

2,9-Diaryl-1,10-phenanthroline  
für Molekulare Erkennung,  
Metallo- und Organokatalyse



Als Dissertation vorgelegt

von

Friederike Eggers

Otto-Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

2007



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von  
Prof. Dr. Ulrich Lüning  
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
im Zeitraum von Oktober 2004 bis Oktober 2007 angefertigt.  
Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.



Referent: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferent: Prof. Dr. T. K. Lindhorst

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2007

Zum Druck genehmigt: 03.12.2007

gez. Prof. Dr. J. Grottemeyer, Dekan



# DANKE

- ...meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning für die interessante Themenstellung, seine hervorragende Betreuung und viele produktive wissenschaftliche (und nicht-wissenschaftliche) Diskussionen sowie für den Freiraum, den er mir in der Forschung gelassen hat.
- ...„meinem“ Arbeitskreis herzlichst für die freundliche Arbeitsatmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie für zahlreiche Anregungen und Aktivitäten, auch außerhalb der Chemie. Macht weiter so!
- ...Dennis Stoltenberg für die engagierte Mitarbeit im OC-F3-Praktikum.
- ...Britta Hartkopf und allen anderen fleißigen Helfern für die wunderbare Kooperation, guten Ideen und dem Spaß beim Doktorwagenbau.
- ...meinen wechselnden Laborkollegen im Vier-Jahreszeiten-Labor und im Lü-Li-Lab2 für ihre unterhaltsame Gesellschaft.
- ...den F-Assistenten für die gute Zusammenarbeit und den Spaß am Dienst.
- ...allen Institutsangehörigen für die Unterstützung bei der wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Arbeit.
- ...meinem „Semester“ für den Zusammenhalt während des Studiums.
- ...an alle, die mich in den letzten Jahren und vor allem auch in den letzten Monaten in jeder Hinsicht unterstützt haben und damit auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Auch wenn ich euch nicht namentlich nenne – ich denke an Euch!
- ...allen Korrekturlesern und Austreibern des Fehlerteufelchens.
- ...für eure aufmunternden Worte im richtigen Augenblick, besonders wenn sie unerwartet kamen. Danke für eure Geduld und eure Freundschaft.

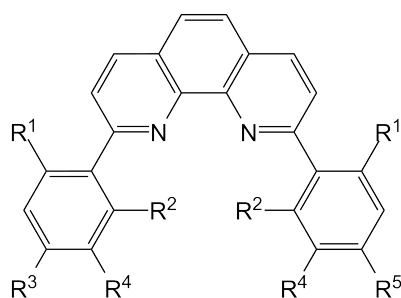
Diese Arbeit möchte ich in Liebe und Dankbarkeit  
meiner Familie widmen.





## Zusammenfassung

Durch die Verwendung von 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen in Suzuki-Kupplungen mit verschiedenen Phenylboronsäuren konnten im Rahmen dieser Dissertation nichtmakrocyclische und makrocyclische Phenanthroline synthetisiert werden.



- A**  $R^1, R^2: -OCH_2(CH_2OCH_2)_3CH_3; R^3, R^4, R^5: -H$
- B**  $R^3-R^5: -O(CH_2)_nO-; R^1, R^2, R^4: H \quad (n = 10, 14, 18)$
- C**  $R^1-R^1, R^3-R^3: -O(CH_2)_nO-; R^2, R^4, R^5: H \quad (n = 10, 18)$
- D1**  $R^2, R^4: -OCH_3; R^1, R^3, R^5: H$
- D2**  $R^2, R^4: -O(CH_2)_4CH=CH_2; R^1, R^3, R^5: H$
- E**  $R^1-R^1, R^2-R^2: -O(CH_2)_nO-; R^3: CH_2OSG; R^4, R^5: H$   
( $n = 8, 10$ , SG: TBDMS, THP)

Die Umsetzung mit einer Polyether-substituierten Phenylboronsäure führte zu einem bisaryl-substituierten Phenanthrolin (**A**), welches nach Komplexierung von Cu(I)-Ionen und Bipyridin-Derivaten in Wirt-Gast-Systemen zur allosterischen Kontrolle eingesetzt werden kann.

Verschieden große monomakrocyclische Phenanthroline (**B**) wurden ausgehend von 4-substituierten Phenylboronsäuren mittels Suzuki-Kupplung und Ringschlussmetathese synthetisiert. Weiterhin konnte mit einer 2,4-disubstituierten Phenylboronsäure durch analoge Reaktionsführung ein bimakrocyclisches Phenanthrolin (**C**) synthetisiert werden. Diese mono- und bimakrocyclischen Phenanthroline wurden nach Hydrierung als Liganden in Cyclopropanierungsreaktionen von Inden bezüglich des Einflusses auf die Stereoselektivität getestet.

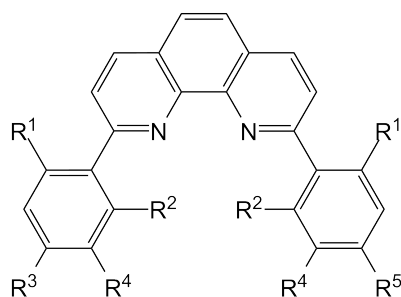
Für die Synthese eines bimakrocyclischen Phenanthrolins mit 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen wurde ein Modellsystem mit 2,3-dimethoxy-substituierten Arylbrückenköpfen synthetisiert (**D1**). Die Suzuki-Kupplung mit 2,3-bis(alkenyloxy)-substituierten Boronsäuren konnte zum Teil realisiert werden (**D2**). Ebenso wurde ein Syntheseweg zu 2,3,4-trisubstituierten Arylbrückenköpfen entwickelt. Mit diesen Verbindungen sind eventuell weitere Bimakrocyclen für Metalkatalyse darstellbar.

Durch aufeinanderfolgende Suzuki-Kupplung von sowohl 2,6-disubstituierten als auch 2,4,6-trisubstituierten Phenylboronsäuren mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin und anschließende Ringschlussmetathese konnte der Vorläufer (**E**) eines bifunktionellen Systems synthetisiert werden, welcher durch die Stickstoff-Atome des Phenanthrolins ein basisches Zentrum enthält. Nach Kupplung mit einer weiteren Verbindung, welche beispielsweise die Säurefunktion in das Molekül einbringt, könnte das Phenanthrolin in simultanen Säure-Base-Katalysen eingesetzt werden.



## Abstract

Several non macrocyclic and macrocyclic phenanthroline derivatives were synthesized using the Suzuki coupling between 2,9-dihalogeno-1,10-phenanthrolines and different phenylboronic acids.



- A**  $R^1, R^2: -OCH_2(CH_2OCH_2)_3CH_3; R^3, R^4, R^5: -H$
- B**  $R^3-R^5: -O(CH_2)_nO-; R^1, R^2, R^4: H \quad (n = 10, 14, 18)$
- C**  $R^1-R^1, R^3-R^3: -O(CH_2)_nO-; R^2, R^4, R^5: H \quad (n = 10, 18)$
- D1**  $R^2, R^4: -OCH_3; R^1, R^3, R^5: H$
- D2**  $R^2, R^4: -O(CH_2)_4CH=CH_2; R^1, R^3, R^5: H$
- E**  $R^1-R^1, R^2-R^2: -O(CH_2)_nO-; R^3: CH_2OPG; R^4, R^5: H$   
( $n = 8, 10$ , PG: TBDMS, THP)

A phenanthroline with 2,6-disubstituted aryl bridgeheads carrying polyether chains (**A**) was synthesized which can now be part of an allosteric host-guest-system together with Cu(I) ions and bipyridine derivatives.

It was possible to synthesize monomacrocyclic phenanthrolines **B** of different ring sizes starting from 4-substituted phenylboronic acids via Suzuki coupling and ring closing metathesis. Bimacrocyclic systems (**C**) were built from 2,4-disubstituted phenylboronic acids using the same strategy. After hydrogenation, these mono- and bimacrocyclic molecules were tested as ligands in cyclopropanations of indene for stereoselectivity.

A basic system for phenanthrolines with 2,3-disubstituted bridgeheads (**D1**) was built starting from 2,3-dimethoxyphenylboronic acid. The use of 2,3-bis(alkenyloxy)-phenylboronic acids resulted only partly in diaryl substituted phenanthroline (**D2**). Furthermore, a precursor for 2,3,4-trisubstituted phenylboronic acids was synthesized. With these molecules it should be possible to synthesize further bimacrocyclic phenanthrolines for use in metalcatalysis.

By stepwise use of both 2,6-disubstituted and 2,4,6-trisubstituted phenylboronic acids, it was possible to prepare a precursor **E** for bifunctional concave phenanthrolines. The bimacrocyclic structure was formed via ring closing metathesis. After coupling with an additional molecule, for instance with an acid functionality, the resulting bimacrocyclic phenanthroline can be used in organocatalysis.



# Abkürzungen

aliph.	aliphatisch
anorg.	anorganisch
Äq.	Äquivalent, Äquivalente
Ar	Aryl
arom.	aromatisch
Ausb.	Ausbeute
bas.	basisch
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bipy	Bipyridin
br. (NMR)	breit
BuLi	<i>n</i> - bzw. <i>t</i> -Butyllithium
Celite	Kieselgur
CI	chemische Ionisation, Massenspektrometrie
Cy	Cyclohexyl
d (NMR)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DEAD	Diethylazodicarboxylat
deion.	deionisiert
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
DME	1,2-Dimethoxyethan, Ethylenglykoldimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation, Massenspektrometrie
ESI	Elektrospray-Ionisation, Massenspektrometrie
Fa.	Firma
FT	Fourier-Transformation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Hetero Single Quantum Coherence
HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry

<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
i. Vak.	im Vakuum
KPG	KPG-Rührer (Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät)
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
m (NMR)	Multiplett
$m_c$ (NMR)	zentriertes Multiplett
MS	Massenspektrum
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernresonanz
org.	organisch
PE (30/60)	Petrolether (30/60), Siedebereich zwischen 30 °C und 60 °C
Phen	Phenanthrolin
proz.	prozentig
q (NMR)	Quartett
quin (NMR)	Quintett
Raumtemp.	Raumtemperatur
$R_f$ -Wert	Retentionsfaktor, Dünnschichtchromatographie
Rohausb.	Rohausbeute
s (NMR)	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt
SG	Schutzgruppe
t (NMR)	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
$t_{Ret}$	Retentionszeit
Ts	Tosyl
<i>p</i> TsCl	<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid
<i>p</i> TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
wässr.	wässrig

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeiner Hintergrund . . . . .	1
1.2	Konkave Strukturen . . . . .	1
1.2.1	Enzyme und Katalysatoren . . . . .	1
1.2.2	Konkave Reagenzien . . . . .	3
1.3	Wirt-Gast-Systeme . . . . .	4
1.3.1	Historie . . . . .	4
1.3.2	Allosterische Systeme . . . . .	6
1.4	Verwendung von Phenanthrolinen . . . . .	6
1.4.1	Metallion-Komplexierung . . . . .	7
1.4.2	Homo- und heteroleptische Komplexe . . . . .	8
1.4.3	Arbeiten von HASS zu Wirt-Gast-Komplexen . . . . .	9
1.4.4	Cyclopropane und Cyclopropanierung . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung und Syntheseplanung</b>	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>Synthesestrategien</b>	<b>24</b>
3.1	Synthese von 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin <b>2</b> und <b>10</b> . . . . .	24
3.1.1	Synthese von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ) . . . . .	24
3.1.2	Synthese von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>10</b> ) . . . . .	28
3.1.3	Metallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungen . . . . .	29
3.1.3.1	Suzuki-Kupplung . . . . .	30
3.1.3.2	Stille-Kupplung . . . . .	32
3.2	Hydroxy-substituierte Arylhalogenide und ihre Verwendung . . . . .	33
3.2.1	Synthese von 2-Iodresorcin ( <b>12</b> ) und 2-Bromresorcin ( <b>14</b> ) . . . . .	33
3.2.2	Mitsunobu-Reaktion . . . . .	34
3.3	Synthese des Phenanthrolins <b>29</b> für heteroleptische Komplexe . . . . .	36
3.3.1	Versuche zur Suzuki-Kupplung mit dem Boronsäureester <b>30</b> . . . . .	37
3.3.2	Synthese der Phenylboronsäure <b>28</b> . . . . .	38

3.3.3	Darstellung von 2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>29</b> ) . . . . .	41
3.4	Darstellung von bisaryl-substituierten 1,10-Phenanthrolinen mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen . . . . .	46
3.4.1	Ringschlussmetathese . . . . .	47
3.4.2	Synthese von 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>38</b> ) . . . . .	51
3.4.3	Versuch der Synthese von 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,4)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacontaphan-7,20-dien ( <b>55</b> ) . . . . .	55
3.4.3.1	Versuch der Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>39</b> ) mittels Negishi-Reaktion . . . . .	56
3.4.3.2	Versuch der Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>39</b> ) mittels Stille-Kupplung . . . . .	57
3.4.3.3	Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>39</b> ) mittels Suzuki-Kupplung . . . . .	61
3.4.4	Synthese eines 1,2,3,4-tetrasubstituierten Arylbrückenkopfes . . . . .	64
3.4.5	Synthese eines bimakrocyclischen Phenanthrolins mit 2,4-Bis(decenyloxy)-substituierten Arylbrückenköpfen . . . . .	65
3.5	Monomakrocyclische Phenanthroline . . . . .	70
3.5.1	Synthese der Phenylboronsäuren <b>81</b> , <b>82</b> und <b>83</b> . . . . .	72
3.5.2	Synthese der monomakrocyclischen Phenanthroline <b>90</b> , <b>91</b> und <b>92</b> mit drei verschiedenen Ringgrößen . . . . .	74
3.6	Eröffnung eines Syntheseweges zu Phenanthrolinen mit 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen . . . . .	81
3.6.1	Synthese der 2,3-disubstituierten Phenylboronsäuren . . . . .	82
3.6.2	Suzuki-Kupplung zu Phenanthrolinen mit 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen . . . . .	84
3.7	Synthese der Phenanthroline für den Vorläufer eines bifunktionellen konkaven Reagenzes . . . . .	87
3.7.1	Synthese von 2,6-Bis(alkenyloxy)phenylboronsäuren . . . . .	90
3.7.2	Synthese von 2,6-Bis(alkenyloxy)phenylboronsäuren mit zusätzlichem Substituenten in 4-Position . . . . .	93
3.7.3	Synthesen zu 1 <sup>5</sup> (Hydroxymethyl)-2,13,15,26-tetraoxa-1,14-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacontaphan ( <b>134</b> ) . . . . .	97



---

<b>4</b>	<b>Cyclopropanierung</b>	<b>109</b>
4.1	Durchführung der Cyclopropanierungen . . . . .	109
4.2	Analyse der Cyclopropanierungsprodukte . . . . .	112
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
5.1	Boronsäuren und Suzuki-Kupplung . . . . .	117
5.2	Phenanthrolin <b>29</b> mit Polyetherketten für allosterische Kontrolle . . . . .	119
5.3	Bimakrocyclische Phenanthroline für bifunktionelle Katalysatoren . . . . .	119
5.4	Phenanthroline als Liganden in Metallion-katalysierter Reaktion . . . . .	120
5.5	Cyclopropanierungen . . . . .	122
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>124</b>
6.1	Bifunktionelle Phenanthroline . . . . .	124
6.2	Phenanthroline als Liganden . . . . .	125
<b>7</b>	<b>Hinweise zum Experimentellen Teil</b>	<b>131</b>
7.1	Geräte . . . . .	131
7.1.1	IR-Spektrometer . . . . .	131
7.1.2	Geräte zur Schmelzpunktsbestimmung . . . . .	131
7.1.3	NMR-Spektrometer . . . . .	131
7.1.4	Massenspektrometer . . . . .	132
7.1.5	Elementaranalysen . . . . .	132
7.1.6	Gaschromatographie (GC) . . . . .	132
7.1.7	Chromatotron . . . . .	133
7.1.8	Computerprogramme . . . . .	133
7.2	Chemikalien . . . . .	133
7.3	Lösungsmittel . . . . .	135
7.4	Adsorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Synthesen</b>	<b>138</b>
8.1	Allgemeine Anmerkungen . . . . .	138
8.1.1	Hinweise zur Analytik . . . . .	138
8.1.2	Hinweise zur Aufarbeitung . . . . .	138
8.2	Synthese der halogenierten 1,10-Phenanthroline <b>2</b> und <b>10</b> . . . . .	139
8.2.1	1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on ( <b>4</b> ) . . . . .	139
8.2.2	2-Chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>5</b> ) . . . . .	140
8.2.3	9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on ( <b>7</b> ) . . . . .	140

