  g/ml, Schmp.: 18 °C.

Hypophosphorige Säure: Hochschullieferung, > 99 %.

Inden: Fa. Fluka, > 90 % (GC),  $\rho = 0.99$  g/ml, Sdp.: 60 - 62 °C (10 mbar).

Iodwasserstoffsäure: Fa. Fluka, 58 proz., wäßrige Lösung.

Kaliumcarbonat: Fa. Merck, reinst.

Kaliumhexacyanoferrat(III): Fa. Merck, rein.

Kaliumhydroxid: Fa. Merck, > 85 % (Lebensmittelqualität).

Kaliumiodid: Fa. Merck, reinst.

Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Hemibenzol-Komplex: Fa. Aldrich, techn., 90 %.

Methoxymethylchlorid (Chlordimethylether): Fa. Aldrich, techn.,  $\rho^{20} = 1.060$  g/ml, Sdp.: 55 - 57 °C.

Natriumcarbonat: Fa. Merck, wasserfrei, reinst.

Natriumhydrid: Fa. Aldrich, 60 proz. Dispersion in Mineralöl.

Natriumhydrogencarbonat, Fa. Merck, reinst.

Natriumhydrogensulfit-Lösung: Riedel-de Haën, purum 38 - 40 %.

Natriumhydroxid: techn. Reinheit.

Natriumiodid: Fa. Merck, reinst.

Natriumnitrit, Fa. Merck, ohne Angabe.

Natriumsulfit: Fa. Merck, reinst.

Palladium auf Aktivkohle (ca. 10 % Palladium): Fa. Merck.

1,10-Phenanthrolin: Fa. Heraeus, > 98 %, wasserfrei.

Phosphorpentachorid: Fa. Fluka, > 98 %.

Phosphorylchlorid: Fa. Fluka, > 99 %,  $\rho = 1.68$  g/ml, Sdp.: 110 °C.

Resorcin: Fa. Riedel-de Haën, techn. Reinheit, Schmp.: 105.8 °C.

Styrol: Fa. Fluka: > 99 % (GC),  $\rho = 0.906$  g/ml, Sdp.: 142 - 146 °C.

Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat: Fa. Fluka, pract., ~ 95 % (T).

Tetrakis(acetonitrilo)-kupfer(I)-hexafluorphosphat: Fa. Aldrich.

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

(Tricyclohexylphosphin)(1,5-cyclooctadien)(pyridin)iridium(I)-hexafluorphosphat: Fa. Strem Chemicals, 99 %.

Trifluoressigsäure: Fa. Fluka, purum,  $\geq 98$  %  $\rho^{20} = 1.490$  g/ml, Sdp.: 71 - 73 °C.

Trimethylborat: Fa. Fluka, purum,  $\geq 99$  % (GC).

Triphenylphosphin: Fa. Aldrich, 99 %, techn. Reinheit, zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

Folgende Präparate wurden von M. Hagen<sup>[47]</sup>, oder J. Eggert<sup>[96]</sup> synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

Diazoessigsäure-*tert*-butylester:  $> 99$  % (GC),  $\rho = 1.020$  g/ml, Sdp.: 55 °C/15 mbar.<sup>[47]</sup>

2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**10**).<sup>[96]</sup>

2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**45**) wurde in der eigenen Diplomarbeit<sup>[88]</sup> dargestellt.

### 7.3 Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre ausgeführt. Die hierbei verwendeten Lösungsmittel, wenn nicht käuflich erworben, wurden wasserfrei eingesetzt. Bei Reaktionsansätzen, denen Wasser zugesetzt wurde, wurde auf eine Trocknung des jeweils verwendeten Lösungsmittels verzichtet.

Diethylether wurde grundsätzlich vor der Verwendung ein bis zwei Stunden über Kaliumhydroxid und Triphenylphosphin unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert.

### 7.3.1 Wasserfreie Lösungsmittel

Das jeweilige Lösungsmittel wurde vor der Destillation ca. zwei Stunden über dem angegebenen Trockenmittel unter Rückfluß erhitzt und sofort nach der Destillation eingesetzt.

Acetonitril: über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Chloroform: über Calciumchlorid/Kaliumcarbonat unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Cyclohexan: über Calciumchlorid/Kaliumcarbonat unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

1,2-Dichlorethan: über Phosphorpentaoxid unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Dichlormethan: über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Ethanol: über Natrium erhitzt und destilliert.

Ethylacetat: über Kaliumcarbonat unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

*n*-Hexan: über Phosphorpentaoxid unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Methanol: über Magnesium unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

*n*-Pentan: über Phosphorpentaoxid unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Tetrachlorkohlenstoff: über Phosphorpentaoxid unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Tetrahydrofuran: mit Triphenylmethan als Indikator über Lithiumaluminiumhydrid bis zur Rotfärbung unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Toluol: mit Benzophenon als Indikator über Natrium bis zur Blaufärbung unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Folgende käuflich erworbene Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung in den Synthesen eingesetzt.

Dimethoxyethan: Fa, Aldrich, 99+ % (GC).

*N,N*-Dimethylformamid: Fa. Fluka, puriss., absolut;  $\geq 99.5$  % (GC).

Alle übrigen hier nicht aufgeführten Lösungsmittel wurden ohne weitere Vorbehandlung benutzt.

## 7.4 Absorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel

Kieselgel für die Säulenchromatographie: Fa. Macherey-Nagel, Korngröße 0.06 - 0.20 mm.

Aluminiumoxid für Chromatographie: Fa. Fluka, Korngröße 0.05 - 0.15 mm, pH =  $9.5 \pm 0.5$ .

Aluminiumoxid für Chromatotron: Fa. Merck, neutral, F254.

DC-Platten: Fa. Merck, DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F254.

DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Aluminiumoxid, neutral, F254.

Kieselgur: Fa. Fluka, p.A.

Magnesiumsulfat: techn. Reinheit.

Natriumsulfat: techn. Reinheit.

Aktivkohle: techn. Reinheit.

## 8 Synthesen

### 8.1 Allgemeines zur Auswertung der vorliegenden Spektren

#### 8.1.1 Allgemeines zur Auswertung der $^1\text{H}$ NMR-Spektren

Die Multiplizitäten wurden so ausgewertet, wie sie sich in den aufgenommenen  $^1\text{H}$  NMR-Spektren präsentierten. So wurde zum Beispiel die Methylengruppe in der Allylposition des But-3-enyloxyl-Restes mit ihren zwei enantiotopen Wasserstoffatomen wie im Folgenden beschrieben ausgewertet. Durch Kopplung der beiden enantiotopen Wasserstoffatome mit den Oxymethylen-Protonen und dem benachbarten Wasserstoffatom an der Doppelbindung ergibt sich eine Multiplizität zu einem Triplett-Dublett. Sind die Kopplungskonstanten nahezu gleich, zeigt sich das Signal als Quartett, mit eventuell verbreiterten Linien, je nachdem wie unterschiedlich die Kopplungskonstanten sind. Genauso kann es vorkommen, daß die Kopplungskonstanten zu den beiden Protonen an der Doppelbindung in *cis*- oder *trans*-Stellung ebenfalls sehr ähnlich sind und das Signal nicht als doppeltes Dublett, sondern als Triplett erscheint. Die Kopplungskonstanten sind deutlich

kleiner als die oben beschriebenen  $^3J$ -Kopplungen, da es sich in diesem Falle um  $^4J$ -Kopplungen handelt. Für die Breite der Linien gilt das oben Beschriebene. Aus diesen Gründen wurde dieses Signal in allen Fällen als Quartett-Triplett ausgewertet. Auf Grund der meist verbreiterten Linien konnten die Kopplungskonstanten in diesen Fällen meist nur abgeschätzt werden.

Spektren höherer Ordnung wurden ebenfalls so ausgewertet, wie sie sich präsentierten.

Eine Erklärung der Zuordnung der Vinylprotonen an den 1,2-disubstituierten, symmetrischen Doppelbindungen nach den Ringschlußmetathesen (s. Kapitel 3.9) zu den mit *cis*- oder *trans*-Geometrie ist in Kapitel 3.9.3 gegeben. In einigen Fällen war eine Auswertung der jeweiligen  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Vinylprotonen nicht getrennt möglich, so daß diese zusammen integriert wurden. Die *cis-trans*-Verhältnisse werden in den anderen Fällen gesondert aufgeführt.

Nummerierung der 1,10-Phenanthrolinderivate, Mono- und Bimakrocyclen: Nummern ohne Zusatz beziehen sich auf die gängige Nummerierung des 1,10-Phenanthrolingerüsts. Einfach gestrichene Nummern (z. B. 4') beziehen sich auf den Aryl- oder Aryloxysubstituenten in der 2-Position des 1,10-Phenanthrolins, zweifach gestrichene (z. B. 4'') analog auf den in der 9-Position. Dieses gilt für alle Derivate, zur besseren Vergleichbarkeit auch für Mono- bzw. Bimakrocyclen.

### 8.1.2 Allgemeines zu 1,10-Phenanthrolinderivaten

1,10-Phenanthrolin und seine Derivate sind in der Lage, Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken fest zu binden. Auf Grund dieser Tatsache traten meist in den IR- und  $^1\text{H}$  NMR-Spektren Banden bzw. Signale auf, die auf gebundene Wassermoleküle zurückzuführen waren. Der Wassergehalt wurde bei der Auswertung der Spektren nicht berücksichtigt, aber gegebenenfalls zur Berechnung der Elementaranalysen hinzugezogen. Eventuell nicht vollständig zu entfernende Lösungsmittelrückstände wurden gegebenenfalls in die Berechnung der Elementaranalyse einbezogen, in den NMR-Spektren aufgeführt und mit Hilfe von Integration wurde im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Gehalt bestimmt. Zur Verfestigung der Charakterisierung wurde für alle 1,10-Phenanthrolinderivate ein hochaufgelöstes Massenspektrum aufgenommen.

### 8.1.3 Sonstige Anmerkungen zum experimentellen Teil

Zu allen sonstigen Substanzen, bei denen die Elementaranalysen nicht innerhalb einer Fehlertoleranz von  $\pm 0.3$  % lagen, wurde ein hochaufgelöstes Massenspektrum aufgenommen.

## 8.2 Synthesen von halogenierten 1,10-Phenanthrolinderivaten

### 8.2.1 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (3)<sup>[90]</sup>

30.0 g (166 mmol) 1,10-Phenanthrolin (**1**) wurden in der Hitze (ca. 80 °C) in 300 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Bei dieser Temperatur wurden 21.0 ml (222 mmol) Dimethylsulfat innerhalb von 45 min zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde 1 h bei 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung abdekantiert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Zu 129 g (391 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III), gelöst in 1 l Wasser, wurden synchron aus zwei Tropftrichtern unter Rühren (KPG) bei einer Temperatur zwischen 0 und 5 °C innerhalb 1.5 h das Produkt der ersten Reaktion, gelöst in 500 ml Wasser (Reste des Toluols wurden im Scheidetrichter abgetrennt), und 141 g (3.52 mol) Natriumhydroxid, in 500 ml Wasser gelöst, getropft. Zur Kühlung diene hierbei eine Mischung aus Eis/Viehsalz (-10 bis -5 °C). Es fiel sofort ein gelblich weißer Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser solange gewaschen, bis die gelbe Färbung verschwunden war. Danach wurde der Feststoff in 300 ml heißem Chloroform gelöst, und die entstandene zweiphasige Lösung wurde getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und mit ca. 7.5 g Magnesiumsulfat und ca. 2.5 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 Toluol umkristallisiert.

**Ausbeute** (bezogen auf 1,10-Phenanthrolin (**1**)): 25.1 g (72 %), Lit.:<sup>[90]</sup> keine Angabe.

**Smp.:** 118 - 120 °C, Lit.<sup>[143]</sup>: 123 - 124 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = ~2900, 1467 (aliph. C-H), 1654 (C=O), 1602, 1542, 1501 (arom. C=C).



**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.48 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 6.91 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1 H, 4-H), 7.50 (dd,  $J$  = 4.1 Hz,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H, 8-H), 7.56 (s, 2 H 5,6-H), 7.78 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1 H, 3-H), 8.17 (dd,  $J$  = 8.2 Hz,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H, 7-H), 8.94 (dd,  $J$  = 1.8 Hz,  $J$  = 4.1 Hz, 1 H, 9-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 210 (65) [M<sup>+</sup>].

### 8.2.2 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (4) <sup>[90]</sup>

12.0 g (57.0 mmol) 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (3) wurden in der Hitze in 110 ml Phosphorylchlorid gelöst. Anschließend wurden 20.0 g (96.0 mmol) Phosphorpentachlorid zugegeben, und es wurde im Argonstrom 8 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der größte Teil des Phosphorylchlorids im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Nach vorsichtiger Hydrolyse wurde mit konz. Ammoniaklösung ein basischer pH-Wert eingestellt. Der entstandene, beigefarbene Niederschlag wurde abgenutscht und in heißem Chloroform gelöst. Unlöslicher Rückstand wurde in Wasser gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit ca. 5 g Magnesiumsulfat und 1 g Aktivkohle 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration über ein Kieselgur G-Polster wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Tetrachlormethan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 8.69 g (71 %), Lit.: <sup>[90]</sup> Keine Angabe.

**Schmp.:** 126 - 128 °C, Lit.: <sup>[144]</sup> 129 - 130 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3041, 1582, 1552, 1492 (arom. C-H), 1070 (arom. C-Cl).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.62 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 3-H), 7.65 (dd,  $J$  = 4.4 Hz,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H, 8-H), 7.79 (m<sub>C</sub>, 2 H, 5,6-H), 8.19 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 4-H), 8.25 (dd,  $J$  = 1.8 Hz,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H, 7-H), 9.22 (dd,  $J$  = 1.8 Hz,  $J$  = 4.4 Hz, 1 H, 9-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 216, 214 (40, 89) [M<sup>+</sup>], 179 (100) [M<sup>+</sup> - Cl].

### 8.2.3 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (6) <sup>[90]</sup>

10.0 g (46.6 mmol) 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (4) wurden in 150 ml wasserfreiem Toluol suspendiert. Bei einer Temperatur von 80 °C wurden 6.0 ml (63 mmol) Dimethylsulfat innerhalb von 30 min zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde 2 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung abdekantiert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Zu 36.0 g (109 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III), gelöst in 1 l Wasser, wurden synchron aus zwei Tropftrichtern unter Rühren (KPG) bei einer Temperatur zwischen 0 und 5 °C innerhalb 1.5 h das Produkt der ersten Reaktion, gelöst in 500 ml Wasser (Reste des Toluols wurden im Scheidetrichter abgetrennt), und 39.0 g (1.00 mol) Natriumhydroxid, gelöst in 500 ml Wasser, getropft. Zur Kühlung diente hierbei eine Mischung aus Eis/Viehsalz (-10 bis -5 °C). Es fiel sofort ein gelblich weißer Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wurden noch 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser solange gewaschen, bis die gelbe Färbung verschwunden war. Danach wurde der Feststoff in 200 ml heißem Chloroform gelöst, und die entstandene zweiphasige Lösung wurde getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und mit ca. 5 g Magnesiumsulfat und ca. 1 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 Toluol umkristallisiert.

**Ausbeute** (bezogen auf 2-Chlor-1,10-phenanthrolin(**4**)): 9.15 g (80 %), Lit.:<sup>[143, 144]</sup> 77 %.

**Schmp.:** 146 - 148 °C, Lit.:<sup>[91]</sup> 153 - 154 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = ~2900, 1457 (aliph. C-H), 1662 (C=O), 1607, 1537, 1498 (arom. C=C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.40 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 6.91 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.47 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1 H, 7-H), 7.54 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.60 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.76 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1 H, 4-H), 8.12 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1 H, 8-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 246, 244 (24, 70) [M<sup>+</sup>], 217, 215 (31, 100) [M<sup>+</sup> - CHO].

#### 8.2.4 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**)<sup>[83]</sup>

6.70 g (27.2 mmol) 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**6**) wurden in der Hitze in 60 ml Phosphorylchlorid gelöst. Anschließend wurden 11.0 g (53.0 mmol) Phosphorpentachlorid zugegeben, und es wurde im Argonstrom 8 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der größte Teil der Phosphorylchlorids im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Nach vorsichtiger Hydrolyse wurde mit konz. Ammoniaklösung ein basischer pH-Wert eingestellt. Der entstandene, beigefarbene Niederschlag wurde abgenutscht und in heißem Chloroform gelöst. Unlöslicher Rückstand wurde in Wasser gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit ca. 5 g Magnesiumsulfat und 1 g Aktivkohle 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration über ein Kieselgur G-Polster wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das erhaltene Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Tetrachlormethan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 6.25 g (92 %), Lit.:<sup>[90]</sup> 95 %.

**Schmp.:** 229 - 230 °C, Lit.:<sup>[143]</sup> 249 - 250 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3036 (arom. C-H), 1595, 1578, 1552 (arom. C=C), 1134, 1116 (arom. C-Cl).

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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):  $m/z$  (%) = 250, 248 (37, 52) [M<sup>+</sup>], 215, 213 (11, 35) [M<sup>+</sup> - Cl], 177 (28) [M<sup>+</sup> - 2 Cl].

### 8.2.5 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (7b)

2.00 g (8.03 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**), 7.23 g (48.2 mmol) Natriumiodid und 16 ml 58 proz. wäßrige Iodwasserstoffsäure (evtl. vorhandenes Iod wurde vorher durch Zusatz von hypophosphoriger Säure reduziert) wurden 16 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit 30 proz. Natronlauge ein basischer pH-Wert eingestellt und der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, je dreimal mit 30 proz. Natronlauge und Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst, unlösliche Bestandteile wurden in Wasser gelöst. Nach Trennen der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinten organischen Phasen wurden je dreimal mit 2 N Natronlauge, Wasser und gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 2.97 g (86 %).

**Schmp.:** 230 - 231 °C, Lit.:<sup>[18]</sup> 232 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1582, 1564 (arom. C=C), 1050 (arom. C-I).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.79 (s, 2 H, 5,6-H), 7.84 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 3,8-H), 8.02 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 4,7-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 432 (84) [M<sup>+</sup>], 305 (100) [M<sup>+</sup> - I].

### 8.2.6 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**7c**)<sup>[83]</sup>

278 mg (1.12 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**), 126 mg (841  $\mu$ mol) Natriumiodid und 1.5 ml 58 proz., wäßrige Iodwasserstoffsäure (evtl. vorhandenes Iod wurde vorher durch Zusatz von hypophosphoriger Säure reduziert) wurden 30 min bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit 30 proz. Natronlauge ein basischer pH-Wert eingestellt, und es wurde 30 min gerührt. Nach fünfmaliger Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinten organischen Phasen mit gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt <sup>1</sup>H NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), ausgewählte Signale:  $\delta$  = 8.22 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 0.23 H, 4,7-H 2,9-Dichlor-phen), 8.21 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 7-H, 2-Chlor-9-iod-phen), 8.02 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H, 4-H, 2-Chlor-9-iod-phen), 8.02 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 0.28 H, 2,9-Diod-phen).

Aus der Auswertung des <sup>1</sup>H NMR-Spektrums folgte, daß ein Produktgemisch aus 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) : 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) : 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**7c**) im ungefähren Verhältnis von 1 : 1 : 8 vorlag.

### 8.2.7 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**11**)<sup>[18,97]</sup>

600 mg (2.50 mmol) 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**10**) wurden in 30 ml (193 mmol) 48 proz., wäßrige Bromwasserstoffsäure gelöst und 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde die Lösung mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Der braune Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene, braunrote Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Ethylacetat/Ethanol 20:4:1) gereinigt.

**Ausbeute:** 1.03 g (46 %), Lit.:<sup>[18]</sup> 70 %.

**Schmp.:** 172 - 175 °C (Zers.) Lit.:<sup>[18]</sup> 175 - 176 °C (Zers.).

**IR** (KBr): 3037 (arom. C-H), 1618, 1550, 1496 (arom.), 851 (arom.).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 368, 366, 364 (15, 31, 18) [M<sup>+</sup>], 287, 285 (86, 85) [M<sup>+</sup> - Br], 206 (100) [M<sup>+</sup> - 2 Br].

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.97 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.81 (s, 2 H, 5,6-H), 7.91 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 3,8-H), 8.28 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 4,7-H).

## 8.3 Darstellung der Arylbromide

### 8.3.1 1,3,5-Tribrom-2,4-dihydroxybenzol (**13**)<sup>[145]</sup>

Zu einer Lösung von 55.1 g (500 mmol) Resorcin (**12**) in 500 ml Chloroform wurde unter Rühren (KPG) eine Lösung von 80.0 ml (1.56 mol) Brom in 100 ml Chloroform so getropft, daß die Temperatur nicht über 5 °C stieg. Danach wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Waschen mit je 150 ml wäßrige Natriumhydrogensulfitlösung und Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert.

**Ausbeute:** 169 g (97 %), Lit.:<sup>[145]</sup> keine Angabe.

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 15.1$  min, Reinheit: 94 %.

**Schmp.:** 108 - 109 °C, Lit.:<sup>[145]</sup> 111 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3468$  (O-H), 3072 (arom. C-H), 1575 (arom. C=C), 1427, 1298 (O-H), 1216, 1188 (C-OH), 1026 (arom. C-Br), 864 (arom. C-H).

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.93$  (s, 2 H, OH), 6.60 (s, 1 H, 6-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 350, 348, 346, 344 (32, 96, 100, 35) [M<sup>+</sup>], 332, 330, 328, 326 (2, 6, 7, 3) [M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O].

### 8.3.2 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**)<sup>[105]</sup>

20.0 g (500 mmol) Natriumhydroxid und 63.0 g (500 mmol) Natriumsulfit wurden in 625 ml Wasser und 125 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 86.7 g (250 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4-dihydroxybenzol (**13**) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 2 N Salzsäure angesäuert und der Großteil des Methanols wurde i. Vak. entfernt. Nach sechsmaliger Extraktion mit je 100 ml Diethylether wurde das Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Chloroform umkristallisiert.

**Ausbeute:** 30.7 g (65 %), Lit.:<sup>[105]</sup> 98 %.

**Schmp.:** 101 - 102 °C, Lit.:<sup>[105]</sup> 102.5 °C.

**GC** (SE30/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 6.4$  min, Reinheit: 99 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3330$  (O-H), 1600, 1585 (arom. C=C), 1296 (O-H), 1234, 1188 (C-OH), 1035 (arom. C-Br).

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.42$  (s, 2 H, OH), 6.60 (d ( $AB_2$ ),  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 4,6-H), 7.11 (dd ( $AB_2$ ),  $J = \sim 8$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 1 H, 5-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 190, 188 (98, 100) [ $M^+$ ], 172, 170 (37, 38) [ $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ].

### 8.3.3 Allgemeine Vorschriften zur Veretherung phenolischer Hydroxyfunktionen

**Methode A:**<sup>[146]</sup> Das zu verethernde Phenol, 1.25 - 1.5 Äquivalente 3-Buten-1-ol und 1.2 - 1.3 Äquivalente Triphenylphosphin wurden in der angegebenen Menge trockenem Tetrahydrofuran gelöst (Anzahl der Äquivalente pro zu verethernde Hydroxyfunktion). Bei 0 °C wurden 1.5 - 1.6 Äquivalente des angegebenen Dialkylazodicarboxylats, gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran, zugegeben. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurden die Phasen getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 20 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und der Rückstand wurde mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch an Kieselgel chromatographiert.

**Metode B:**<sup>[188]</sup> Das zu verethernde Phenol wurde in der angegebenen Menge trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von ca. 3 Äquivalenten Kaliumcarbonat (Anzahl der Äquivalente pro zu verethernde Hydroxyfunktion) und katalytischen Mengen Kaliumiodid (genaue Mengen sind jeweils aufgeführt) wurden 1.25 Äquivalente des  $\omega$ -Brom-1-alkens (im Falle von 4-Brom-1-buten 2 Äquivalente) zugegeben. Nach 16 h Rühren bei 60 °C wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in je 20 - 30 ml 2 N Natronlauge und Diethylether gelöst. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 - 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 - 30 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 20 - 30 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat

getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt wurde mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch über Kieselgel filtriert.

#### 8.3.4 2-Brom-1,3-bis(but-3-enyloxy)-benzol (15a)

Methode A, Ansatzgröße: 1.47 g (7.78 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) in 20 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 4.91 g (18.7 mmol) Triphenylphosphin, 2.00 ml (23.4 mmol) 3-Buten-1-ol und 4.86 ml (24.9 mmol) Diethylazodicarboxylat. Chromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (9:1) an Kieselgel.

**Ausbeute:** 1.57 g (69 %).

**Schmp.:** 31 °C.

**GC** (SE30/25 m, Temperaturprogramm: 100<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  250<sub>20</sub>): t<sub>Ret</sub> = 16.3 min, Reinheit: 97 %.

Methode B, Ansatzgröße: 1.50 g (7.94 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) in 25 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 7.00 g (50.6 mmol) Kaliumcarbonat, 500 mg (3.01 mmol) Kaliumiodid und 3.25 ml (23.3 mmol) 4-Brom-1-buten. Filtration mit Cyclohexan/Ethylacetat (9:1) über Kieselgel.

**Ausbeute:** 960 mg (41 %).

**Schmp.:** 31 °C.

**GC** (SE30/25 m, Temperaturprogramm: 100<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  250<sub>20</sub>): t<sub>Ret</sub> = 16.3 min, Reinheit: 96 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2926 (aliph. C-H), 1634 (aliph. C=C), 1593 (arom. C=C), 1095 (C-O-C), 1034 (arom. C-Br).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.55 - 2.65 (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.07 (t, *J* = 6.8 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>) 5.12, 5.19 (tdd, *J*<sub>t</sub> = ~1 Hz, *J*<sub>d</sub> = 1.9 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, =CHH<sub>cis</sub>, tdd, *J*<sub>t</sub> = ~2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 1.9 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.2 Hz, =CHH<sub>trans</sub>, 4 H), 5.96 (tdd, *J*<sub>t</sub> = 6.8 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.2 Hz, 2 H, CH=), 6.54 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-H), 7.17 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.6 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 68.6 (t, OCH<sub>2</sub>), 102.3 (s, 2-C), 105.9 (d, 4,6-C), 117.3 (t, =CH<sub>2</sub>), 128.0 (d, 5-C), 134.2 (d, CH=), 156.6 (s, 1,3-C).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 298, 296 (32, 31) [M<sup>+</sup>], 217 (99) [M<sup>+</sup> - Br], 190, 188 (78, 89) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>].

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub> (297.19), ber. C 56.58, H 5.77, gef. C 56.57, H 5.60.

### 8.3.5 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (15b)<sup>[88]</sup>

Methode B, Ansatzgröße: 1.76 g (9.31 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) in 25 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 7.72 g (55.8 mmol) Kaliumcarbonat, 500 mg (3.01 mmol) Kaliumiodid und 2.76 ml (23.3 mmol) 5-Brom-1-penten. Filtration mit Cyclohexan/Ethylacetat (9:1) über Kieselgel.

**Ausbeute:** 2.81 g (93 %), Lit.:<sup>[88]</sup> 89 %.

**GC** (SE30/25 m, Temperaturprogramm: 100<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  250<sub>20</sub>): t<sub>Ret</sub> = 18.3 min, Reinheit: 99 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (arom. C-H), 2940, 2876 (aliph. C-H), 1640 (aliph C=C), 1591, 1459 (arom. C=C), 1097 (C-O-C), 1036 (arom. C-Br).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.93 (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.30 (m<sub>C</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.03 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 5.00, 5.07 (tdd, *J*<sub>t</sub> = 1.2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 2.0 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, =CHH<sub>cis</sub>, tdd, *J*<sub>t</sub> = 1.5 Hz, *J*<sub>d</sub> = 2.0 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.1 Hz, =CHH<sub>trans</sub>, 4 H), 5.86 (tdd, *J*<sub>t</sub> = 6.7 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.1 Hz, 2 H, CH=), 6.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-H), 7.16 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.1 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 68.4 (t, OCH<sub>2</sub>), 102.1 (s, 2-C), 105.7 (d, 4,6-C), 115.3 (t, =CH<sub>2</sub>), 128.0 (d, 5-C), 137.8 (d, CH=), 156.7 (s, 1,3-C).

**MS** (CI, Isobutan): m/z (%) = 327, 325 (26, 25) [M + H<sup>+</sup>].

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 245 (100) [M<sup>+</sup> - Br], 190, 188 (84, 88) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>].

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>2</sub> (325.24), ber. C 59.09, H 6.51, gef. C 58.97, H 6.37.

### 8.3.6 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-benzol (15c)

Methode B, Ansatzgröße: 1.41 g (7.46 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) in 25 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 6.20 g (44.8 mmol) Kaliumcarbonat, 500 mg (3.01 mmol) Kaliumiodid und 2.76 ml (23.3 mmol) 6-Brom-1-hexen. Filtration mit Cyclohexan/Ethylacetat (9:1) über Kieselgel.

**Ausbeute:** 87 %.

**GC** (SE30/25 m, Temperaturprogramm: 100<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  250<sub>20</sub>): t<sub>Ret</sub> = 20.5 min, Reinheit: 93 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2934 (aliph. C-H), 1592, 1460 (arom. C=C), 1097 (C-O-C).



**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.62 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.14 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.03 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97, 5.04 (tdd,  $J_t$  = 1.2 Hz,  $J_d$  = 2.1 Hz,  $J_d$  = 10.2 Hz,  $=\text{CHH}_{cis}$ , tdd,  $J_t$  = 1.5 Hz,  $J_d$  = 2.1 Hz,  $J_d$  = 17.1 Hz,  $=\text{CHH}_{trans}$ , 4 H), 5.84 (tdd,  $J_t$  = 6.7 Hz,  $J_d$  = 10.2 Hz,  $J_d$  = 17.1 Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.53 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-H), 7.16 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H, 5-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.6 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.6 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 69.1 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 102.1 (s, 2-C), 105.7 (d, 4,6-C), 114.7 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 128.0 (d, 5-C), 138.6 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 156.7 (s, 1,3-C).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 355, 353 (100, 98) [ $\text{M} + \text{H}^+$ ].

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 273 (90) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 190, 188 (100, 99) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{20}$ ].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{BrO}_2$  (353.30), ber. C 61.19, H 7.13, gef. C 61.03, H 7.39.

### 8.3.7 2-Brom-3-methoxyphenol (16)

Zu einer Lösung von 3.70 (66.1 mmol) Kaliumhydroxid in 35 ml Wasser wurden 10.0 g (52.9 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**) gegeben. Anschließend wurden 5.00 ml (52.7 mmol) Dimethylsulfat zugetroft, wobei die Temperatur zwischen 10 und 20 °C gehalten wurde. Nach 30 min Rühren bei 100 °C wurde mit 2 N Natronlauge ein alkalischer pH-Wert eingestellt und die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit 2 N Salzsäure angesäuert, die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde mit Cyclohexan/Ethylacetat (3:1) an Kieselgel chromatographiert.

**Ausbeute:** 5.48 g (51 %).

**Schmp.:** 76 °C, Lit.:<sup>[147]</sup> 78.5 - 79 °C.

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}}$  = 7.9 min, Reinheit: 89 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3403 (O-H), 3010 (arom. C-H), 2972, 2940 (aliph. C-H), 1593, 1467 (arom. C=C), 1198 (O-H), 1080 (C-O-C), 1032 (arom. C-Br).

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.89$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.66 (s, 1 H, OH), 6.48 (dd,  $J = 1.3$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.58 - 6.70 (m, 1 H, 6-H), 7.06 - 7.26 (m, 1 H, 5-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 204, 202 (95, 100) [ $\text{M}^+$ ], 189, 187 (10, 12) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2$ ].

### 8.3.8 2-Brom-1-methoxy-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (17)

Methode B, Ansatzgröße: 893 mg (4.40 mmol) 2-Brom-3-methoxyphenol (**16**) in 20 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 1.82 g (8.80 mmol) Kaliumcarbonat, 500 mg (3.01 mmol) Kaliumiodid und 650  $\mu\text{l}$  (5.50 mmol) 5-Brom-1-penten. Filtration mit Cyclohexan/Ethylacetat (15:1) über Kieselgel.

**Ausbeute:** 1.31 g (94 %).

**GC** (SE30/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 14.6$  min, Reinheit: 96 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3076$  (arom. C-H), 2940, 2839 (aliph. C-H), 1640 (aliph C=C), 1592, 1469 (arom. C=C), 1102 (C-O-C), 1036 (arom. C-Br).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.94$  ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.30 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.90 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.00, 5.07 (tdd,  $J_{\text{t}} = 1.2$  Hz,  $J_{\text{d}} = 2.0$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.2$  Hz,  $=\text{CHH}_{\text{cis}}$ , tdd,  $J_{\text{t}} = 1.5$  Hz,  $J_{\text{d}} = 2.0$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.2$  Hz,  $=\text{CHH}_{\text{trans}}$ , 2 H), 5.87 (tdd,  $J_{\text{t}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.56 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H, 4,6-H), 7.20 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 5-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.9$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 30.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 56.4 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 68.4 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 101.5 (s, 2-C), 104.5, 105.9 (2 d, 4,6-C), 115.3 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 128.1 (d, 5-C), 137.7 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 156.6, 157.2 (2 s, 1,3-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 272, 270 (3, 4) [ $\text{M}^+$ ], 204, 202 (85, 88) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8$ ], 191 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BrO}_2$  (271.15), ber. C 53.15, H 5.58, gef. C 53.25, H 5.59.

### 8.3.9 2-Brom-3-(methoxymethoxy)-phenol (18)

Zu einer Suspension von 212 mg (53 mmol) Natriumhydrid (60 proz. Dispersion in Mineralöl, dreimal mit *n*-Pentan gewaschen) in 10 ml Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C eine Lösung von 1.00 g (5.29 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**14**), gelöst in 5 ml trockenem

*N,N*-Dimethylformamid getropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 400 µl (5.27 mmol) Methoxymethylchlorid bei 0 °C wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 10 ml 2 N wässrige Ammoniumchloridlösung zur Reaktionsmischung gegeben, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak entfernt, und das Rohprodukt wurde mit Cyclohexan/Ethylacetat (10:1) an Kieselgel chromatographiert.

**Ausbeute:** 405 mg (33 %).

**Schmp.:** 55 - 56 °C.

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm: 100<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  250<sub>20</sub>): t<sub>Ret</sub> = 10.1 min, Reinheit: 88 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3355 (O-H), 2469, 2925 (aliph. C-H), 1594, 1580, 1477 (arom. C=C), 1148, 1087 (C-O), 1040 (arom. C-Br).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.51 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.24 (s, 2 H, OCH<sub>2</sub>O), 5.70 (s, 1 H, OH), 6.70 - 6.73 (m, 2 H, 4,6-H), 7.11 - 7.17 (m, 1 H, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 56.4 (q, OCH<sub>3</sub>), 95.0 (t, OCH<sub>2</sub>O), 101.3 (s, 2-C), 107.4, 109.4 (2 d, 4,6-C), 128.7 (d, 5-C), 153.5, 154.3 (2 s, 1,3-C).

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 234, 232 (98, 100) [M<sup>+</sup>], 204, 202 (56, 58) [M<sup>+</sup> - OCH<sub>2</sub>], 189, 187 (9, 11) [M<sup>+</sup> - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 174, 172 (16, 22) [M<sup>+</sup> - O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>].

**HR-MS:** C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>79</sup>BrO<sub>3</sub>: 231.97350, ber. 231.97351 (0.0 ppm), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>81</sup>BrO<sub>3</sub>: 233.97130, ber. 233.97147 (0.7 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>3</sub> (233.06), ber. C 41.23, H 3.89, gef. C 41.74, H 4.18.

### 8.3.10 2-Brom-1-(hex-5-enyloxy)-3-(methoxymethoxy)-benzol (19)

Methode B, Ansatzgröße: 254 mg (1.09 mmol) 2-Brom-3-(methoxymethoxy)-phenol (**18**) in 10 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 452 mg (3.27 mmol) Kaliumcarbonat, 166 mg (1.00 mmol) Kaliumiodid und 182 µl (1.36 mmol) 6-Brom-1-hexen. Filtration mit Cyclohexan/Ethylacetat (10:1) über Kieselgel.

**Ausbeute:** 332 mg (97 %).

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 17.4$  min, Reinheit: 96 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2934$  (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1594, 1463 (arom. C=C), 1096, 1069 (C-O-C), 1037 (arom. C-Br).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.63$  ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.16 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.52 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.03 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.95 - 5.08 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.25 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.84 (tdd,  $J_{\text{t}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.58 (dd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 6-H), 6.78 (dd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 4-H), 7.17 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 5-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.3$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 56.4 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 69.1 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 95.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 103.0 (s, 2-C), 106.7 (d, 6-C), 108.3 (d, 4-H), 114.7 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 128.1 (d, 5-H), 138.6 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 155.0, 156.7 (2 s, 1,3-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 316, 314 (10, 9) [ $\text{M}^+$ ], 235 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}^{79}\text{BrO}_3$ : 314.05160, ber. 314.05176 (0.5 ppm),  $\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{19}^{79}\text{BrO}_3$ : 315.05500, ber. 315.05511 (0.4 ppm),  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}^{81}\text{BrO}_3$ : 316.04960, ber. 316.04971 (0.4 ppm),  $\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{19}^{81}\text{BrO}_3$ , 317.05300, ber. 317.05307 (0.2 ppm).

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}_3$  (315.20), ber. C 53.35, H 6.08, gef. C 53.92, H 5.90.

### 8.3.11 2-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-phenol (20)

280 mg (892  $\mu\text{mol}$ ) 2-Brom-1-(hex-5-enyloxy)-3-(methoxymethoxy)-benzol (**19**) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 100  $\mu\text{l}$  (1.26 mmol) Trifluoressigsäure und 1.5 ml Wasser wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde mit Cyclohexan/Ethylacetat (6:1) an Kieselgel chromatographiert.

**Ausbeute**: 215 mg (89 %).

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3498$  (O-H), 3074 (arom. C-H), 2938 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1594, 1461 (arom. C=C), 1200 (arom. C-OH), 1075 (C-O-C), 1031 (arom. C-Br).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.61$  ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.84 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.14 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.01 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.95 - 5.08 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.65 (s, 1 H, OH), 5.84 (tdd,  $J_{\text{t}} = 6.6$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.58 (dd,

$J = 1.3$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.66 (dd,  $J = 1.3$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 6-H), 7.13 (t,  $J_t = 8.3$  Hz, 1 H, 5-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.2$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.3 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 69.0 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 100.5 (s, 2-C), 104.6 (d, 4-C), 108.3 (d, 6-H), 114.8 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 128.6 (d, 5-H), 138.5 (d,  $\text{CH}=\text{)$ , 153.5, 156.0 (2 s, 1,3-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 272, 270 (9, 10) [ $\text{M}^+$ ], 190, 188 (93, 100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$ ].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$  (271.15), ber. C 53.16, H 5.58, gef. C 52.87, H 5.73.

### 8.3.12 2-Brom-1-(but-3-enyloxy)-3-(hex-5-enyloxy)-benzol (21)

Methode A, Ansatzgröße: 1.61 g (5.95 mmol) 2-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-phenol (**20**) in 20 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 2.03 g (7.74 mmol) Triphenylphosphin, 770  $\mu\text{l}$  (9.00 mmol) 3-Buten-1-ol und 1.20 ml (7.72 mmol) Diethylazodicarboxylat. Chromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (9:1) an Kieselgel.

**Ausbeute:** 1.23 mg (64 %).

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3076$  (arom. C-H), 2975, 2935 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1592, 1459 (arom. C=C), 1097 (C-O-C), 1036 (arom. C-Br).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  ( $m_C$ , 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 1.85 ( $m_C$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{)$ , 2.14 ( $m_C$ , 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 2.59 (tq,  $J_t = 1.3$  Hz,  $J_q = \sim 7$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 4.00 (t,  $J = \sim 7$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{)$ , 4.06 (t,  $J = \sim 7$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 4.95 - 5.07 (m, 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.09 - 5.22 (m, 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.83 (tdd,  $J_t = 6.7$  Hz,  $J_d = 10.2$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{)$ , 5.95 (tdd,  $J_t = 6.8$  Hz,  $J_d = 10.3$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 6.53 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,6-H), 7.16 (t,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 5-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.2$  (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 28.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{)$ , 33.5, 33.6 (2 t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 68.6, 69.1 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 102.2 (s, 2-C), 105.8, 105.8 (2 d, 4,6-C), 114.7, 117.2 (2 t,  $=\text{CH}_2$ ), 128.0 (d, 5-H), 134.2, 138.6 (2 d,  $\text{CH}=\text{)$ , 156.6, 156.7 (2 s, 1,3-C).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 327, 325 (61, 61) [ $\text{M} + \text{H}^+$ ].

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 326, 324 (3, 4) [ $\text{M}^+$ ], 245 (75) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 190, 188 (100, 99) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ].

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>2</sub> (325.25), ber. C 59.09, H 6.51, gef. C 58.93, H 7.04.

Auf Grund des intensitätsschwachen Molekülsignals im Massenspektrum mit Elektronenstoßionisation, konnte kein hochaufgelöstes Massenspektrum aufgenommen werden. Hier sei auf die vollständige Charakterisierung des Folgeproduktes verwiesen (s. Kapitel 8.4.6, Substanz **27b**).

### 8.3.13 1-Brom-3-(but-3-enyloxy)-benzol (**23a**)

Methode A, Ansatzgröße: 2.42 g (14.0 mmol) 3-Bromphenol (**22**) in 20 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 4.41 g (16.8 mmol) Triphenylphosphin, 1.80 ml (21.0 mmol) 3-Buten-1-ol und 3.48 ml (22.4 mmol) Diisopropylazodicarboxylat. Chromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (10:1) an Kieselgel.

**Ausbeute:** 2.62 mg (83 %).

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm: 100<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  250<sub>20</sub>): t<sub>Ret</sub> = 10.2 min, Reinheit: 95 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3078 (arom. C-H), 2979, 2928, 2874 (aliph. C-H), 1642 (aliph. C=C), 1592, 1573, 1467 (arom. C=C), 1064 (C-O-C), 1035 (arom. C-Br).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.53 (tq,  $J_t = 1.4$  Hz,  $J_q = 6.7$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.98 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 5.1 - 5.2 (m, 2 H, =CH<sub>2</sub>), 5.88 (tdd,  $J_t = 6.7$  Hz,  $J_d = 10.3$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 1 H, CH=), 6.80 - 6.84 (m, 1 H, 4-H), 7.05 - 7.16 (m, 3 H, 2,5,6-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.5 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 67.4 (t, OCH<sub>2</sub>), 113.6 (d, 4-C), 117.2 (t, =CH<sub>2</sub>), 117.8 (d, 2-C), 122.8 (s, 1-C), 123.8 (d, 6-C), 130.5 (d, 5-C), 134.1 (d, =CH), 159.7 (s, 3-C).

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 228, 226 (73, 73) [M<sup>+</sup>], 200, 198 (37, 38) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 187, 185 (20, 20) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 174, 172 (96, 100) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>].

**HR-MS:** C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO: 225.99920, ber. 225.99933 (0.6 ppm), C<sub>9</sub><sup>13</sup>CH<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO: 227.00260, ber. 227.00269 (0.4 ppm), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>81</sup>BrO: 227.99700, ber. 227.99728 (1.2 ppm), C<sub>9</sub><sup>13</sup>CH<sub>11</sub><sup>81</sup>BrO, 229.00040, ber. 229.00064 (0.6 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>BrO (227.10), ber. C 52.89, H 4.88, gef. C 52.58, H 5.02.

### 8.3.14 1-Brom-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (23b)

Methode B, Ansatzgröße: 3.67 g (21.2 mmol) 3-Bromphenol (**22**) in 40 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 9.00 g (65.2 mmol) Kaliumcarbonat, 500 mg (3.01 mmol) Kaliumiodid und 2.50 ml (16.8 mmol) 5-Brom-1-penten. Filtration mit Cyclohexan/Ethylacetat (10:1) über Kieselgel.

**Ausbeute:** 4.87 mg (95 %).

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 12.1$  min, Reinheit: 99 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3076$  (arom. C-H), 2975, 2941, 2874 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1590, 1573, 1468 (arom. C=C), 1064 (arom. C-Br), 1019 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.87$  ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.23 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.94 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.99 - 5.10 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.84 (tdd,  $J_{\text{t}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.80 - 6.84 (m, 1 H, 4-H), 7.04 - 7.14 (m, 3 H, 2,5,6-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.3$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 30.0 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 67.3 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 113.5 (d, 4-C), 115.4 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 117.7 (d, 2-C), 122.8 (s, 1-C), 123.6 (d, 6-C), 130.5 (d, 5-C), 137.6 (d,  $=\text{CH}$ ), 159.8 (s, 3-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 242, 240 (13, 12) [ $\text{M}^+$ ], 174, 172 (38, 36) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8$ ], 69 (100) [ $\text{C}_5\text{H}_9$ ].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}$  (241.12), ber. C 54.79, H 5.43, gef. C 54.80, H 5.72.

### 8.3.15 1-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-benzol (23c)

Methode B, Ansatzgröße: 1.50 g (8.67 mmol) 3-Bromphenol (**22**) in 20 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 4.50 g (32.6 mmol) Kaliumcarbonat, 500 mg (3.01 mmol) Kaliumiodid und 1.50 ml (11.6 mmol) 6-Brom-1-hexen. Filtration mit Cyclohexan/Ethylacetat (10:1) über Kieselgel.

**Ausbeute:** 2.16 g (98 %).

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 13.6$  min, Reinheit: 98 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2924, 2941, 2852$  (aliph. C-H), 1461 (arom. C=C), 1117 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.56 ( $m_C$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 ( $m_C$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.12 ( $m_C$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.93 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.96 - 5.06 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.82 (tdd,  $J_t = 6.7$  Hz,  $J_d = 10.3$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.80 - 6.83 (m, 1 H, 4-H), 7.04 - 7.06 (m, 2 H, 2,6-H), 7.12 ( $m_C$ , 1 H, 5-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.2 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.6 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.0 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 113.5 (d, 4-C), 114.8 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 117.7 (d, 2-C), 122.8 (s, 1-C), 123.6 (d, 6-C), 130.5 (d, 5-C), 138.4 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 159.9 (s, 3-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 256, 254 (18, 20) [ $\text{M}^+$ ], 174, 172 (80, 100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$ ], 82 (63) [ $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$  (255.15), ber. C 56.49, H 5.93, gef. C 56.64, H 6.15.

### 8.3.16 2-Brom-1,4-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (25)

Methode B, Ansatzgröße: 1.37 g (7.24 mmol) Bromhydrochinon (**24**) in 20 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid bei Verwendung von 6.00 g (43.4 mmol) Kaliumcarbonat, 500 mg (3.01 mmol) Kaliumiodid und 2.14 ml (18.1 mmol) 5-Brom-1-penten. Chromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (100:1) an Kieselgel.

**Ausbeute:** 1.05 g (44 %).

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 18.4$  min, Reinheit: 98 %.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3076$  (arom. C-H), 2940, 2870 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1604, 1495 (arom. C=C), 1047 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.80 - 1.94 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.18 - 2.32 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.89, 3.96 (2 t,  $J = 6.4$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97 - 5.11 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.77 - 5.90 (m, 2 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.79 - 6.84 (m, 2 H, 3,6-H), 7.11 (dd,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1 H, 5-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.4, 28.4 (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 30.0, 30.0 (2 t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 67.9, 69.2 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 112.7 (s, 2-C), 114.3, 114.7, 115.2, 115.2, 119.5 (5 d, 3,5,6-C,  $=\text{CH}_2$ ), 137.7, 137.8 (2 d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 149.7 (s, 1-C)\*, 153.5 (s, 4-C)\*. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 326, 324 (55, 56) [ $\text{M}^+$ ], 258, 256 (24, 25) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8$ ], 190, 188 (95, 100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ].



**HR-MS:**  $C_{16}H_{21}^{79}BrO_2$ : 324.07200, ber. 324.07248 (1.5 ppm),  $C_{15}^{13}CH_{21}^{79}BrO_2$ : 325.07580, ber. 325.07584 (0.1 ppm),  $C_{16}H_{21}^{81}BrO_2$ : 326.07010, ber. 326.07043 (1.0 ppm),  $C_{15}^{13}CH_{21}^{81}BrO_2$ , 327.07360, ber. 327.07379 (0.6 ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{16}H_{21}BrO_2$  (325.24), ber. C 59.09, H 6.51, gef. C 59.69, H 6.93.

## 8.4 Darstellung der Benzolboronsäuren

### 8.4.1 Allgemeine Vorschrift <sup>[111]</sup>

Das entsprechende Arylbromid wurde in der angegebenen Menge Tetrahydrofuran gelöst. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurden ca. 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von ca. 3.3 Äquivalenten Trimethylborat wurde weitere 2 h gerührt, wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde. Anschließend wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert, und die Phasen wurden getrennt. Nach dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit je 20 - 30 ml Diethylether wurden die vereinten organischen Phasen mit 20 - 30 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak entfernt. Das Rohprodukt wurde wie angegeben gereinigt.

### 8.4.2 2,6-Bis(but-3-enyloxy)-benzolboronsäure (26a)

Ansatzgröße: 1.30 g (4.42 mmol) 2-Brom-1,3-bis(but-3-enyloxy)-benzol (**15a**) in 20 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 1.90 ml (4.75 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 1.60 ml (14.4 mmol) Trimethylborat. Reinigung des Rohproduktes: Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (6:1) bis Edukt eluiert, dann Cyclohexan/Ethylacetat (1:1).

**Ausbeute:** 956 mg (83 %).

**Schmp.:** 78 - 79  $^\circ\text{C}$ .

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3489 (O-H), 2947, 2878 (aliph. C-H), 1645 (aliph. C=C), 1598, 1574 (arom. C=C), 1101 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.61 (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 5.19, 5.24 (tdd, *J*<sub>t</sub> = 1.2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 1.6 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, =CHH<sub>cis</sub>, tdd, *J*<sub>t</sub> = 1.5 Hz, *J*<sub>d</sub> = 1.6 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.1 Hz, =CHH<sub>trans</sub>, 4 H), 5.86 (tdd, *J*<sub>t</sub> = 6.8 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.1 Hz, 2 H, CH=), 6.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-H), 7.21 (s, 2 H, OH), 7.35 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.6 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 67.7 (t, OCH<sub>2</sub>), 105.0 (d, 3,5-C), 118.3 (t, =CH<sub>2</sub>), 132.8 (d, 4-C), 133.6 (d, CH=), 164.7 (s, 2,6-C). Das 1-C-Signal ist auf Grund von Relaxationseffekten mit dem <sup>11</sup>Bor-Isotop derart intensitätsschwach, daß es im Spektrum nicht erkennbar ist.<sup>[121]</sup>

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 262 (52) [M<sup>+</sup>], 208 (32) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>], 154 (83) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>].

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>4</sub> (262.11), ber. C 64.15, H 7.31, gef. C 63.88, H 7.15.

### 8.4.3 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (26b)

Ansatzgröße: 2.50 g (7.69 mmol) 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (**15b**) in 35 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 3.20 ml (8.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 2.60 ml (23.3 mmol) Trimethylborat. Reinigung des Rohproduktes: Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (6:1) bis Edukt eluiert, dann Cyclohexan/Ethylacetat (1:1).

**Ausbeute:** 86 %.

**Schmp.:** 37 - 37.5 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3510 (O-H), 3010 (arom. C-H), 2945 (aliph. C-H), 1644 (aliph. C=C), 1595, 1573 (arom. C=C), 1099 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.96 (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>C</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.09 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 5.03, 5.08 (tdd, *J*<sub>t</sub> = ~2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 1.9 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, =CHH<sub>cis</sub>, tdd, *J*<sub>t</sub> = ~2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 1.9 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.2 Hz, =CHH<sub>trans</sub>, 4 H), 5.82 (tdd, *J*<sub>t</sub> = 6.7 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.2 Hz, 2 H, CH=), 6.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-H), 7.35 (t, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 4-H), 7.35 (s, 2 H, OH).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.7 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.0 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 68.3 (t, OCH<sub>2</sub>), 105.2 (d, 3,5-C), 115.2 (t, =CH<sub>2</sub>), 132.9 (d, 4-C), 137.0 (d, CH=), 164.7 (s, 2,6-C). Das 1-C-Signal ist auf Grund von Relaxationseffekten mit dem <sup>11</sup>Bor-Isotop derart intensitätsschwach, daß es im Spektrum nicht erkennbar ist.<sup>[121]</sup>

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 290 (28) [ $M^+$ ], 154 (73) [ $M^+ - C_{10}H_{16}$ ].

**Elementaranalyse:**  $C_{16}H_{23}BO_4$  (290.17), ber. C 66.23, H 7.99, gef. C 66.37, H 7.78.

#### 8.4.4 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (26c)

Ansatzgröße: 2.00 g (5.66 mmol) 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-benzol (**15c**) in 25 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 2.50 ml (6.25 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 2.10 ml (18.8 mmol) Trimethylborat. Reinigung des Rohproduktes: Chromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (6:1) an Kieselgel.

**Ausbeute:** 86 %.

**Schmp.:** 58 - 59 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3504 (O-H), 3072 (arom. C-H), 2944 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1595 (arom. C=C), 1103 (C-O-C).

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.60 ( $m_C$ , 4 H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.88 ( $m_C$ , 4 H,  $OCH_2CH_2$ ), 2.13 ( $m_C$ , 4 H,  $CH_2CH_2=$ ), 4.08 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4 H,  $OCH_2$ ), 4.99, 5.03 (tdd,  $J_t$  = ~2 Hz,  $J_d$  = 2.0 Hz,  $J_d$  = 10.2 Hz, = $CHH_{cis}$ , tdd,  $J_t$  = ~2 Hz,  $J_d$  = 2.0 Hz,  $J_d$  = 17.1 Hz, = $CHH_{trans}$ , 4 H), 5.81 (tdd,  $J_t$  = 6.7 Hz,  $J_d$  = 10.2 Hz,  $J_d$  = 17.1 Hz, 2 H,  $CH=$ ), 6.60 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-H), 7.34 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 4-H), 7.36 (s, 2 H, OH).

**$^{13}C$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.1 (t,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 28.5 (t,  $OCH_2CH_2$ ), 33.2 (t,  $CH_2CH=$ ), 68.8 (t,  $OCH_2$ ), 105.0 (d, 3,5-C), 115.1 (t, = $CH_2$ ), 132.8 (d, 4-C), 138.0 (d,  $CH=$ ), 164.9 (s, 2,6-C). Das 1-C-Signal ist auf Grund von Relaxationseffekten mit dem  $^{11}B$ -Isotop derart intensitätsschwach, daß es im Spektrum nicht erkennbar ist.<sup>[121]</sup>

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 319 (100) [ $M + H^+$ ].

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 318 (6) [ $M^+$ ], 236 (5) [ $M^+ - C_6H_{10}$ ], 154 (16) [ $M^+ - C_{12}H_{20}$ ].

**Elementaranalyse:**  $C_{18}H_{27}BO_4$  (318.22), ber. C 67.94, H 8.55, gef. C 68.11, H 8.74.

#### 8.4.5 2-Methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (27a)

Ansatzgröße: 1.00 g (3.67 mmol) 2-Brom-1-methoxy-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (**17**) in 15 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 1.60 ml (4.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 1.40 ml (12.6 mmol) Trimethylborat. Reinigung des Rohproduktes:

Chromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (6:1) an Kieselgel. Die Substanz erwies sich als stark hygroskopisch.