8.2.4	6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -[1,4]diazepino[1,2,3,4- <i>lmn</i> ][1,10]phenanthrolin-4,8-dium-dibromid ( <b>8</b> ) . . . . .	141
8.2.5	6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -[1,4]diazepino[1,2,3,4- <i>lmn</i> ][1,10]phenanthrolin-3,9-dion ( <b>9</b> ) . . . . .	142
8.2.6	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ) . . . . .	142
8.2.7	2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>10</b> ) . . . . .	143
8.3	Synthese von 2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>29</b> ) . . . . .	144
8.3.1	2-Iodresorcin ( <b>12</b> ) . . . . .	144
8.3.2	2,4,6-Tribromresorcin ( <b>13</b> ) . . . . .	145
8.3.3	2-Bromresorcin ( <b>14</b> ) . . . . .	146
8.3.4	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)ester ( <b>26</b> ) . . . . .	146
8.3.5	1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-2-brombenzol ( <b>27</b> ) . . . . .	147
8.3.6	1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-2-iodbenzol ( <b>31</b> ) . . . . .	148
8.3.7	2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäure ( <b>28</b> ) . . . . .	149
8.3.8	2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>29</b> )	151
8.3.8.1	2-[2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>32</b> ) . . . . .	153
8.3.8.2	2-[2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-9-iod-1,10-phenanthrolin ( <b>33</b> ) . . . . .	154
8.4	Synthese von 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen und den entsprechenden arylierten Phenanthrolinen . . . . .	155
8.4.1	4-Iodresorcin ( <b>35</b> ) . . . . .	155
8.4.2	1-Iod-5-hexen ( <b>36</b> ) . . . . .	155
8.4.3	2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol ( <b>37</b> ) . . . . .	156
8.4.4	2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>38</b> ) . . . . .	158
8.4.5	2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>39</b> ) . . . . .	159
8.4.6	Versuch der Synthese von 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,4)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien ( <b>55</b> ) . . . . .	161
8.4.7	2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-trimethylstannyl-benzol ( <b>52</b> ) . . . . .	163
8.4.8	2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-tributylstannyl-benzol ( <b>53</b> ) . . . . .	163
8.4.9	1-Iod-9-decen ( <b>65</b> ) . . . . .	164
8.4.10	2,4-Bis(dec-9-enyloxy)-1-iodbenzol ( <b>67</b> ) . . . . .	165
8.4.11	1-Brom-2,4-bis(dec-9-enyloxy)benzol ( <b>68</b> ) . . . . .	167
8.4.12	2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>71</b> ) . . . . .	168

8.4.13	2,9-Bis[2,4-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>72</b> ) . . . . .	169
8.4.14	2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,4)-dibenzena-43(2,9)-1,10-phenanthro- lina-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien ( <b>75</b> ) . . . . .	173
8.4.15	2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,4)-dibenzena-43(2,9)-1,10-phenanthro- lina-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan ( <b>76</b> ) . . . . .	174
8.5	Synthese eines 2,3,4-trisubstituierten Arylbrückenkopfes . . . . .	175
8.5.1	2-Methoxyresorcin ( <b>59</b> ) . . . . .	175
8.5.2	2-Methoxy-1,3-bis(tetrahydropyran-2-yl)benzol ( <b>60</b> ) . . . . .	175
8.5.3	Versuch der Synthese von 1-Iod-3-methoxy-2,4-bis(tetrahydropyran-2-yl)- benzol ( <b>61</b> ) . . . . .	176
8.5.4	1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-4-iod-2-methoxy-benzol ( <b>63</b> ) . . . . .	177
8.6	Synthese von <i>para</i> -substituierten Arylbrückenköpfen und den dazugehörigen arylierten Phenanthrolinen . . . . .	178
8.6.1	1-Brom-4-(hex-5-enyloxy)benzol ( <b>78</b> ) . . . . .	178
8.6.2	1-Brom-4-(oct-7-enyloxy)benzol ( <b>79</b> ) . . . . .	179
8.6.3	1-Brom-4-(dec-9-enyloxy)benzol ( <b>80</b> ) . . . . .	180
8.6.4	4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>81</b> ) . . . . .	181
8.6.5	4-(Oct-7-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>82</b> ) . . . . .	183
8.6.6	4-(Dec-9-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>83</b> ) . . . . .	184
8.6.7	2,9-Bis[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>84</b> ) . . . . .	185
8.6.8	2,9-Bis[4-(oct-7-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>85</b> ) . . . . .	186
8.6.9	2,9-Bis[4-(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>86</b> ) . . . . .	188
8.6.10	4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopenta- decaphan-7-en ( <b>87</b> ) . . . . .	189
8.6.11	4,19-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclonona- decaphan-9-en ( <b>88</b> ) . . . . .	190
8.6.12	4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotri- cosaphan-11-en ( <b>89</b> ) . . . . .	191
8.6.13	4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopenta- decaphan ( <b>90</b> ) . . . . .	193
8.6.14	4,19-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclonona- decaphan ( <b>91</b> ) . . . . .	194
8.6.15	4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotri- cosaphan ( <b>92</b> ) . . . . .	195
8.7	Synthese von 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen und den entsprechenden arylierten Phenanthrolinen . . . . .	196

8.7.1	2,3-Dimethoxyphenylboronsäure ( <b>96</b> ) . . . . .	196
8.7.2	2,9-Bis(2,3-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>100</b> ) . . . . .	197
8.7.3	1,2-Bis(hex-5-enyloxy)benzol ( <b>98</b> ) . . . . .	198
8.7.4	2,3-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>99</b> ) . . . . .	199
8.7.5	2,9-Bis[2,3-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>101</b> ) . . . . .	200
8.8	Synthese des Vorläufers für einen bifunktionellen Katalysator . . . . .	202
8.8.1	2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)benzol ( <b>106</b> ) . . . . .	202
8.8.2	2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)benzol ( <b>107</b> ) . . . . .	203
8.8.3	1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-2-iodbenzol ( <b>108</b> ) . . . . .	203
8.8.4	2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>109</b> ) . . . . .	204
8.8.5	2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure ( <b>110</b> ) . . . . .	205
8.8.6	4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester ( <b>112</b> ) . . . . .	206
8.8.7	4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzoesäuremethylester ( <b>113</b> ) . . . . .	207
8.8.8	4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester ( <b>114</b> ) . . . . .	208
8.8.9	4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzylalkohol ( <b>115</b> ) . . . . .	209
8.8.10	4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)benzylalkohol ( <b>116</b> ) . . . . .	209
8.8.11	2-Brom-5-( <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxymethyl)-1,3-bis(pent-4-enyloxy)- benzol ( <b>117</b> ) . . . . .	210
8.8.12	2-Brom-5-( <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxymethyl)-1,3-bis(hex-5-enyloxy)- benzol ( <b>118</b> ) . . . . .	211
8.8.13	2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-5-(2-tetrahydropyranyloxymethyl)- benzol ( <b>119</b> ) . . . . .	212
8.8.14	4-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis(pent-4-enyloxy)phenyl- boronsäure ( <b>120</b> ) . . . . .	213
8.8.15	4-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenyl- boronsäure ( <b>121</b> ) . . . . .	214
8.8.16	2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-tetrahydropyranyloxymethyl)phenyl- boronsäure ( <b>122</b> ) . . . . .	215
8.8.17	2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>123</b> ) . . . . .	216
8.8.18	2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin ( <b>124</b> ) . . . . .	217
8.8.19	2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-9-[4-( <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy- methyl)-2,6-bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>125</b> ) . . . . .	218
8.8.20	2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[4-( <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy- methyl)-2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>126</b> ) . . . . .	219
8.8.21	2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-4-(2- tetrahydropyranyloxymethyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>127</b> ) . . . . .	221

8.8.22	1 <sup>5</sup> [( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,11,13,22-tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien ( <b>128</b> ) . . . . .	222
8.8.23	1 <sup>5</sup> [( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]-heptacosaphan-7,20-dien ( <b>129</b> ) . . . . .	224
8.8.24	1 <sup>5</sup> [(2-Tetrahydropyranyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien ( <b>130</b> ) . . . . .	225
8.8.25	1 <sup>5</sup> (Hydroxymethyl)-2,11,13,22-tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien ( <b>131</b> ) . . . . .	226
8.8.26	1 <sup>5</sup> (Hydroxymethyl)-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien ( <b>132</b> ) . . . . .	227
8.8.27	2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-hydroxymethyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>135</b> ) . . . . .	229
8.8.28	1 <sup>5</sup> [( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]-heptacosaphan ( <b>137</b> ) . . . . .	230
8.8.29	1 <sup>5</sup> (Hydroxymethyl)-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan ( <b>134</b> ) . . . . .	231
<b>9</b>	<b>Cyclopropanierungen</b>	<b>233</b>
9.1	Durchführung der Cyclopropanierungen im analytischen Maßstab . . . . .	234
9.2	Gaschromatographische Auswertung . . . . .	235
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>243</b>



# Theoretischer Teil





# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeiner Hintergrund

Die Natur ist in vielen Bereichen Vorbild für technische Geräte und Gegenstände sowie für synthetische Wirkstoffe. So erhöht die architektonische Konstruktion eines Stützbalkens analog einer Astgabel z.B. die Stabilität eines Bauwerks um mehrere Größenordnungen,<sup>[1]</sup> die Struktur eines Lotus-Blattes ist Vorbild für schmutz- und wasserabweisende Oberflächen<sup>[2]</sup> und auch bei Duft- und Aromastoffen, wie z. B. den ätherischen Ölen,<sup>[3,4]</sup> kommen künstliche Komponenten selten auf ähnlich gute Ergebnisse wie natürliche Aromen. Einige Naturstoffextrakte wie z. B. Cannabis oder Morphin bzw. synthetisch hergestellte Naturstoffe dienen als Arzneimittel,<sup>[5,6]</sup> und bei den Giften finden sich die potentesten bei den Naturstoffen und nicht bei synthetischen. Das Botulinus-Toxin z. B. gilt als eines der wirksamsten Gifte. Die orale Aufnahme von  $0.1 \mu\text{g}$  des Toxins kann für den Menschen tödlich sein.<sup>[5,7]</sup> Dieser Toxizitätsgrad wird von synthetischen Giften nicht erreicht.

## 1.2 Konkave Strukturen

### 1.2.1 Enzyme und Katalysatoren

Unter den oben genannten Gesichtspunkten erscheint es nicht verwunderlich, dass auch für neue Substanzen im Bereich Wirkstofftransport und Katalyse in der Natur „abgeschaut“ wird. Ein prominentes Beispiel für natürliche Katalysatoren sind Enzyme, die oftmals Reaktionen gezielt mit einer hohen Regio- und Stereoselektivität ablaufen lassen. Hierbei sorgen sie für hohe Selektivität bei zügigem Umsatz, indem sie eine entsprechende Reaktion wirkungs- oder substratspezifisch katalysieren.<sup>[8,9]</sup> Enzyme sind aus einem Proteinteil und oft aus einem Coenzym oder einer prosthetischen Gruppe aufgebaut, letztere entspricht einem an das Enzym gebundenen Coenzym. Das für die Katalyse wichtige aktive Zentrum entsteht

oftmals unter Beteiligung des Coenzym durch Faltung des Proteins. Die Faltung kommt durch chemische und physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen und vor allem Disulfidbrückenbindungen zustande. Durch diese Faltung liegt das katalytische Zentrum meistens in einer Tasche, Furche oder Höhle, was zur Selektivität der katalysierten Reaktionen beiträgt. Die räumliche Struktur ist über die genannten Wechselwirkungen relativ flexibel, so dass reversible Konformationsänderungen, die für manche Reaktionen oder Übergangszustände nötig sind, ermöglicht werden.<sup>[8,10]</sup>

Die Wirkungsspezifität eines Enzyms bedeutet, dass dieses durch die Eigenschaften des aktiven Zentrums nur eine mögliche Reaktion eines Moleküls katalysiert. Weiterhin kann das Enzym in der Lage sein, aus mehreren Molekülen gezielt bestimmte Verbindungen zu katalysieren. Diese Substratspezifität erklärt sich aus der Größe, der Ladungsverteilung sowie der sterischen Konfiguration des katalytisch aktiven Zentrums.<sup>[8,11]</sup>

Evolutionsbedingt ist es der Natur offensichtlich gelungen, hocheffektiv zu arbeiten;<sup>[9,12]</sup> ein Prinzip, das für die chemische und pharmazeutische Industrie von sehr großem Interesse ist und an dessen Erfüllung gearbeitet und geforscht wird. Wären Synthesen von Verbindungen ohne Schutzgruppen gezielt durch die Verwendung von geeigneten Katalysatoren möglich, könnten viele Reaktionsschritte eingespart und die Synthesen verkürzt werden. Leider gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Reaktionen, die durch Enzyme katalysiert werden können, zumal die Wirkung dieser Protein-Verbindungen stark temperatur- und pH-abhängig ist.<sup>[8]</sup> Weiterhin muss ein geeignetes Lösungsmittel vorhanden sein, in dem die Reaktionen ablaufen können, da die meisten Enzyme nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie Wasser löslich sind und gute Aktivität zeigen.

Katalysatoren, die zur Synthese in der organischen Chemie verwendet werden, sind oftmals Metalle oder Übergangsmetalle bzw. ihre Ionen in Kombination mit organischen Liganden. Viele Reaktionen laufen erst durch den Zusatz von Katalysatoren mit hohem Umsatz und guter Selektivität ab, was die Bedeutung dieses Themas auch in der organischen Synthese verdeutlicht. Der gezielte Einsatz von Metallen, Metallionen und Liganden kann aufgrund sterischer und elektronischer Einflüsse des Substrat-Ligand-Katalysator-Systems zu sehr guter Substrat-, Diastereo- bzw. Enantioselektivität führen. Für die Synthese von Katalysatoren, die ähnlich effizient und selektiv wirken wie Enzyme, aber auch in organischen Solventien löslich sind, besteht weiterhin großer Forschungsbedarf.

## 1.2.2 Konkave Reagenzien

Um die Nachteile der Enzym-Katalyse zu umgehen, können künstliche „Enzyme“ synthetisiert werden. Diese Verbindungen empfinden die Struktur eines Enzyms nach, haben jedoch ein kleineres Molekulargewicht und sind in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. Durch die Methodenbreite der organischen Chemie stehen einem Synthetiker deutlich mehr strukturelle Möglichkeiten und Variationen zur Verfügung, als die Natur mit den genetisch codierten Aminosäuren einsetzen kann. Ein bekanntes Beispiel für eine Substanzklasse, die ähnliche Vorteile wie Enzyme besitzt, ist die der konkaven Reagenzien, die LÜNING Ende der 1980er Jahre vorstellte.<sup>[13–15]</sup> Sie besitzen ein bimakrocyclisches Grundgerüst, wodurch eine Cavität entsteht, ähnlich einer Höhle, die durch die Faltung eines Enzyms gebildet wird (s. Abb. 1.1).

Das kleinere Molekulargewicht ist vor allem ein analytischer Vorteil, da es die Charakterisierung von neuen Verbindungen deutlich vereinfacht. Ein weiterer Vorteil im Vergleich mit Enzymen ist die Stabilität gegenüber Hitze oder hypo- bzw. hypertonen Lösungen. Da konkave Reagenzien durch kovalente Bindungen aufgebaut sind, können sie Bedingungen aushalten, unter denen Proteine denaturieren.<sup>[16]</sup>

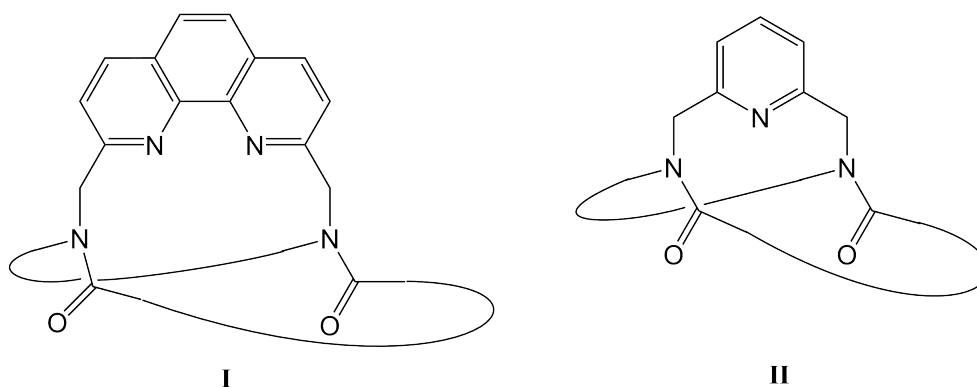


Abbildung 1.1: Halbschematische Darstellung der ersten konkaven Reagenzien.<sup>[13–15]</sup> Neben Phenanthrolinen und Pyridinen mit Amidbrückenköpfen **I** und **II**, wie hier gezeigt, existieren mittlerweile auch Verbindungen z. B. mit Arylbrückenköpfen.