**Ausbeute:** 57 %.

**Schmp.:** 36 - 37 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3507 (O-H), 3075 (arom. C-H), 2999, 2941, 2837 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1598 (arom. C=C), 1102 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.96 (m<sub>C</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>C</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.91 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.09 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 4.99 - 5.12 (m<sub>C</sub>, 2 H, =CH<sub>2</sub>), 5.82 (tdd,  $J_t$  = 6.7 Hz,  $J_d$  = 10.2 Hz,  $J_d$  = 17.1 Hz, 1 H, CH=), 6.62 (m<sub>C</sub>, 2 H, 3,5-H), 7.29 (s, 2 H, OH), 7.37 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.2 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.0 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 56.0 (q, OCH<sub>3</sub>), 68.3 (t, OCH<sub>2</sub>), 104.2, 105.3 (2 d, 3,5-C), 115.9 (t, =CH<sub>2</sub>), 133.0 (d, 4-C), 137.0 (d, CH=), 164.9, 165.5 (2 s, 2,6-C). Das 1-C-Signal ist auf Grund von Relaxationseffekten mit dem <sup>11</sup>Bor-Isotop derart intensitätsschwach, daß es im Spektrum nicht erkennbar ist.<sup>[121]</sup>

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 237 (2) [M + H<sup>+</sup>], 193 (100) [M + H<sup>+</sup> - HBO<sub>2</sub>].

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (27) [M<sup>+</sup> - HBO<sub>2</sub>], 124 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>BO<sub>2</sub>].

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>4</sub> (236.07), ber. C 61.05, H 7.26, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>4</sub> · 0.4 H<sub>2</sub>O, ber. 59.24, H 7.37 gef. C 59.11, H 7.38.

#### 8.4.6 2-(But-3-enyloxy)-6-(hex-5-enyloxy)-benzoboronsäure (27b)

Ansatzgröße: 1.09 g (3.34 mmol) 2-Brom-1-(but-3-enyloxy)-3-(hex-5-enyloxy)-benzol (**21**) in 15 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 1.50 ml (3.75 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 1.25 ml (11.2 mmol) Trimethylborat. Reinigung des Rohproduktes: Chromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (6:1) an Kieselgel.

**Ausbeute:** 78 %.

**Schmp.:** 41 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3504 (O-H), 3073 (arom. C-H), 2944, 2879 (aliph. C-H), 1643 (aliph. C=C), 1596, 1575 (arom. C=C), 1101 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52 (m<sub>C</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 1.79 (m<sub>C</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=), 2.06 (m<sub>C</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 2.53 (tq,  $J_t = 1.4$  Hz,  $J_q = \sim 6$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=), 4.06 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 4.88 - 4.99 (m, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.09 - 5.21 (m, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.66 - 5.86 (m, 2 H, CH=), 6.52, 6.53 (2 d,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,5-H), 7.21 (s, 2 H, OH), 7.27 (t,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 27.5 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=), 32.3, 32.7 (2 t, CH<sub>2</sub>CH=), 66.7, 67.9 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 103.9, 104.2 (2 d, 3,5-C), 105.6 (s, 1-C)\*, 114.1, 117.3 (2 t, =CH<sub>2</sub>), 131.9 (d, 4-H), 132.7, 137.0 (2 d, CH=), 163.9, 163.9 (2 s, 2,6-C). \* Signal ist auf Grund von Relaxationseffekten mit dem <sup>11</sup>Bor-Isotop intensitätsschwach. <sup>[121]</sup>

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 290 (28) [M<sup>+</sup>], 246 (45) [M<sup>+</sup> - HBO<sub>2</sub>], 207 (6) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 154 (73) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>], 83 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 69 (99) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>].

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>BO<sub>4</sub> (290.17), ber. C 66.23, H 7.99, gef. C 66.16, H 8.18.

#### 8.4.7 Synthesen der Benzolboronsäuren mit einem Alkenyloxysubstituenten in der *meta*-Position 32 und 33

Die Boronsäuren **32**, mit einem Alkenyloxysubstituenten in *meta*-Stellung, und die Boronsäure **33**, mit zwei Pent-4-enyloxysubstituenten, einen in *ortho*- und einen in *meta*-Position, erwiesen sich als instabil in Lösung und wurden deshalb ohne Reinigung weiter umgesetzt.

#### 8.4.8 3-(But-3-enyloxy)-benzolboronsäure (32a)

Ansatzgröße: 1.10 g (4.84 mmol) 1-Brom-3-(but-3-enyloxy)-benzol (**23a**) in 20 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 2.20 ml (5.50 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 1.80 ml (16.1 mmol) Trimethylborat.

**Rohausbeute:** 868 mg.

#### 8.4.9 3-(Pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (32b)

Ansatzgröße: 1.68 g (6.97 mmol) 1-Brom-3-(pent-4-enyloxy)-benzol (**23b**) in 25 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 3.1 ml (7.75 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 2.60 ml (23.3 mmol) Trimethylborat.

**Rohausbeute:** 1.40 mg.

#### 8.4.10 3-(Hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (32c)

Ansatzgröße: 1.65 g (6.47 mmol) 1-Brom-3-(hex-5-enyloxy)-benzol (**23b**) in 25 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 2.90 ml (7.25 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 2.50 ml (22.4 mmol) Trimethylborat.

**Rohausbeute:** 1.38 mg.

#### 8.4.11 2,5-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (33)

Ansatzgröße: 750 mg (2.31 mmol) 2-Brom-1,4-(pent-4-enyloxy)-benzol (**25**) in 20 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 1.00 ml (2.50 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) und 850  $\mu$ l (7.62 mmol) Trimethylborat.

**Rohausbeute:** 670 mg.

### 8.5 Darstellung der 2,6-Bisalkenyloxyphenole

#### 8.5.1 Allgemeine Vorschrift<sup>[112]</sup>

Das entsprechende Arylbromid wurde in der angegebenen Menge Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78 °C wurden 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe von 3.3 Äquivalenten Trimethylborat wurde weitere 2 h gerührt, wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurden die angegebenen Mengen 3 M Natronlauge und 30 proz., wäßrige Wasserstoffperoxidösung gleichzeitig zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktions-

mischung dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert, und die vereinten Extrakte wurden dreimal mit je 30 ml Wasser und einmal mit 30 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak entfernt, und das Rohprodukt wurde mit Cyclohexan/Ethylacetat (10:1) an Kieselgel chromatographiert.

### 8.5.2 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenol (34a)

Ansatzgröße: 4.93 g (15.2 mmol) 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (**15b**) in 50 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 6.80 ml (17.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan), 4.90 ml (43.9 mmol) Trimethylborat und je 30 ml 3 M Natronlauge und 30 proz., wäßrige Wasserstoffperoxidösung.

**Ausbeute:** 200 mg (81 %).

**Schmp.:** Nicht bestimmbar, Substanz ist bei Raumtemperatur zum Teil geschmolzen.

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm: 100<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  250<sub>20</sub>):  $t_{\text{Ret}} = 17.2$  min, Reinheit: 93 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3535$  (O-H), 3075 (arom. C-H), 2974, 2941, 2874 (aliph. C-H), 1640, 1619 (aliph. C=C), 1506, 1469 (arom. C=C), 1094 (C-OH).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.93$  (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>C</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.05 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.99 - 5.09 (m, 4 H, =CH<sub>2</sub>), 5.56 (s, 1 H, OH), 5.86 (tdd,  $J_t = 6.7$  Hz,  $J_d = 10.3$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 4 H, CH=), 6.56 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3,5-H), 6.75 (dd,  $J = 7.9$  Hz,  $J = 8.7$  Hz, 1 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 28.3$  (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.1 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 68.6 (t, OCH<sub>2</sub>), 106.2 (d, 3,5-C), 115.1 (t, =CH<sub>2</sub>), 118.9 (d, 4-C), 135.5 (s, 1-C), 137.8 (d, CH=), 146.6 (s, 2,6-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 262 (32) [M<sup>+</sup>], 126 (80) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>], 69 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>].

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (262.35), ber. C 73.25, H 8.45, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> · 0.1 H<sub>2</sub>O, ber. C 72.75, H 8.47 gef. C 72.59, H 8.99.

### 8.5.3 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenol (34b)

Ansatzgröße: 4.97 g (14.1 mmol) 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-benzol (**15c**) in 50 ml Tetrahydrofuran bei Verwendung von 6.30 ml (15.8 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan), 4.80 ml (41.2 mmol) Trimethylborat und je 30 ml 3 M Natronlauge und 30 proz., wäßrige Wasserstoffperoxidlösung.

**Ausbeute:** 3.62 g (88 %).

**Schmp.:** Nicht bestimmbar, Substanz ist bei Raumtemperatur zum Teil geschmolzen.

**GC** (Optima 1/25 m, Temperaturprogramm:  $100_5 \xrightarrow{10} 250_{20}$ ):  $t_{\text{Ret}} = 19.2$  min, Reinheit: 72 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3538$  (O-H), 3075 (arom. C-H), 2937, 2869 (aliph. C-H), 1640, 1620 (aliph. C=C), 1506, 1470 (arom. C=C), 1094 (C-OH).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.57$  ( $m_{\text{C}}$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.13 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.04 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.95 - 5.07 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.53 (s, 1 H, OH), 5.82 (tdd,  $J_{\text{t}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.1$  Hz, 4 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.54 - 6.57 (m, 2 H, 3,5-H), 6.75 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 8.9$  Hz, 1 H, 4-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.2$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.7 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 69.0 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 106.1 (d, 3,5-C), 114.7 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 118.9 (d, 4-C), 135.4 (s, 1-C), 138.5 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 146.6 (s, 2,6-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 290 (23) [ $\text{M}^+$ ], 126 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (290.14), ber. C 74.45, H 9.02, gef. C 74.33, H 9.36.

## 8.6 Suzuki-Kreuzkupplungen

### 8.6.1 Allgemeine Vorschriften<sup>[148]</sup>

**Methode A:** Suzuki-Kreuzkupplung an 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) zu symmetrisch 2,9-bisarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen.

2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) wurde in einem Gemisch von Dimethoxyethan und Wasser (ca. 4:1) gelöst (die Mengen sind jeweils angegeben). Nach Zugabe von



2.5 Äquivalenten der entsprechenden Benzolboronsäure, 1.5 Äquivalenten Bariumhydroxid (bezogen auf die eingesetzte Benzolboronsäure) und 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (bezogen auf eingesetztes 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**)) wurde die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden je 20 - 30 ml Wasser und Dichlormethan zugegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 - 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

**Methode B:** Suzuki-Kreuzkupplung an 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) zu symmetrisch 2,9-bisarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen.

2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) wurde in Dimethoxyethan gelöst (die Mengen sind jeweils angegeben). Nach Zugabe von 2.5 Äquivalenten der Benzolboronsäure, 2 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid (bezogen auf die eingesetzte Boronsäure) und 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (bezogen auf eingesetztes 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**)) wurde die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden je 20 - 30 ml Wasser und Dichlormethan zugegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 - 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

**Methode C:** Suzuki-Kreuzkupplung an 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) zu symmetrisch 2,9-bisarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen ohne Reinigung des Rohproduktes der Boronsäurearstellung.

Das Rohprodukt der Boronsäurearstellung (s. Kapitel 8.4.8 - 8.4.10) und 33 mol% 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) wurden in Dimethoxyethan und Wasser (ca. 4:1) gelöst (die Mengen sind jeweils angegeben). Nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten Bariumhydroxid (bezogen auf die Auswaage des Rohproduktes der Boronsäurearstellung) und 10 mol%

Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (bezogen auf eingesetztes 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**)) wurde die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden je 20 - 30 ml Wasser und Dichlormethan zugegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 - 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

**Methode D:** Suzuki-Kreuzkupplung an 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) zu 2-aryl-9-chlor-substituierten 1,10-Phenanthrolinen.

Zu einer Lösung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in Dimethoxyethan (die Mengen sind jeweils angegeben) wurden die entsprechende Benzolboronsäure (1.1 Äquivalente, sofern nicht anders angegeben), 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (bezogen auf eingesetztes 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**)) und die jeweils angegebene Menge 2 N wäßrige Natriumcarbonatlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt, und anschließend wurden je 20 - 30 ml Wasser und Dichlormethan zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 20 - 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert, mit einem Gemisch aus Dichlormethan und 0.5 % Methanol an Kieselgel chromatographiert und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

**Methode E:** Suzuki-Kreuzkupplung an den 2-Aryl-9-chlor-1,10-phenanthrolinderivaten **39b** und **39c** zu unsymmetrisch 2,9-bisarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen **40** und **41**.

Zu einer Lösung des 2-Aryl-9-chlor-1,10-phenanthrolins in Dimethoxyethan und Wasser (ca. 4:1) (die Mengen sind jeweils angegeben) wurden 1.25 Äquivalente der entsprechenden Benzolboronsäure, 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (bezogen auf eingesetztes 1,10-Phenanthrolinderivat) und 2 Äquivalente Bariumhydroxid (bezogen auf die eingesetzte Benzolboronsäure) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend wurden je 20 - 30 ml Wasser und Dichlormethan zugesetzt. Nach

Phasentrennung wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 20 - 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

### 8.6.2 2,9-Bis[2,6-bis(but-3-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (35a)

Methode A, Ansatzgröße: 100 mg (402  $\mu$ mol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 40 ml Dimethoxyethan und 10 ml Wasser bei Verwendung von 265 mg (1.01 mmol) 2,6-Bis(but-3-enyloxy)-benzolboronsäure (**26a**).

**Ausbeute:** 191 mg (77 %).

**Schmp.:** 142 - 143 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3448 (O-H), 3070 (arom. C-H), 2938, 2872 (aliph. C-H), 1642 (aliph. C=C), 1593, 1459 (arom. C=C), 1102 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.25 (tq,  $J_t = \sim 1$  Hz,  $J_q = 6.8$  Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.96 (t,  $J = 6.8$  Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.7 - 4.9 (m, 8 H, =CH<sub>2</sub>), 5.60 (tdd,  $J_t = 6.8$  Hz,  $J_d = 10.2$  Hz,  $J_d = 17.2$  Hz, 4 H, CH=), 6.63 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.25 (t,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.62 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.81 (s, 2 H, 5,6-H), 8.20 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.5 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 68.5 (t, OCH<sub>2</sub>), 106.3 (d, 3',3'',5',5''-C), 116.4 (t, =CH<sub>2</sub>), 121.4 (s, 1',1''-C), 126.0, 126.1 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.2 (s, 4a,6a-C), 129.5 (d, 4',4''-C), 134.7, 134.8 (2 d, 4,7-C, CH=), 146.2 (s, 10a,10b-C), 154.8 (s, 2,9-C), 157.8 (s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 612 (100) [M<sup>+</sup>], 571 (88) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 557 (26) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>].

**HR-MS:** C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 612.29850, ber. 612.29883 (0.5 ppm), C<sub>39</sub><sup>13</sup>CH<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 613.30240, ber. 613.30219 (-0.4 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (612.77), ber. C 78.41, H 6.58, N 4.57, C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 0.2 H<sub>2</sub>O, ber. C 77.95, H 6.61, N 4.55, gef. C 77.87, H 6.68, N 4.48.

### 8.6.3 2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (35b)

Methode A, Ansatzgröße: 400 mg (1.61 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 70 ml Dimethoxyethan und 15 ml Wasser bei Verwendung von 1.17 g (4.04 mmol) 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**26b**). **Ausbeute:** 1.01 g (94 %).

Methode B, Ansatzgröße: 200 mg (463  $\mu$ mol) 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) in 10 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 336 mg (1.16 mmol) 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**26b**). **Ausbeute:** 273 mg (88 %).

**Schmp.:** 111 °C, Lit.:<sup>[88]</sup> 111 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3072 (arom. C-H), 2936, 2871 (aliph. C-H), 1638 (aliph. C=C), 1596, 1459 (arom. C=C), 1102 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.58 (m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87 (m<sub>C</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.92 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.7 - 4.8 (m, 8 H, =CH<sub>2</sub>), 5.57 (tdd,  $J_t$  = 6.7 Hz,  $J_d$  = 10.3 Hz,  $J_d$  = 17.0 Hz, 4 H, CH=), 6.61 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.23 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.61 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.21 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.2 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.9 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 68.5 (t, OCH<sub>2</sub>), 106.3 (d, 3',3'',5',5''-C), 114.6 (t, =CH<sub>2</sub>), 121.9 (s, 1',1''-C), 125.9, 126.0 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.2 (s, 4a,6a-C), 129.3 (d, 4',4''-C), 134.7 (d, 4,7-C), 138.1 (d, CH=), 146.4 (s, 10a,10b-C), 155.0 (s, 2,9-C), 158.0 (s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 668 (100) [M<sup>+</sup>], 627 (97) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 613 (74) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 599 (20) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>].

**HR-MS:** C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 668.36120, ber. 668.36139 (0.3 ppm), C<sub>43</sub><sup>13</sup>CH<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 669.36475, ber. 669.36475 (0.5 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (668.36): ber. C 79.01, H 7.23, N 4.19, gef. C 78.88, H 7.06, N 4.09.

### 8.6.4 2,9-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (35c)

Methode A, Ansatzgröße: 400 mg (1.61 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 70 ml Dimethoxyethan und 15 ml Wasser bei Verwendung von 1.28 g (4.02 mmol) 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (**26c**). **Ausbeute:** 851 mg (73 %).

Methode B, Ansatzgröße: 107 mg (248  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**7b**) in 10 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 200 mg (1.27 mmol) 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (**26c**). **Ausbeute:** 158 mg (88 %).

**Schmp.:** 108 - 109 °C, Lit.:<sup>[88]</sup> 108 - 109 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3072 (arom. C-H), 2934 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1596, 1458 (arom. C=C), 1104 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.21 ( $m_C$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49 ( $m_C$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.80 ( $m_C$ , 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.91 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.7 - 4.81 (m, 8 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.30 (s, 0.11 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 5.53 (tdd,  $J_t$  = 6.6 Hz,  $J_d$  = 10.4 Hz,  $J_d$  = 16.9 Hz, 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.61 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.24 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.60 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.19 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.0 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.4 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.1 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 69.0 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 106.2 (d, 3',3'',5',5''-C), 114.2 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 121.8 (s, 1',1''-C), 125.9, 126.0 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.3 (s, 4a,6a-C), 129.3 (d, 4',4''-C), 134.7 (d, 4,7-C), 138.6 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 146.4 (s, 10a,10b-C), 155.1 (s, 2,9-C), 158.1 (s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 724 (100) [ $\text{M}^+$ ], 669 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ], 655 (65) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$ ], 641 (98) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$ ].

**HR-MS:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ : 724.42390, ber. 724.42401 (0.2 ppm),  $\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ : 725.42690, ber. 725.42737 (0.6 ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$  (724.99): ber. C 79.52, H 7.79, N 3.86,  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ber. C 78.77, H 7.72, N 3.82, gef. C 78.68, H 7.72, N 3.70.

### 8.6.5 2,9-Bis[2-methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (**36**)

Methode A, Ansatzgröße: 214 mg (968  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 40 ml Dimethoxyethan und 10 ml Wasser bei Verwendung von 571 mg (2.42 mmol) 2-Methoxy-6-(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**27a**).

**Ausbeute:** 497 mg (92 %).

**Schmp.:** 153 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2941 (aliph. C-H), 1638 (aliph. C=C), 1591, 1465 (arom. C=C), 1104 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.58$  ( $m_{\text{C}}$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.88 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.72 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.90 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.70 - 4.85 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.59 (tdd,  $J_{\text{t}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.3$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.63, 6.63 (2 t,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 8.4$  Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.27 (t,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 4',4''-H), 7.62 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.22 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.2$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.9 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 56.3 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 67.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 104.9, 105.6 (2 d, 3',3'',5',5''-C), 114.7 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 120.6 (s, 1',1''-C), 126.0, 126.2 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.4 (s, 4a,6a-C), 129.7 (d, 4',4''-C), 135.2 (d, 4,7-C), 138.0 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 146.2 (s, 10a,10b-C), 155.0 (s, 2,9-C), 157.8, 158.4 (2 d, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 560 (100) [ $\text{M}^+$ ], 519 (90) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ], 505 (63) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ : 560.26740, ber. 560.26752 (0.2 ppm),  $\text{C}_{35}^{13}\text{CH}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ : 561.27080, ber. 561.27087 (0.1 ppm).

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$  (560.68): ber. C 77.12, H 6.47, N 5.00,  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 75.19, H 6.59, N 4.87, gef. C 75.15, H 6.87, N 4.73.

### 8.6.6 2,9-Bis[3-(but-3-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (37a)

Methode C, Ansatzgröße: 393 mg (1.58 mol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 70 ml Dimethoxyethan und 15 ml Wasser bei Verwendung von 868 mg (4.52 mmol) des Rohmaterials der Herstellung von 3-(But-3-enyloxy)-benzoboronsäure (**32a**).

**Ausbeute**: 389 mg (52 %).

**Schmp.**: 85 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3067, 3030$  (arom. C-H), 2975, 2922 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1598, 1504, 1484 (arom. C=C), 1102 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.65$  (tq,  $J_{\text{t}} = 1.4$  Hz,  $J_{\text{q}} = \sim 7$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.25 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.11 - 5.26 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.98 (tdd,  $J_{\text{t}} = 6.7$  Hz,  $J_{\text{d}} = 10.3$  Hz,  $J_{\text{d}} = 17.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 7.04 (ddd,  $J = \sim 1$  Hz,  $J = 2.6$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 4 H, 4',4''-H), 7.46 (t,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 5',5''-H), 7.78 (s, 2 H, 5,6-H), 8.04 (ddd,  $J = \sim 1$  Hz,  $J = \sim 2$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 6',6''-H), 8.10 (dd,  $J = \sim 2$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 2 H, 2',2''-H), 8.13 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, 3,8-H), 8.29 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 33.8 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 67.3 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 113.5 (d, 2',2''-C), 116.1 (d, 4',4''-C), 117.1 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 120.0, 120.1 (2 d, 3,6',6'',8-C), 126.0 (d, 5,6-C), 128.0 (s, 4a,6a-C), 129.7 (d, 5',5''-C), 134.6 (d, 4,7-C), 136.8 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 140.9 (s, 1',1''-C), 146.0 (s, 10a,10b-C), 156.4 (s, 2,9-C), 159.4 (s, 3',3''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 472 (78) [ $\text{M}^+$ ], 471 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 417 (13) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ], 364 (24) [ $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ : 472.21420, ber. 472.21509 (1.9 ppm),  $\text{C}_{31}^{13}\text{CH}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ : 473.21844, ber. 473.21844 (0.5 ppm).

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (472.58): ber. C 81.33, H 5.97, N 5.93,  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 80.41, H 6.03, N 5.86, gef. C 80.43, H 6.21, N 5.82.

### 8.6.7 2,9-Bis[3-(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (37b)

Methode C, Ansatzgröße: 580 mg (2.33 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 100 ml Dimethoxyethan und 25 ml Wasser bei Verwendung von 1.40 g (6.79 mmol) des Rohmaterials der Herstellung von 3-(Pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**32b**).

**Ausbeute**: 615 mg (62 %).

**Schmp.**: 92 - 93 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3073, 3026 (arom. C-H), 2932, 2854 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1596, 1475 (arom. C=C), 1100 (C-O-C).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.79 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.30 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.20 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.99 - 5.13 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.90 (tdd,  $J_t = 6.7$  Hz,  $J_d = 10.2$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 7.04 (ddd,  $J = \sim 1$  Hz,  $J = 2.6$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 4 H, 4',4''-H), 7.45 (t,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 5',5''-H), 7.76 (s, 2 H, 5,6-H), 8.03 (ddd,  $J = \sim 1$  Hz,  $J = \sim 2$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 6',6''-H), 8.09 (dd,  $J = \sim 2$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 2 H, 2',2''-H), 8.12 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,8-H), 8.28 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.6 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 30.2 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 67.2 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 113.4 (d, 2',2''-C), 115.2 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 116.0 (d, 4',4''-C), 119.9, 120.0, (2 d, 3,6',6'',8-C), 126.0 (d, 5,6-C), 127.9 (s, 4a,6a-C), 129.6 (d, 5',5''-C), 136.8 (d, 4,7-C), 137.9 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 140.8 (s, 1',1''-C), 145.9 (s, 10a,10b-C), 156.4 (s, 2,9-C), 159.5 (s, 3',3''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 500 (100) [ $M^+$ ], 459 (25) [ $M^+ - C_3H_5$ ], 445 (38) [ $M^+ - C_4H_7$ ], 431 (12) [ $M^+ - C_5H_9$ ].

**HR-MS**:  $C_{34}H_{32}N_2O_2$ : 500.24640, ber. 500.24637 (-0.1 ppm),  $C_{33}^{13}CH_{32}N_2O_2$ : 501.24960, ber. 501.24973 (0.3 ppm).

**Elementaranalyse**:  $C_{34}H_{32}N_2O_2$  (500.63): ber. C 81.57, H 6.44, N 5.60,  $C_{34}H_{32}N_2O_2 \cdot 0.2 H_2O$ , ber. C 80.99, H 6.48, N 5.56, gef. C 81.03, H 6.79, N 5.48.

### 8.6.8 2,9-Bis[3-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (37c)

Methode C, Ansatzgröße: 500 mg (2.01 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 100 ml Dimethoxyethan und 25 ml Wasser, bei Verwendung von 1.38 g (6.27 mmol) des Rohmaterials der Herstellung von 3-(Hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (**32c**).

**Ausbeute**: 646 mg (61 %).

**Schmp.**: 76 - 77 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3073, 3028 (arom. C-H), 2932, 2854 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1596, 1504, 1475 (arom. C=C), 1100 (C-O-C).

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.65 ( $m_C$ , 4 H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.90 ( $m_C$ , 4 H,  $OCH_2CH_2$ ), 2.17 ( $m_C$ , 4 H,  $CH_2CH=$ ), 4.19 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H,  $OCH_2$ ), 4.96 - 5.09 (m, 4 H,  $=CH_2$ ), 5.85 (tdd,  $J_t = 6.7$  Hz,  $J_d = 10.2$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 2 H,  $CH=$ ), 7.03 (ddd,  $J = \sim 1$  Hz,  $J = 2.6$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 4 H, 4',4''-H), 7.45 (t,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 5',5''-H), 7.75 (s, 2 H, 5,6-H), 8.03 (ddd,  $J = \sim 1$  Hz,  $J = \sim 2$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 6',6''-H), 8.09 (dd,  $J = \sim 2$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 2 H, 2',2''-H), 8.11 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, 3,8-H), 8.27 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}C$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.4 (t,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 28.9 (t,  $OCH_2CH_2$ ), 33.5 (t,  $CH_2CH=$ ), 67.8 (t,  $OCH_2$ ), 113.4 (d, 2',2''-C), 114.8 (t,  $=CH_2$ ), 116.0 (d, 4',4''-C), 119.9, 120.0 (2 d, 3,6',6'',8-C), 126.0 (d, 5,6-C), 128.0 (s, 4a,6a-C), 129.7 (d, 5',5''-C), 136.8 (d, 4,7-C), 138.6 (d,  $CH=$ ), 140.9 (s, 1',1''-C), 146.0 (s, 10a,10b-C), 156.5 (s, 2,9-C), 159.6 (s, 3',3''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 528 (100) [ $M^+$ ], 446 (21) [ $M^+ - C_6H_{10}$ ], 364 (70) [ $M^+ - C_{10}H_{20}$ ].

**HR-MS**:  $C_{36}H_{36}N_2O_2$ : 528.27790, ber. 528.27765 (-0.5 ppm),  $C_{35}^{13}CH_{36}N_2O_2$ : 529.28080, ber. 529.28101 (0.4 ppm).



**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (528.68) ber. C 81.79, H 6.86, N 5.30, gef. C 81.59, H 6.82, N 5.22.

### 8.6.9 2,9-Bis[2,5-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (38)

Methode C, Ansatzgröße: 201 mg (806  $\mu$ mol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 40 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 670 mg (2.40 mmol) des Rohmaterials der Herstellung von 2,5-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**33**).

**Ausbeute:** 414 mg (61 %).

**Schmp.:** Substanz fiel als Öl an.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3074 (arom. C-H), 2974, 2939, 2869 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1584, 1493, 1468 (arom. C=C), 1101 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.8 - 2.0 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.1 - 2.3 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.97, 4.08 (2 t,  $J$  = 6.3 Hz,  $J$  = 6.4 Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.9 - 5.1 (m, 8 H, =CH<sub>2</sub>), 5.7 - 5.9 (m, 4 H, CH=), 6.94 (m<sub>C</sub>, 4 H, 3',3'',4',4''-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 7.92 (dd,  $J$  = 1.2 Hz,  $J$  = 2.3 Hz, 6',6''-H), 8.23 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 3,8-H), 8.31 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4,7-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.7, 28.7 (2 t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.2, 30.3 (2 t, CH<sub>2</sub>CH=), 67.9, 69.2 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 114.9 (d, 3',3''-C), 115.0, 115.0 (2 t, =CH<sub>2</sub>), 116.6 (d, 4',4''-C), 117.7 (d, 6',6''-C), 124.9 (d, 3,8-C), 125.9 (d, 5,6-C), 127.4 (s, 4a,6a-C), 131.1 (s, 1',1''-C), 135.1 (d, 4,7-C), 137.9, 138.0 (2 d, CH=), 146.1 (s, 10a,10b-C), 151.3 (s, 5',5''-C), 153.7 (s, 2,9-C), 156.1 (s, 2',2''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 668 (69) [M<sup>+</sup>], 627 (45) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 613 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 531 (16) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>], 489 (14) [M<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>], 393 (54) [M<sup>+</sup> - C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>].

**HR-MS:** C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 668.36130, ber. 668.36139 (0.1 ppm), C<sub>43</sub><sup>13</sup>CH<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 669.36440, ber. 669.36475 (0.5 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (668.86) ber. C 79.01, H 7.23, N 4.19, gef. C 78.77, H 7.49, N 4.04.

### 8.6.10 2-[2,6-Bis(but-3-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (39a)

Methode D, Ansatzgröße: 102 mg (410  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 20 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 322 mg (1.23 mmol) 2,6-Bis(but-3-enyloxy)-benzolboronsäure (**26a**) und 0.5 ml 2 N wässrige Natriumcarbonatlösung.

**Ausbeute:** 120 mg (68 %).

**Schmp.:** 110 - 111 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3067, 3039 (arom. C-H), 2976, 2923 (aliph. C-H), 1637 (aliph. C=C), 1596, 1480, 1456 (arom. C=C), 1110 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.34 (tq,  $J_t = 1.4$  Hz,  $J_q = \sim 7$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.07 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.8 - 5.0 (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.77 (tdd,  $J_t = 6.8$  Hz,  $J_d = 10.3$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.69 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 3',5'-H), 7.30 (t,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.55 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 8-H), 7.73 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H, 5-H)\*, 7.74 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.78 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H, 6-H)\*, 8.15 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 7-H), 8.19 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 4-H).

\* Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 33.7 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 68.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 106.6 (d, 3',5'-C), 116.4 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 121.2 (s, 1'-C), 123.7, 125.0, 127.0, 127.2 (4 d, 3,5,6,8-C), 127.2, 127.5 (2 s, 4a,6a-C), 129.9 (d, 4'-C), 134.5, 138.5 (2 d, 4,7-C), 134.9 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 144.7, 146.4 (2 s, 10a,10b-C), 150.9, 155.5 (2 s, 2,9-C), 158.0 (s, 2',6'-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 432, 430 (21, 55) [ $\text{M}^+$ ], 391, 389 (34, 91) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ], 377, 375 (21, 28) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ].

**HR-MS:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}^{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$ : 430.14480, ber. 430.14481 (0.0 ppm),  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}^{37}\text{ClN}_2\text{O}_2$ : 432.14180, ber. 432.14185 (0.1 ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$  (430.93): ber. C 72.47, H 5.38, N 6.50,  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 72.17, H 5.40, N 6.47, gef. C 72.05, H 5.51, N 6.40.

### 8.6.11 2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (39b)

Methode D, Ansatzgröße: 75.0 mg (301  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 15 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 96.0 mg (331  $\mu\text{mol}$ ) 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-benzolboronsäure (**26b**) und 0.3 ml 2 N wässrige Natriumcarbonatlösung.

**Ausbeute:** 98.0 mg (71 %).

**Schmp.:** 85 - 87 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2932 (aliph. C-H), 1641 (aliph. C=C), 1592, 1479, 1456 (arom. C=C), 1107 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.66 (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.03 (m<sub>C</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.01 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.7 - 4.9 (m, 4 H, =CH<sub>2</sub>), 5.63 (tdd,  $J_t$  = 6.6 Hz,  $J_d$  = 9.6 Hz,  $J_d$  = 17.7 Hz, 2 H, CH=), 6.68 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 3',5'-H), 7.31 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 4'-H), 7.56 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 8-H), 7.75 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.76 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1 H, 5-H)\*, 7.84 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1 H, 6-H)\*, 8.17 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 7-H), 8.22 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H, 4-H).  
\* Zuordnung kann vertauscht sein.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.4 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.0 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 68.4 (t, OCH<sub>2</sub>), 106.0 (d, 3',5'-C), 114.5 (t, =CH<sub>2</sub>), 120.6 (s, 1'-C), 123.8, 125.1, 127.0, 127.1 (4 d, 3,5,6,8-C), 127.2, 127.5 (2 s, 4a,6a-C), 129.9 (d, 4'-C), 134.6, 138.2 (2 d, 4,7-C), 138.4 (d, CH=), 144.8, 146.3 (2 s, 10a,10b-C), 150.9, 155.7 (2 s, 2,9-C), 158.1 (s, 2',6'-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 460, 458 (26, 63) [M<sup>+</sup>], 419, 417 (34, 100) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 405, 403 (29, 77) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 391, 389 (7, 18) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>].

**HR-MS:** C<sub>28</sub>H<sub>27</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 458.17620, ber. 458.17612 (-0.2 ppm), C<sub>27</sub><sup>13</sup>CH<sub>27</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 459.17900, ber. 459.17947 (1.0 ppm), C<sub>28</sub>H<sub>27</sub><sup>37</sup>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 460.17310, ber. 460.17316 (0.1 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (458.99): ber. C 73.27, H 5.93, N 6.10, gef. C 73.19, H 6.09, N 5.98.

### 8.6.12 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (39c)

Methode D, Ansatzgröße: 564 mg (2.30 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) in 50 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 793 mg (2.49 mmol) 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (**26c**) und 2.3 ml 2 N wäßrige Natriumcarbonatlösung.

**Ausbeute:** 878 mg (78 %).

**Schmp.:** 98 - 100 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3071 (arom. C-H), 2934, 2869 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1582, 1477, 1456 (arom. C=C), 1096 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.34 (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.84 (m<sub>C</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.00 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.7 - 4.8 (m, 4 H, =CH<sub>2</sub>), 5.51 (tdd,

$J_t = 6.7$  Hz,  $J_d = 10.3$  Hz,  $J_d = 17.1$  Hz, 2 H, CH=), 6.67 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 3',5'-H), 7.30 (t,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.55 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 8-H), 7.73 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.74 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H, 5-H)\*, 7.82 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H, 6-H)\*, 8.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H 7-H), 8.20 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 4-H). \* Zuordnung kann vertauscht sein.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.1$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.2 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 69.0 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 106.1 (d, 3',5'-C), 114.1 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 120.7 (s, 1'-C), 123.8, 125.0, 127.0, 127.1 (4 d, 3,5,6,8-C), 127.3, 127.6 (2 s, 4a,6a-C), 129.9 (d, 4'-C), 134.7, 138.5 (2 d, 4,7-C), 138.6 (d, CH=), 144.7, 146.3 (2 s, 10a,10b-C), 150.9, 155.7 (2 s, 2,9-C), 158.1 (s, 2',6'-C).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 488, 486 (31, 76) [ $\text{M}^+$ ], 419, 417 (37, 100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$ ], 405, 403 (42, 95) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$ ].

HR-MS:  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}^{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$ : 486.20680, ber. 486.20740 (1.2 ppm),  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}^{37}\text{ClN}_2\text{O}_2$ : 488.20340, ber. 488.20447 (0.3 ppm).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_2$  (487.04): ber. C 73.98, H 6.42, N 5.75, gef. C 73.69, H 6.57, N 5.61.

### 8.6.13 2-[2,6-Bis(but-3-enyloxy)-phenyl]-9-[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (40a)

Methode E, Ansatzgröße: 500 mg (1.09 mmol) 2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**39b**) in 75 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 357 mg (1.36 mmol) 2,6-Bis(but-3-enyloxy)-benzolboronsäure (**26a**).

Ausbeute: 436 mg (70 %).

Schmp.: 96 - 98 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3075$  (arom. C-H), 2938, 2871 (aliph. C-H), 1640, 1620 (aliph. C=C), 1593, 1458 (arom.), 1101 (C-O-C).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.56$  ( $m_C$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 1.85 ( $m_C$ , 4 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 2.25 (tq,  $J_t = \sim 1$  Hz,  $J_q = \sim 7$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 3.91, 3.97 (2 t,  $J = 6.4$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.7 - 4.9 (m, 8 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.5 - 5.7 (m, 4 H, CH=), 6.61, 6.63 (2 d,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 8.4$  Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.25, 7.26 (2 t,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.61, 7.62 (2 d,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.19, 8.22 (2 d,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.2 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 29.9 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 33.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.1, 68.4 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 105.2, 106.2 (2 d, 3',3'',5',5''-C), 114.6, 116.4 (2 t,  $=\text{CH}_2$ ), 121.0, 121.0 (2 s, 1',1''-C), 125.9, 126.1, 126.1, 126.2 (4 d, 3,5,6,8-C), 127.3, 127.3 (2 s, 4a,6a-C), 129.6, 129.6 (2 d, 4',4''-C), 134.7, 138.0 (2 d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 134.9, 135.0 (2 d, 4,7-C), 146.0, 146.1 (2 s, 10a,10b-C), 154.8, 155.1 (2 s, 2,9-C), 157.7, 157.8 (2 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 640 (100) [ $\text{M}^+$ ], 599 (78) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ], 585 (47) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ], 532 (11) [ $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{14}$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ : 640.32970, ber. 640.33008 (0.6 ppm),  $\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ : 641.33360, ber. 641.33344 (-0.3 ppm).

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$  (640.82), ber. C 78.72, H 6.92, N 4.37,  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$ : ber. C 78.06, H 6.96, N 4.34, gef. C 78.12, H 7.05, N 4.20.

#### 8.6.14 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (40b)

Methode E, Ansatzgröße: 338 mg (736  $\mu\text{mol}$ ) 2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**39b**) in 50 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 293 mg (921  $\mu\text{mol}$ ) 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (**26c**).

**Ausbeute**: 450 mg (88 %).

**Schmp.**: 110 - 111  $^\circ\text{C}$ .

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2934 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1596, 1460 (arom.), 1104 (C-O-C).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.1 - 1.3 (m, 4 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.4 - 1.7 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.7 - 2.0 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.92 ( $m_{\text{C}}$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.7 - 4.9 (m, 8 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.55 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.60, 6.61 (2 d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.24 (t,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, 4',4''-H), 7.59, 7.62 (2 d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2 H, 3,8-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.19, 8.21 (2 d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2 H, 4,7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.0 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 28.2, 28.4 (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.9 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 33.1 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.4, 68.9 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 106.1, 106.1 (2 d, 3',3'',5',5''-C), 114.1, 114.6 (2 t,  $=\text{CH}_2$ ), 121.6 (s, 1',1''-C), 125.9, 126.0, 126.1 (3 d, 3,5,6,8-C), 127.2 (s, 4a,6a-C), 129.4, 129.4 (2 d, 4',4''-C), 134.7, 134.8 (2 d, 4,7-C), 138.1,

138.6 (2 d, CH=), 146.4 (s, 10a,10b-C), 155.0, 155.1 (2 s, 2,9-C), 158.0, 158.0 (2 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 696 (100) [ $M^+$ ], 655 (52) [ $M^+ - C_3H_5$ ], 641 (47) [ $M^+ - C_4H_7$ ], 627 (40) [ $M^+ - C_5H_9$ ], 613 (43) [ $M^+ - C_6H_{11}$ ].

**HR-MS**:  $C_{46}H_{52}N_2O_4$ : 696.39240, ber. 696.39270 (0.4 ppm),  $C_{45}^{13}CH_{52}N_2O_4$ : 697.39580, ber. 697.39606 (0.4 ppm).

**Elementaranalyse**:  $C_{46}H_{52}N_2O_4$  (696.93), ber. C 79.28, H 7.52, N 4.02,  $C_{46}H_{52}N_2O_4 \cdot 0.2 H_2O$ , ber. C 78.87, H 7.54, N 4.00, gef. C 78.89, H 7.43, N 3.84.

### 8.6.15 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-[2-(but-3-enyloxy)-phenyl]-6-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (41)

Methode E, Ansatzgröße: 500 mg (1.03 mmol) 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**39c**) in 75 ml Dimethoxyethan bei Verwendung von 374 mg (1.29 mmol) 2-(But-3-enyloxy)-6-(hex-5-enyloxy)-benzolboronsäure (**27b**).

**Ausbeute**: 547 mg (76 %).

**Schmp.**: 82 - 85 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3073 (arom. C-H), 2935, 2868 (aliph. C-H), 1639, 1619 (aliph. C=C), 1595, 1458 (arom. C=C), 1105 (C-O-C).

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.19 ( $m_C$ , 6 H,  $O(CH_2)_2CH_2CH_2CH=$ ), 1.48 ( $m_C$ , 6 H,  $OCH_2CH_2(CH_2)_2CH=$ ), 1.79 ( $m_C$ , 6 H,  $O(CH_2)_3CH_2CH=$ ), 2.25 (tq,  $J_t = \sim 1$  Hz,  $J_q = \sim 7$  Hz, 2 H,  $OCH_2CH_2CH=$ ), 3.90, 3.91 (2 t,  $J = 6.4$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 6 H,  $OCH_2(CH_2)_3CH=$ ), 3.99 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2 H,  $OCH_2CH_2CH=$ ), 4.7 - 4.9 (m, 8 H,  $=CH_2$ ), 5.4 - 5.7 (m, 4 H, CH=), 6.61 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 3'',5''-H), 6.61 ( $m_C$ , 2 H, 3',5'-H), 7.24, 7.24 (2 t,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.59, 7.61 (2 d,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.19, 8.19 (2 d,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}C$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.0, 25.1 (2 t,  $O(CH_2)_2CH_2CH_2CH=$ ), 28.4, 28.4 (2 t,  $OCH_2CH_2CH=$ ), 33.1, 33.1 (2 t,  $OCH_2CH_2(CH_2)_2CH=$ ), 33.6 (t,  $OCH_2CH_2CH=$ ), 68.8, 68.8 (2 t,  $OCH_2$ ), 106.1 (d, 3'',5''-C), 106.2, 106.6 (2 d, 3',5'-C), 114.1, 114.2 (2 t,  $O(CH_2)_4CH=CH_2$ ), 116.3 (t,  $O(CH_2)_2CH=CH_2$ ), 121.7, 121.7 (2 s, 1',1''-C), 125.8, 126.0 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.2, 127.3 (2 s, 4a,6a-C), 129.4, 129.4 (2 d, 4',4''-C), 134.7, 134.8, 138.6

(3 d, 4,7-C, CH=), 146.3, 146.4 (2 s, 10a,10b-C), 154.9, 155.1 (2 s, 2,9-C), 157.9, 158.0, 158.0 (3 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 696 (100) [ $M^+$ ], 655 (26) [ $M^+ - C_3H_5$ ], 641 (40) [ $M^+ - C_4H_7$ ], 613 (55) [ $M^+ - C_6H_{11}$ ].

**HR-MS**:  $C_{46}H_{52}N_2O_4$ : 696.39240, ber. 696.39270 (0.4 ppm),  $C_{45}^{13}CH_{52}N_2O_4$ : 697.39590, ber. 697.39606 (0.2 ppm).

**Elementaranalyse**:  $C_{46}H_{52}N_2O_4$  (696.93), ber. C 79.28, H 7.52, N 4.02, gef. C 78.98, H 7.65, N 3.77.

## 8.7 Veretherung zu symmetrisch 2,9-bisaryloxysubstituierten 1,10-Phenanthrolinen

### 8.7.1 Allgemeine Vorschrift

2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) und 3 - 4 Äquivalente des betreffenden Phenols wurden in der jeweils angegebenen Menge trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 5 Äquivalenten Cäsiumcarbonat (bezogen auf das eingesetzte Phenol) wurde 18 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in je 20 - 40 ml 2 N Natronlauge und Dichlormethan gelöst. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 30 - 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden dreimal mit je 30 - 40 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 20 - 30 ml gesättigter, wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das erhaltene Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und aus dem angegebenen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert.

### 8.7.2 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolin (**43**)

Ansatzgröße: 250 mg (1.00 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) bei Verwendung von 617 mg (4.00 mmol) 2,6-Dimethoxyphenol (**42**) in 50 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid. Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan.

**Ausbeute:** 91 %.

**Schmp.:** 196 - 199 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3004 (arom. C-H), 2940 (aliph. C-H), 1603, 1493, 1480 (arom. C=C), 1258, 1109 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.61 (t, 12 H, OCH<sub>3</sub>), 6.60 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.17 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.26 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.60 (s, 2 H, 5,6-H), 8.12 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 4,7-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 56.6 (q, OCH<sub>3</sub>), 106.6 (d, 3',3'',5',5''-C), 102.6 (d, 3,8-C), 123.8, 125.2 (2 d, 4',4'',5,6-C), 126.1 (s, 1',1''-C), 132.0 (s, 4a,6a-C), 139.3 (d, 4,7-C), 143.6 (s, 10a,10b-C), 153.1 (s, 2',2'',6',6''-C), 161.5 (s, 2,9-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 484 (100) [M<sup>+</sup>], 453 (77) [M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>], 346 (50) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>].

**HR-MS:** C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 484.16320, ber. 484.16342 (0.5 ppm), C<sub>27</sub><sup>13</sup>CH<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 485.16650, ber. 485.16678 (0.6 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (484.51), ber. C 69.41, H 4.99, N 5.78, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 1.0 H<sub>2</sub>O, ber. C 66.92, H 5.21, N 5.57, gef. C 67.03, H 5.43, N 5.54.

### 8.7.3 2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyloxy]-1,10-phenanthrolin (44a)

Ansatzgröße: 43.0 mg (173  $\mu$ mol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) bei Verwendung von 135 mg (515  $\mu$ mol) 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenol (**34a**) in 10 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid. Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan.

**Ausbeute:** 116 mg (96 %).

**Schmp.:** 34 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3074 (arom. C-H), 2935, 2861 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1603, 1458 (arom. C=C), 1100 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.48 (m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76 (m<sub>C</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.77 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.6 - 4.8 (m, 8 H, =CH<sub>2</sub>), 5.52 (tdd,  $J_t$  = 6.6 Hz,  $J_d$  = 10.6 Hz,  $J_d$  = 16.7 Hz, 4 H, CH=), 6.56 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.10 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.26 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.61 (s, 2 H, 5,6-H), 8.12 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 4,7-H).



**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.7 (t,  $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 68.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 108.3 (d, 3',3'',5',5''-C), 112.8 (d, 3,8-C), 114.4 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 123.6 (d, 5,6-C), 124.9 (d, 4',4''-C), 125.9 (s, 1',1''-C), 133.7 (s, 4a,6a-C), 138.0 (d,  $\text{CH=}$ ), 139.0 (d, 4,7-C), 143.7 (s, 10a,10b), 152.6 (s, 2',2'',6',6''-C), 161.5 (s, 2,9-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 700 (100) [ $\text{M}^+$ ], 659 (94) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ], 645 (26) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$ : 700.35130, ber. 700.35126 (-0.1 ppm),  $\text{C}_{43}^{13}\text{CH}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$ : 701.35400, ber. 701.35461 (0.9 ppm).

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$  (700.86), ber. C 75.40, H 6.90, N 4.00, gef. C 75.23, H 7.01, N 3.94.

#### 8.7.4 2,9-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenyloxy]-1,10-phenanthrolin (44b)

Ansatzgröße: 500 mg (2.01 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**7a**) bei Verwendung von 1.75 g (6.03 mmol) 2,6-Bis(hex-4-enyloxy)-phenol (**34b**) in 50 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid. Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan.

**Ausbeute**: 822 mg (54 %).

**Schmp.**: 101 - 103 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3073 (arom. C-H), 2939 (aliph. C-H), 1602, 1466 (arom. C=C), 1097 (C-O-C).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.08 ( $m_{\text{C}}$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.41 ( $m_{\text{C}}$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.74 ( $m_{\text{C}}$ , 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 3.77 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.7 - 4.8 (m, 8 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.43 (tdd,  $J_{\text{t}}$  = 6.6 Hz,  $J_{\text{d}}$  = 9.5 Hz,  $J_{\text{d}}$  = 17.8 Hz, 4 H,  $\text{CH=}$ ), 6.56 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.10 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.24 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.60 (s, 2 H, 5,6-H), 8.10 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.9 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.7 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.2 (t,  $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 69.4 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 108.1 (d, 3',3'',5',5''-C), 112.7 (d, 3,8-C), 114.1 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 123.6 (d, 5,6-C), 125.0 (d, 4',4''-C), 125.9 (s, 1',1''-C), 133.1 (s, 4a,6a-C), 138.5 (d,  $\text{CH=}$ ), 139.0 (d, 4,7-C), 143.7 (s, 10a,10b), 152.6 (s, 2',2'',6',6''-C), 161.5 (s, 2,9-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 756 (100) [ $\text{M}^+$ ], 687 (21) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$ ], 673 (56) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6$ : 756.41380, ber. 756.41382 (0.0 ppm),  $\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{56}\text{N}_2\text{O}_6$ : 757.41710, ber. 757.41718 (0.1 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (756.98), ber. C 76.16, H 7.46, N 3.70, gef. C 76.08, H 7.81, N 3.41.

### 8.7.5 2,9-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyloxymethyl]-1,10-phenanthrolin (46)

Ansatzgröße: 366 mg (1.00 mmol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (11) bei Verwendung von 787 mg (3.00 mmol) 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-phenol (34a) in 50 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid. Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Pentan.

**Ausbeute:** 456 mg (63 %).

**Schmp.:** 57 - 61 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (arom. C-H), 2939, 2860 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1597, 1460 (arom. C=C), 1102 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.89 (m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.20 (m<sub>C</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.01 (t, *J* = 6.5 Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.9 - 4.0 (m, 8 H, =CH<sub>2</sub>), 5.59 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>Phen), 5.79 (tdd, *J*<sub>t</sub> = 6.6 Hz, *J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, *J*<sub>d</sub> = 17.1 Hz, 4 H, CH=), 6.58 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 6.97 (m<sub>C</sub>, 2 H, 4',4''-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3,8-H), 8.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 4,7-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.5 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.1 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 68.2 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 76.8, (t, OCH<sub>2</sub>Phen), 106.2 (d, 3',3'',5',5''-C), 115.1 (t, =CH<sub>2</sub>), 121.6 (d, 4',4''-C), 123.7 (d, 3,8-C), 126.1 (d, 5,6-C), 128.0 (s, 4a,6a-C), 136.5 (d, 4,7-C), 137.8 (d, CH=), 138.3 (d, 1',1''-C), 144.9 (s, 10a,10b-C), 153.0 (d, 2',2'',6',6''-C), 160.3 (s, 2,9-C).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 728 (21) [M<sup>+</sup>], 687 (17) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 673 (17) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 481 (31) [M<sup>+</sup> - C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>], 467 (37) [M<sup>+</sup> - C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>], 207 (54) [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 206 (55) [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 69 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

**HR-MS:** C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 728.38220, ber. 728.38251 (0.4 ppm), C<sub>45</sub><sup>13</sup>CH<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 729.38590, ber. 729.38586 (-0.0 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (728.92), ber. C 75.80, H 7.19, N 3.84, C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 2.4 H<sub>2</sub>O, ber. C 71.55, H 7.41, N 3.63, gef. C 71.50, H 7.60, N 3.51.

## 8.8 Ringschlußmetathesen

### 8.8.1 Allgemeine Vorschrift<sup>[117]</sup>

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Ringschlußmetathesen wie folgt durchgeführt:

Das zu cyclisierende 1,10-Phenanthrolinderivat (Di- oder Tetraen) wurde in Dichlormethan gelöst ( $c = 0.01$  mmol/l). Nach Zugabe von 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**) wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Dichlormethan dreimal über basisches Aluminiumoxid filtriert. Soweit nicht anders angegeben, wurde das vorliegende Isomerengemisch analysiert. Auf eine Bestimmung des Schmelzpunktes wurde verzichtet.

### 8.8.2 Versuch der Synthese von 2,9,11,18-Tetraoxa-1,10(1,3,2)-dibenzena-19(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[8.8.1]nonadecaphan-5,14-dien (**48a**)

**Ansatzgröße:** 27.0 mg (44.0  $\mu$ mol) des Tetraens **35a**.

Nach Durchführung der Reaktion wie oben beschrieben konnte nur das monocyclisierte Produkt **49a** in einer Ausbeute von 20.0 mg (78 %) in NMR-reiner Form (enthält Lösungsmittelrückstände) isoliert werden. Desweiteren waren in Dichlormethan unlösliche Bestandteile zu beobachten, was auf die Bildung von oligomeren bzw. polymeren Produkten hinwies. Nach einmaliger Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid wurde das so erhaltene Produkt durch Aufnahme von  $^1\text{H}$  NMR- und Massenspektren analysiert.

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1 - 1.6$ ,  $1.7 - 2.1$ ,  $2.24$ ,  $2.66$  (2 m, 2  $m_C$ , 8 H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.93$  ( $m_C$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ),  $4.83 - 4.95$  (m, 4 H,  $=\text{CH}_2$ ),  $5.10$ ,  $5.29$  ( $m_C$ , Integration durch Signalüberlagerung nicht bestimmbar,  $\text{CH}=\text{CH}$ ),  $5.29$  (s, Integration s. o.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $5.56 - 5.72$  (m, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $5.57 - 6.74$  (m, 4 H,  $3',3'',5',5''\text{-H}$ ),  $7.26$  ( $m_C$ , 2 H,  $4',4''\text{-H}$ ),  $7.64$  (d,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H,  $3,8\text{-H}$ ),  $7.82$  (s, 2 H,  $5,6\text{-H}$ ),  $8.23$  (d,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H,  $4,7\text{-H}$ ).

Das *cis-trans*-Verhältnis konnte auf Grund von Signalüberlagerung mit dem Lösungsmittelsignal (Dichlormethan  $\delta = 5.29$  ppm) nicht genau bestimmt werden. Eine Abschätzung ergab ein Verhältnis von ungefähr 1:1.

Die Multipletts bei  $4.83 - 4.95$  und bei  $5.56 - 5.72$  wiesen auf endständige Doppelbindungen hin. Das Intensitätsverhältnis zeigte, daß pro Molekül zwei endständige Doppelbindungen vorhanden waren. Dieses und die Tatsache, daß nur ein Signalsatz des 1,10-Phenanthrolin-

gerüstes vorlag ( $\delta = 7.64, 7.82$  und  $8.23$  ppm) ließen den Schluß zu, daß nahezu ausschließlich das monocyclisierte Produkt **49a** isoliert wurde.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 612 (4) [ $M^+$  Ausgangsmaterial **35a**], 584 (100) [ $M^+$  monocyclisiertes Produkt **49a**], 396 (99) [ $C_{24}H_{16}N_2O_4^+$ ].