Das Interesse an konkaven Molekülen ergibt sich daraus, dass die räumliche Abschirmung des aktiven Zentrums andere Reaktivitäten und gegebenenfalls andere Selektivitäten hervorruft als bei offenkettigen Verbindungen der gleichen Substanzklasse. Ist die sterische Abschirmung sehr groß, kann die Reaktivität stark herabgesetzt sein, was nicht unbedingt von Vorteil ist, die Selektivität bei manchen Reaktionen jedoch erhöht. Weiterhin können

die chemischen Eigenschaften in der Reaktionsumgebung durch Einbau verschiedener Substituenten, wie Hydroxy-Gruppen oder Säure-Funktionen, in konkave Moleküle verändert werden.<sup>[17-26]</sup> Außer den in Abb. 1.1 gezeigten Phenanthrolinen und Pyridinen mit Amidbrückenköpfen sind in den letzten Jahren verschiedene weitere konkave Moleküle wie Phenanthroline, Pyridine und Terphenyle mit Arylbrückenköpfen oder Phenanthrolin-überbrückte Calixarene synthetisiert worden, teilweise auch mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie Hydroxy-, Säure- oder Aldehydfunktionen in der Cavität des Moleküls.<sup>[27]</sup>

## 1.3 Wirt-Gast-Systeme

### 1.3.1 Historie

Ein Hauptaugenmerk der organischen, synthetischen Chemie liegt auf kovalenten Verbindungen, der Synthese und Modifizierung von verschiedenen Wirkstoffen oder Katalysatoren, aber auch auf der Strukturaufklärung neuer Substanzen. Neben diesen Substanzklassen und ihrer Chemie existiert jedoch ein weiteres, sehr wichtiges Gebiet mit Systemen und Molekülen, die nicht nur auf kovalenten Bindungen aufbauen. Diese Moleküle, die durch nicht-kovalente Wechselwirkungen gebildet werden, fallen in den Bereich der Supramolekularen Chemie<sup>[28-30]</sup>. Ein Beispiel für solche supramolekularen Verbindungen sind auch hier Enzyme. Die räumliche Anordnung der einzelnen Proteinteile eines Enzyms kommt durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zustande. Hierzu zählen die Wasserstoffbrückenbindungen, die auch bei der Basenpaarung der DNA eine entscheidende Rolle spielen, elektrostatische Kräfte, koordinative Bindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen, hydrophobe Wechselwirkungen in wässrigen Medien und  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen bei aromatischen Unterstrukturen.<sup>[29, 30]</sup>

Die ersten und bekanntesten Wirt-Gast-Komplexe wurden von PEDERSEN beschrieben, von CRAM erweitert und von LEHN in Kombination mit der Molekularen Erkennung unter dem Begriff Supramolekulare Chemie vereint. PEDERSEN, CRAM und LEHN erhielten für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie 1987 den Nobelpreis.<sup>[31-33]</sup> PEDERSEN entdeckte die Kronenether (s. Abb. 1.2) bei einer Synthese von Bisphenolderivaten bereits Anfang der 1960er Jahren.<sup>[34, 35]</sup>

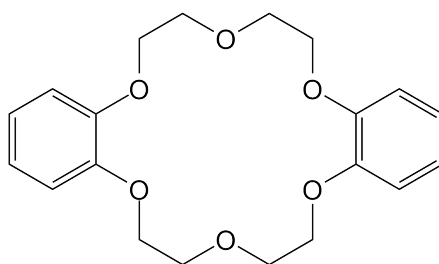


Abbildung 1.2: Einer der ersten von Pedersen entdeckten Kronenether, der gut  $K^+$  oder  $Na^+$  als Gast einlagern kann.<sup>[34, 35]</sup>

CRAM und LEHN erweiterten das Spektrum der Wirt-Klassen um Cryptanden, Podanden, Coronanden sowie Sphäranden.<sup>[36-38]</sup> Als einer der bekanntesten Forscher auf diesem Gebiet definierte LEHN ein Supramolekül als organisierte, komplexe Einheit, die aus der Vereinigung von zwei oder mehr chemischen Spezies gebildet und durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten wird.<sup>[30, 33]</sup> In der Supramolekularen Chemie spielt also nicht nur ein Molekül die wichtigste Rolle, sondern vielmehr die Wechselwirkungen zwischen mehreren Molekülen. Vermutet wurde, dass die Funktionalität und Eigenschaften eines Supramoleküls über die Summe der Eigenschaften der einzelnen Moleküle hinausgehen.

Beschäftigt man sich näher mit der Freisetzung von Arzneimitteln im Körper, so zeigt sich, dass ein Problem häufig der Transport in die gewünschten Körperteile und die gezielte Freisetzung der Wirkstoffe ist, zumal die Substanzen oftmals nicht wasserlöslich sind. Dieses Problem wird von der pharmazeutischen Industrie u. a. durch Einschluss in größere Rezeptoren umgangen.<sup>[28, 39]</sup> So können unlösliche Substanzen transportiert werden, indem sie in lösliche Verbindungen eingelagert werden und sogenannte Wirt-Gast-Komplexe bilden.

Viele Wirte können ionische Gäste einlagern. Eines der wenigen bekannten Beispiele für Moleküle, die neutrale organische Moleküle mit einer unpolaren Oberfläche binden können, sind die Cyclodextrine (s. Abb. 1.3). Durch die Geometrie der Kohlenhydrat-Einheiten kommt es zu einer hydrophoben Cavität innerhalb des Cyclodextrins, wohingegen die Außenseite des Moleküls durch die Hydroxy-Gruppen relativ polar ist. Über die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes können so organische Moleküle in sehr polaren Lösungsmitteln wie z. B. Wasser löslich gemacht werden.

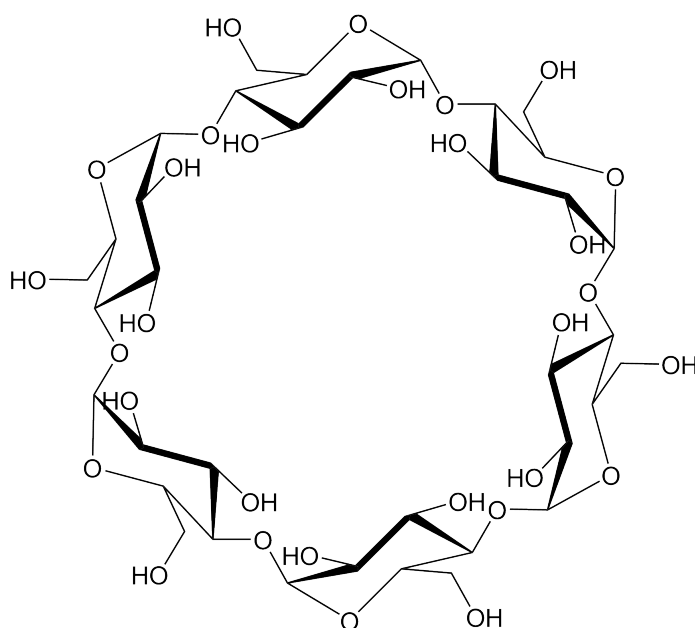


Abbildung 1.3:  $\alpha$ -Cyclodextrin besitzt eine hydrophobe innere Oberfläche, aber eine polarere äußere Oberfläche. Diese Verteilung kann zum Wirkstofftransport genutzt werden.

### 1.3.2 Allosterische Systeme

Bei Enzymen gibt es verschiedene Regulationsmechanismen, welche die Aktivität beeinflussen können. Eine der wichtigsten Aktivitätskontrollen ist dabei die allosterische Kontrolle. Hierbei ist neben dem aktiven Zentrum eine weitere Bindestelle für Gäste im Enzym vorhanden, von deren Zustand, besetzt oder unbesetzt, die Aktivität des Enzyms abhängt (s. auch Kap. 1.4.3). Je nachdem, ob es sich um positiv oder negativ allosterische Kontrolle handelt, wird durch die Komplexierung eines Gastes die Aktivität des Enzyms gesteigert oder gemindert.

## 1.4 Verwendung von Phenanthrolinen

Wie oben bereits erwähnt (s. Kap. 1.2.2), wird neben Pyridin häufig Phenanthrolin als Teil einer konkaven Verbindung verwendet. Die konkaven Moleküle können z. B. beim Protonentransfer, bei Übergangsmetall-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen sowie Substitutionen in Allyl-Position oder in Keten-Alkoholysen Anwendung finden.<sup>[40–46]</sup>

Durch die Fähigkeit von 1,10-Phenanthrolin-Derivaten, Metallionen zu komplexieren, sind sie in Metallion-katalysierten Reaktionen als Ligand für das katalytisch wirksame Metall einsetzbar.

### 1.4.1 Metallion-Komplexierung

Durch die basischen Stickstoff-Atome des Phenanthrolin-Gerüsts können 1,10-Phenanthrolin-Derivate als bidentate Liganden fungieren. Phenanthroline bilden mit vielen Salzen von Übergangsmetallen wie z. B. Mn(II), Fe(II)/Fe(III) und Cu(I)/Cu(II) Komplexe durch Chelatisierung (s. Abb. 1.4).<sup>[47,48]</sup> Durch Umsetzung eines 2,9-disubstituierten 1,10-Phenanthrolins mit äquimolaren Mengen an Cu(I)-Salzen entsteht ein 1 : 1-Komplex. Bedingt durch die sterische Abschirmung können sich die Stickstoff-Atome zweier konkaver Moleküle meist nicht tetraedrisch um das Cu(I)-Ion anordnen. Bei unsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen dagegen werden 2 : 1-Komplexe mit Cu(I) beobachtet. Zwei Moleküle verdrillen sich gegeneinander um 90°, so dass eine tetraedrische Koordination des Cu(I)-Ions möglich wird.

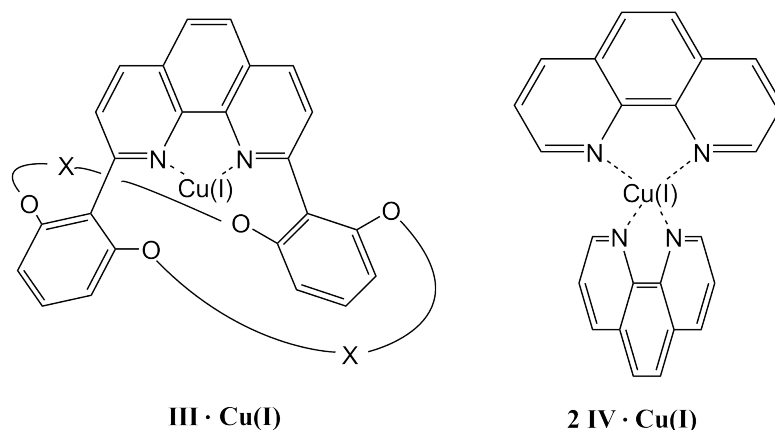


Abbildung 1.4: 1 : 1-Komplex von konkaven Phenanthrolinen mit Cu(I) (**III · Cu(I)**); 2 : 1-Komplex von 1,10-Phenanthrolin mit Cu(I) (**2 IV · Cu(I)**).

Konkave Phenanthroline können je nach Art der Substituenten an den Arylbrückenköpfen auch als selektive Carrier für den Membran-Transport verwendet werden. Dabei variiert die Selektivität für bestimmte Ionen je nach Länge der Seitenkette. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass Pb(II) und Cu(II) am besten transportiert werden.<sup>[47]</sup>

Als Liganden finden substituierten 1,10-Phenanthroline nach Komplexierung z.B. in Cu-katalysierten, stereoselektiven Reaktionen Verwendung.<sup>[47–49]</sup> Die Stereochemie der Produkte kann über den Einfluss der Konformation des Phenanthrolin-Kupferion-Komplexes auf den Reaktionsverlauf teilweise kontrolliert werden. So können entsprechend substituierte Phenanthroline nach Cu(I)-Komplexierung z.B. als Katalysatoren für Cyclopropanierungsreaktionen eingesetzt werden. Eventuell stellt sich hier die Frage, woher das Interesse an Cyclopropanen kommt. Die Antwort dazu soll in Kapitel 1.4.4 kurz gegeben werden.

### 1.4.2 Homo- und heteroleptische Komplexe

Befinden sich in einer Lösung mehrere Moleküle, die mit einem Metallion, z.B. Cu(I), einen Komplex bilden können, gibt es statistisch drei Möglichkeiten der Komplex-Bildung. Zur Erläuterung der Begriffe homoleptischer und heteroleptischer Komplex werden hier Bipyridin (Bipy) und 1,10-Phenanthrolin (Phen) als Metall-komplexierende Verbindungen angenommen (s. Abb. 1.5). Wird Cu(I) von einem Molekül komplexiert, kann dieser Komplex im Folgenden ein weiteres Molekül komplexieren, da die Koordinationsstellen des Kupfers noch nicht abgesättigt sind. Die homoleptischen Komplexe, die so entstehen können, bestehen aus zwei Molekülen Bipyridin und Cu(I) bzw. aus zwei Molekülen Phenanthrolin und Cu(I). Neben diesen Homodimeren kann auch das Heterodimer, der gemischte Komplex aus Bipyridin, Cu(I) und Phenanthrolin gebildet werden. Sind Bipyridin und Phenanthrolin nicht weiter substituiert, entsteht die statistische Verteilung von 1 : 2 : 1 für die Komplexe Bipy-Cu(I)-Bipy : Bipy-Cu(I)-Phen : Phen-Cu(I)-Phen (s. Abb. 1.5), gleiche Ligandenstärke vorausgesetzt.



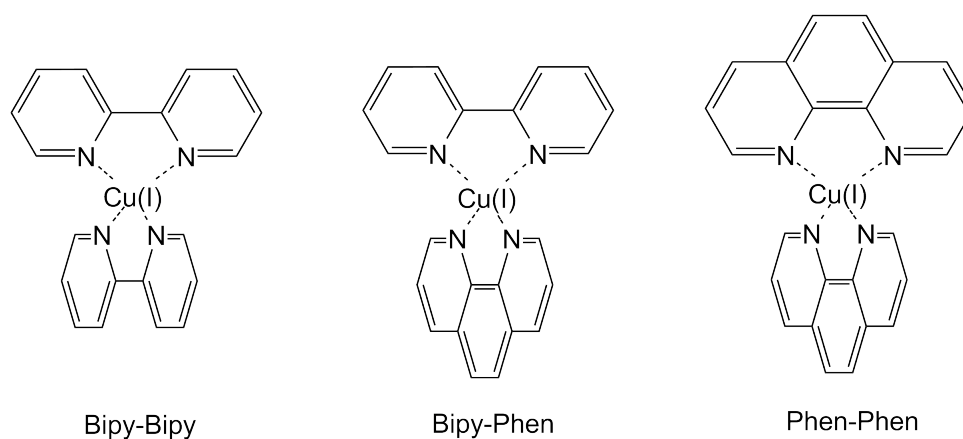


Abbildung 1.5: Der heteroleptische und die homoleptischen Komplexe, die bei einer Mischung aus Bipyridin (Bipy), Cu(I)-Ionen und 1,10-Phenanthrolin (Phen) entstehen können, werden bei gleicher Ligandenstärke unsubstituierter Systeme im statistischen Verhältnis von 1 : 2 : 1 gebildet.

Ist eine der komplexierenden Verbindungen so substituiert, dass die Bildung des homoleptischen Komplexes erschwert oder unmöglich wird, ändert sich das Verhältnis der Komplexe. Statt der zu erwartenden statistischen 1 : 2 : 1-Verteilung (Bipy-Cu(I)-Bipy : Bipy-Cu(I)-Phen : Phen-Cu(I)-Phen) entstehen fast nur heteroleptische Komplexe mit Cu(I) (Phen-Cu(I)-Bipy).<sup>[50–52]</sup> Die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Phenanthrolinen kann folglich die Bildung von Bipyridin-Homodimeren unterdrücken und die Bildung von gemischten Komplexen fördern (s. Abb. 1.7).

### 1.4.3 Arbeiten von HASS zu Wirt-Gast-Komplexen

HASS hat während der Anfertigung seiner Dissertation in der Arbeitsgruppe LÜTZEN an der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg Rezeptoren zur Erkennung von Gästen unter positiver allosterischer Kontrolle synthetisiert (s. Abb. 1.6).<sup>[53]</sup> Für solche Systeme sind neben den verwendeten Resorcarenen auch Kronenether oder Calixarene geeignet.

Allosterische Systeme, wie sie in einer Arbeit von HASS synthetisiert wurden,<sup>[53]</sup> zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Präorganisation der Molekülstruktur leichter Gäste einlagern (s. Abb. 1.7). Substituierte Bipyridine z. B. können durch Koordination von Metallionen räumlich neu orientiert werden. Erfolgt die Einlagerung von Gästen nach dieser Vororientierung der Substituenten leichter als aus der ursprünglichen Konfiguration heraus, spricht man von allosterischer Kontrolle.