**MS** (CI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 585 (100) [monocyclisiertes Produkt **49a**  $M + H^+$ ], 557 (5) [dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $M + 2 H^+$  oder Bimakrocyclus **48a**  $M + H^+$ ].

**MS** (MALDI):  $m/z$  = 585 [einseitig geschlossener Monomakrocyclus **49a**  $M + H^+$ ], 1141 [dimeres Produkt, nicht vollständig geschlossen (s. Abbildung 3-4 analog **57b**)  $M + H^+$ ].

Aus den Massenspektren ging hervor, daß nur noch sehr wenig Ausgangsmaterial **35a** ( $M^+ = 612$ ) vorlag. Da bei der Aufnahme mit chemischer Ionisation ein nur sehr schwaches Signal bei  $M = 557$  auftrat, ließ sich der Schluß ziehen, daß gar kein (wenn das Signal dem geschlossenen, zweifach protonierten, dimeren Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**) mit  $M + 2 H^+ = 1114$  zuzuordnen ist) oder nur sehr wenig einfach protonierter Bimakrocyclus **48a** ( $M + H^+ = 557$ ) vorlag.

Das nach einer Reaktionsdauer von 16 h isolierte Produkt wurde weitere 3 d in einer Lösung von Dichlormethan ( $c = 0.01$  mmol/l) mit 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**) bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach je 24 h Reaktionsdauer wurden weitere 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium zugegeben. Nach Reaktionsende waren erhebliche Mengen unlösliches Produkt zu erkennen, was auf eine Oligo- bzw. Polymerisation schließen ließ. Nach Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid wurde ein MALDI-TOF-Massenspektrum aufgenommen.

**MS** (MALDI):  $m/z$  = 557 [geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $M + 2 H^+$  oder Bimakrocyclus **48a**  $M + H^+$ ], 1113 [geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $M + H^+$ ].

Neben dem Dimerisierungsprodukt konnte nur ein Signal beobachtet werden, welches entweder dem zweifach protonierten Dimerisationsprodukt oder dem Bimakrocyclus **48a** zugeordnet werden konnte, so daß man zu dem Schluß kommen muß, daß der gewünschte Bimakrocyclus **48a** auf diesem Wege wenn überhaupt nur in sehr geringer Ausbeute dargestellt werden konnte.

### 8.8.3 2,10,12,20-Tetraoxa-1,11(1,3,2)-dibenzena-21(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[9.9.1]heneicosaphan-5,16-dien (48b)

**Ansatzgröße:** 43.0 mg (67.1  $\mu\text{mol}$ ) des Tetraens **40a**.

Nach Durchführung der Reaktion, wie oben beschrieben, waren erhebliche Mengen in Dichlormethan unlösliche Bestandteile zu beobachten, was auf eine Bildung von oligomeren bzw. polymeren Produkten hinwies. Nach einmaliger Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid wurde das so erhaltene Produkt durch Aufnahme eines MALDI-TOF-Massenspektrums analysiert.

**MS (MALDI):**  $m/z = 585$  [geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $M + 2 H^+$  oder Bimakrocyclus **48b**  $M + H^+$ ].

Dieses Massenspektrum wies darauf hin, daß neben den Dimerisierungsprodukt analog **57a** mit  $n = 2$  auch der Bimakrocyclus **48b** entstanden sein könnte. Da auf Grund der schlechten Löslichkeit, die eher auf das Vorliegen von dimeren Produkten oder höheren Aggregaten schließen ließ, kein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte, wurde versucht, den Bimakrocyclus **48b** in verdünnterer Lösung darzustellen.

Hierzu wurden 27.0 mg (42.0  $\mu\text{mol}$ ) des Ausgangsmaterials **40a** in Dichlormethan gelöst ( $c = 0.1 \mu\text{mol/l}$ ), mit 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach je 24 h Reaktionsdauer wurden jeweils weitere 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**) zugegeben. Jedoch waren nach Beendigung der Reaktion wiederum erhebliche Mengen in Dichlormethan unlösliche Bestandteile zu beobachten. Nach einmaliger Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid wurde das so erhaltene Produkt durch Aufnahme eines MALDI-TOF-Massenspektrums analysiert.

**MS (MALDI):**  $m/z = 585$  [geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $M + 2 H^+$  oder Bimakrocyclus **48b**  $M + H^+$ ].

Aus dem Massenspektrum ging hervor, daß sich keine Änderung des Ergebnisses im Vergleich zur Reaktion, durchgeführt in konzentrierterer Lösung ( $c = 0.01 \text{ mmol/l}$ ) ergeben hat. Da aber auch in verdünnterer Lösung ( $c = 0.1 \mu\text{mol/l}$ ) erhebliche Mengen an unlöslichem Material gefunden wurden, wurde auf eine weitere Untersuchung der Produkte verzichtet.

#### 8.8.4 2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien (50a) <sup>[88, 89]</sup>

**Ansatzgröße:** 200 mg (299  $\mu$ mol) des Tetraens **35b**.

**Ausbeute:** 134 mg (73 %), Lit.: <sup>[88, 89]</sup> 73 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2922 (aliph. C-H), 1596, 1581 (arom. C=C), 1246, 1091 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.3 - 1.8 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 3.8 - 4.2, 4.15 (m, m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.66 (m<sub>C</sub>, 2.1 H, *trans*-CH=CH), 4.99 (m<sub>C</sub>, 1.9 H, *cis*-CH=CH), 5.30 (s, 0.26 H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.6 - 6.7 (m, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.2 - 7.3 (m mit t bei 7.25,  $J$  = 8.3 Hz und t bei 7.24,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.60, 7.65 (2 d,  $J$  = 8.2 Hz,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.82, 7.83 (2 s, 2 H, 5,6-H), 8.22, 8.33 (2 d,  $J$  = 8.2 Hz,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

*cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen: 1 : 1.1 (Zuordnung s. Kapitel 3.9.3).

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.2, 28.9, 29.1, 29.4 (4 t, CH<sub>2</sub>), 54.2 (t, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 69.4, 69.8 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 107.9, 108.0 (2 d, 3',3'',5',5''-C), 123.0 (s, 1',1''-C), 125.9, 126.1 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.0 (s, 4a,6a-C), 129.4, 129.6 (2 d, 4',4''-C, CH=CH), 134.7 (d, 4,7-C), 146.0 (s, 10a,10b-C), 155.0 (s, 2,9-C), 158.1, 158.1 (2 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 612 (100) [M<sup>+</sup>], 530 (19) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>], 396 (6) [C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].

**HR-MS:** C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: gef. 612.29900, ber. 612.29883 (-0.3 ppm), C<sub>39</sub><sup>13</sup>CH<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: gef. 613.30200, ber. 613.30219 (0.3 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (612.77) ber. C 78.41, H 6.58, N 4.57, C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 0.1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ber. C 77.53, H 6.52, N 4.51, gef. C 77.55, H 6.83, N 4.57.

Das vorliegende Isomerengemisch sollte auf dem Chromatotron auf neutralem Aluminiumoxid mit einem Gemisch aus Dichlormethan/*n*-Pentan (1:1) getrennt werden. Die Substanz mit einem Doppelbindungssignal im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung  $\delta$  = 4.66 ppm konnte in reiner Form isoliert werden. Die anderen stereoisomeren Verbindungen konnten nicht getrennt werden. Die Reinsubstanz wurde NMR-spektroskopisch zur Klärung der Doppelbindungsgeometrien untersucht (s. Kapitel 3.9.3).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.8 - 1.3, 1.44, 1.5 - 1.8 (m, m<sub>C</sub>, m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 3.81, 3.91 (2 m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.66 (m<sub>C</sub>, 4 H, =CH), 6.58 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.19 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.60 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.83 (s, 2 H, 5,6-H), 8.23 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

### 8.8.5 2,12,14,24-Tetraoxa-1,13(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[11.11.1]pentacosaphan-6,19-dien (50b)

**Ansatzgröße:** 350 mg (502  $\mu\text{mol}$ ) des Tetraens **40b**.

**Ausbeute:** 308 mg (96 %).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2927, 2866 (aliph. C-H), 1594, 1456 (arom. C=C), 1102 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.8 - 1.3, 1.44, 1.63 (m, 2  $m_C$ , 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.6 - 4.1 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.3 - 4.5, 4.8 - 5.0 (2 m, 1.3 H, 2.7 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 5.30 (s, 1.64 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.5 - 6.6 (m, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.23 ( $m_C$ , 2 H, 4',4''-H), 7.63 ( $m_C$ , 2 H, 3,8-H), 7.80, 7.80, 7.81 (3 s, 2 H, 5,6-H), 8.19 ( $m_C$ , 2 H, 4,7-H).

Die Signale der Vinylprotonen der stereoisomeren Doppelbindungen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, so daß das *cis-trans*-Verhältnis nicht bestimmt werden konnte. Verhältnis stereoisomerer Doppelbindungen: 1 : 2 (s. Kapitel 3.9.3).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23 - 32 (16 t,  $\text{CH}_2$ ), 53.6 (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 66 - 70 (8 t,  $\text{OCH}_2$ ), 105 - 108 (6 d, 3',3'',5',5''-C), 120 - 123 (4 s, 1',1''-C), 125 - 132 (15 Signale, 4',4'',3,4a,5,6,6a,8-C), 134.9, 134.9, 135.1 (3 d, 4,7-C,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 145 - 148 (4 s, 10a,10b-C), 155.3, 155.4, 155.6 (3 s, 2,9-C), 157 - 159 (5 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 640 (100) [ $\text{M}^+$ ], 612 (44) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 569 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ].

**HR-MS:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ : 640.32970, ber. 640.33008 (0.6 ppm),  $\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ : 641.33360, ber. 641.33344 (-0.3 ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$  (640.81), ber. C 78.72, H 6.92, N 4.37,  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ber. C 72.53, H 6.48, N 3.95, gef. C 72.88, H 6.92, N 3.76.

### 8.8.6 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (50c) <sup>[88, 89]</sup>

**Ansatzgröße:** 250 mg (349  $\mu\text{mol}$ ) des Tetraens **35c**.

**Ausbeute:** 215 mg (321  $\mu\text{mol}$ ) (92 %), Lit.: <sup>[88, 89]</sup> 92 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2925 (aliph. C-H), 1595 (arom. C=C), 1103 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.9 - 1.7, 1.05, 1.35, 1.55 (m, 3  $m_C$ , 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 ( $m_C$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.44 ( $m_C$ , 0.3 H, *cis*- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 4.73 ( $m_C$ , 3.7 H, *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 5.30 (s, 0.61 H,

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.5 - 6.7 (m mit d bei 6.57,  $J = 8.3$  Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.1 - 7.3 (m mit t bei 7.22,  $J = 8.3$  Hz und t bei 7.24,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.5 - 7.7 (m mit d bei  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.8 - 7.9 (m mit s bei 7.83, 2 H, 5,6-H), 8.2 - 8.3 (m mit d bei 8.23,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7-H).

*cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen: 1 : 12 (Zuordnung s. Kapitel 3.9.3).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.8, 25.0, 27.0, 30.5$  (4 t, CH<sub>2</sub>), 54.1 (t, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 69.4, (t, OCH<sub>2</sub>), 104.6 (d, 3',3'',5',5''-C), 122.0 (s, 1',1''-C), 124.7, 125.1 (2 d, 3,5,6,8-C), 126.4 (s, 4a,6a-C), 128.5 (d, 4',4''-C), 129.4 (d, CH=CH), 134.7 (d, 4,7-C), 145.6 (s, 10a,10b-C), 154.7 (s, 2,9-C), 157.2 (s, 2',2'',6',6''-C).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 668 (51) [M<sup>+</sup>], 640 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 627 (25) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 597 (62) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>].

HR-MS: C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 668.36120, ber. 668.36139 (0.3 ppm), C<sub>43</sub><sup>13</sup>CH<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 669.36440, ber. 669.36475 (0.5 ppm).

Elementaranalyse: C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (668.86), ber. C 79.01, H 7.23, N 4.19, C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 0.4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ber. C 75.88, H 7.00, N 3.99, gef. C 75.74, H 7.17, N 3.69.

Das vorliegende Isomeregemisch sollte auf dem Chromatotron auf neutralem Aluminiumoxid mit einem Gemisch aus Dichlormethan/*n*-Pentan (1:1) getrennt werden. Das Hauptisomer mit einem Doppelbindungssignal im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = 4.73$  ppm konnte in reiner Form isoliert werden. Die anderen stereoisomeren Verbindungen fielen als Gemisch an. Die Reinsubstanz sowie das Gemisch wurden zur NMR-spektroskopischen Untersuchung zur Klärung der Doppelbindungsgeometrien herangezogen (s. Kapitel 3.9.3).

<sup>1</sup>H NMR der isolierten Reinsubstanz (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.03, 1.25, 1.3 - 1.5, 1.60$  (2 m<sub>C</sub>, m, m<sub>C</sub>, 24 H, CH<sub>2</sub>), 3.81, 3.88 (2 m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.73 (m<sub>C</sub>, 4 H, *trans*-CH=CH), 6.58 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.22 (t,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.56 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.83 (s, 2 H, 5,6-H), 8.23 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H, 4,7-H).

<sup>1</sup>H NMR des Gemisches, ausgewählte Signale (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.44$  (m<sub>C</sub>, 0.62 H, *cis*-CH=CH), 4.73 (m<sub>C</sub>, 3.38 H, *trans*-CH=CH), 8.2 - 8.3 (m, mit d bei 8.22,  $J = 8.1$  Hz, 2 H, 4,7-H).

*cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen: 1 : 5.5 (Zuordnung s. Kapitel 3.9.3).



### 8.8.7 2,11,13,24-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[12.10.1]pentacosaphan-5,18-dien (50d)

**Ansatzgröße:** 400 mg (574  $\mu\text{mol}$ ) des Tetraens **41**.

**Ausbeute:** 303 mg (82 %).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2932 (aliph. C-H), 1642 (aliph. C=C), 1595, 1457 (arom. C=C), 1104 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.8 - 1.2, 1.43, 2.09 (m mit 2  $m_C$  bei 0.85 und 1.04, 2  $m_C$ , 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82, 3.90 (2  $m_C$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.42, 4.70, 5.04 (3  $m_C$ , 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 5.30 (s, 1.75 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.5 - 6.7 (m, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.21 ( $m_C$ , 2 H, 4',4''-H), 7.48 - 7.65 (m, 2 H, 3,8-H), 7.76 - 7.82 (m mit s bei 7.78, 2 H, 5,6-H), 8.18 - 8.24 ( $m_C$  mit d bei 8.20,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

Das *cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen konnte nicht bestimmt werden. Auf Grund der Asymmetrie der Verbindungen zeigten die Doppelbindungen mehrere Signale für vinyliche Protonen, die nicht eindeutig zugeordnet und integriert werden konnten.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25 - 32 (17 t,  $\text{CH}_2$ ), 53.5 (t,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 68 - 70 (5 t,  $\text{OCH}_2$ ), 104 - 107 (6 d, 3',3'',5',5''-C), 121.3, 121.4 (2 s, 1',1''-C), 125 - 136 (16 Signale, 4',4''3,4,4a,5,6,6a,7,8-C,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 146.5, 146.6 (2 s, 10a,10b-C), 155.7, 155.8 (2 s, 2,9-C), 158 - 159 (4 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 640 (100) [ $\text{M}^+$ ], 612 (77) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 569 (43) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ].

**HR-MS:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ : 640.32970, ber. 640.33008 (0.4 ppm),  $\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ : 641.33360, ber. 641.33344 (-0.3 ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$  (640.81), ber. C 78.72, H 6.92, N 4.37,  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.9 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ber. C 71.84, H 6.44, N 3.92, gef. C 71.63, H 6.33, N 3.79.

### 8.8.8 1<sup>3</sup>,3<sup>3</sup>-Dimethoxy-4,13-dioxa-1,3(1,2)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclotridecaphan-8-en (51)

**Ansatzgröße:** 400 mg (713  $\mu\text{mol}$ ) des Diens **36**.

**Ausbeute:** 360 mg (95 %).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2925, 2869, 2840 (aliph. C-H), 1595, 1461 (arom. C=C), 1104 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.89, 1.2 - 1.7 (m<sub>C</sub>, m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.67, 3.70 (2 s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.88, 3.95 (2 m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.68 (m<sub>C</sub>, 1.15 H, *trans*-CH=CH), 5.04 (m<sub>C</sub>, 0.85 H, *cis*-CH=CH), 6.61 - 6.68 (m, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.27, 7.27 (2 t,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.58, 7.62 (2 d,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.80, 7.80 (2 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).

*cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen: 1 : 1.3 (Zuordnung s. Kapitel 3.9.3).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.0, 28.9, 29.1, 29.4 (4 t, CH<sub>2</sub>), 55.7, 55.9 (2 q, OCH<sub>3</sub>), 68.4, 69.6 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 104.4, 104.4, 106.6, 108.0 (4 d, 3',3'',5',5''-C), 120.6, 121.9 (2 s, 1',1''-C), 125.7, 126.1, 126.2 (3 d, 3,5,6,8-C), 127.4, 127.4 (2 s, 4a,6a-C), 129.5, 129.6, 129.7 (3 d, 4',4''-C, CH=CH), 135.2, 135.3 (2 d, 4,7-C), 146.1, 146.3 (2 s, 10a,10b-C), 155.0, 155.2 (2 s, 2,9-C), 158.0, 158.1, 158.1, 158.4 (4 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 532 (100) [M<sup>+</sup>], 450 (28) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>], 424 (17) [C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].

**HR-MS**: C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 532.23590, ber. 532.23621 (0.6 ppm), C<sub>33</sub><sup>13</sup>CH<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 533.23890, ber. 533.23956 (1.2 ppm).

**Elementaranalyse**: C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (532.63), ber. C 76.67, H 6.06, N 5.26, C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 0.6 H<sub>2</sub>O, ber. C 75.14, H 6.16, N 5.15, gef. C 75.37, H 6.35, N 4.82.

### 8.8.9 4,11-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacycloundecaphan-7-en (52a)

**Ansatzgröße**: 304 mg (643  $\mu$ mol) des Diens **37a**.

**Ausbeute**: 279 mg (98 %).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (arom. C-H), 2922, 2862 (aliph. C-H), 1585, 1488 (arom. C=C), 1161 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.58, 2.70 (2 m<sub>C</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.17, 4.23 (2 t,  $J = \sim 6$  Hz,  $J = \sim 7$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 5.67 (m<sub>C</sub>, 2 H, CH=CH), 7.01 (m<sub>C</sub>, 2 H, 4',4''-H), 7.40 (m<sub>C</sub>, 2 H, 5',5''-H), 7.55 (m<sub>C</sub>, 2 H, 6',6''-H), 7.76, 7.77 (2 s, 2 H, 5,6-H), 8.10, 8.14 (2 d,  $J = \sim 8$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 3,8-H), 8.28 (d,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 4,7-H), 8.33, 8.53 (2 m<sub>C</sub>, 2 H, 2',2''-H).

Das *cis-trans*-Verhältnis konnte auf Grund von Signalüberlagerung nicht genau bestimmt werden. Durch Vergleich der <sup>13</sup>C-Signale der Doppelbindungen mit den 1,10-Phenanthrolin-

Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein ungefähres Verhältnis von 1:1 abgeschätzt werden.

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.8, 32.9$  (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 66.6, 66.9 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.0, 114.5, 114.6, 115.2 (4 d, 2',2'',4',4''-C), 118.9, 199.6, 119.9, 120.8 (4 d, 3,6',6'',8-C), 125.9, 126.1 (2 d, 5,6-C), 127.9, 128.1 (2 s, 4a,6a-C), 128.2, 128.9 (2 d, 5',5''-C), 129.3, 129.3 (2 d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 136.8, 136.9 (2 d, 4,7-C), 140.8, 141.4 (2 s, 1',1''-C), 145.9, 146.2 (2 s, 10a,10b-C), 156.4, 157.2 (2 s, 2,9-C), 159.7, 160.0 (2 s, 3',3''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 444 (100) [ $\text{M}^+$ ], 389 (11) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ], 364 (58) [ $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ : 444.18400, ber. 444.18378 (-0.5 ppm),  $\text{C}_{29}^{13}\text{CH}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ : 445.18378, ber. 445.18713 (-0.4 ppm).

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  (444.52), ber. C 81.06, H 5.44, N 6.30,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 80.08, H 5.51, N 6.23, gef. C 80.05, H 5.74, N 6.15.

#### 8.8.10 4,13-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclotridecaphan-8-en (52b)

**Ansatzgröße**: 600 mg (1.20 mmol) des Diens **37b**.

**Ausbeute**: 527 mg (93 %).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2926, 2862$  (aliph. C-H), 1598, 1488 (arom. C=C), 1052 (C-O-C).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.86, 2.34$  (2  $m_C$ , 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.12, 4.18 (2 t,  $J = \sim 6$  Hz,  $J = \sim 6$  Hz 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.47 ( $m_C$ , 1.15 H, *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ )\*, 5.55 (2  $m_C$ , 0.85 H, *cis*- $\text{CH}=\text{CH}$ )\*, 7.04 ( $m_C$ , 2 H, 4',4''-H), 7.40 (t,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 5',5''-H), 7.53 ( $m_C$ , 2 H, 6',6''-H), 7.76, 7.77 (2 s, 2 H, 5,6-H), 8.09, 8.11 (2 d,  $J = \sim 8$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 3,8-H), 8.28, 8.28 (2 d,  $J = \sim 8$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 4,7-H), 8.25, 8.44 (2  $m_C$ , 2 H, 2',2''-H). \* Zuordnung kann vertauscht sein.

*cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen: 1 : 1.3 (s. Kapitel 3.9.3). Da die Signale sehr nahe beieinander lagen, kann das Verhältnis vertauscht sein.

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.8, 27.9, 28.0, 29.3$  (4 t,  $\text{CH}_2$ ), 65.0, 66.9 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 111 - 121 (8 d, 2',2'',3,4',4'',6',6'',8-C), 126.1, 126.1 (2 d, 5,6-C), 128.0 (s, 4a,6a-C), 129.3, 129.3, 130.0, 130.5 (4 d, 5',5''-C,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 136.9 (d, 4,7-C), 141.2, 141.4 (2 s, 1',1''-C), 146.1 (s, 10a,10b-C), 157.0, 157.4 (2 s, 2,9-C), 159.8, 160.1 (2 s, 3',3''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 472 (100) [ $M^+$ ], 364 (59) [ $C_{24}H_{16}O_2N_2$ ].

**HR-MS**:  $C_{32}H_{28}N_2O_2$ : 472.21510, ber. 472.21509 (-0.0 ppm),  $C_{31}^{13}CH_{28}N_2O_2$ : 473.21820, ber. 473.21844 (0.5 ppm).

**Elementaranalyse**:  $C_{32}H_{28}N_2O_2$  (472.58), ber. C 81.33, H 5.97, N 5.93,  $C_{32}H_{28}N_2O_2 \cdot 0.3 H_2O$ , ber. C 80.41, H 6.03, N 5.86, gef. C 80.63, H 6.27, N 5.58.

### 8.8.11 4,15-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclopentadecaphan-9-en (52c)

**Ansatzgröße**: 615 mg (1.16 mmol) des Diens **37c**.

Auf die Bestimmung der Ausbeute, des Schmelzpunktes, die Aufnahme eines  $^{13}C$  NMR-Spektrums und einer Elementaranalyse wurde auf Grund noch vorhandenen Ausgangsmaterials **37c** verzichtet. Im  $^1H$  NMR-Spektrum wurden nur die Signale berücksichtigt, die eindeutig dem gewünschten Produkt **52c** (Isomerengemisch) zugeordnet werden konnten. Signale endständiger Doppelbindungen, mit denen die Ausgangsverbindung identifiziert werden konnte, werden gesondert aufgeführt.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2939, 2825 (aliph. C-H), 1606, 1586, 1488 (arom. C=C), 1177 (C-O-C).

$^1H$  NMR-Spektrum des Produktes **52c**:

**$^1H$  NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.57, 1.65, 1.87, 2.13, 2.20 (5  $m_C$ , 12 H,  $CH_2$ ), 4.15, 4.16 (2 t,  $J = \sim 7$  Hz,  $J = \sim 7$  Hz, 4 H,  $OCH_2$ ), 5.38 ( $m_C$ , 1.5 H, *trans*- $CH=CH$ ), 5.46 ( $m_C$ , 0.5 H, *cis*- $CH=CH$ ), 7.01 ( $m_C$ , 2 H, 4',4''-H), 7.40, 7.41 (2 t,  $J = \sim 8$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 5',5''-H), 7.52 - 7.57 (m, 2 H, 6',6''-H), 7.76, 7.76 (2 s, 2 H, 5,6-H), 8.10, 8.11 (2 d,  $J = \sim 8$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 3,8-H), 8.27, 8.27 (2 d,  $J = \sim 8$  Hz,  $J = \sim 8$  Hz, 2 H, 4,7-H), 8.35, 8.38 (2  $m_C$ , 2 H, 2',2''-H).

*cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen: 1 : 3 (Zuordnung s. Kapitel 3.9.3).

$^1H$  NMR-Spektrum des Ausgangsmaterials **37c**, ausgewählte Signale:

**$^1H$  NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.97 - 5.08 (m, 0.58 H,  $=CH_2$ ), 5.85 ( $m_C$ , 0.29 H,  $CH=CH_2$ ).

Analyse des Produktgemisches:

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 528 (32) [ $M^+$  Ausgangsverbindung **37c**], 500 (100) [ $M^+$  Bimakrocyclus **52c**], 364 (75) [ $C_{24}H_{16}O_2N_2$ ].

**HR-MS:**  $C_{34}H_{32}N_2O_2$ : 500.24640, ber. 500.24637 (-0.1 ppm),  $C_{33}^{13}CH_{32}N_2O_2$ : 501.24960, ber. 501.24973 (0.3 ppm).

Das  $^1H$  NMR-Spektrum und das Massenspektrum wiesen auf nicht vollständigen Umsatz hin. Durch Auswertung der Integrale im  $^1H$  NMR-Spektrum konnte auf einen Anteil an Ausgangsmaterial **37c** von ca. 25 % geschlossen werden. Nach katalytischer Hydrierung der Doppelbindungen, sollte das erhaltene Substanzgemisch, da hier nur noch zwei anstatt drei isomere Substanzen vorlägen, gereinigt und charakterisiert werden (s. Kapitel 8.9.10).

### 8.8.12 Versuch der Synthese von 2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,4,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien (**53a**) und 2,11,13,22-Tetraoxa-1(1,4,2)12(1,4,3)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien (**53b**)

**Ansatzgröße:** 243 mg (363  $\mu$ mol) des Tetraens **38**.

Nach Durchführung der Reaktion mit 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**), gelöst in Dichlormethan ( $c = 0.01$  mmol/l), und 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einem Gemisch aus Dichlormethan und 1 % Methanol einmal über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde  $^1H$  NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ), ausgewählte Signale: 4.8 - 5.1 (m, Integration konnte auf Grund von Signalüberlagerung durch das Auftreten breiter Signale nicht bestimmt werden,  $=CH_2$ ), 5.6 - 5.9 (m, Integration s.o.,  $CH=$ ).

Das Auftreten dieses Signalpaares wies auf endständige Doppelbindungen, also auf eine nicht vollständig verlaufene Ringschlußmetathese, hin. Diese Tatsache konnte durch die Aufnahme eines MALDI-TOF-Massenspektrums untermauert werden.