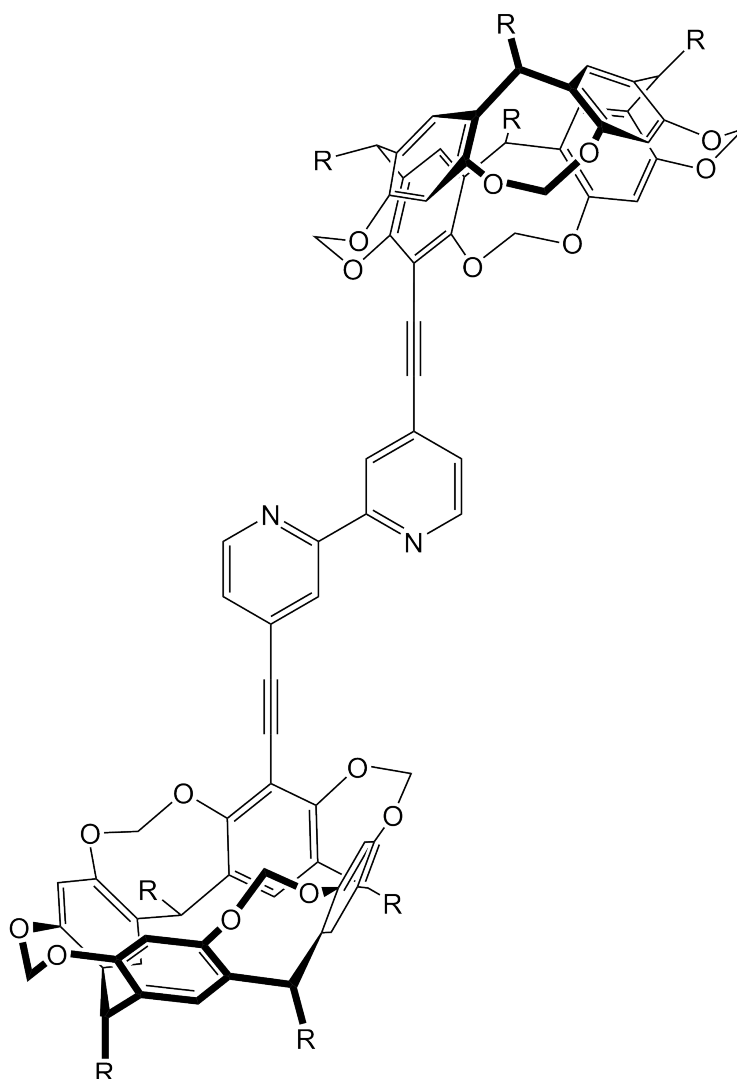


Abbildung 1.6: Ein von HASS synthetisierter allosterischer Rezeptor; nach Rotation um die Aryl-Aryl-Einfachbindung durch Cu(I)-Komplexierung ist die Einlagerung von Gästen zwischen den Resorcaren-Einheiten deutlich begünstigt (s. auch Abb. 1.7).<sup>[53]</sup>

Um allosterische Kontrolle zu ermöglichen, wurde jeweils eine Resorcaren-Einheit an eines der beiden Pyridine einer Bipyridyl-Einheit gebunden (s. Abb. 1.6 und 1.7). Die Stickstoff-Atome der Bipyridin-Einheit (Bipy) richten sich nur nach einer Seite aus, wenn sie z. B. Cu(I)-Ionen komplexieren können. Da das Kupfer-Ion jedoch weitere Koordinationsstellen hat, entstehen 2 : 1-Komplexe. Sind die Resorcaren-Einheiten nach einer Seite ausgerichtet, können nun Gäste leichter zwischen den Resorcaren-Substituenten eingelagert werden. Ohne Vororientierung ist zwar die Einlagerung von Gästen in jeweils nur ein Resorcaren möglich,

jedoch nicht in beide Bipyridin-Substituenten gleichzeitig. Von den Wirt-Gast-Komplexen können mittels NMR-Titration oder Mikrokalorimetrie (ITC) Bindungskonstanten bestimmt werden.

Nach Koordination der Cu(I)-Ionen an das Bipyridyl-System und der daraus resultierenden Umorientierung der Resorcaren-Einheiten befinden sich am Kupfer zwei weitere, freie Koordinationsstellen, die durch ein weiteres Wirt-Molekül abgesättigt werden. Auch dieses Wirt-Molekül kann Gäste einlagern, so dass sich bei der Bestimmung der Bindungskonstanten das Problem ergibt, dass stufenweise zwei Gäste gebunden werden können. Bisher konnte nicht bestimmt werden, ob die Bindungskonstanten für die Bindung der beiden Gäste gleich sind oder ob sich die Bindungskonstante ändert, wenn bereits ein Gast gebunden ist. Um dieses Problem zu lösen, muss neben den Bipyridin-verbrückten Calixarenen ein zweiter Ligand gefunden werden, der zwar Cu(I) komplexiert, jedoch keinen Gast einlagern kann. Dieser Ligand sollte zudem die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln erhöhen, um eine bessere Löslichkeit des gesamten Komplexes zu erreichen. Durch die Möglichkeit der Verwendung von polarerer Lösungsmitteln kann die Bindungskonstante eines solchen Komplexes gegenüber unpolaren Gästen eventuell deutlich erhöht werden.

In der Arbeitsgruppe LÜNING konnten 2,9-bisaryl-substituierte 1,10-Phenanthroline synthetisiert werden, die Metallionen binden und gleichzeitig sterisch so anspruchsvoll sind, dass sie keine 2 : 1-Komplexe bilden.<sup>[45]</sup> Dieses Kriterium ist nötig, um mit den Bipyridinen der Arbeitsgruppe LÜTZEN heteroleptische Komplexe zu bilden (s. Abb. 1.7). Die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln kann eventuell durch die Einführung von Polyethylenglykolketten an den Arylbrückenköpfen erhöht werden.

Da die Komplexbildung eines Gastes in Resorcarenen hauptsächlich auf solvophoben Effekten beruht, kann durch die Verwendung sehr polarer Lösungsmittel die Bindungskonstante erhöht werden. Voraussetzung dafür ist die Löslichkeit des Wirtes in diesen Lösungsmitteln. Dafür sind statt den bisher verwendeten Alkyl- bzw. Alkenylketten an den Brückenköpfen des Phenanthrolins (s. Abb. 1.4 bzw. Abb. 1.11) Tetraoxadodecylketten denkbar. Diese Tetraethylenglykolketten werden in den Abbildungen häufig als TEG abgekürzt.

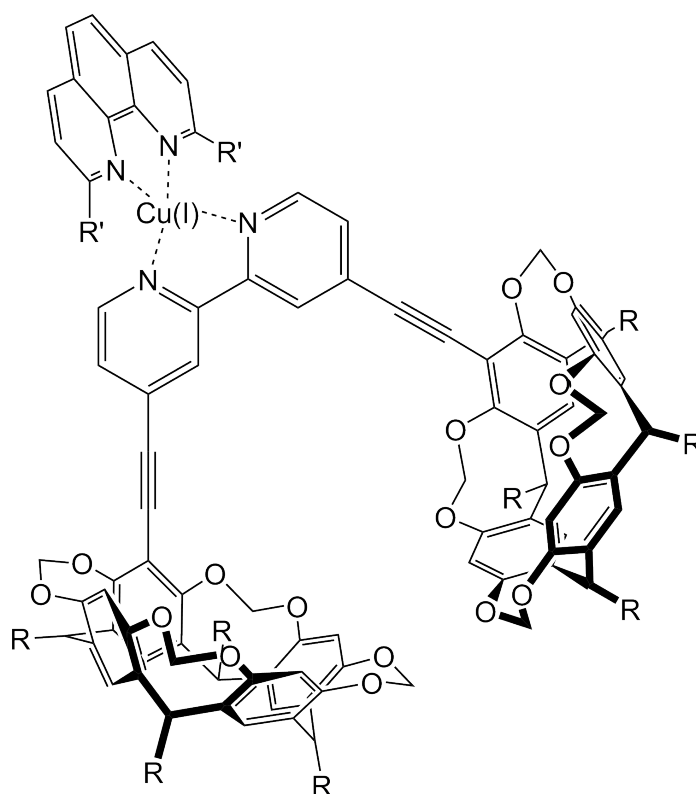


Abbildung 1.7: Zur Bestimmung von Bindungskonstanten des heteroleptischen Komplexes soll der hier gezeigte 1 : 1 : 1-Wirt-Gast-Komplex mit sterisch anspruchsvollen Resten R' am Phenanthrolin verwendet werden.

#### 1.4.4 Cyclopropane und Cyclopropanierung

Solange der Mensch Ackerbau betreibt, hat er Probleme z. B. mit Wildkräutern, Insekten und Pilzen, die an den angebauten Getreidesorten oder anderem Ackergut teilweise großen Schaden anrichten und anrichten. Zur Bekämpfung von Insekten wurde 1892 „Antinonin“, ein erstes Insektizid, zum Patent angemeldet. Dieses Mittel enthält 2-Hydroxy-3,5-dinitrotoluol und sollte gegen die Nonnenraupe eingesetzt werden, die damals die Wälder Bayerns befallen hatte.<sup>[54-56]</sup>

Da die Wirkung der ersten Insektizide meist wenig spezifisch war und sie teilweise auch humantoxisch waren, wurde ständig versucht, neue, selektivere Insektizide zu finden und zu synthetisieren. So wurden die Pyrethrine entdeckt, die in Chrysanthemen enthalten sind und diese vor Fraßschäden durch Insekten schützen (s. Abb. 1.8). Pyrethrine und deren künstliche Vertreter, die Pyrethroide (s. Abb. 1.9), enthalten als Teilstruktur einen Cyclopropanring.<sup>[57,58]</sup>

Diese Verbindungen haben als Insektizide den entscheidenden Vorteil, dass sie für Säugetiere und damit auch für Menschen kaum toxisch, jedoch für Insekten in geringen Mengen tödlich sind.<sup>[56,59]</sup>

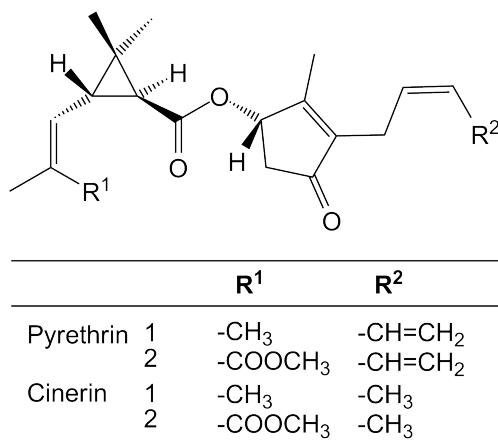


Abbildung 1.8: Beispiele für natürlich vorkommende Pyrethrine.

Nach der Entdeckung der Pyrethrine wurden synthetische Abkömmlinge, Pyrethroide, dargestellt, die eine höhere Wirksamkeit und Persistenz als die Pyrethrine zeigen. Abweichend von den natürlich vorkommenden Pyrethrinen enthalten die synthetischen Pyrethroide zwei Chloratome (Typ I und Typ II) sowie eine Cyanogruppe (Typ II) (s. Abb. 1.9).<sup>[7]</sup> Sie werden im Textil- und Holzschutz sowie im Haushalt, in Garten-, Land- und Forstwirtschaft und in der Veterinär- und Humanmedizin eingesetzt.

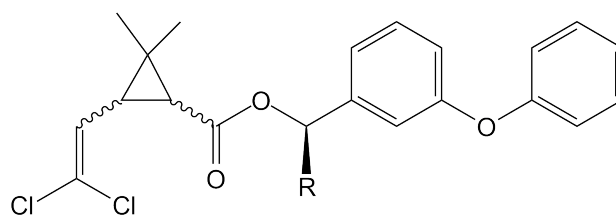


Abbildung 1.9: Beispiel für Typ-I- und Typ-II-Pyrethroide: Permethrin (R: H) bzw. Cypermethrin (R: CN).

Obwohl Cyclopropanringe sehr gespannte Systeme sind, kommen sie in der Natur recht häufig vor.<sup>[60,61]</sup> Als Beispiele sollen hier Thujon und Sabinen genannt werden.<sup>[7]</sup> Sowohl Sabinen als auch  $\beta$ -Thujon sind Monoterpene in ätherischen Ölen der Zypressen, die eine hohe Toxizität bei oraler Aufnahme aufweisen. Thujon ist Bestandteil des Wermuts, der z. B. zur Herstellung

des Absinths verwendet wird,<sup>[62]</sup> während Sabinen unter anderem in Wacholder, Limetten oder Kardamom enthalten ist.

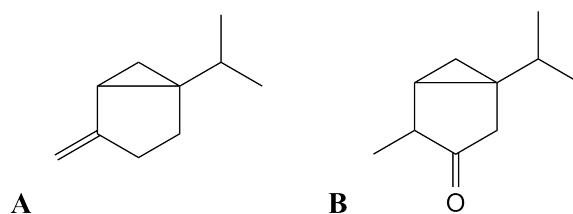


Abbildung 1.10: Sabinen (**A**) und Thujon (**B**) als Vertreter für ätherische Öle, die Cyclopropanringe enthalten.

Wie die Probleme deutlich machten, die im Zusammenhang mit dem Beruhigungsmittel Thalidomid auftraten,<sup>[63]</sup> kann es für die Wirksamkeit und auch für die Toxizität einer Verbindung entscheidend sein, welches Stereoisomer eingesetzt wird. In diesem Fall bedeutet es, dass die Cyclopropanringe stereoselektiv synthetisiert werden müssen. An konkaven Reagenzien sind in diesem Kontext bereits 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calixarene und substituierte 1,10-Phenanthroline eingesetzt und auf Selektivität hin untersucht worden (s. Abb. 1.11).<sup>[25, 41, 42, 45]</sup>

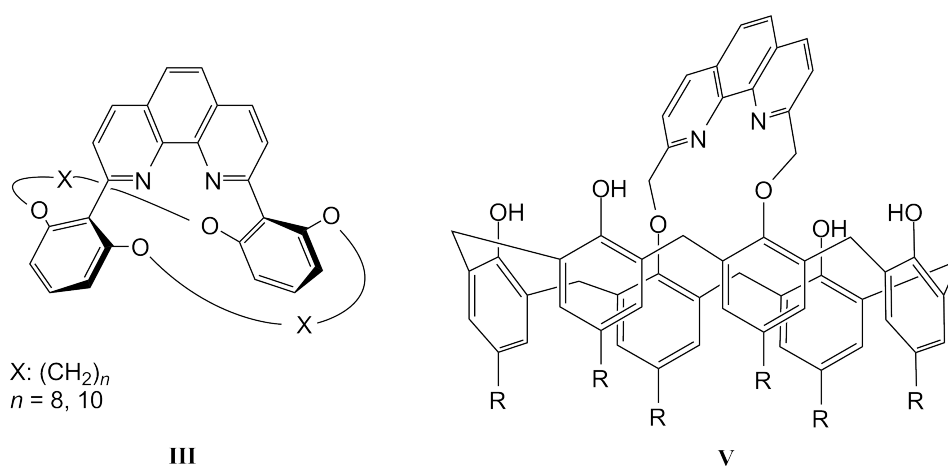


Abbildung 1.11: Substituierte Phenanthroline **III** und überbrückte Calix[6]arene **V** sind bimakrocyclische Systeme, die in Cyclopropanierungsreaktionen als Liganden für den Cu(I)-Katalysator verwendet werden können. Die Katalysator-Ligand-Komplexe erzeugen verschiedene Stereoselektivitäten (s. Abb. 1.15).

Die Gemeinsamkeit dieser Verbindungen ist die bimakrocyclische Struktur sowie die Anordnung des reaktiven Zentrums in der Mitte der durch die Struktur gebildeten Cavität. Durch die räumliche Geometrie bedingt, erzeugen sie als Liganden für den Cu(I)-Katalysator in Cyclopropanierungsreaktionen verschiedene Stereoselektivitäten (s. Abb. 1.12). Nach Komplexierung des katalytisch aktiven Cu(I)-Ions innerhalb der Cavität sind mit 1,10-Phenanthrolin-Derivaten Cu(I)-katalysierte Cyclopropanierungen von Alkenen mit verschiedenen Diazoverbindungen in konkaver Umgebung möglich. Die sterische Umgebung des Reaktionszentrums verändert die Eigenschaften derart, dass gegenüber einer Reaktion, bei der keine Komplexierung des Cu(I)-Ions durch konkave Reagenzien stattfindet, andere Reaktivitäten bzw. Selektivitäten auftreten können.<sup>[41, 42, 45, 64, 65]</sup> Die Nachahmung eines Enzyms mittels konkaver 1,10-Phenanthroline in der Synthese fördert die Reaktionsführung zu bestimmten Produkten. LÜNING beschreibt, dass durch die Verwendung überbrückter Calix[6]arene **V** als Liganden für Katalysatoren in Cyclopropanierungsreaktionen die seltenere *syn*-Selektivität (*Z*-, *cis*-, *endo*-) erreicht werden kann (s. Abb. 1.15), während die Reaktion mit konkaven Phenanthrolinen **III** als Katalysator-Liganden mit *anti*-Selektivität verläuft (*E*-, *trans*-, *exo*-).<sup>[25, 41, 42, 45]</sup> Die Wahlmöglichkeit des entsprechenden Katalysator-Systems hat Vorteile, wenn die Isomere einer Verbindung unterschiedliche Wirksamkeit oder Toxizität aufweisen, wodurch z. B. die Verwendbarkeit als Insektizid verbessert bzw. verhindert werden kann.

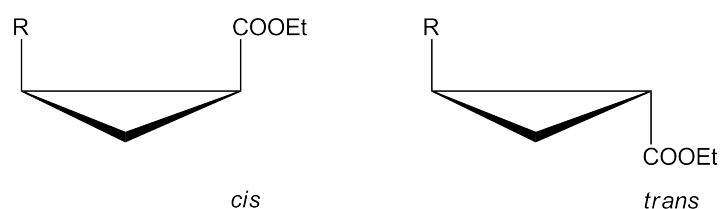


Abbildung 1.12: Mögliche *cis*-/*trans*-Stereoisomere eines disubstituierten Cyclopropanringes.

Die Selektivität der beiden Phenanthrolin-Derivate kann durch deren räumliche Struktur erklärt werden (Abb. 1.15, als Beispiel für 2,9-disubstituierte Phenanthroline mit 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen **III** sowie für 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene **V**). Sowohl die mit Arylbrückenköpfen substituierten bimakrocyclischen 1,10-Phenanthroline **III** als auch die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **V** bilden stabile Komplexe mit Cu(I). Das Metallion reagiert mit einer Diazoverbindung, z. B. Diazoessigsäurealkylester, zum elektrophilen Carbenoid, indem es die Freisetzung von Stickstoff katalysiert.<sup>[45]</sup> In Abb. 1.13 ist diese Reaktion ohne Liganden am Cu(I) dargestellt.

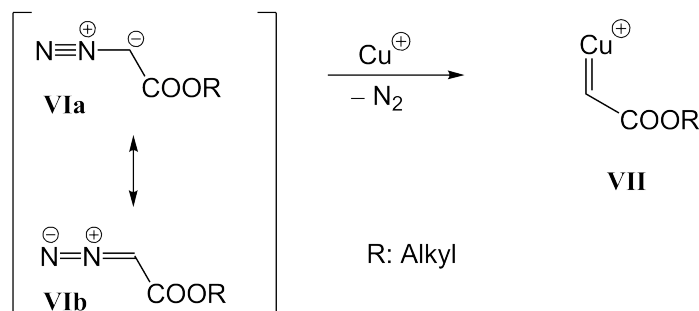


Abbildung 1.13: Cu(I) reagiert mit Diazoessigsäurealkylester **VI** unter Abspaltung von Stickstoff zum Kupfercarbenoid **VII**.

Diese Zwischenstufe **VII** kann dann mit einem Alken **VIII** unter Bildung eines Cyclopropanringes reagieren. Das Diastereomeren-Verhältnis des erhaltenen Produktes **IX** ist über den sterischen Anspruch des Substituenten am Diazoacetat beeinflussbar. Als Nebenprodukte treten oft Fumarsäureester **X** und Maleinsäureester **XI** auf, wenn die Konzentration des Diazoacetates nicht gering gehalten wird.<sup>[41]</sup>

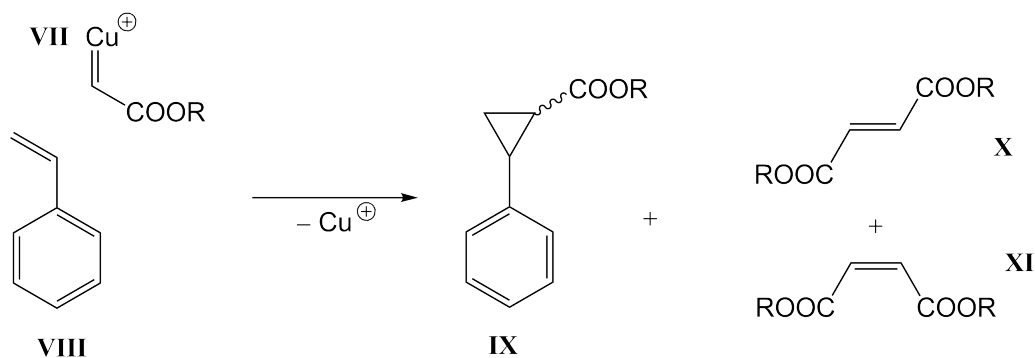


Abbildung 1.14: Das Kupfercarbenoid **VII** kann mit Alkenen wie Styrol (**VIII**) unter Bildung eines Cyclopropanringes **IX** reagieren. Als Nebenprodukte werden Fumarsäureester **X** und Maleinsäureester **XI** gebildet.

Abbildung 1.15 soll verdeutlichen, wie die Reaktion mit konkaven Reagenzien als Liganden für Cu(I) ablaufen kann. Durch die sterische Abschirmung sind die Angriffsmöglichkeiten eines Alkens nach der Kupfercarbenoid-Bildung eingeschränkt.



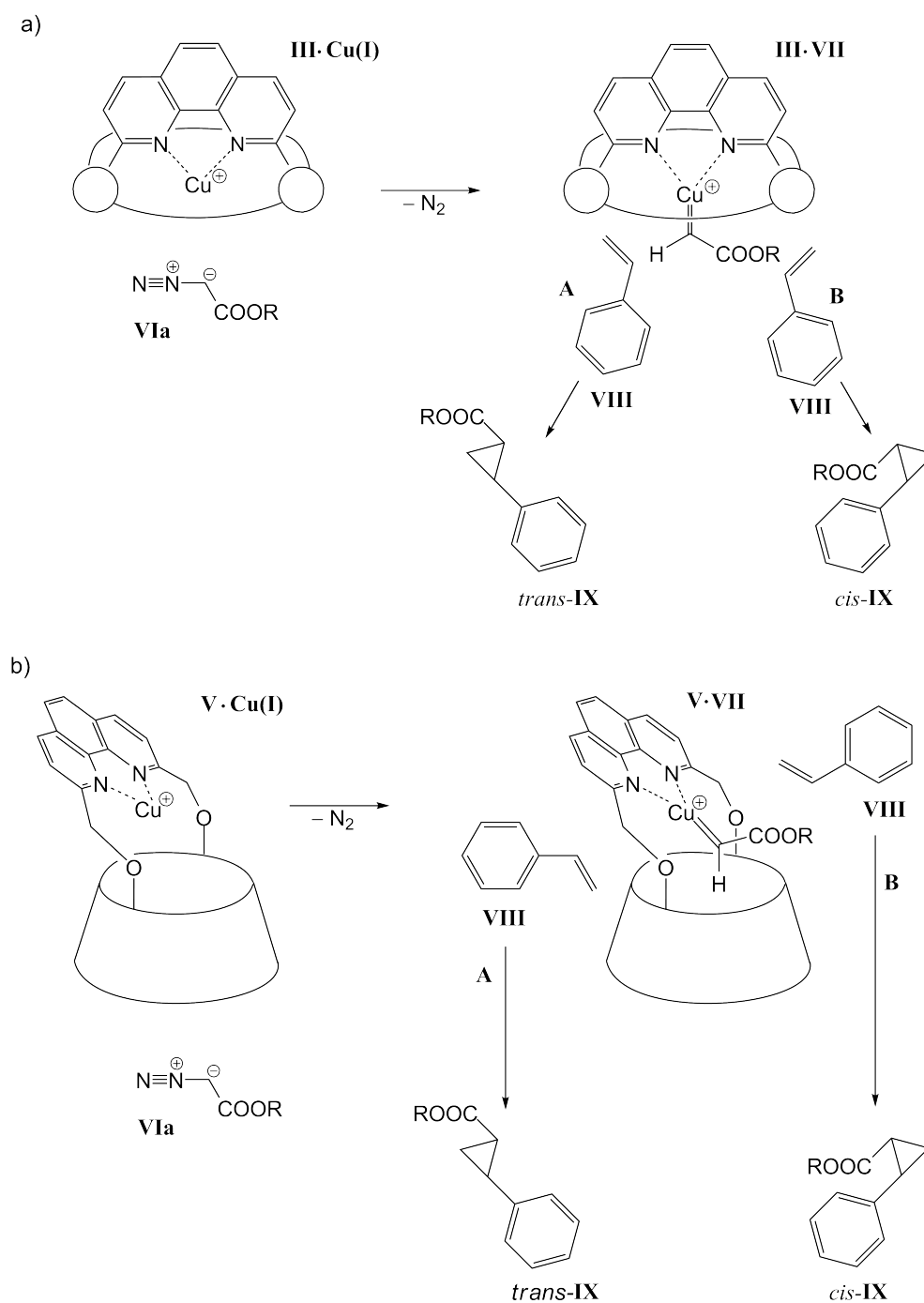


Abbildung 1.15: Die Cu(I)-komplexierten Bimakrocyclen **III·Cu(I)** bzw. **V·Cu(I)** beeinflussen die Stereoselektivität des Produktes, da der Angriff des Alkens **VIII** auf Grund sterischer Hinderungen von einer Seite (Teilabb. a: **A** bzw. Teilabb. b: **B**) leichter möglich ist. Im Beispiel für disubstituierte Phenanthroline **III** mit 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen wird bevorzugt das *trans*-Produkt, im Fall der Phenanthrolin-überbrückten Calixarene **V** das *cis*-Produkt gebildet.

Nach Abspaltung von Stickstoff aus Diazoessigsäurealkylester ist das gebildete Carbenoid **VII** in der bimakrocyclischen Cavität gebunden. Dadurch sind die Angriffsmöglichkeiten eines Alkens, in Abb. 1.15 durch Styrol **VIII** dargestellt, stark eingeschränkt. In Abb. 1.15, Teilabb. a) ist der Angriff wohl nur von der dem Liganden gegenüberliegenden Seite, von unten in der Abbildung, möglich, da in dem Fall die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Alken **VIII** und dem konkaven Phenanthrolin **III·Cu(I)** minimal sind. Bei Angriff des Alkens von unten stehen Alken und Kupfercarbenoid senkrecht zueinander. Aus dieser Konfiguration kann keine Reaktion zwischen den Reaktionspartnern stattfinden, so dass sich das Cycloalken relativ zum Carbenoid drehen muss (Abb. 1.15, **A** bzw. **B**). Die Rotation gegen den Uhrzeigersinn (**B**) führt zu *cis*-**IX**. Hierbei nehmen die sterischen Wechselwirkungen zwischen Alken und Estergruppe zu. Eine Drehung im Uhrzeigersinn (**A**) dagegen führt zu *trans*-**IX**. Die sterischen Hinderungen werden in diesem Fall minimiert, so dass dieser Weg bevorzugt wird.<sup>[41]</sup>

In Abb. 1.15, Teilabb. b) dagegen ist der Phenanthrolin-Cu(I)-Komplex **V·Cu(I)** durch das Calixaren von unten abgeschirmt. Das Phenanthrolin steht nicht senkrecht über dem Calixaren, sondern ist leicht gewinkelt, wodurch die Orientierung der Estergruppe des Diazoessigsäurealkylester bei der Carbenoid-Bildung aus sterischen Gründen vorgegeben ist (s. **V·VII**, Abb. 1.15). In diesem Fall ist der Angriff des Alkens **VIII** entsprechend **B** im Vergleich zur Orientierung nach **A** erleichtert, so dass bevorzugt *cis*-**IX** gebildet wird.

Auf der Suche nach neuen Katalysatoren erscheint es möglich, das disubstituierte 1,10-Phenanthrolin mit anderen Arylbrückenköpfen zu synthetisieren. Statt 2,6-disubstituierter Arylbrückenköpfe könnten auch 2,4-disubstituierte Brückenköpfe verwendet werden (s. Abb. 1.16). Diese räumliche Struktur könnte andere Selektivitäten bei Cyclopropanierungen aufweisen, als das z. B. bei dem Phenanthrolin mit den 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen der Fall ist. Die Geometrie ähnelt eher der von überbrückten Calixarenen als der von Phenanthrolinen mit 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen (s. Abb. 1.16).

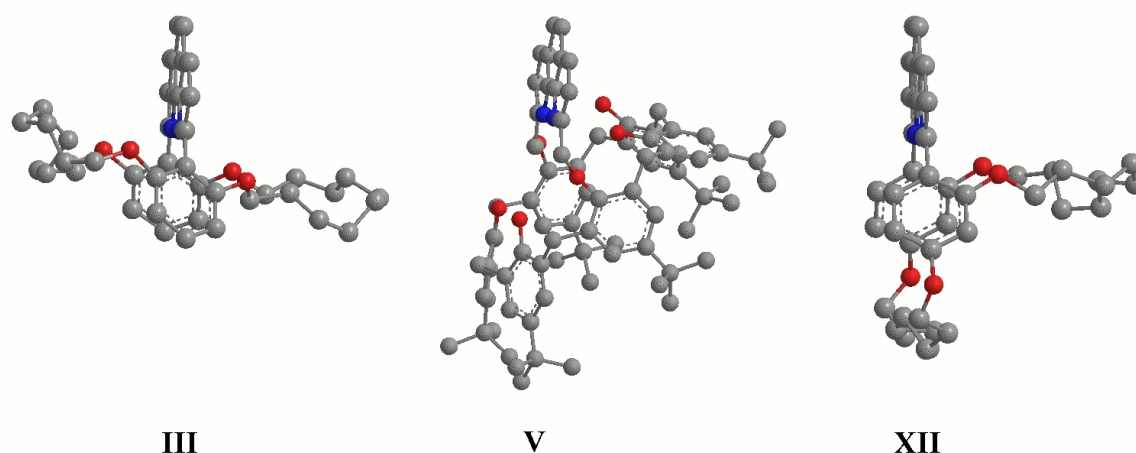


Abbildung 1.16: Seitenansicht eines disubstituierten Phenanthrolins mit 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen (**III**, s. auch Abb. 1.11), eines Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens (**V**, s. auch Abb. 1.11) sowie eines disubstituierten Phenanthrolins mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen (**XII**, s. auch Abb. 3.23) zum Vergleich der räumlichen Anordnung. In dieser geometrie-optimierten Darstellung befinden sich die Phenanthroline jeweils oben, erkennbar ist die unterschiedliche Anordnung der Seitenketten, die eine Öffnung der Cavität nach unten (Phenanthrolin **III**) bzw. zur Seite (Calixaren **V** und Phenanthrolin **XII**) formen.

Die meisten bekannten Katalysator-Ligand-Systeme, wie Cobalt-Porphyrine<sup>[66]</sup> oder Bipyridyl-Cu(I)-Komplexe<sup>[67]</sup>, lassen bevorzugt das *trans*-Produkt der Cyclopropanringe entstehen, teilweise mit sehr guten *ee*-Werten.<sup>[68–73]</sup> In der Literatur sind aber auch einige Systeme von Ruthenium- und Dirhodium-Katalysatoren bekannt, die die seltenere Entstehung des *cis*-Cyclopropan-Derivates katalysieren.<sup>[74–79]</sup> In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, weitere enantio- und diastereoselektive Systeme zu entwickeln.<sup>[65, 80–84]</sup>

## 2 Aufgabenstellung und Syntheseplanung

Im Rahmen dieser Dissertation sollen 2,9-bisaryl-substituierte 1,10-Phenanthroline für Molekulare Erkennung, Metallo- sowie Organokatalyse aufgebaut werden. Der Synthesepfad zu diesen verschiedenen Phenanthrolin-basierten Molekülen (s. Abb. 2.4) sieht 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin (**XVI**) als Startmolekül vor. Durch Suzuki-Kupplung mit verschiedenen Boronsäuren entsprechend der jeweiligen Synthesestrategie sollen 2,9-bisaryl-substituierte 1,10-Phenanthroline dargestellt werden. In zwei Projekten ist anschließend Ringschlussmetathese zu Makrocyclen sowie Hydrierung der entstandenen Doppelbindungen geplant.

Im Arbeitskreis LÜNING wurden für Cyclopropanierungsreaktionen bisher Phenanthrolin-verbrückte Calix[6]arene zur *cis*-selektiven<sup>[42,85-87]</sup> sowie 1,10-Phenanthroline mit 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen zur *trans*-selektiven Katalyse synthetisiert.<sup>[25,88]</sup> Eines der drei hier vorgestellten Projekte soll Synthesewege zu bimakrocyclischen Phenanthrolinen eröffnen, die nach Cu(I)-Komplexierung in Cyclopropanierungsreaktionen *cis*-Selektivität erzeugen (s. Abb. 2.4, Syntheseweg **A**), aber nicht auf Calixarenen beruhen. Damit wären im Gegensatz zu der fest vorgegebenen Ringgröße des Calixarens flexiblere Ringgrößen durch einfache Reaktionen möglich. Zur Synthese dieser Phenanthroline müssen statt der 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfe z. B. 2,4-disubstituierte oder 2,3-disubstituierte Arylbrückenköpfe sowie die entsprechend bisaryl-substituierten Phenanthroline synthetisiert werden. Die bisaryl-substituierten Phenanthroline sollen anschließend in Cyclopropanierungsreaktionen als Liganden hinsichtlich der Selektivität getestet werden.

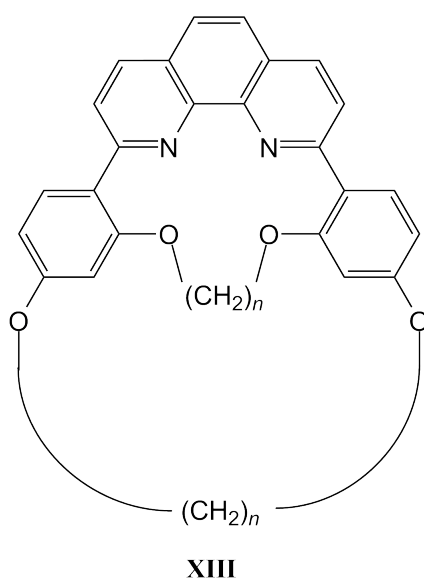


Abbildung 2.1: 2,9-Bisaryl-substituiertes Phenanthrolin **XIII** mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen.

Neben bimakrocyclischen Phenanthrolinen sind auch offenkettige Phenanthrolin-Derivate nützlich (s. Abb. 2.4, Syntheseweg **B**). In diesem Projekt soll ein in sehr polaren Lösungsmitteln lösliches Phenanthrolin synthetisiert werden, um die Bindung von unpolaren Gästen in einem heteroleptischen Komplex mit einem Kupferion und Bipyridin-Derivat zu stärken.