**MS** (MALDI):  $m/z = 613$  [Bimakrocyclus **53**  $M + H^+$  oder geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $M + 2 H^+$ ], 641 [monocyclisiertes Produkt **54**  $M + H^+$ ], 1225 [geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $M + H^+$ ].

Im MALDI-TOF-Massenspektrum konnte das monocyclisierte Produkt **54** identifiziert werden. Ob das Signal bei  $m/z = 613$  dem einfach protonierten Bimakrocyclus **53** oder dem zweifach protonierten, dimeren Produkt zuzuordnen war, blieb ungeklärt. Versuche, einen eventuell vorhandenen Bimakrocyclus **53** zu isolieren, schlugen fehl. Daraus könnte gefolgert

werden, daß dieser wenn überhaupt nur in sehr geringer Menge entstanden war. Dimerisations- und Oligomerisierungsprodukte bildeten wahrscheinlich den Hauptbestandteil des vorliegenden Produktgemisches.

### 8.8.13 2,11,13,22,23,25-Hexaoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-24(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.3]pentacosaphan-6,17-dien (55a)

**Ansatzgröße:** 410 mg (585  $\mu\text{mol}$ ) des Tetraens **44a**.

**Ausbeute:** 365 mg (95 %).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2933, 2869 (aliph. C-H), 1602 (aliph. C=C), 1458 (arom. C=C), 1103 (C-O-C).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.0 - 1.9 (m mit 3  $m_C$  bei 1.24, 1.45 und 1.77, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.54, 3.85, 3.92 (3  $m_C$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.60, 4.70, 4.94 (3  $m_C$ , 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.45 - 6.55 (m, mit d bei 6.49,  $J = 8.3$  Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.07, 7.08, 7.12 (3 t,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.37, 7.38, 7.39 (3 d,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.58, 7.62, 7.64 (3 s, 2 H, 5,6-H), 8.12, 8.15, 8.17 (3 d,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 2 H, 4,7-H).

Das *cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen konnte auf Grund der drei auftretenden zentrierten Multipletts nicht eindeutig bestimmt werden (s. Kapitel 3.9.3).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.5, 26.4, 26.8, 28.6, 28.8, 29.1 (6 t,  $\text{CH}_2$ ), 65.4, 66.1, 68.6 (3 t,  $\text{OCH}_2$ ), 106.2, 106.8, 108.1 (3 d, 3',3'',5',5''-C), 113.0, 113.2 (2 d, 3,8-C), 123.7, 125.3, 125.3 (3 d, 4',4'',5,6-C), 125.9, 125.9 (2 s, 1',1''-C), 129.7, 130.1, 130.3 (3 d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 131.7 (s, 4a,6a-C), 139.1, 139.2 (2 d, 4,7-C), 143.8 (s, 10a,10b-C), 152.3, 152.3, 152.7 (3 s, 2,9-C), 161.4 (s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 644 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**HR-MS:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ : 644.28850, ber. 644.28864 (0.2 ppm),  $\text{C}_{39}^{13}\text{CH}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ : 645.29150, ber. 645.29199 (0.8 ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$  (644.76), ber. C 74.51, H 6.25, N 4.34,  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 73.49, H 6.32, N 4.28, gef. C 73.50, H 6.40, N 4.13.

#### 8.8.14 2,13,15,26,27,29-Hexaoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-28(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[12.12.3]nonacosaphan-7,20-dien (55b)

**Ansatzgröße:** 600 mg (793  $\mu\text{mol}$ ) des Tetraens **44b**.

**Ausbeute:** 24 mg (4 %).

Auf Grund der geringen Substanzmenge wurde auf eine vollständige Charakterisierung des Isomerengemisches verzichtet. Durch Aufnahme eines  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums sowie eines Massenspektrums und eines MALDI-TOF-Massenspektrums konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß es sich bei den isolierten Substanzen um die Bimakrocyclen **55b** handelt. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum waren keine Hinweise auf endständige Doppelbindungen zu erkennen, was für eine vollständig verlaufende Ringschlußmetathese-Reaktion sprach. In den Massenspektren ließen sich keine Hinweise auf Dimersierungsprodukte finden, so daß diese Ergebnisse auf die Bildung des Bimakrocyclus **55b** hinwiesen.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.7 - 1.8 (m mit 5  $m_C$  bei 0.75, 0.90, 1.11, 1.43 und 1.63, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.68, 3.78, 3.93 (3  $m_C$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.63, 4.77, 4.8 - 4.9 (2  $m_C$ , m, 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 5.30 (s, 0.5 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.54 - 6.70 (m, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.10 ( $m_C$ , 2 H, 4',4''-H), 7.20 - 7.34 (m mit d bei 7.22,  $J = \sim 9$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.55 - 7.62 (m mit 3 s bei 7.59, 7.60 und 7.61, 2 H, 5,6-H), 8.09 - 8.16 (m mit 2 d bei 8.10 und 8.10,  $J = \sim 9$  Hz,  $J = \sim 9$  Hz, 2 H, 4,7-H).

Das *cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen konnte auf Grund der drei auftretenden Signale nicht eindeutig bestimmt werden (s. Kapitel 3.9.3).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 700 (100) [ $\text{M}^+$ ], 686 (38) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2$ ], 672 (17) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ].

**MS** (MALDI):  $m/z$  = 701 [Bimakrocyclus **55b** M +  $\text{H}^+$ ].

#### 8.8.15 Versuch der Synthese von 2,11,13,22,23,27-Hexaoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.5]heptacosaphan-6,17-dien (56)

**Ansatzgröße:** 224 mg (458  $\mu\text{mol}$ ) des Tetraens **46**.

Die Aufarbeitung erfolgte durch einmalige Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid.

Die Analyse des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums nach einer Reaktionsdauer von 16 h ergab, daß noch endständige Doppelbindungen vorhanden waren. Dieser Sachverhalt ließ auf unvollständigen Umsatz schließen. Aus den Massenspektren ging hervor, daß der einseitig geschlossene

Monomakrocyclus **60** als Hauptprodukt entstanden war, und daß nur sehr wenig Bimakrocyclus **56** vorlagen. Eine Trennung des Produktgemisches war nicht möglich.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ausgewählte Signale:  $\delta = 4.95 - 5.11$  (m, ca. 1.6 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.4 - 5.8 (m,  $\sim 6$  H (die Integration konnte auf Grund von Signalüberlagerung mit dem  $\text{OCH}_2\text{Phen}$ -Signal nur abgeschätzt werden),  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 5.8 - 6.0 (m, 0.8 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 8.41 ( $m_c$ , 2 H, 4,7-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 700 (51) [ $\text{M}^+$  einseitig geschlossener Monomakrocyclus **60**], 672 (7) [ $\text{M}^+$  Bimakrocyclus **56** oder  $\text{M}^{2+}$  geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)].

**MS** (CI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 701 (82) [Einseitig geschlossener Monomakrocyclus **60**  $\text{M} + \text{H}^+$ ], 673 (8) [Bimakrocyclus **56**  $\text{M} + \text{H}^+$  oder geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $\text{M} + 2 \text{H}^+$ ].

Das nach einer Reaktionsdauer von 16 h isolierte Produktgemisch wurde weitere 3 d in einer Lösung von Dichlormethan ( $c = 0.01$  mmol/l) mit 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**) bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach je 24 h Reaktionsdauer wurden weitere 5 mol% Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**47**) zugegeben. Nach Filtration mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und 1 % Methanol über basisches Aluminiumoxid und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein MALDI-TOF-Massenspektrum aufgenommen. Hieraus ging hervor, daß als Hauptprodukt das vollständig geschlossene Dimerisationsprodukt (Abbildung 3-4 analog **57a**) entstanden war. Das Signal bei  $m/z = 673$  könnte entweder dem Bimakrocyclus **56**  $+ \text{H}^+$  oder dem Dimerisationsprodukt  $+ 2 \text{H}^+$  zugeordnet werden. Daraus, daß das Signal relativ intensitätsschwach war, ließ sich schließen, daß der gewünschte Bimakrocyclus **56** wenn überhaupt nur in Spuren vorlag.

**MS** (MALDI):  $m/z = 673$  [Bimakrocyclus **56**  $\text{M} + \text{H}^+$  oder geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $\text{M} + 2 \text{H}^+$ ], 701 [einseitig geschlossener Monomakrocyclus **60**  $\text{M} + \text{H}^+$ ], 1346 [geschlossenes, dimeres Produkt (s. Abbildung 3-4 analog **57a**)  $\text{M} + \text{H}^+$ ].



## 8.9 Katalytische Hydrierung der Doppelbindungen der Ringschlußmetathese- theseprodukte

### 8.9.1 Allgemeine Vorschriften

**Methode A:** Das jeweils angegebene Ringschlußmetatheseprodukt wurde in Ethylacetat (vorher über basisches Aluminiumoxid filtriert, um Säurespuren zu entfernen) ( $c \approx 30$  mmol/l) gelöst. Für den Fall, daß das entsprechende Ausgangsmaterial eine zu geringe Löslichkeit besaß, wurde es zuerst durch einige Tropfen Dichlormethan in Lösung gebracht und anschließend wurde das Ethylacetat zugegeben. Der Katalysator, Palladium (10 %) auf Aktivkohle, 10.0 mg pro 100  $\mu$ mol eingesetztem Ausgangsmaterial, wurde mit 5.00 ml Ethylacetat vermenget, und es wurde 30 min Wasserstoff durch die Lösung geleitet, um den Katalysator zu aktivieren. Anschließend wurde die Lösung des jeweiligen Ausgangsmaterials zugegeben und 2 h Wasserstoff unter Rühren bei Raumtemperatur durch die Lösung geleitet. Dann wurde die Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und im Falle quantitativen Umsatzes (Kontrolle durch Dünnschicht-Chromatographie) aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

**Methode B:**<sup>[50b]</sup> Das entsprechende Substanzgemisch der zu hydrierenden 1,10-Phenanthrolinderivate wurde in 10 - 15 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 5 mol% (Tricyclohexylphosphin)(1,5-cyclooctadien)(pyridin)iridium(I)hexafluorphosphat (**65**) wurde 6 h ein Wasserstoffdruck in der jeweils angegebenen Höhe angelegt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Dichlormethan zur Abtrennung des Katalysators **65** über basisches Aluminiumoxid filtriert, wie angegeben gereinigt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

### 8.9.2 2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo- [10.10.1]tricosaphan (**61a**)<sup>[88, 89]</sup>

Methode A bei Verwendung von 200 mg (326  $\mu$ mol) **50a**.

Diese Verbindung ist bereits bekannt.<sup>[19a]</sup> Aus diesem Grunde wurde zur Bestätigung, daß es sich bei der vorliegenden Substanz um den Bimakrocyclus **61a** handelt, auf eine

Charakterisierung durch erneute Aufnahme eines hochaufgelösten Massenspektrums, eines  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrums und eine Elementaranalyse verzichtet.

**Ausbeute:** 201 mg (99 %), Lit.:<sup>[88, 89]</sup> 99 %.

**Schmp.:** 242 - 243, Lit.:<sup>[88, 89]</sup> 249 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3039 (arom. C-H), 2929, 2854 (aliph. C-H), 1594, 1457 (arom. C=C), 1102 (C-O-C).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.74, 0.94, 1.38 (3 m<sub>C</sub>, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.77, 3.97 (2 m<sub>C</sub>, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.23 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.54 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.54 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.82 (s, 2 H, 5,6-H), 8.22 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 616 (100) [ $\text{M}^+$ ], 573 (25) [ $\text{M}^+$  -  $\text{C}_3\text{H}_7$ ], 531 (24) [ $\text{M}^+$  -  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ].

### 8.9.3 2,12,14,24-Tetraoxa-1,13(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[11.11.1]pentacosaphan (61b)

Methode A bei Verwendung von 268 mg (418  $\mu\text{mol}$ ) **50b**.

**Ausbeute:** 268 mg (99 %).

**Schmp.:** 206 - 208 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3038 (arom. C-H), 2927, 2855 (aliph. C-H), 1592, 1457 (arom. C=C), 1103 (C-O-C).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.28, 0.71, 0.85, 1.42 (4 m<sub>C</sub>, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.77, 3.97 (2 m<sub>C</sub>, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.30 (s, 1.8 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.60 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.23 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.58 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.80 (s, 2 H, 5,6-H), 8.21 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.8, 26.7, 28.4, 28.4 (4 t,  $\text{CH}_2$ ), 53.5 (t,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 67.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 105.8 (d, 3',3'',5',5''-C), 121.5 (s, 1',1''-C), 125.8, 126.0 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.2 (s, 4a,4b-C), 129.4 (d, 4',4''-C), 135.0 (d, 4,7-C), 146.4 (s, 10a,10b-C), 155.6 (s, 2,9-C), 158.0 (s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 644 (100) [ $\text{M}^+$ ], 630 (12) [ $\text{M}^+$  -  $\text{CH}_2$ ], 601 (20) [ $\text{M}^+$  -  $\text{C}_3\text{H}_7$ ].

**HR-MS:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ : 644.36030, ber. 644.36139 (0.6 ppm),  $\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ : 645.36460, ber. 645.36475 (0.2 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (644.84), ber. C 78.72, H 6.92, N 4.37, C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 1.3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 1.0 H<sub>2</sub>O, ber. C 67.61, H 6.37, N 3.63, gef. C 67.55, H 6.63, N 3.54.

#### 8.9.4 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[12.12.1]heptacosaphan (61c) <sup>[88, 89]</sup>

Methode A bei Verwendung von 109 mg (162 μmol) **50c**.

Diese Verbindung ist bereits bekannt.<sup>[19a]</sup> Aus diesem Grunde wurde zur Bestätigung, daß es sich bei der vorliegenden Substanz um den Bimakrocyclus **61c** handelt, auf eine erneute Charakterisierung durch Aufnahme eines hochaufgelösten Massenspektrums, eines <sup>13</sup>C NMR-Spektrums und eine Elementaranalyse verzichtet.

**Ausbeute:** 103 mg (95 %), Lit.: <sup>[88, 89]</sup> 95 %.

**Schmp.:** 182 - 183 °C, Lit.: <sup>[88, 89]</sup> 186 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2924, 2852 (aliph. C-H), 1595, 1456 (arom. C=C), 1101 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.54, 0.65 - 0.98, 1.41 (m<sub>C</sub>, m, m<sub>C</sub>, 32 H, CH<sub>2</sub>), 3.84 (m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.59 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.23 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.57 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.81 (s, 2 H, 5,6-H), 8.21 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, 4,7-H).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 672 (100) [M<sup>+</sup>], 629 (15) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 615 (7) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 601 (7) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 587 (4) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>], 559 (24) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>].

#### 8.9.5 2,11,13,24-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-25(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo-[12.10.1]pentacosaphan (61d)

Methode A bei Verwendung von 178 mg (278 μmol) **50d**.

**Ausbeute:** 135 mg (75 %).

**Schmp.:** 210 - 212 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3032 (arom. C-H), 2924, 2860 (aliph. C-H), 1602, 1486 (arom. C=C), 1098 (C-O-C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.48, 0.78, 0.87, 0.97, 1.40 (5 m<sub>C</sub>, 28 H, CH<sub>2</sub>), 3.87 (m<sub>C</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 5.29 (s, 0.11 H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.61 (m<sub>C</sub>, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.25 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H,

4',4''-H), 7.59 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.81 (s, 2 H, 5,6-H), 8.22 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24 - 29$  (16 t,  $\text{CH}_2$ ), 67.9, 68.9, 68.9, 69.1 (4 t,  $\text{OCH}_2$ ), 105.5, 105.6, 105.8, 105.9 (4 d, 3',3'',5',5''-C), 120.8 (s, 1',1''-C), 126.0, 126.0 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.2 (s, 4a,6a-C), 129.6 (d, 4',4''-C), 135.0 (d, 4,7-C), 146.0 (s, 10a,10b-C), 155.4 (s, 2,9-C), 157.9, 158.1 (2 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 644 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ : 644.36100, ber. 644.36139 (0.6 ppm),  $\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ : 645.36460, ber. 645.36475 (0.2 ppm).

**Elementaranalyse**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$  (644.84), ber. C 78.23, H 7.50, N 4.34,  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 75.73, H 7.52, N 4.20, gef. C 76.00, H 7.88, N 3.73. Zur Abweichung der Ergebnisse der Elementaranalyse siehe Kapitel 8.1.2.

### 8.9.6 1<sup>3</sup>,3<sup>3</sup>-Dimethoxy-4,13-dioxa-1,3(1,2)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclotridecaphan (62)

Metode A bei Verwendung von 235 mg (441  $\mu\text{mol}$ ) **51**.

**Ausbeute**: 234 mg (99 %).

**Schmp.**: 248 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2927, 2825$  (aliph. C-H), 1595, 1462 (arom. C=C), 1103 (C-O-C).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.70, 0.88, 1.35$  (3  $m_C$ , 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.70 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.87 ( $m_C$ , 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.62 ( $m_C$ , 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.28 (t,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.57 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3,8-H), 7.81 (s, 2 H, 5,6-H), 8.23 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,7-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.6, 28.4, 28.8$  (3 t,  $\text{CH}_2$ ), 55.9 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 69.1 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 104.3, 105.9 (2 d, 3',3'',5',5''-C), 120.5 (s, 1',1''-C), 125.9, 126.2 (2 d, 3,5,6,8-C), 127.5 (s, 4a,6a-C), 129.7 (d, 4',4''-C), 135.4 (d, 4,7-C), 146.2 (s, 10a,10b-C), 155.4 (s, 2,9-C), 158.1, 158.2 (2 s, 2',2'',6',6''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 534 (100) [ $\text{M}^+$ ], 503 (19) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ].

**HR-MS**:  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ : 534.25140, ber. 534.25183 (0.8 ppm),  $\text{C}_{33}^{13}\text{CH}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ : 535.25500, ber. 535.25519 (0.4 ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{34}H_{34}N_2O_4$  (534.65), ber. C 76.38, H 6.41, N 5.24,  $C_{34}H_{32}N_2O_4 \cdot 1.3 H_2O$ , ber. C 73.18, H 6.61, N 5.02, gef. C 73.08, H 6.87, N 4.77.

### 8.9.7 2,11,13,22,23,25-Hexaoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-24(2,9)-1,10-phenanthrolinabicyclo[10.10.3]pentacosaphan (63)

Methode A bei Verwendung von 315 mg (449  $\mu$ mol) **55a**.

**Ausbeute:** 285 mg (98 %).

**Schmp.:** 168 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2929, 2855 (aliph. C-H), 1602 (aliph. C=C), 1466 (arom. C=C), 1100 (C-O-C).

**$^1H$  NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.70, 0.76, 0.87, 1.41 (4  $m_C$ , 24 H,  $CH_2$ ), 3.87 ( $m_C$ , 8 H,  $OCH_2$ ), 6.60 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 3',3'',5',5''-H), 7.11 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4',4''-H), 7.22 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 3,8-H), 7.61 (s, 2 H, 5,6-H), 8.10 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H, 4,7-H).

**$^{13}C$  NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 24.0, 27.4, 28.4 (3 t,  $CH_2$ ), 69.0 (t,  $OCH_2$ ), 108.1 (d, 3',3'',5',5''-C), 112.3 (d, 3,8-C)\*, 123.7 (d, 5,6-C)\*, 125.3 (d, 4',4''-C)\*, 125.8 (s, 4a,6a-C), 133.3 (s, 10a,10b-C) $^\circ$ , 139.0 (d, 4,7-C), 143.8 (s, 1',1''-C) $^\circ$ , 152.6 (s, 2',2'',6',6''-C), 161.8 (s, 2,9-C). \* und  $^\circ$  Zuordnung kann vertauscht sein.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 648 (100) [ $M^+$ ], 605 (7) [ $M^+ - C_3H_8$ ].

**HR-MS:**  $C_{40}H_{44}N_2O_6$ : 648.31990, ber. 648.31995 (0.1 ppm),  $C_{39}^{13}CH_{44}N_2O_6$ : 649.32330, ber. 649.32330 (0.0 ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{40}H_{44}N_2O_6$  (648.79), ber. C 74.05, H 6.84, N 4.32,  $C_{40}H_{44}N_2O_6 \cdot 0.4 H_2O$ , ber. C 73.24, H 6.88, N 4.27, gef. C 73.10, H 7.03, N 4.10.

### 8.9.8 Versuch der Synthese von 4,11-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacycloundecaphan (64a)

Methode A bei Verwendung von 304 mg (643  $\mu$ mol) **52a**. Nach Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid wurde das Rohprodukt  $^1H$  NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ), ausgewählte Signale:  $\delta$  = 5.68 ( $m_C$ , 0.5 H,  $CH=CH$ ), 7.78 (s br., 2 H, 5,6-H).

Aus der Auswertung des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums ging hervor, daß ca. 25 % der Doppelbindungen nicht hydriert wurden. Auch eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 2 d änderte nichts an dieser Tatsache. Aus diesem Grund wurde zu diesem Zeitpunkt auf eine Trennung des vorliegenden Substanzgemisches verzichtet. Stattdessen wurde versucht, das vorliegende Gemisch nach Methode B zu hydrieren.

Methode B bei Verwendung von 100 mg des Gemisches, hergestellt nach Methode A. Wasserstoffdruck: 30 bar bzw. 150 bar. Nach Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid wurde ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufgenommen.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ausgewählte Signale:  $\delta = 1.90$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.12 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.55 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 5.5 - 5.7 ( $m_c$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ). Es traten mehrere Signalsätze auf, die dem 1,10-Phenanthrolin-Gerüst zugeordnet werden könnten. Durch erhebliche Signalüberlagerungen war es nicht möglich, diese genau zuzuordnen und zu integrieren.

Hieraus ging hervor, daß sich am Anteil der Doppelbindungen kaum etwas geändert hat. Allerdings deutet eine Verschiebung mancher Signale auf eine Verschiebung der Doppelbindungen innerhalb der Alkenylkette hin.

Zur weiteren Untersuchung des vorliegenden Substanzgemisches wurde ein MALDI-TOF-Massenspektrum angefertigt.

MS (MALDI):  $m/z = 445$  [nicht hydriertes Ausgangsmaterial **52a**  $\text{M} + \text{H}^+$ ], 447 [hydriertes Produkt **64a**  $\text{M} + \text{H}^+$ ].

Hierdurch konnte bestätigt werden, daß neben dem gewünschten Produkt **64a** noch Ausgangsmaterial vorlag, welches nicht hydrierte Doppelbindungen enthielt.

Auf eine Trennung des vorliegenden Substanzgemisches wurde auf Grund des identischen Laufverhaltens in Dünnschichtchromatogrammen, angefertigt auf neutralem Aluminiumoxid mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen, verzichtet.

**8.9.9 4,13-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclotridecaphan (64b)**

Methode A bei Verwendung 200 mg (423  $\mu\text{mol}$ ) **52b**. Reinigung: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und auf dem Chromatotron (neutrales Aluminiumoxid) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan/*n*-Pentan 1:1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 97 mg (48 %).

**Schmp.:** 156 - 158 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3032 (arom. C-H), 2924, 2860 (aliph. C-H), 1602, 1486 (arom. C=C), 1098 (C-O-C).

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.94, 1.23, 1.50, 1.74, 1.84 (5  $m_C$ , 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.12 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.01 ( $m_C$ , 2 H, 4',4''-H), 7.40 (t,  $J$  = ~8 Hz, 2 H, 5',5''-H), 7.45 - 7.50 (m, 2 H, 6',6''-H), 7.70 (s, 2 H, 5,6-H), 8.08 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 3,8-H), 8.25 - 8.30 (m mit d bei 8.28,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, 2',2'',4,7-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.8, 26.3, 28.1 (3 t,  $\text{CH}_2$ ), 67.5 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 113.9, 115.5, 120.0, 121.3 (4 d, 2',2'',3,4',4'',6',6'',8-C), 126.2 (d, 5,6-C), 128.1 (s, 4a,6a-C), 129.3 (d, 5',5''-C), 136.9 (d, 4,7-C), 141.5 (s, 1',1''-C), 146.3 (s, 10a,10b-C), 157.7 (s, 2,9-C), 160.0 (s, 3',3''-C).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 474 (100) [ $\text{M}^+$ ], 364 (88) [ $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ].

**HR-MS:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ : 474.23060, ber. 474.23074 (0.3 ppm),  $\text{C}_{31}^{13}\text{CH}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ : 475.23370, ber. 475.23407 (0.8 ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$  (474.59), ber. C 80.98, H 6.37, N 5.90,  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 80.37, H 6.41, N 5.86, gef. C 80.51, H 6.57, N 5.75.

**8.9.10 Versuch der Synthese von 4,15-Dioxa-1,3(1,3)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclopentadecaphan (64c)**

Methode A bei Verwendung von 442 mg (883  $\mu\text{mol}$ ) **52c**. Nach Filtration mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid wurde das Rohprodukt  $^1\text{H NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ausgewählte Signale:  $\delta$  = 1.88, 2.17 (2  $m_C$ , ~8 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.37 ( $m_C$ , 1.0 H, *trans*-CH=CH), 5.49 ( $m_C$ , 0.4 H, *cis*-CH=CH), 7.74 (s br., 2 H, 5,6-H), 8.05 - 8.15 (m, 2 H, 3,8-H), 8.25, 8.25 (2  $m_C$ , 2 H, 4,7-H).

Aus der Auswertung des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums ging hervor, daß ca. 50 % der Doppelbindungen nicht hydriert wurden. Aus diesem Grund wurde zu diesem Zeitpunkt auf eine Trennung des vorliegenden Substanzgemisches verzichtet. Auch bei Verlängerung der Reaktionsdauer auf 2 d fand keine weitere Hydrierung der Doppelbindungen statt ( $^1\text{H}$  NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte keine Unterschiede). Eine Trennung des Produktgemisches wurde nicht unternommen, stattdessen sollte das vorliegende Gemisch nach Methode B hydriert werden.

Methode B bei Verwendung von 200 mg des Gemisches, hergestellt nach Methode A. Wasserstoffdruck: 30 bar.

Durch ein angefertigtes Dünnschichtchromatogramm (neutrales Aluminiumoxid Dichlormethan/*n*-Pentan 1:1) und Vergleich mit dem des eingesetzten Gemisches konnte herausgefunden werden, daß sich an der Zusammensetzung nur wenig geändert hatte. Auf eine Trennung des vorliegenden Substanzgemisches wurde auf Grund des relativ ähnlichen Laufverhaltens in Dünnschichtchromatogrammen, angefertigt auf neutralem Aluminiumoxid mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen, verzichtet.

## **9 Untersuchung der Kupfer(I)-Komplexe mit ausgesuchten Konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden**

### **9.1 Bestimmung der Komplexstöchiometrien durch die Methode der kontinuierlichen Veränderung („Job-Plot“)**

Die Komplexstöchiometrien wurden für die Komplexe **43** · Cu<sup>+</sup>, **45** · Cu<sup>+</sup>, **61a** · Cu<sup>+</sup>, **62** · Cu<sup>+</sup>, **63** · Cu<sup>+</sup> und **64b** · Cu<sup>+</sup> durch UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Als UV/Vis-Spektrometer wurde ein Lambda 14 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer verwendet. Die jeweiligen Ligand-Metallsalzmischungen wurden in Quarzglasküvetten einer Schichtdicke von 1.00 cm auf 25 °C thermostatisiert, der Nullabgleich erfolgte gegen Chloroform/Acetonitril 1:1. Bei der Verwendung von Lösungen der entsprechenden Liganden (L) und von  $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$  (M) einer Konzentration von jeweils 0.1 mM in einer Mischung von Chloroform/Acetonitril



1:1 konnte sichergestellt werden, daß die Absorbtion in einem Wellenlängenbereich von  $\lambda = 330 - 500$  nm nicht über einen Wert von eins stieg. Die gebildeten Komplexe wurden sowohl im ultravioletten als auch im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums vermessen.

Aus den Lösungen der Liganden (L) ( $c = 0.1$  mM) und von  $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$  (M) ( $c = 0.1$  mM) wurden Mischungen in den Verhältnissen L : M von 10 - n : n mit  $n = 0, 1, 2, \dots, 10$  hergestellt, womit die Gesamtkonzentration  $[\text{M} + \text{L}]$  konstant gehalten wurde. Diese Mischungen wurden UV/Vis-spektrometrisch vermessen, und die Absorbtion wurde bei einer Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm gegen den Molenbruch aufgetragen (s. Kapitel 4.1). Zur Bestätigung der sich hieraus ergebenden Komplexstöchiometrie wurde diese Auftragung für eine zweite Wellenlänge  $\lambda$  zwischen 370 und 420 nm wiederholt. Um Meßfehler auf ein Minimum reduzieren zu können, wurden alle Messungen zweimal wiederholt.

## 10 Cyclopropanierungen

### 10.1 Diazoverbindungen

#### 10.1.1 Synthese von Methyldiazoacetat (67a)

7.00 g (56.0 mmol) Glycinmethylester-Hydrochlorid (**66**) wurden in 12.5 ml Wasser und 30 ml Dichlormethan gelöst. Bei einer Temperatur von  $-5$  °C wurden 4.19 g (60.0 mmol) Natriumnitrit, in 12.5 ml Wasser gelöst, zugegeben. Anschließend wurden bei einer Temperatur von  $-9$  °C 4.25 g 5 proz. Schwefelsäure in der Art zugegeben, daß die Temperatur nicht über  $-1$  °C stieg. Nach 15 min Rühren bei  $0$  °C wurde die organische Phase abgetrennt und auf 50 ml kalte, 5 proz., wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige Phase wurde mit 10 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die gelbe Lösung i. Vak. im Rotationsverdampfer hinter einer Schutzscheibe aus Plexiglas eingengt ( $30$  °C Badtemperatur, 960 mbar, bis kein Dichlormethan mehr überdestillierte).

Der Gehalt der Lösung wurde durch Zusatz von Dimethylfumarat als Standard über das Integralverhältnis der Singulets bei 6.8 ppm (Dimethylfumarat) und 4.8 ppm (Methyldiazoacetat) im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bestimmt.<sup>[47]</sup>

**Ausbeute:** 15.9 g (77 %) 27 proz. Lösung ( $\rho = 1.275$  g/ml), Lit.:<sup>[18]</sup> 79 - 88 %.

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.76$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.77 (s, 1 H, CHN<sub>2</sub>), 5.31 (s, 3.2 H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Ethyldiazoacetat (EDA, **67b**) wurde von der Firma Fluka bezogen.

*tert*-Butyldiazoacetat (TBDA, **67c**) wurde freundlicherweise von M. Hagen zur Verfügung gestellt.<sup>[47]</sup> Zur Reinheitsüberprüfung wurde ein <sup>1</sup>NMR-Spektrum aufgenommen.

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.48$  (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 4.62 (s, 1 H, CHN<sub>2</sub>).

## 10.2 Durchführung der Cyclopropanierungen im analytischen Maßstab

Unter Argonatmosphäre wurden 2.5 - 3.5 mg Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex eingewogen (auf 0.01 mg genau abgewogen). Nach Zugabe von 440 Äquivalenten des entsprechenden Olefins (die Anzahl der Äquivalente sind jeweils auf die Menge an Kupfer (I)-Ionen bezogen) wurden soweit nicht anders angegeben 1.2 Äquivalente des Liganden, gelöst in 1,2-Dichlorethan ( $c = 0.01$  mol/l), zugesetzt. Nach Zugabe von 50 Äquivalenten der angegebenen Diazoverbindung, wobei häufig eine starke Stickstoffentwicklung zu beobachten war, wurde der Reaktionsansatz 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand (ca. 5 ml) wurde mit 1,2-Dichlorethan auf ca. 10 ml aufgefüllt. Nach Zugabe von ca. 25 mg (auf 0.01 mg genau eingewogen) *n*-Hexadecan als GC-Standard wurde die Lösung gaschromatographisch untersucht.

## 10.3 Gaschromatographische Untersuchungen

Die Cyclopropanierungsreaktionen wurden mit Hilfe der Gaschromatographie qualitativ sowie quantitativ ausgewertet. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten  $t_{\text{Ret}}$  mit den in der Literatur beschriebenen.<sup>[18]</sup> Die quantitative Analyse erfolgte nach der Methode des internen Standards mit aus der Literatur entnommenen Flächenkorrekturfaktoren ( $f_i$ )<sup>[18]</sup> oder nach der Methode von Sternberg<sup>[149]</sup> (s. Kapitel 10.3.3) berechneten Flächenkorrekturfaktoren ( $f_i$ ).

### 10.3.1 Allgemeines zur gaschromatographischen Untersuchung

Die Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Analyse wurde von F. Löffler ausführlich untersucht.<sup>[17]</sup> Es muß hierbei jedoch für das Gesamtintegral ein Fehler von  $\leq 10\%$  und für die Integralverhältnisse ein Fehler von ca.  $1\%$  angenommen werden. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, erfolgten die Auswertungen für jedes Ligand/Kupferverhältnis soweit nicht anders angegeben durch Dreifachbestimmung, wobei jede Probe zweimal durch Einspritzen in den Gaschromatographen analysiert wurde. Jedes Chromatogramm wurde für sich ausgewertet, und aus den sechs so erhaltenen Ergebnissen wurde der Mittelwert gebildet. Befand sich einer der Werte außerhalb einer Toleranz von  $10\%$  des Mittelwertes, so wurde diese Messung herausgenommen und erneut ein Mittelwert gebildet.

Die GC-Analysen erfolgten bei folgenden Bedingungen:

- $1.0\ \mu\text{l}$  von Hand eingespritzt.
- Splitverhältnis  $1 : 20$ .
- Trägergas Stickstoff ( $2\ \text{ml/min}$ ).
- Verwendete Temperaturprogramme:  $80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$  (Gesamtdauer:  $29\ \text{min}$ ) oder  $80_5 \xrightarrow{10} 100_{10} \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$  (Gesamtdauer:  $44\ \text{min}$ ).
- Verwendete GC-Säule: OPTIMA  $1/25\ \text{m}$ .
- GC-Standard: *n*-Hexadecan, GC: (OPTIMA  $1/25\ \text{m}$ ) Temperaturprogramme:  
 $80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$ ,  $t_{\text{Ret}} = 17.2\ \text{min}$ ,  
 $80_5 \xrightarrow{10} 100_{10} \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$ ,  $t_{\text{Ret}} = 34.2\ \text{min}$ .

### 10.3.2 Quantitative Analyse

Bei dem hier ausschließlich verwendeten Detektor handelt es sich um einen Flammenionisationsdetektor (FID). Dieser Detektor gehört zu den sogenannten „mass-flow“-Detektoren, was bedeutet, daß das gelieferte Signal proportional zum Massenfluß der zu analysierenden Substanz ist. Über einen großen Bereich ist dieses Signal unabhängig von der Konzentration, was es ermöglicht, aus den Integralen direkte Rückschlüsse auf die vorliegenden Mengen zu ziehen.

Da verschiedene Moleküle eine unterschiedliche Anzahl an Ionen bei der Verbrennung produzieren, können quantitative Ergebnisse nicht direkt aus den Chromatogrammen entnommen werden. Die Signalintensität hängt neben der Struktur und Zusammensetzung auch von der An- oder Abwesenheit von Hetero- insbesondere Halogenatomen ab, diese Atome schwächen zum Beispiel das Signal im FID ab. Aus diesen Gründen liefern gleiche Mengen unterschiedlicher Substanzen Signale unterschiedlicher Intensität.

Die quantitative, gaschromatographische Analyse der jeweiligen Produktgemische erfolgte mit Hilfe der Methode des internen Standards. Hierzu wurde zu jeder der zu untersuchenden Proben eine auf 0.01 mg genau eingewogene Menge ( $m_{St}$ ) *n*-Hexadecan als GC-Standard gegeben. Unter Zuhilfenahme dieser Menge ( $m_{St}$ ), des Integrals des dazugehörigen Signals im Gaschromatogramm ( $F_{St}$ ) und des Integrals des Signals der zu analysierenden Substanz ( $F_i$ ) konnte nach folgender Formel mit Hilfe der entsprechenden Flächenkorrekturfaktoren ( $f_i$ ) die vorliegende Menge der zu bestimmenden Substanz ( $m_i$ ) bestimmt werden.

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

$m_i$ : Menge der zu untersuchenden Substanz

$f_i$ : Flächenkorrekturfaktor

$F_i$ : Fläche des Signals der zu bestimmenden Substanz

$F_{St}$ : Fläche des Signals des verwendeten GC-Standards

$m_{St}$ : eingewogene Menge des verwendeten GC-Standards

### 10.3.3 Methode zur theoretischen Abschätzung des Flächenkorrekturfaktors ( $f_i$ ) nach Sternberg

Bei dieser Methode handelt es sich um eine theoretische Abschätzung des Flächenkorrekturfaktors ( $f_i$ ) über sogenannte ECAN- (Effective Carbon Number) Werte.<sup>[149]</sup> Diese Werte ergeben sich aus der Summe von Inkrementen, die einer Tabelle (Tabelle 10-1 für ausgewählte Atome) entnommen werden und für jedes Atom einer Substanz addiert werden. Wasserstoffatome tauchen in dieser Tabelle nicht auf, sie sind bereits in den Inkrementen der anderen Atome berücksichtigt. Der erhaltene Wert stellt ein Maß für die Stärke des Signals im FID für die jeweilige Substanz dar.

Tab. 10-1: ECAN-Inkrementen für den FID<sup>[149]</sup> für ausgewählte Atome.

Atom	Typ	ECAN-Inkrement
C	aliphatisch	1.0
C	aromatisch	1.0
C	Carbonyl	0.0
C	Olefin	0.95
C	Alkin	1.0
C	Nitril	0.3
O	Carbonyl	0
O	Ether	-1.0
O	prim. Alkohol	-0.6
O	sek. Alkohol	-0.75
O	tert. Alkohol	-0.25
O	Ester	-0.25
N	Amine	wie Alkohole

Der Flächenkorrekturfaktor ( $f_i$ ) läßt sich dann mit den berechneten ECAN-Werten unter Zuhilfenahme der jeweiligen Molekülmassen des verwendeten GC-Standards ( $M_{St}$ ) und der zu bestimmenden Substanz ( $M_i$ ) nach folgender Formel berechnen.

$$f_i = \frac{\text{ECAN}_{\text{St}} \cdot M_i}{\text{ECAN}_i \cdot M_{\text{St}}}$$

$\text{ECAN}_{\text{St}}$ : Effective Carbon Number des verwendeten GC-Standards

$\text{ECAN}_i$ : Effective Carbon Number der zu untersuchenden Substanz

$M_{\text{St}}$ : Molmasse des verwendeten GC-Standards

$M_i$ : Molmasse der zu untersuchenden Substanz

Die nach der Methode von Sternberg<sup>[149]</sup> bestimmten Flächenkorrekturfaktoren sollten immer kritisch hinterfragt werden. Diese Methode berücksichtigt weder gerätespezifische Parameter wie zum Beispiel das Split-Verhältnis, Typ und Flow des Trägergases noch strukturelle Eigenschaften wie zum Beispiel die Polarisierbarkeit der jeweiligen Substanzen.

F. Löffler hat für die Produkte der Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**) den experimentell bestimmten ( $f_i = 1.38$ ) und theoretisch berechneten ( $f_i = 1.25$ ) Flächenkorrekturfaktor verglichen.<sup>[18]</sup> Er kam dabei zu dem Schluß, daß die angegebenen Ausbeuten, ermittelt mit dem theoretisch berechneten Flächenkorrekturfaktor ( $f_i$ ), im Vergleich mit dem experimentellen eher zu niedrig als zu hoch bestimmt wurden.

## 10.4 Ergebnisse der Cyclopropanierungen

Auf eine Isolation und Charakterisierung der jeweiligen Cyclopropane und der Nebenprodukte (Fumar- und Maleinsäureester) wurde verzichtet, hier sei auf die Literatur<sup>[18]</sup> verwiesen. Die experimentell bestimmten Flächenkorrekturfaktoren ( $f_i$ ) werden als  $f_i$ , die berechneten werden als „nach ECAN berechnete  $f_i$ “ angegeben und die Retentionszeiten  $t_{\text{Ret}}$  werden zusammen mit dem dazugehörigen Temperaturprogramm aufgeführt.

### 10.4.1 Nebenprodukte der Cyclopropanierungen

### 10.4.2 Nebenprodukte der Cyclopropanierungen mit Methyldiazoacetat (MDA, 67a)

Maleinsäuredimethylester (**91a**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 4.1 min.

f<sub>i</sub> = 2.79.<sup>[18]</sup>

Fumarsäuredimethylester (**91b**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 4.3 min.

f<sub>i</sub> = 2.79.<sup>[18]</sup>

### 10.4.3 Nebenprodukte der Cyclopropanierungen mit Ethyldiazoacetat (EDA, 67b)

Maleinsäurediethylester (**92a**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 7.4 min.

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  100<sub>10</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 7.5 min.

Fumarsäurediethylester (**92b**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 7.9 min.

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  100<sub>10</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 8.1 min.

M. Hagen hat in seiner Dissertation beschrieben, daß die Flächenkorrekturfaktoren (f<sub>i</sub>) von Malein- (**92a**) und Fumarsäurediethylester (**92b**) merklich von der Konzentration abhängig sind. Folgende Gleichung gibt den gefundenen linearen Zusammenhang zwischen dem Flächenkorrekturfaktor (f<sub>i</sub>) und dem Massenverhältnis der Diester **92** zum GC-Standard (*n*-Hexadecan) wieder.<sup>[47]</sup>

$$f_i = 2.27 + 0.172 \cdot \frac{m_{St}}{m_i}$$

$f_i$ : Flächenkorrekturfaktor

$m_{St}$ : eingewogene Menge des GC-Standards

$m_i$ : Menge der zu untersuchenden Substanz

Da die Menge der Diester **92** in den zu analysierenden Proben jedoch nicht bekannt war, mußte aus dem Verhältnis der Flächen der Diester **92** ( $F_i$ ) zum Standard ( $F_{St}$ ) auf den Flächenkorrekturfaktor ( $f_i$ ) geschlossen werden. Somit gilt für den Flächenkorrekturfaktor ( $f_i$ ) folgende Gleichung.

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

$f_i$ : Flächenkorrekturfaktor

$F_{St}$ : Fläche des Signals des GC-Standards

$F_i$ : Fläche des Signals der zu bestimmenden Substanz

#### 10.4.4 Nebenprodukte der Cyclopropanierungen mit *tert*-Butyldiazoacetat (TBDA, 67c)

Maleinsäuredi-*tert*-butylester (**93a**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>):  $t_{Ret} = 10.3$  min.

Nach ECAN berechneter  $f_i = 1.91$ .

Fumarsäuredi-*tert*-butylester (**93b**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>):  $t_{Ret} = 11.1$  min.

Nach ECAN berechneter  $f_i = 1.91$ .



## 10.5 Ergebnisse der Cyclopropanierungen

### 10.5.1 Cyclopropanierungen von Styrol (68) mit MDA (67a)

*cis*-2-Phenylcyclopropanecarbonsäuremethylester (*cis*-**69**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 11.1 min.

nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.28.

*trans*-2-Phenylcyclopropanecarbonsäuremethylester (*trans*-**69**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 12.1 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.28.

Tab. 10-2: Ergebnisse der Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit MDA (**67a**) in Gegenwart von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex.

Ligand	ohne	<b>45</b>	<b>61a</b>	<b>63</b> <sup>a)</sup>	<b>64b</b>
Ausb. <i>cis</i> - <b>69</b> (%)	28	24	19	33	35
Ausb. <i>trans</i> - <b>69</b> (%)	37	39	60	36	24
Σ <i>cis</i> - + <i>trans</i> - <b>69</b> (%)	65	63	79	69	59
<i>trans</i> - : <i>cis</i> - <b>69</b>	57 : 43	62 : 38	76 : 24	52 : 48	40 : 60
Ausb. Maleat (%) <b>88a</b>	6	4	2	1	5
Ausb. Fumarat (%) <b>88b</b>	7	21	9	4	4
Σ Maleat <b>88a</b> + Fumarat <b>88b</b> (%)	13	25	11	5	9
Fumarat <b>88b</b> : Maleat <b>88a</b>	55 : 45	85 : 15	85 : 15	78 : 22	47 : 53
Gesamtausbeute <b>69</b> + <b>88</b> (%)	78	88	90	74	68

a) Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge an Ligand **63** wurden diese Ergebnisse durch Einfachbestimmung ermittelt.

### 10.5.2 Cyclopropanierungen von Inden (72) mit MDA (67a)

*endo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäuremethylester (*endo*-**73**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 13.2 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.24.

*exo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäuremethylester (*exo*-**73**): [18]

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 15.2 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.24.

Tab. 10-3: Ergebnisse der Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit MDA (**67a**) in Gegenwart von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex.

Ligand	ohne	<b>45</b>	<b>61a</b>	<b>63<sup>a)</sup></b>	<b>64b</b>
Ausb. <i>endo</i> - <b>73</b> (%)	17	10	3	36	21
Ausb. <i>exo</i> - <b>73</b> (%)	25	56	67	23	20
Σ <i>endo</i> - + <i>exo</i> - <b>73</b> (%)	42	66	70	59	41
<i>exo</i> - : <i>endo</i> - <b>73</b>	67 : 33	85 : 15	95 : 5	39 : 61	49 : 51
Gesamtausbeute <b>73<sup>b)</sup></b> (%)	42	66	70	59	41

a) Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge an Ligand **63** wurden diese Ergebnisse durch Einfachbestimmung ermittelt.

b) Die Retentionszeiten t<sub>Ret</sub> von Fumar- (**91b**) und Maleinsäuredimethylester (**91a**) lagen sehr Nahe bei der von Inden (**72**). Da das Signal von Inden (**72**) auf Grund des relativ großen Überschusses sehr intensitätsstark war, konnten die Signale der Diester **91** auf Grund von Signalüberlagerung nicht eindeutig ausgewertet werden und wurden deshalb nicht aufgeführt. In den Fällen, in denen die Signale abgeschätzt werden konnten, zeigte sich, daß die Summe der Ausbeute der Diester **91** (Nebenprodukte) nicht über 10 % lag.

### 10.5.3 Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**)

*cis*-2-Phenylcyclopropan-carbonsäureethylester (*cis*-**70**): [18]

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 12.5 min.

f<sub>i</sub>: 1.38. [18]

*trans*-2-Phenylcyclopropan-carbonsäureethylester (*trans*-**70**): [18]

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 13.7 min.

f<sub>i</sub>: 1.38. [18]

Tab. 10-4: Ergebnisse der Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**) in Gegenwart von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex.

Ligand	ohne	<b>43</b>	<b>45</b>	<b>61a</b>	<b>61b</b>	<b>61c</b>
Ausb. <i>cis</i> - <b>70</b> (%)	26	26	18	18	10	10
Ausb. <i>trans</i> - <b>70</b> (%)	43	50	35	62	53	53
Σ <i>cis</i> - + <i>trans</i> - <b>70</b> (%)	69	76	53	80	63	63
<i>trans</i> - : <i>cis</i> - <b>70</b>	62 : 38	66 : 34	67 : 33	77 : 23	84 : 16	84 : 16
Ausb. Maleat <b>89a</b> (%)	8	10	6	4	2	2
Ausb. Fumarat <b>89b</b> (%)	11	9	23	11	25	27
Σ Maleat <b>89a</b> + Fumarat <b>89b</b> (%)	19	19	29	15	27	29
Fumarat <b>89b</b> : Maleat <b>89a</b>	58 : 62	46 : 54	80 : 20	76 : 24	92 : 8	92 : 8
Gesamtausbeute <b>70</b> + <b>89</b> (%)	88	95	82	95	90	92

Ligand	<b>61d</b>	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64b</b>
Ausb. <i>cis</i> - <b>70</b> (%)	13	10	34	32
Ausb. <i>trans</i> - <b>70</b> (%)	60	59	46	27
Σ <i>cis</i> - + <i>trans</i> - <b>70</b> (%)	73	69	80	59
<i>trans</i> - : <i>cis</i> - <b>70</b>	82 : 18	85 : 15	58 : 42	46 : 54
Ausb. Maleat <b>89a</b> (%)	3	3	9	9
Ausb. Fumarat <b>89b</b> (%)	21	27	3	5
Σ Maleat <b>89a</b> + Fumarat <b>89b</b> (%)	24	30	12	14
Fumarat <b>89b</b> : Maleat <b>89a</b>	88 : 12	90 : 10	24 : 76	37 : 63
Gesamtausbeute <b>70</b> + <b>89</b> (%)	97	99	92	73

Tab. 10-5: Ergebnisse der Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit EDA (**67b**) und 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolin (**43**) als Ligand mit verschiedenen Ligandenverhältnissen in Gegenwart von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex.

Cu : Ligand <b>43</b> Verhältnis	1 : 1	1 : 1.2	1 : 2	1 : 3
Ausb. <i>cis</i> - <b>70</b> (%)	25	26	16	12
Ausb. <i>trans</i> - <b>70</b> (%)	48	50	31	26
$\Sigma$ <i>cis</i> - + <i>trans</i> - <b>70</b> (%)	73	76	47	38
<i>trans</i> - : <i>cis</i> - <b>70</b>	65 : 35	66 : 34	67 : 33	68 : 32
Ausb. Maleat <b>89a</b> (%)	11	10	9	8
Ausb. Fumarat <b>89b</b> (%)	9	9	6	6
$\Sigma$ Maleat <b>89a</b> + Fumarat <b>89b</b> (%)	20	19	15	14
Fumarat <b>89b</b> : Maleat <b>89a</b>	45 : 55	46 : 54	41 : 59	44 : 56
Gesamtausbeute <b>70</b> + <b>89</b> (%)	93	95	62	52

#### 10.5.4 Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit EDA (**67b**)

*endo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäureethylester (*endo*-**74**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  100<sub>10</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 27.7 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.22.

*exo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäureethylester (*exo*-**74**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  100<sub>10</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 33.5 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.22.

Tab. 10-6: Ergebnisse der Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit EDA (**67b**) in Gegenwart von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex.

Ligand	ohne	<b>43</b>	<b>45</b>	<b>61a</b>	<b>61b</b>	<b>61c</b>
Ausb. <i>endo</i> - <b>74</b> (%)	28	20	15	3	1	1
Ausb. <i>exo</i> - <b>74</b> (%)	37	41	36	64	65	67
$\Sigma$ <i>endo</i> - + <i>exo</i> - <b>74</b> (%)	65	61	51	67	66	68
<i>exo</i> - : <i>endo</i> - <b>74</b>	57 : 43	67 : 33	71 : 29	96 : 4	99 : 1	99 : 1
Ausb. Maleat <b>89a</b> (%)	6	11	9	4	3	3
Ausb. Fumarat <b>89b</b> (%)	7	9	14	15	20	19
$\Sigma$ Maleat <b>89a</b> + Fumarat <b>89b</b> (%)	13	20	23	19	23	22
Fumarat <b>89b</b> : Maleat <b>89a</b>	45 : 55	44 : 56	61 : 39	79 : 21	88 : 12	88 : 12
Gesamtausbeute <b>74</b> + <b>89</b> (%)	78	81	74	86	89	90

Ligand	<b>61d</b>	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64b</b>
Ausb. <i>endo</i> - <b>74</b> (%)	1	1	32	19
Ausb. <i>exo</i> - <b>74</b> (%)	65	70	24	15
$\Sigma$ <i>endo</i> - + <i>exo</i> - <b>74</b> (%)	66	71	56	34
<i>exo</i> - : <i>endo</i> - <b>74</b>	98 : 2	98 : 2	42 : 58	44 : 56
Ausb. Maleat <b>89a</b> (%)	4	3	12	11
Ausb. Fumarat <b>89b</b> (%)	18	19	4	5
$\Sigma$ Maleat <b>89a</b> + Fumarat <b>89b</b> (%)	22	22	16	16
Fumarat <b>89b</b> : Maleat <b>89a</b>	83 : 17	86 : 14	23 : 77	23 : 77
Gesamtausbeute <b>74</b> + <b>89</b> (%)	88	93	72	50

### 10.5.5 Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit TBDA (**67c**)

*cis*-2-Phenylcyclopropan-carbonsäure-*tert*-butylester (*cis*-**71**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  250<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 13.7 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.21.

*trans*-2-Phenylcyclopropan-carbonsäure-*tert*-butylester (*trans*-**71**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  250<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 15.1 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.21.

Tab. 10-7: Ergebnisse der Cyclopropanierungen von Styrol (**68**) mit TBDA (**67c**) in Gegenwart von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex.

Ligand	ohne	<b>45</b>	<b>61a</b>	<b>63<sup>a)</sup></b>	<b>64b</b>
Ausb. <i>cis</i> - <b>71</b> (%)	24	5	13	25	24
Ausb. <i>trans</i> - <b>71</b> (%)	40	40	59	51	23
Σ <i>cis</i> - + <i>trans</i> - <b>71</b> (%)	64	45	72	76	47
<i>trans</i> - : <i>cis</i> - <b>71</b>	62 : 38	88 : 12	88 : 12	67 : 33	48 : 52
Ausb. Maleat <b>90a</b> (%)	5	7	5	8	8
Ausb. Fumarat <b>90b</b> (%)	7	34	10	1	3
Σ Maleat <b>90a</b> + Fumarat <b>90b</b> (%)	12	41	15	9	11
Fumarat <b>90b</b> : Maleat <b>90a</b>	60 : 40	84 : 16	68 : 32	13 : 87	28 : 72
Gesamtausbeute <b>71</b> + <b>90</b> (%)	76	86	87	85	58

a) Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge an Ligand **63** wurden diese Ergebnisse durch Einfachbestimmung ermittelt.

### 10.5.6 Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit TBDA (**67c**)

*endo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäure-*tert*-butylester (*endo*-**75**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  250<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 16.6 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.19.

*exo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäure-*tert*-butylester (*exo*-**75**):<sup>[18]</sup>

GC (Optima 1/25 m, 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  250<sub>2</sub>): t<sub>Ret</sub> = 18.7 min.

Nach ECAN berechneter f<sub>i</sub>: 1.19.

Tab. 10-8: Ergebnisse der Cyclopropanierungen von Inden (**72**) mit TBDA (**67c**) in Gegenwart von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex.

Ligand	ohne	<b>45</b>	<b>61a</b>	<b>63<sup>a)</sup></b>	<b>64b<sup>a)</sup></b>
Ausb. <i>endo</i> - <b>75</b> (%)	15	1	2	29	15
Ausb. <i>exo</i> - <b>75</b> (%)	36	43	53	17	9
$\Sigma$ <i>endo</i> - + <i>exo</i> - <b>75</b> (%)	51	44	55	46	24
<i>exo</i> - : <i>endo</i> - <b>75</b>	71 : 29	98 : 2	97 : 3	37 : 63	38 : 62
Ausb. Maleat <b>90a</b> (%)	9	7	7	13	7
Ausb. Fumarat <b>90b</b> (%)	14	32	19	2	2
$\Sigma$ Maleat <b>90a</b> + Fumarat <b>90b</b> (%)	23	39	26	15	9
Fumarat <b>90b</b> : Maleat <b>90a</b>	61 : 39	82 : 18	72 : 28	13 : 87	19 : 81
Gesamtausbeute <b>75</b> + <b>90</b> (%)	74	83	81	61	33

a) Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen an Liganden **63** und **64b** wurden diese Ergebnisse durch Einfachbestimmung ermittelt.