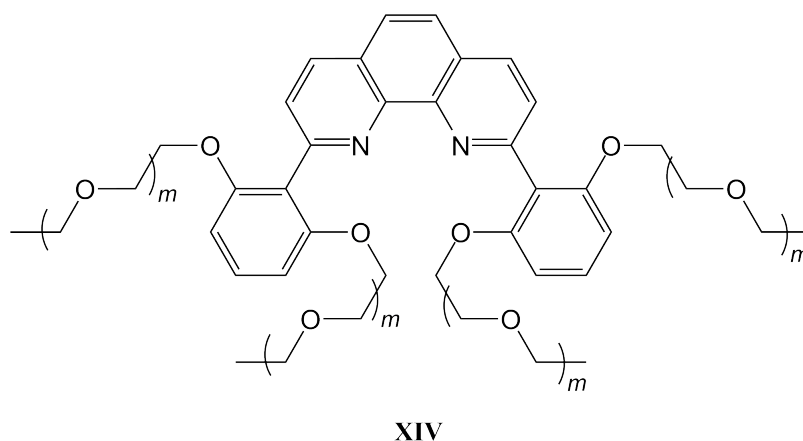
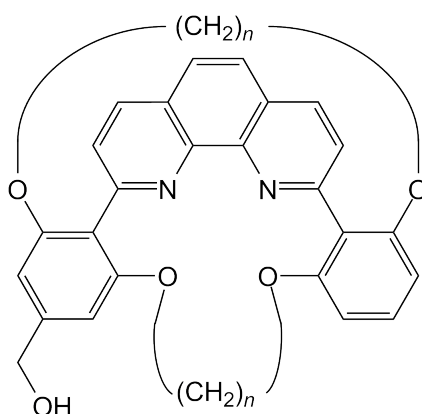


Abbildung 2.2: Zur Komplexierung von Kupferionen und Bipyridinen soll dieses bisaryl-substituierte Phenanthrolin **XIV** mit Polyetherketten verwendet werden.

In einer Kooperation mit dem Arbeitskreis LÜTZEN, Kékulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, kann untersucht werden, ob das bisaryl-substituierte Phenanthrolin **XIV** mit Cu(I)-Ionen und substituiertem Bipyridin einen heteroleptischen

Komplex bildet (s. Kap. 1.4.3). In diesem Fall soll das bisaryl-substituierte Phenanthrolin in Form des heteroleptischen Komplexes bei der Bestimmung von Bindungskonstanten als Teil der Wirtsverbindung eingesetzt werden. Bekannt ist, dass Polyethersubstituenten die Löslichkeit einer Verbindung in polaren Lösungsmitteln erhöhen.<sup>[89]</sup> Das wird auch für die Löslichkeit des Komplexes durch das bisaryl-substituierte Phenanthrolin erwartet, so dass durch die Verwendung polarer Lösungsmittel die Bindung eines unpolaren Gastes besser werden sollte als in unpolaren Lösungsmitteln.

Wird auf Metallion-Komplexierung verzichtet, könnten entsprechend substituierte Phenanthroline ebenso wie bifunktionelle Pyridine<sup>[90]</sup> auch auf dem Gebiet der Organokatalyse Anwendung finden. Der Syntheseweg zu einem Vorläufer für bifunktionelle Phenanthroline soll im Rahmen dieser Dissertation entwickelt werden (s. Abb. 2.4, Syntheseweg C).



**XV**

Abbildung 2.3: Das Vorläufermolekül für einen bifunktionellen Katalysator, Phenanthrolin **XV**, soll durch die Verwendung zweier verschiedener Arylbrückenköpfe synthetisiert werden.

Die folgende Abbildung zeigt die zentralen Syntheseschritte und die Endprodukte der verschiedenen Projekte. Eine detailliertere Darstellung folgt in den jeweiligen Kapiteln zur Synthesestrategie.

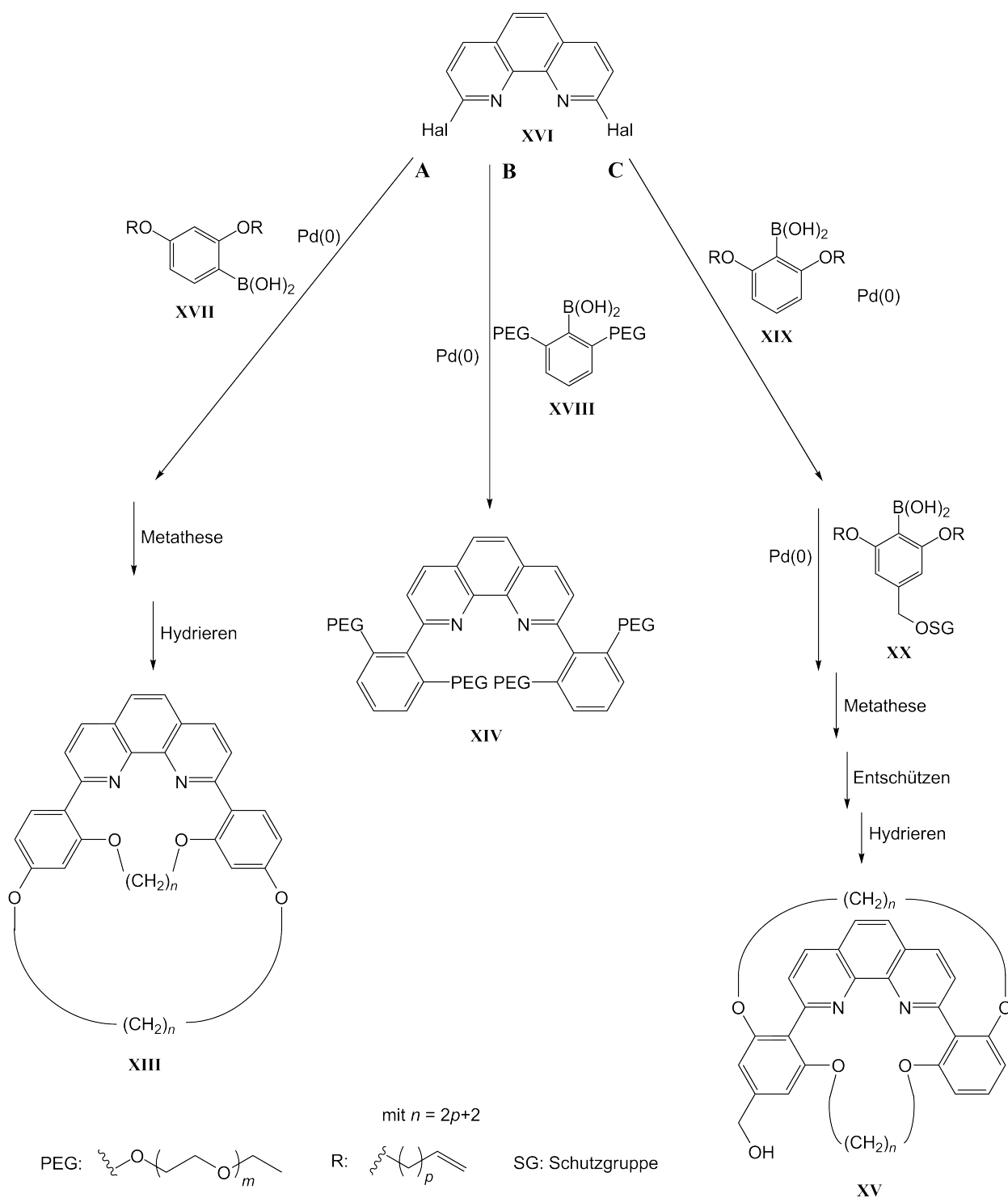


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der geplanten Synthesewege.

## 3 Synthesestrategien

### 3.1 Synthese von 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin **2** und **10**

Eines der zentralen Moleküle dieser Arbeit ist 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**), welches für die Suzuki-Kupplung der jeweiligen Synthesewege benötigt wird und aus 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) dargestellt werden kann (s. Abb. 3.1). Die beiden möglichen Synthesewege zur Darstellung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) sollen deswegen zu Beginn vorgestellt werden (s. Abb. 3.2 und Abb. 3.3). Für einige bisher bekannte Suzuki-Kupplungen erwies sich 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) als ähnlich reaktiv wie 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) (zur Synthese s. Abb. 3.1 und Abb. 3.4),<sup>[88]</sup> jedoch wurde in dieser Arbeit nach mehreren Versuchen festgestellt, dass u. a. für 2,4-disubstituierte Arylbrückenköpfe 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) notwendig ist, da bei den Kupplungsversuchen mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) bestenfalls das monoaryl-substituierte Phenanthrolin isoliert werden konnte.

#### 3.1.1 Synthese von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**)

Der erste Syntheseweg zur Darstellung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) besteht aus sechs Reaktionsschritten, von denen zwei Zwischenstufen nicht als Reinsubstanz isoliert werden.<sup>[91]</sup> Die zweite Möglichkeit der Synthese von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) geht über drei Reaktionsschritte nach einer Vorschrift von YAMADA (s. Abb. 3.1 und Abb. 3.3).<sup>[92]</sup>



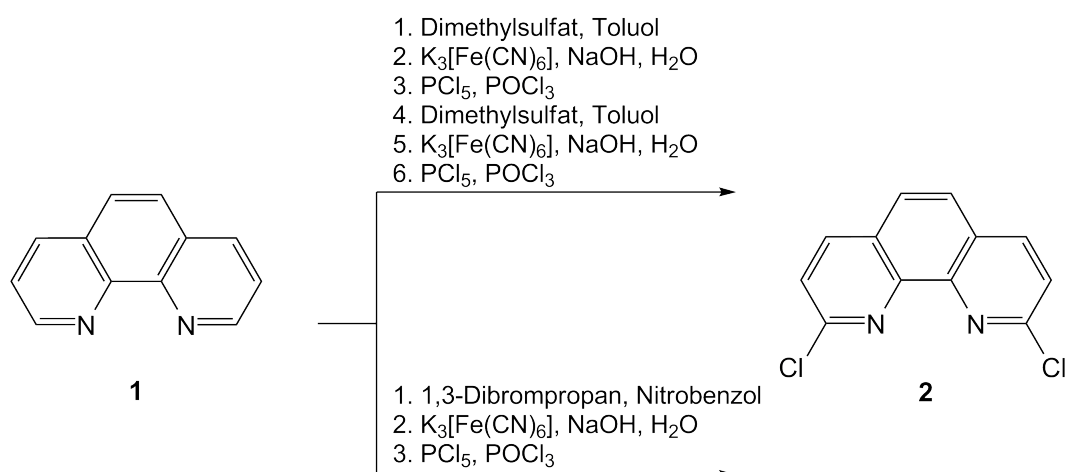


Abbildung 3.1: 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) kann über zwei Synthesewege ausgehend von 1,10-Phenanthrolin (**1**) dargestellt werden.

Der Syntheseweg nach LEWIS<sup>[91]</sup> über sechs Reaktionsschritte (s. Abb. 3.2) wird im Folgenden beschrieben. Die Einführung der Chloratome wird durch die Methylierung eines der beiden Stickstoff-Atome eingeleitet. Das dabei entstehende Zwischenprodukt **3** wird als Rohprodukt in der sich anschließenden Oxidation des benachbarten Kohlenstoff-Atoms zu 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**4**) eingesetzt.<sup>[91]</sup> Die Methylierung erfolgt mit Dimethylsulfat in wasserfreiem Toluol innerhalb von 2 h bei 80 °C. Das dabei entstandene Salz **3** wird ohne weitere Aufarbeitung in der Oxidation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalisch-wässriger Lösung eingesetzt. Nach erfolgter Oxidation wird mitgefälltes Kaliumhexacyanoferrat(III) durch ausgiebiges Waschen des in Wasser unlöslichen Produktes entfernt. Durch Umkristallisieren aus Toluol kann 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**4**) als gelblicher Feststoff in 63 % Ausbeute erhalten werden.

Da die gleichzeitige Methylierung beider Stickstoff-Atome und die anschließende Oxidation der beiden den Stickstoff-Atomen benachbarten Kohlenstoff-Atomen in jeweils einem Syntheseschritt nicht möglich ist, muss die Halogenierung schrittweise ausgeführt werden. So folgt nach Methylierung und Oxidation die Chlorierung des Kohlenstoff-Atoms in 2-Position mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid durch 8 h Erhitzen unter Rückfluss. Nach Entfernen des Phosphorylchlorids im schwachen Wasserstrahlvakuum wurde das Rohprodukt durch Einstellen eines basischen pH-Wertes gefällt. 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**5**) konnte nach Umkristallisieren in ca. 55 % Ausbeute als hellgelber Feststoff erhalten werden. Trotz Variationen in der Reaktionsführung ließ sich die Literatursausbeute von 70 % nicht erreichen.<sup>[91]</sup>

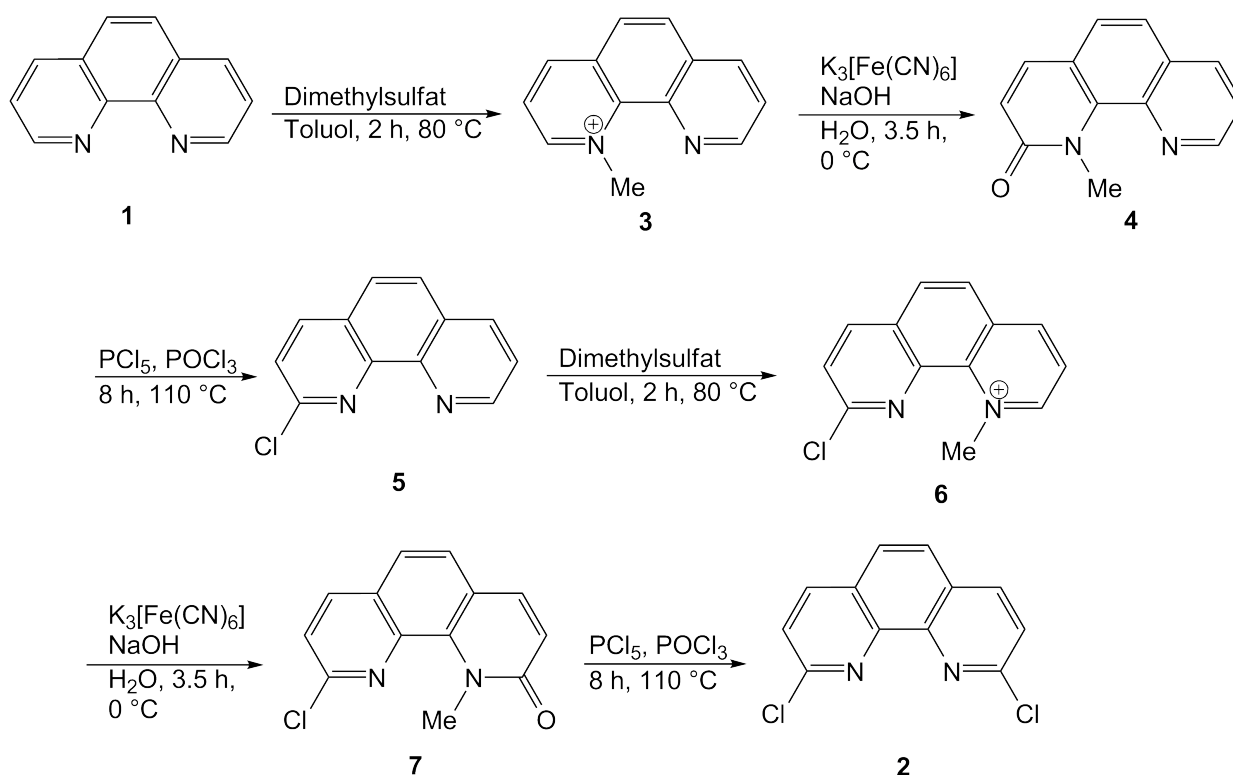


Abbildung 3.2: Einer der möglichen Synthesewege zur Darstellung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) über sechs Syntheseschritte mit einer Gesamtausbeute von ca. 30 %.

Diese Syntheseabfolge wird ein weiteres Mal zur Darstellung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) durchgeführt. Da Chlor eine hohe Elektronegativität besitzt und damit die benachbarten Positionen leicht deaktiviert, wird selektiv das Stickstoff-Atom methyliert, welches zum Chlor-Atom nicht benachbart ist. Möglicherweise spielt zusätzlich der sterische Anspruch des Chlor-Atoms eine Rolle, wodurch das benachbarte Stickstoff-Atom für einen Angriff des Dimethylsulfats weniger zugänglich ist. Die anschließende Oxidation des Salzes **6** erfolgt analog der ersten Oxidation, das Produkt 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**7**) konnte in knapp 60 % Ausbeute über zwei Syntheseschritte als hellgelber Feststoff isoliert werden.

Die Chlorierung zu 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) wurde wiederum in Phosphorylchlorid mit Phosphorpentachlorid durchgeführt. Die zweite Chlorierung erwies sich als deutlich schwieriger als die erste. So ließ sich die Ausbeute durch Erhitzen zum Rückfluss für 18 h statt für 8 h auf ca. 30 % steigern. Damit konnte der Literaturwert von 75 % zwar bei weitem nicht erreicht werden, jedoch wurde neben 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) auch das Edukt 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**7**) in 50–70 % Ausbeute isoliert. Die beiden Sub-

stanzen ließen sich säulenchromatographisch über Kieselgel trennen und in hoher Reinheit isolieren, so dass das Edukt in der Reaktion erneut verwendet werden konnte.

Der zweite Syntheseweg geht ebenfalls von 1,10-Phenanthrolin (**1**) aus (s. Abb. 3.3). Durch Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit 1,10-Phenanthrolin (**1**) in Nitrobenzol bei 120 °C konnte nach 3 h der hellbraune Feststoff 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]-phenanthrolin-4,8-dium-dibromid (**8**) in 85 % Ausbeute erhalten werden. Durch die hierbei stattfindende *N,N'*-Anellierung wurde die gleichzeitige Oxidation der Kohlenstoff-Atome in 2- und 9-Position des Phenanthrolins zum Diketon **9** ermöglicht.

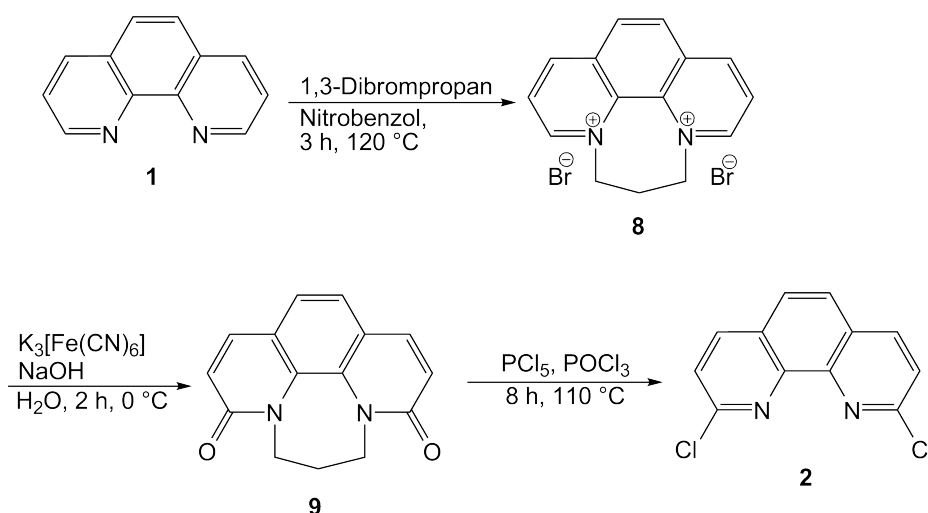


Abbildung 3.3: Der zweite Syntheseweg führt durch Reaktion von 1,3-Dibrompropan mit 1,10-Phenanthrolin (**1**) in drei Schritten und einer Gesamtausbeute von knapp 20 % zu 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**).

Die Oxidation des *N,N'*-anellierten 1,10-Phenanthrolinium-Salzes **8** erfolgte auch bei dieser Vorschrift nach YAMADA analog zum ersten Syntheseweg (s. Abb. 3.2) mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung.<sup>[92]</sup> Bei dieser Reaktion konnte mit 21 % Ausbeute der bräunliche Feststoff 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-3,9-dion (**9**) isoliert werden. Die Ausbeute ließ sich durch Variation der Aufarbeitung auf 56 % steigern, indem das Rohprodukt 18 h im Soxhlet-Extraktor mit Chloroform extrahiert wurde. Damit konnte die Literaturausbeute von 30 % übertroffen werden. Die Chlorierung des Diketons zu 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin erfolgte wie bei dem ersten Syntheseweg mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid. Dieser Schritt lieferte 63 % Ausbeute, womit der Literaturwert von 66 % so gut wie erreicht wurde.

Wenn nun die realisierten Ausbeuten betrachtet werden, erscheint es angemessen, den zweiten Weg zu wählen, bei dem die Literatursausbeuten erreicht oder übertroffen werden. Im zweiten Reaktionsschritt wurden statt 30% sogar 56% Ausbeute erhalten, wodurch die Gesamtausbeute höher als bei dem ersten Weg liegt. Auch im Zusammenhang mit der deutlich kürzeren Reaktionsfolge spricht daher manches für diesen neueren Weg. Es gibt mittlerweile auch Versuche, die Oxidation mit anderen Oxidationsmitteln durchzuführen. Sehr gute Ergebnisse scheinen dabei mit Sauerstoff erzielt worden zu sein.<sup>[93]</sup>

### 3.1.2 Synthese von 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**)

Nach mehreren erfolglosen Versuchen, 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) mit verschiedenen 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen zu koppeln, wurde vermutet, dass in diesen Fällen die Reaktivität von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) für die Suzuki-Kupplung nicht ausreichend ist. Aus den Ergebnissen der Dissertation von FAHRENKRUG war das nicht ersichtlich. Er hatte 2,6-disubstituierte Systeme untersucht, bei denen die Suzuki-Kupplung mit 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) nur marginal höhere Ausbeuten lieferte als mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**).<sup>[88]</sup> Um die höhere Reaktivität in den durchzuführenden Suzuki-Kupplungen zu nutzen, wurde durch Iodierung mit Iodwasserstoffsäure und Natriumiodid aus 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) synthetisiert. Eventuell vorhandenes Iod in der Iodwasserstoffsäure musste vorab mit hypophosphoriger Säure reduziert werden.

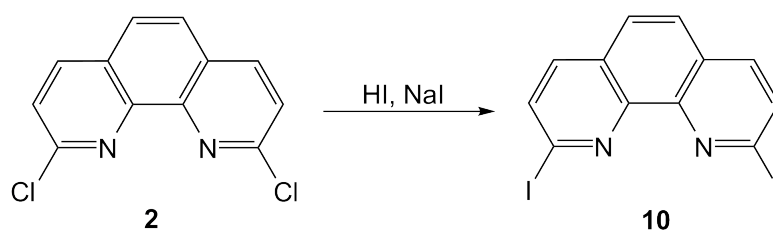


Abbildung 3.4: Synthese von 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) durch Iodierung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) mit Iodwasserstoffsäure und Natriumiodid.

Auch zur Synthese des 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolins (**10**) gibt es neuere Untersuchungen.<sup>[93]</sup> So stellte AMMANN in seiner Dissertation fest, dass bei der Synthese die Reaktionsdauer

und auch die Temperatur von entscheidender Bedeutung sind. Ist die Temperatur zu hoch oder die Reaktionsdauer zu lang, können Zersetzungsprodukte gefunden werden und die Ausbeute nimmt ab. So scheinen die optimalen Reaktionsbedingungen bei 80 °C Rühren über 4 d zu liegen.<sup>[93]</sup> Bei einem ersten Versuch dazu konnte diese Angabe jedoch nur bedingt bestätigt werden. Die Ausbeute an 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) lag bei diesen Reaktionsbedingungen mit 58 % nur wenig höher als wenn der Ansatz 16 h bei 100 °C gerührt wurde.

### 3.1.3 Metallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungen

Eine der zentralen Reaktionen, die bei der Entstehung dieser Arbeit und der Entwicklung der Synthesewege eine wichtige Rolle spielten, ist die Suzuki-Kupplung. Eine der Verbindungen, die für diese Reaktion benötigt wird, ist ein Arylhalogenid. In dieser Arbeit wird die Suzuki-Kupplung sowohl mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) als auch mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) in allen Synthesewegen verwendet, weswegen sie hier zusammen mit einer weiteren metallkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplung vorgestellt werden soll.

Die Suzuki-Kupplung<sup>[94–96]</sup> gehört wie z. B. die Stille<sup>[97,98]</sup> und die Negishi-Reaktion<sup>[99,100]</sup> zu den metallkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplungen. Für diese Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungen kann trotz kleinerer Unterschiede ein allgemeiner Mechanismus formuliert werden.<sup>[101]</sup> Dieser beinhaltet die oxidative Addition, eine Transmetallierung und die reduktive Eliminierung (Abb. 3.5). Weitere ähnlich verlaufende Kreuzkupplungsreaktionen sind die Heck-,<sup>[102,103]</sup> Sonogashira-<sup>[104–106]</sup> und die Kumada-Kupplung.<sup>[107,108]</sup>

Als katalytisch wirkendes Metall wird oftmals Palladium verwendet. Typische Katalysatoren sind beispielsweise Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Palladium(II)acetat oder auch Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, mittlerweile gibt es aber auch verschiedene weitere Systeme.<sup>[109–111]</sup> Als Phosphinliganden, welche die Stabilität und die Anzahl der katalysierten Reaktionscyclen des Katalysator-Komplexes beeinflussen, sind Triphenylphosphin, Diphenylphosphinoferrocen, aber auch chirale Liganden wie 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) üblich.<sup>[112,113]</sup>

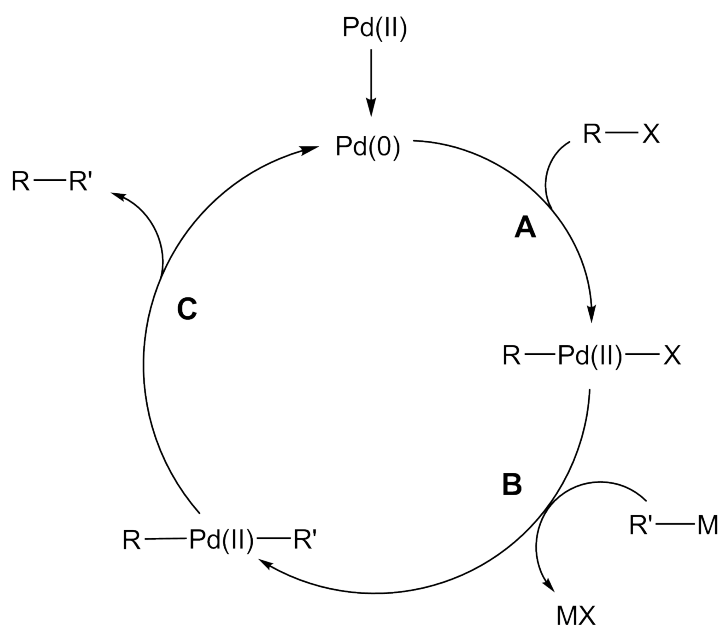


Abbildung 3.5: Allgemein formulierter Mechanismus der C–C-Kupplungen: oxidative Addition **A**, Transmetallierung **B**, reduktive Eliminierung **C**.<sup>[101,114]</sup>

Da Palladium(0) schlechter zu handhaben ist als Palladium(II), wird das katalytisch aktive Palladium(0) häufig in situ aus den stabileren Palladium(II)-Verbindungen erzeugt. Statt Palladium kann aber auch anderes, koordinativ ungesättigtes Metall verwendet werden wie z. B. Nickel(0).<sup>[115]</sup> Während der oxidativen Addition (**A**, Abb. 3.5) wird Palladium(0) in die Halogen-Kohlenstoff-Bindung X–R eingefügt. Anschließend folgt eine Transmetallierung (**B**), in der das Halogenatom gegen den Rest R' ausgetauscht wird.

### 3.1.3.1 Suzuki-Kupplung

Bei der Suzuki-Kupplung werden Organobor-Verbindungen mit einem Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylhalogenid bzw. einem -sulfonat umgesetzt. Im Gegensatz zur Stille- und Heck-Reaktion läuft diese Kupplung nicht unter neutralen Reaktionsbedingungen ab. Eine zuge-setzte schwache Base wie Natrium- oder Cäsiumcarbonat, Bariumhydroxid aber auch Fluorid aktiviert die Alkylboronsäure durch Bildung eines tetravalenten Boranions. In zu stark alkalischer Lösung zersetzen sich Boroderivate jedoch.<sup>[94,116,117]</sup> Nach der oxidativen Addition des Kohlenstoff-Halogenids an Pd(0) erfolgt die Transmetallierung. Dabei wird der Rest R' des Bororganyls gegen das Halogenatom am Pd(II) ausgetauscht, so dass Palladium neben den

zwei Triphenylphosphin-Liganden zwei organische Reste R und R' trägt. Anschließend folgt die reduktive Eliminierung der neu verknüpften Substanz R-R' und die damit verbundene Rückbildung zum Pd(0)-Katalysator.<sup>[114]</sup>

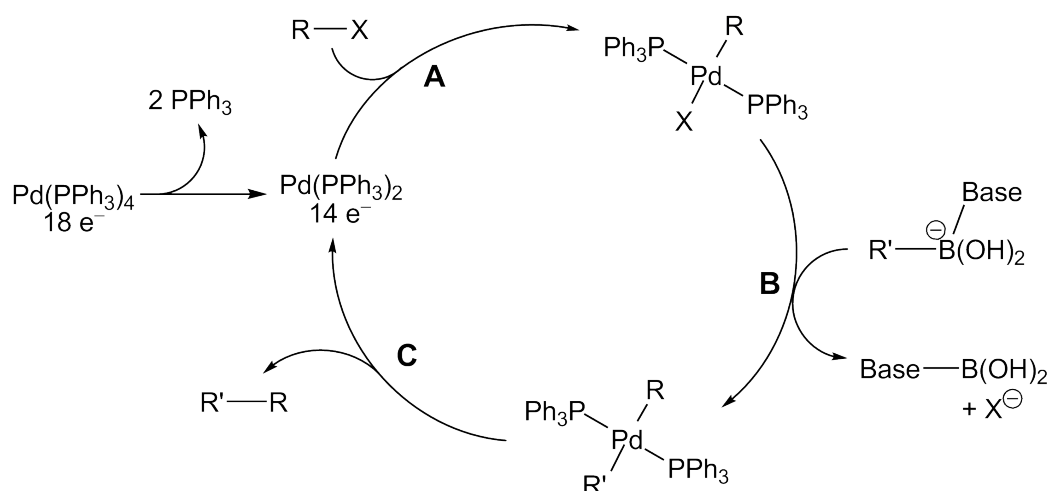


Abbildung 3.6: Allgemeiner Mechanismus der Suzuki-Kupplung: Oxidative Addition **A**, Transmetallierung **B**, reduktive Eliminierung **C** sind auch hier gekennzeichnet.<sup>[114]</sup>

Organobor-Verbindungen zeigen eine höhere Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen als Organozink- oder Grignard-Verbindungen. Zudem sind sie selten toxisch und relativ stabil gegenüber Wärme, Luft und Feuchtigkeit.<sup>[113, 116, 118]</sup> Weitere Vorteile entstehen durch die milde Reaktionsführung, die auch wässrig-organische Lösungsmittelgemische erlaubt.<sup>[119]</sup>

Für die Suzuki-Reaktion stehen verschiedene Lösungsmittel und Basen zur Verfügung. Mit den meisten Reagenzien läuft die Suzuki-Kupplung in einem Lösungsmittelgemisch aus wässriger Natriumcarbonat-Lösung und Benzol mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in guten Ausbeuten ab. Für sterisch anspruchsvolle oder elektronenziehend substituierte Arylboronsäuren hat sich jedoch wässrige Bariumhydroxid-Lösung in 1,2-Dimethoxyethan als vorteilhaft erwiesen.<sup>[116]</sup>

### 3.1.3.2 Stille-Kupplung

Während in der Suzuki-Kupplung Boronsäuren eingesetzt werden, finden in der Stille-Kupplung Organozinn-Verbindungen Verwendung. Als organische Elektrophile dienen meist Halogenide oder Triflate, in dieser Arbeit wurden ausschließlich Chloride eingesetzt; die bei der Umsetzung entstehenden Trialkylzinnhalogenide sind toxisch. Wie die anderen palladiumkatalysierten Reaktionen erfolgt auch diese Kupplung über die oxidative Addition und anschließende Transmetallierung zur Pd(II)-Zwischenstufe, welche die Reste R und R' enthält (s. Abb. 3.7). Durch reduktive Eliminierung wird die katalytisch aktive Spezies Pd(0) regeneriert und das Substitutionsprodukt R–R' freigesetzt.<sup>[97]</sup>

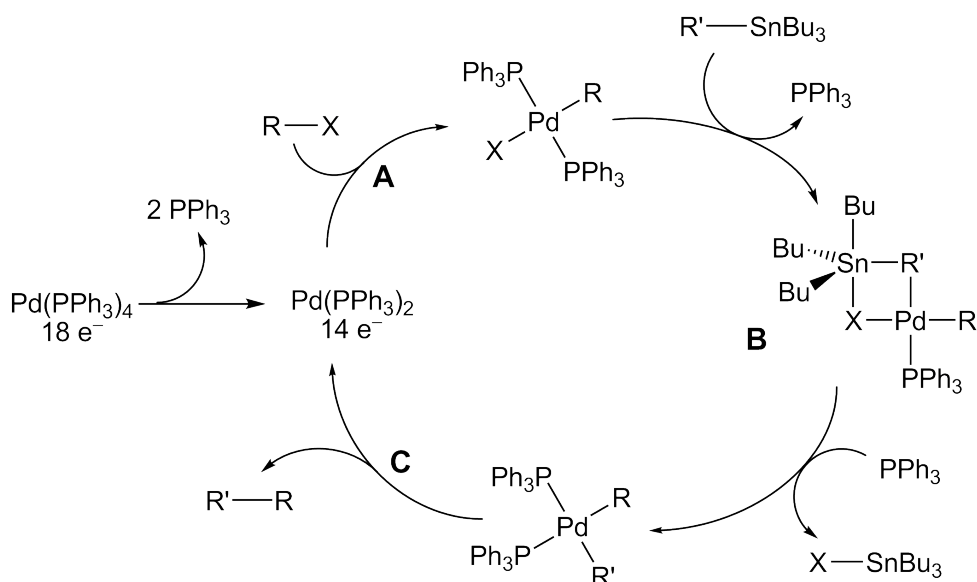


Abbildung 3.7: Schema des Mechanismus der Stille-Kupplung nach einem Postulat von ESPINET.<sup>[120]</sup> Auch bei diesem Mechanismus können die Schritte oxidative Addition **A**, Transmetallierung **B** (über zwei Reaktionsschritte) und reduktive Eliminierung **C** zugeordnet werden.