## 11 Die Phan-Nomenklatur

Die IUPAC veröffentlichte 1989 die sogenannte Phan-Nomenklatur<sup>[150a]</sup> zur Benennung komplexer Polycyclen. Diese wurde zur Benennung der in dieser Arbeit vorgestellten Makro- bzw. Bimakrocyclen verwendet. Zur Benennung der Metatheseprodukte vergleiche Publikation von V. Boekelheide et al.<sup>[150b]</sup>

Die allgemeine Vorgehensweise soll hier kurz und an einem Beispiel beschrieben werden. Die Benennung wird in zwei Schritten durchgeführt.

„Simplification“:

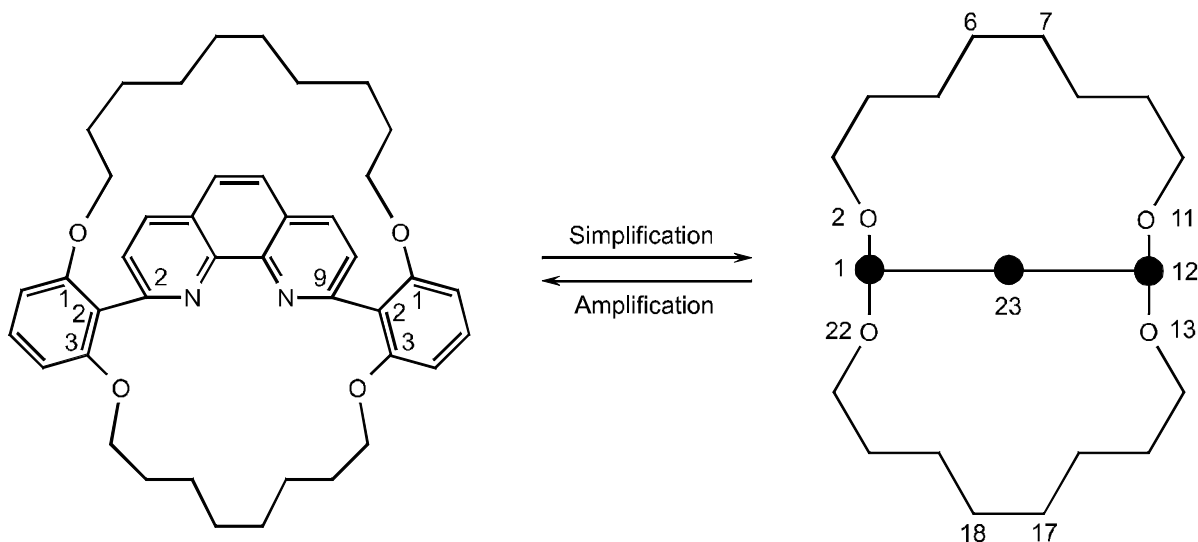
Mono- oder polycyclische Ringsysteme, wie zum Beispiel Benzol oder 1,10-Phenanthrolin, werden beim Aufbau des Molekülgerüsts jeweils zu einem sogenannten Superatom

zusammengefaßt. Das vereinfachte Gerüst wird dann wie bisher nach dem v. Baeyer-System benannt. Dem Namen wird die Endung „phan“ angehängt.

„Amplification“:

In diesem Schritt werden die Bezeichnungen der Superatome als Präfixe vor den Gerüstnamen gestellt. Die Zahlen vor der Klammer bezeichnen die Positionen des Superatoms im Grundgerüst. In Klammern ist die Art der Verknüpfung angegeben. Zum Schluß werden einzelne Heteroatome und Substituenten, die noch nicht berücksichtigt wurden, nach den Regeln der Austauschnomenklatur durch Präfixe oder Suffixe benannt.

Beispiel: Benennung von **61a**



Phan-Nomenklatur für **61a**:

2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinebicyclo[10.10.1]tricosaphan.

Phan-Nomenklatur für **50a**:

2,11,13,22-Tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolinebicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien.



## 12 Literatur

- [1] L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, Kapitel 8, **1996**.
- [2] Z. Blum, S. Lidin, S. Andersson, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 995 - 997; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 27, 792 - 794.
- [3] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985 - 2993.
- [4] K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6136 - 6137.
- [5] H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1596 - 1597.
- [6] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [7] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [8] U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949 - 955.
- [9] U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129 - 143.
- [10] U. Lüning, W. Schyja, S. Petersen, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 2099 - 2105.
- [11] P. Schultz, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.
- [12] U. Lüning, W. Schyja, S. Petersen, W. Hacker, T. Marquardt, K. Wagner, M. Bolte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1077 - 1084.
- [13] U. Lüning, R. Baumstark, M. Müller, C. Wangnick, F. Schillinger, *Chem. Ber.* **1991**, 24, 397 - 402.
- [14] a) U. Lüning, H. Baumgartner, *Synlett* **1993**, 571 - 572.  
b) H. Baumgartner, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1996**.
- [15] a) H. Ross, U. Lüning, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2723 - 2725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2555 - 2557.  
b) H. Ross, U. Lüning, *Liebigs Ann.* **1996**, 1367 - 1373.

- 
- c) H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10879 - 10882.
- [16] H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4539 - 4542.
- [17] F. Löffler, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1998**.
- [18] F. Löffler, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.
- [19] a) M. Müller, U. Lüning, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 643 - 645.  
b) M. Müller, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1991**.
- [20] a) U. Lüning, M. Müller, M. Gelbert, K. Peters, H. G. v. Schnering, M. Keller, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2297 - 2306.  
b) M. Gelbert, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1995**.
- [21] M. Gelbert, C. Körber, O. Friedrich, F. Fahrenkrug, M. Keller, U. Lüning, *Supramolecular Chem.* **2002**, *14*, 199 - 210.
- [22] M. Hagen, U. Lüning, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 231 - 234.
- [23] F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826 - 1828.
- [24] L. Crombie, M. Elliott, *Fortschr. Chem. org. Naturst.* **1961**, *19*, 120 - 164.
- [25] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1120 - 1125; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1088 - 1093.
- [26] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323 - 5324.
- [27] U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 453 - 442.
- [28] a) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091 - 1160.  
b) A. Pfaltz, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 1437 - 1451.  
c) R. C. Hartley, S. T. Caldwell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 477 - 501.
- [29] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3493 - 3496.
- [30] a) T. Fukuda, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, 825 - 826.  
b) T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3647 - 3651.  
c) T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 79 - 88.

- 
- d) T. Uchida, B. Saha, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2521 - 2524.
- [31] a) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1163 - 1165.  
b) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1793 - 1795.  
c) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3501 - 3509.
- [32] 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.
- [33] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. v. Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143 - 2156.
- [34] a) O. Temme, S.-A. Taj, P. G. Andersson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6007 - 6015.  
b) R. Boulch, A. Scheuerer, P. Mosset, R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1023 - 1026.  
c) G. Chelucci, M. G. Sanna, S. Gladiali, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2889 - 2893.  
d) M. P. Doyle, W. Hu, B. Chapman, A. B. Marnett, C. S. Peterson, J. P. Vitale, S. A. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5718 - 5728.  
e) M. P. Doyle, I. M. Philips, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3155 - 3158.
- [35] a) D. Müller, G. Umbrecht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232 - 240.  
b) A. Abiko, O. Moriya, S. A. Filla, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 869 - 871; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 793 - 795.  
c) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726 - 728.  
d) A. Abiko, J.-F. Liu, G. Wang, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3261 - 3264.  
e) J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325 - 335.  
f) M. J. Fernandez, J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, M. I. Burguete, E. Garcia Verdugo, S. V. Luis, M. A. Harmer, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 303 - 309.

- 
- g) T. Portada, M. Roje, Z. Razza, V. Èapljar, M. Žinic, V. Šunjic, *Chem. Commun.* **2000**, 1993 - 1994.
- [36] a) S.-B. Park, K. Murata, H. Matsumoto, H. Nishiyama, *Tetrahedron Asymm.* **1995**, *6*, 2487 - 2494.
- b) S. Iwasa, F. Takezawa, Y. Tuchiya, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2001**, 59 - 60.
- [37] A. D. Gupta, D. Bhuniya, V. K. Singh, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13725 - 13730.
- [38] K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2661 - 2664.
- [39] M. P. Doyle, W. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 299 - 302.
- [40] a) V. K. Aggarwal, H. W. Smith, G. Hynd, R. V. H. Jones, R. Fieldhouse, S. E. Spey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3267 - 3276.
- b) V. K. Aggarwal, E. Alonso, G. Fang, M. Ferrara, G. Hynd, M. Porcelloni, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1482 - 1485; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1435 - 1436.
- [41] D.-J. Cho, S.-J. Jeon, H.-S. Kim, C.-S. Cho, S.-C. Shim, T. J. Kim, *Tetrahedron Asymm.* **1999**, *10*, 3833 - 3848.
- [42] J. R. Wolf, C. G. Hamaker, J.-P. Djukic, T. Kodadek, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9194 - 9199.
- [43] H. J. Callot, C. Piechocki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3489 - 3492.
- b) K. C. Brown, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8336 - 8338.
- c) S. O'Malley, T. Kodadek, *Organometallics* **1992**, *11*, 2299 - 2302.
- d) J. L. Maxwell, S. O'Malley, K. C. Brown, T. Kodadek, *Organometallics* **1992**, *11*, 645 - 652.
- e) D. W. Bartley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1656 - 1660.
- [44] a) D. A. Smith, D. N. Reynolds, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2511 - 2513.
- b) J.-P. Djukic, D. A. Smith, V. G. Young Jr., L. K. Woo, *Organometallics* **1994**, *13*, 3020 - 3026.

- 
- [45] M. Bühl, F. Terstegen, F. Löffler, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151 - 2160.
- [46] M. Hagen, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1996**.
- [47] M. Hagen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
- [48] G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129 - 3170.
- [49] G. Chelucci, S. Gladiali, M. G. Sanna, H. Brunner, *Tetrahedron Asymm.* **2000**, *11*, 3419 - 3426.
- [50] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. P. Kitzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095 - 5098.
- b) B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365 - 1367; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1308 - 1310.
- c) M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463 - 5471.
- [51] a) J. P. Collin, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1996**, 2005 - 2006.
- b) P. N. W. Baxter, H. Sleimann, J. M. Lehn, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1350 - 1352; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1294 - 1296.
- [52] a) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432 - 2434; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284 - 2286.
- b) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4510 - 4517.
- [53] a) E. C. Constable, M. J. Hannon, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1883 - 1890.
- b) E. C. Constable, M. J. Hannon, A. J. Edwards, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2669 - 2676.
- c) M. Greenwald, D. Wessely, E. Katz, I. Willner, Y. Cohen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1050 - 1058.

- 
- [54] a) M. Meyer, A.-M. Albrecht-Gary, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4599 - 4607.
- b) G. Rapenne, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 994 - 1001.
- c) C. O. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1432 - 1439.
- [55] M. Schmittel, A. Ganz, D. Fenske, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2289 - 2292.
- [56] S.-X. Liu, C. Michel, M. Schmittel, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3959 - 3962.
- [57] M. Schmittel, C. Michel, A. Wiegrefe, V. Kalsani, *Synthesis* **2001**, 1561 - 1567.
- [58] G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Britzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [59] Reviews Ringschlußmetathese:
- a) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413 - 4450.
- b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124 - 2144; *Angew. Chem., Int. Engl.* **1997**, *36*, 2036 - 2055.
- c) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285 - 299.
- d) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371 - 388.
- e) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446 - 452.
- f) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981 - 1984; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833 - 1836.
- g) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18 - 29.
- [60] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875 - 3886.
- [61] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100 - 110.
- [62] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856 - 9857.

- 
- [63] A. Fürstner, *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [64] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3141 - 3172; *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012 - 3043.
- [65] A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449 - 451.
- [66] R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907 - 915.
- [67] D. Tindall, J. H. Pawlow, K. B. Wagener, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 183 - 198.
- [68] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887 - 3897.
- [69] M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202 - 7207.
- [70] a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257 - 2282; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162 - 2188.  
b) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787 - 4790.
- [71] a) D. J. O'Leary, H. E. Blackwell, R. A. Washenfelder, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7427 - 7430.  
b) H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58 - 71.
- [72] A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292 - 1294; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 1234 - 1236.
- [73] M. E. Maier, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2153 - 2157, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2073 - 2077.
- [74] Reviews Suzuki-Kreuzkupplung:  
a) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178 - 184.  
b) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457 - 2483.  
b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 83 - 90.  
c) F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

- 
- [75] a) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6054 - 6058.  
b) G. Mann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13109 - 13010.  
c) T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158 - 163.
- [76] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676 - 4701; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4544 - 4569.
- [77] G. A. Molander, C.-S. Yun, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1465 - 1470.
- [78] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636 - 3638.  
b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504 - 519; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508 - 524.  
c) M. Kosugi, K. Fugami, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 50 - 53.
- [79] a) E.-I. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340 - 348.  
b) M. Rottländer, N. Palmer, P. Knochel, *Synlett* **1996**, 573 - 575.
- [80] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467 - 4470.  
b) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 46 - 49.
- [81] a) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146 - 151.  
b) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345 - 390.  
c) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473 - 2506; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379 - 2412.
- [82] G. B. Bates, D. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 267 - 270.
- [83] S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *30*, 2697 - 2700.
- [84] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziesel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491 - 1500.
- [85] J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 776 - 779; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 754 - 757.
- [86] L. M. Klingensmith, N. E. Leadbeater, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 765 - 768.



- [87] a) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315 - 4317; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4154 - 4155.
- b) A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 290 - 292.
- c) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570 - 2572; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2413 - 2416.
- d) R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509 - 3510; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3307 - 3308.
- [88] F. Fahrenkrug, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
- [89] U. Lüning, F. Fahrenkrug, M. Hagen, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2161 - 2163.
- [90] J. Lewis, T. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 736 - 742.
- [91] S. Ogawa, T. Yamaguchi, N. Gotoh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 976 - 978.
- [92] a) T. Matsumoto, T. Konegawa, T. Nakamura, K. Suzuki, *Synlett* **2001**, 122 - 124.
- b) H. G. Kuivila, K. V. Nahabedian, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *86*, 2159 - 2163.
- [93] M. Abbass, *Dissertation*, Universität Kiel, **2002**.
- [94] U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3294 - 3303.
- [95] P. J. Pijper, H. v. d. Goot, H. Timmerman, W. T. Nauta, *Eur. J. Med. Chem. - Chim. Ther.* **1984**, *19*, 399 - 404.
- [96] J. Eggert, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- [97] C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, *18*, 599 - 601.
- [98] V. Snieckus, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2047 - 2056.
- [99] H. Chaumeil, S. Signorella, C. Le Drian, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9655 - 9662.
- [100] E. Marzi, F. Mongin, A. Spitaleri, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2911 - 2915.
- [101] W. E. Parham, C. K. Bradsher, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 300 - 305.
- [102] Zur Lithiierung von Resorcindimethylether (**28**) und Darstellung von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**14**) siehe:

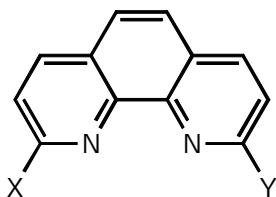
- 
- a) F. Fahrenkrug, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
- b) M. Hagen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
- c) H. Lettré, A. Jahn, *Chem. Ber.* **1952**, 85, 346 - 351.
- [103] S. Nerdinger, C. Kendall, R. Marchardt, R. Riebel, M. R. Johnson, C. F. Yin, L. D. Eltis, V. Snieckus, *Chem. Commun.* **1999**, 2259 - 2260.
- [104] H. Lettré, A. Jahn, *Chem. Ber.* **1952**, 85, 346 - 351.
- [105] E. Kiehlmann, R. W. Lauener, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 335 - 344.
- [106] *Methoden Org. Chem.* (Houben Weyl), 4. Aufl, Vol. V/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1960**, 595 - 609.
- [107] Spaltung von Homoallylether im alkalischen Medium:  
E. B. de Vargas, E. L. Setti, M. L. Aimar, R. H de Rossi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7364 - 7367.
- [108] M. Watanabe, S. Suga, J. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 243 - 247.
- [109] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Ed. J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, **1999**.
- [110] F. Wöhler, *Ann. Chem.* **1844**, 51, 145 - 163.
- [111] T. Schuster, M. W. Göbel, *Synlett* **1999**, 966 - 968.
- [112] J. L. Irwin, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5846 - 5848.
- [113] a) A. R. Hunt, S. K. Steward, A. Whiting, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3599 - 3602.  
b) S. K. Steward, A. Whiting, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3925 - 3928.  
c) N. Hénaff, A. Whiting, *Tetrahedron* **2000**, 56, 5193 - 5204.
- [114] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6095 - 6097.
- [115] T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207 - 210.
- [116] D. J. Cram, J. Weiss, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, A. E. Dorigo, K. N. Houk, *Chem. Commun.* **1988**, 407 - 409.

- 
- [117] Vergleiche: M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463 - 5471.
- [118] Y. M. Ahn, K. Yang, G. I. Georg, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411 - 1413.
- [119] H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *40*, 4137 - 4140.
- [120] L. A. Paquette, J. D. Schloss, I. Efremov, F. Fabris, F. Gallou, J. Mendez-Andino, J. Yang, *J. Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259 - 1261.
- [121] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- [122] C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.* **1997**, 2053 - 2054.
- [123] B. Luy, G. Hauser, A. Kirschning, S. J. Glaser, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1338 - 1341; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1300 - 1302.
- [124] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [125] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in structural and conformational Analysis*, VCH Publishers Inc., New York, Weinheim, Cambridge, **1989**.
- [126] B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, Wiley VCH, Weinheim, **1998**.
- [127] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331 - 337.
- [128] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, *9*, 113 - 135.
- [129] H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
- [130] F. Löffler, U. Lüning, G. Gohar, *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 935 - 938.
- [131] M. S. Newmann, G. F. Ottmann, C. F. Grundmann, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* (Ed.: N. Rabjohn), J. Wiley & Sons, London, **1963**, 424 - 426.
- [132] P. Weyermann, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, M. Gross, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3400 - 3404; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3215 - 3219.

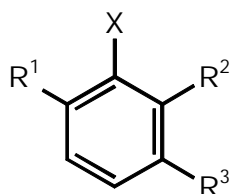
- 
- [133] H. G. Aurich, F. Biesemeier, M. Boutahar, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2329 - 2334.
- [134] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**.
- [135] Spaltung von Allylether durch Palladium-Katalyse:  
M. Dessolin, M.-G. Guillerez, N. Thieriet, F. Guibé, A. Loffet, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5741 - 5744.
- [136] S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606 - 9614.
- [137] W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7421 - 7426.
- [138] X. Wang, H. Chakrapani, C. N. Stengone, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1755 - 1760.
- [139] a) H. Wennemers, M. M. Conza, M. C. Nold, P. Krattiger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3342 - 3347.  
b) H. Wennemers, M. C. Nold, M. M. Conza, K. J. Kulicke, M. Neuburger, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 442 - 448.
- [140] S. Lühje, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- [141] B. Carboni, C. Pourbaix, F. Carreaux, H. Deleuze, B. Maillard, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7979 - 7983.
- [142] a) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.  
b) D. J. Cram, *Science* **1988**, *240*, 760 - 767.
- [143] B. E. Halcrow, W. O. Kermack, *J. Chem. Soc.* **1946**, 155 - 157.
- [144] M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710 - 2712.
- [145] T. L. Davis, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 493 - 504.
- [146] M. S. Wendland, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1389 - 1390.  
Durchführung analog: M. Watanabe, S. Suga, J. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 243 - 247.

- [147] R. G. F. Giles, M. V. Sargent, H. Sianipar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1991**, 1571 - 1579.
- [148] Vergleiche: O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel, *Synlett* **1999**, 45 - 48.
- [149] a) J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones, *Gas Chromatography* (Eds. N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss), Academic Press, New York, **1962**.
- b) G. Guichon, C. L. Guillemin, *J. Chromatogr. Library* **1988**, 42, 445 - 447.
- c) J. T. Scanlon, D. E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.* **1985**, 23, 333 - 340.
- d) A. D. Jorgenson, K. C. Picel, V. C. Stamoudis, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 683 - 689.
- [150] a) W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 1513 - 1545.
- b) T. Otsubo, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1085 - 1087.

## 13 Ausklapptafeln



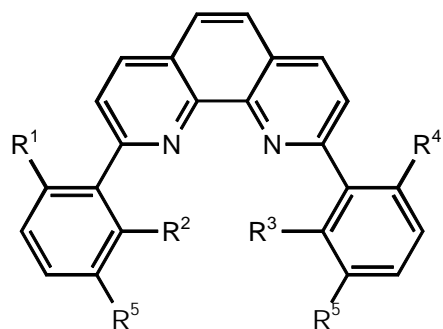
	X	Y
<b>7a</b>	Cl	Cl
<b>7b</b>	I	I
<b>7c</b>	Cl	I
<b>11</b>	CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>2</sub> Br



R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub> oder OCH<sub>3</sub>

	X	R <sup>1</sup> n =	R <sup>2</sup> n =	R <sup>3</sup> n =
<b>15a</b>	Br	2	2	H
<b>15b</b>	Br	3	3	H
<b>15c</b>	Br	4	4	H
<b>17</b>	Br	OCH <sub>3</sub>	3	H
<b>21</b>	Br	2	4	H
<b>23a</b>	Br	H	H	2
<b>23b</b>	Br	H	H	3
<b>23c</b>	Br	H	H	4
<b>25</b>	Br	3	H	3

	X	R <sup>1</sup> n =	R <sup>2</sup> n =	R <sup>3</sup> n =
<b>26a</b>	B(OH) <sub>2</sub>	2	2	H
<b>26b</b>	B(OH) <sub>2</sub>	3	3	H
<b>26c</b>	B(OH) <sub>2</sub>	4	4	H
<b>27a</b>	B(OH) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	3	H
<b>27b</b>	B(OH) <sub>2</sub>	2	4	H
<b>32a</b>	B(OH) <sub>2</sub>	H	H	2
<b>32b</b>	B(OH) <sub>2</sub>	H	H	3
<b>32c</b>	B(OH) <sub>2</sub>	H	H	4
<b>33</b>	B(OH) <sub>2</sub>	3	H	3
<b>34a</b>	OH	3	3	H



R<sup>1</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=CH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> oder H

R<sup>2</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub> oder H

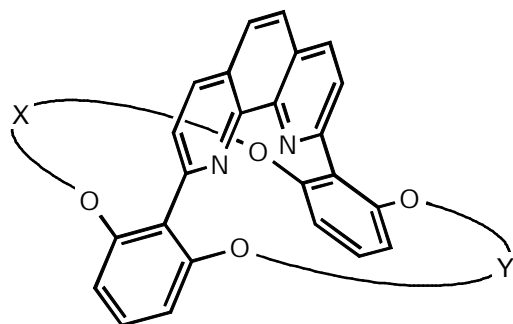
R<sup>3</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>CH=CH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> oder H

R<sup>3</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH=CH<sub>2</sub> oder H

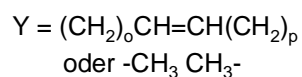
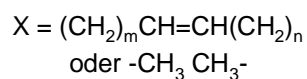
R<sup>3</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CH=CH<sub>2</sub> oder H

	R <sup>1</sup> m =	R <sup>2</sup> n =	R <sup>3</sup> o =	R <sup>4</sup> p =	R <sup>5</sup> q =
<b>35a</b>	2	2	2	2	H
<b>35b</b>	3	3	3	3	H
<b>35c</b>	4	4	4	4	H
<b>36</b>	OCH <sub>3</sub>	3	OCH <sub>3</sub>	3	H
<b>37a</b>	H	H	H	H	2
<b>37b</b>	H	H	H	H	3
<b>37c</b>	H	H	H	H	4
<b>38</b>	3	H	H	3	3
<b>40a</b>	2	2	3	3	H
<b>40b</b>	4	4	3	3	H

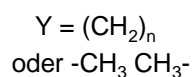
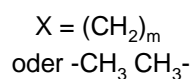
Ringschlußmetatheseprodukte (RCM) und Konkave 1,10-Phenanthroline (Konk Phen).  
Substanzen, eingesetzt als Liganden in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazoacetaten, sind grau hinterlegt.



RCM

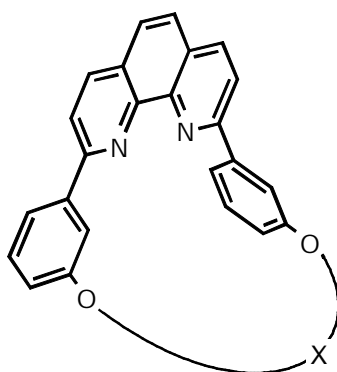


Konk Phen

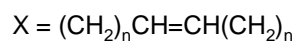


RCM	X		Y	
	m =	n =	o =	p =
<b>50a</b>	3	3	3	3
<b>50b</b>	3	4	3	4
<b>50c</b>	4	4	4	4
<b>50d</b>	2	4	4	4
<b>51</b>	3	3	$-\text{CH}_3 \text{H}_3\text{C}-$	

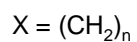
Konk Phen	X	Y
	m =	n =
<b>45</b>	$-\text{CH}_3 \text{H}_3\text{C}-$	$-\text{CH}_3 \text{H}_3\text{C}-$
<b>61a</b>	8	8
<b>61b</b>	9	9
<b>61c</b>	10	10
<b>61d</b>	8	10
<b>62</b>	8	$-\text{CH}_3 \text{H}_3\text{C}-$



RCM

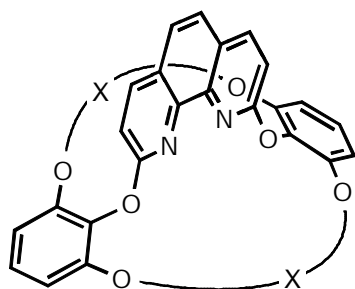


Konk Phen

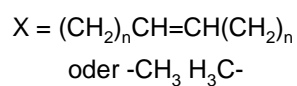


RCM	X
	n =
<b>52a</b>	2
<b>52b</b>	3
<b>52c</b>	4

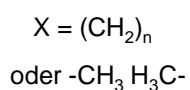
Konk Phen	X
	n =
<b>64a</b>	6
<b>64b</b>	8
<b>64c</b>	10



RCM



Konk Phen



RCM	X
	n =
<b>55a</b>	3

Konk Phen	X
	n =
<b>43</b>	$-\text{CH}_3 \text{H}_3\text{C}-$
<b>63</b>	8

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Frank Fahrenkrug  
Geburtsdatum/-ort: 02.07.1975 in Stade  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulbildung

1981 - 1985 Grundschule Assel  
1985 - 1987 Orientierungsstufe Drochtersen  
1987 - 1994 Vincent Lübeck Schule Stade  
09.06.1994 Allgemeine Hochschulreife

### Hochschulbildung

10/1994 - 03/2000 Studium der Chemie (Diplom) an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
11.07.1997 Vordiplom  
08/1999 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität zu Kiel unter Anleitung von Prof. Dr. U. Lüning mit dem Thema: Konkave 1,10-Phenanthroline via Ringschlußmetathese.  
31.03.2000 Diplom  
seit 05/2000 Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning

### Tätigkeiten

08/1999 - 03/2000 Chemisch-Technischer Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel  
Seit 05/2000 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie

- Betreuung von Studierenden im „Organisch-Chemischen Praktikum für Anfänger“ mit Leitung begleitender Seminare
- Betreuung von Studierenden im Praktikum „Organische Analytik“ und Leitung von Versuchen am Gaschromatographen



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich des Eides statt, daß die vorliegende Dissertation – abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung meines Doktorvaters, Prof. Dr. U. Lüning – nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist.

Frank Fahrenkrug