Ein Tetraalkylstannan überträgt nur einen der organischen Reste. Da die Übertragung für einfache Alkylreste am langsamsten ist, kann ein unsymmetrisches Organozinn-Reagenz gewählt werden, das neben drei einfachen Alkylresten einen vierten Rest wie z. B. einen Aryl- oder Vinylrest trägt, der in der Reaktion mit dem Elektrophil gekuppelt werden soll.<sup>[97]</sup> Abweichend von dem allgemein gültigen Mechanismus (s. Abb. 3.5) wurde 2000 von ESPINET ein neuer Mechanismus (Abb. 3.7) postuliert, in dem das Halogen als verbrückendes Atom zwischen den beiden Metallen Palladium und Zinn fungiert.<sup>[120,121]</sup>



## 3.2 Hydroxy-substituierte Arylhalogenide und ihre Verwendung

### 3.2.1 Synthese von 2-Iodresorcin (**12**) und 2-Bromresorcin (**14**)

Weitere Bausteine, die in mehreren Synthesen von Bedeutung sind, sind 2-Iod- und 2-Bromresorcin (**12** bzw. **14**). 2-Iodresorcin (**12**) kann durch Umsetzung von Resorcin (**11**) mit Iod in Wasser bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min als Rohprodukt gewonnen werden. Nach Umkristallisieren bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Chloroform wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 70 % Ausbeute isoliert.<sup>[122]</sup> Verschiedene Versuche haben gezeigt, dass das Umkristallisieren des Resorcins aus Toluol die Ausbeute und Reinheit bei der Iodierung deutlich erhöht. Die Wahl der Reaktionsbedingungen ermöglicht es offenbar, trotz sterischen Anspruchs Resorcin (**11**) selektiv in 2-Position zu substituieren.

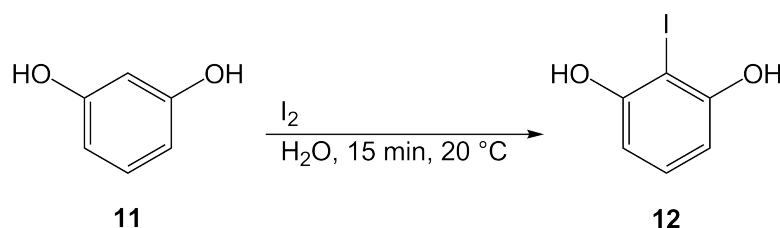


Abbildung 3.8: Synthese von 2-Iodresorcin (**12**) durch Iodierung von Resorcin (**11**)

2-Bromresorcin (**14**) wird durch Bromierung von Resorcin (**11**) in zwei Syntheseschritten dargestellt.<sup>[123,124]</sup> Die erste Umsetzung ist dabei die Bromierung von Resorcin (**11**) zu 2,4,6-Tribromresorcin (**13**), die mit ca. 70 % Ausbeute durchgeführt werden konnte. Durch Reduktion des farblosen Feststoffs mit Natriumsulfit in basischer Lösung konnte durch 15 min Rühren bei Raumtemperatur nach Aufarbeitung und Kristallisation 2-Bromresorcin (**14**) in 85 % Ausbeute erhalten werden. In diesem Fall sind keine Reaktionsbedingungen bekannt, die selektiv die Darstellung von 2-Bromresorcin (**14**) in einem Schritt ermöglichen.

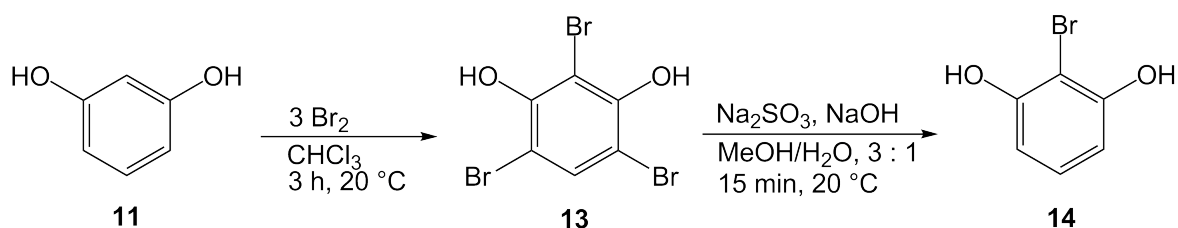


Abbildung 3.9: Synthese von 2-Bromresorcin (**14**) durch Bromierung von Resorcin (**11**) zu Tribromresorcin **13** und anschließende selektive Reduktion

Für die sich anschließenden Reaktionen macht es zum Teil wenig Unterschied, welches Arylhalogenid verwendet wird. Da sich die Brom-Verbindungen jedoch als stabiler erwiesen als Iodresorcin **12**, wurde bevorzugt die zweistufige Synthese angewandt, wenn das Produkt nicht sofort bzw. nicht komplett weiter umgesetzt wurde. Von den Iod-Verbindungen konnten sowohl optisch als auch massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch nach mehreren Tagen bis wenigen Wochen trotz dunkler, trockener oder kühler Lagerung Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

In allen der in dieser Arbeit vorgestellten Synthesewege folgt auf die Synthese der Arylhalogenide eine Veretherung der Hydroxy-Funktionen. Die Veretherung kann entweder mittels Williamson-Ethersynthese oder über eine Mitsunobu-Reaktion erfolgen. Für die Williamson-Veretherung wird neben dem entsprechenden Halogenresorcin ein Alkylhalogenid verwendet, während bei der Mitsunobu-Reaktion ein (käuflicher) Alkohol mit den sauren Phenol-Funktionen reagiert. Da die letztgenannte Variante den Reaktionsweg in guten Ausbeuten verkürzt und oftmals durchgeführt wurde, soll der Mechanismus im Folgenden kurz erläutert werden.

### 3.2.2 Mitsunobu-Reaktion

Die Mitsunobu-Reaktion ist eine der Reaktionen, welche die Synthesewege teilweise abkürzen konnte und sich gleichzeitig unter milden Bedingungen durchführen ließ.<sup>[125,126]</sup> In früheren Arbeiten von LÜNING wurden häufig  $\omega$ -Halogen-1-alkene verwendet, die in einer Williamson-Veretherung mit Resorcin-Derivaten umgesetzt wurden.<sup>[25,127]</sup> Diese Alkene mussten teilweise erst aus dem entsprechenden Alkohol synthetisiert werden (s. Abb. 3.29). Anders als die Veretherung erfolgt die Mitsunobu-Reaktion direkt mit den entsprechenden  $\omega$ -Hydroxy-1-alkenen (s. Abb. 3.10 und 3.11).

Um Säuren oder Phenole und aliphatische Alkohole miteinander reagieren zu lassen, muss die Hydroxy-Funktion des aliphatischen Alkohols erst aktiviert werden. Durch die Verwendung von Diethylazodicarboxylat (DEAD) und Triphenylphosphin wird diese Umsetzung ermöglicht. Mit Hilfe von Triphenylphosphin wird in situ aus der Hydroxy-Funktion des aliphatischen Alkohols eine gute Abgangsgruppe generiert.

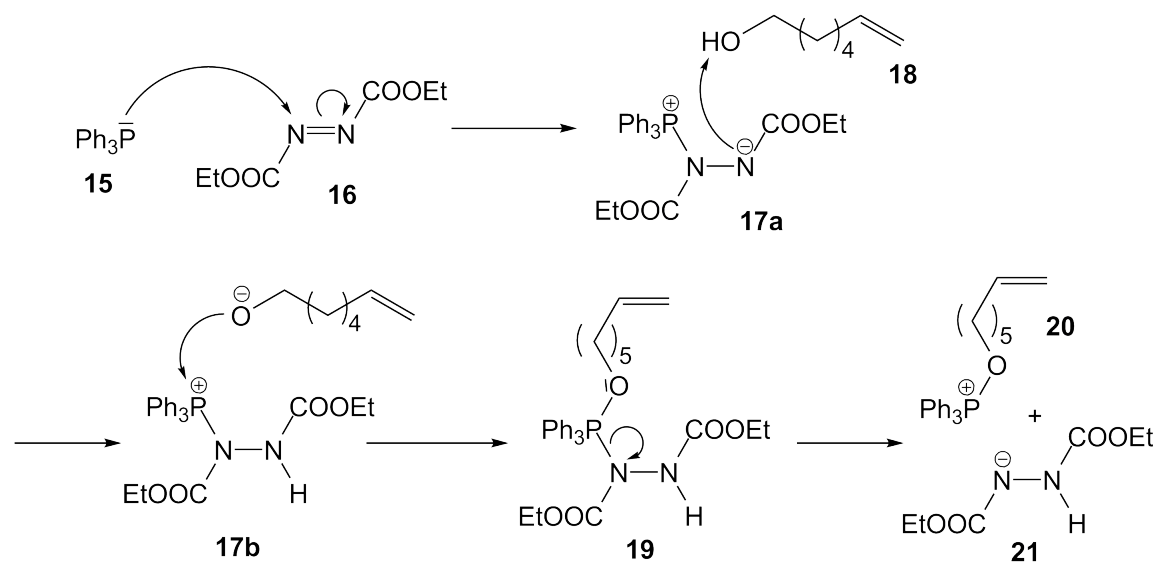


Abbildung 3.10: Bei der Mitsunobu-Reaktion erfolgt die Aktivierung des Alkohols, hier am Beispiel von 6-Hepten-1-ol (**18**), mit Hilfe von Diethylazodicarboxylat (**16**) und Triphenylphosphin (**15**).

Nach der Aktivierung des aliphatischen Alkohols erfolgt der nucleophile Angriff des Phenolats (**22b**) (bzw. des Säureanions) auf das positiv-polarisierte Kohlenstoff-Atom des Alkohols, so dass der entsprechende Aryl-Alkyl-Ether **23** gebildet werden kann.

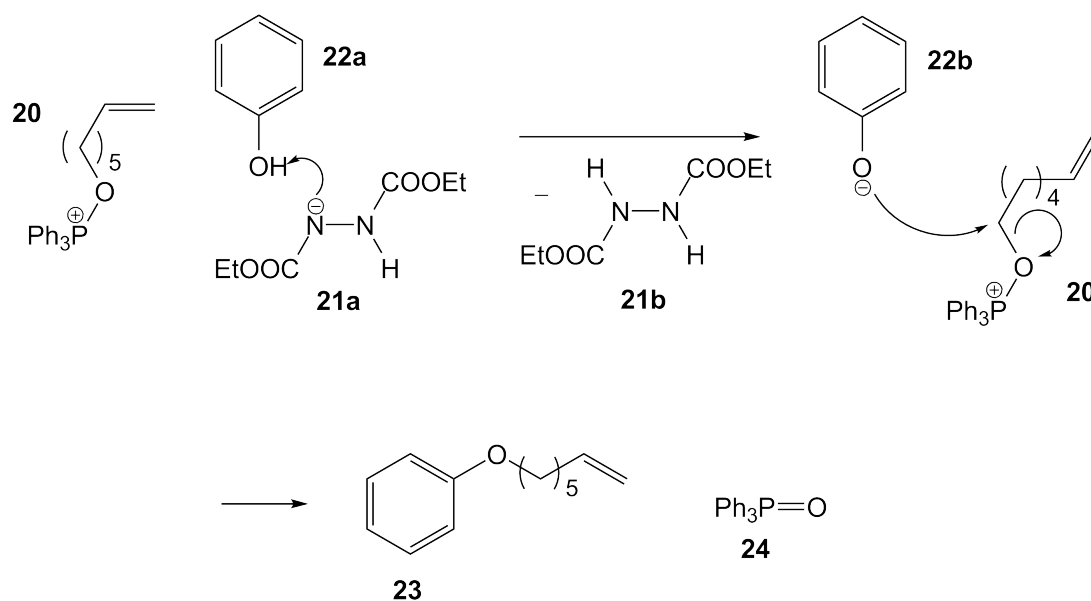


Abbildung 3.11: Nach der Aktivierung des Alkohols mit Triphenylphosphin zu **20** erfolgt die Synthese des Aryl-Alkyl-Ethers **23**.

Statt Diethylazodicarboxylat (DEAD) können auch andere Dialkylazodicarboxylate verwendet werden, z. B. Diisopropylazodicarboxylat (DIAD). LIPSHUTZ beschreibt die Synthese und Verwendung von Di-*p*-chlorbenzylazodicarboxylat (DCAD).<sup>[126]</sup> Dieses Azodicarboxylat zeigt ähnlich gute Reaktivität wie DEAD oder DIAD und ist bei Raumtemperatur fest und stabil. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich die Nebenprodukte deutlich besser abtrennen lassen. Neuere Untersuchungen von LEPORE haben gezeigt, dass sich die Ausbeute der Mitsunobu-Reaktion von sterisch gehinderten Phenolen durch Ultraschall und Erhöhung der Konzentration deutlich verbessern lässt.<sup>[128]</sup>

### 3.3 Synthese des Phenanthrolins **29** für heteroleptische Komplexe

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe LÜTZEN (Kékulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn) sollte ein Ligand zur Kupfer-Komplexierung entwickelt werden, der in der Lage ist, einen 1 : 1 : 1-Komplex mit einem Resorcaren-substituierten Bipyridin und Kupfer(I) zu bilden (s. Kap. 1.3). Um gleichzeitig die Löslichkeit in sehr polaren organischen Lösungsmitteln zu erhöhen oder sogar in Wasser möglich zu machen, wurden die Arylbrückenköpfe des Phenanthrolins mit Tetraethylenglykolketten substituiert.

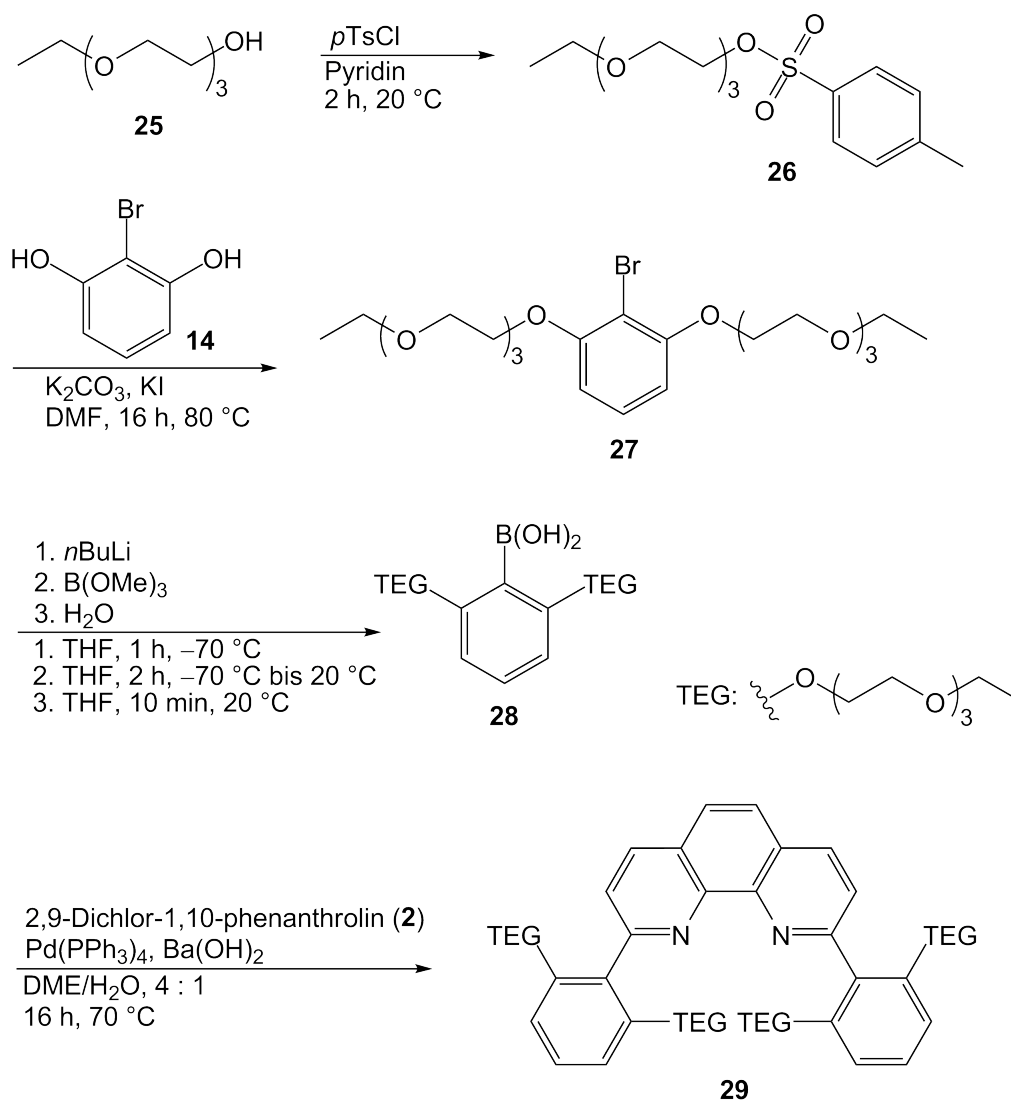


Abbildung 3.12: Übersicht über den Syntheseweg zu 2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**29**).

### 3.3.1 Versuche zur Suzuki-Kupplung mit dem Boronsäureester **30**

HASS stellte für erste Versuche 2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäurepinakol-ester (**30**) zur Verfügung. Mit diesem Baustein wurden in mehreren Varianten Suzuki-Kupplungen mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) durchgeführt, die leider erfolglos blieben (s. Abb. 3.13). Eine detailliertere Beschreibung erfolgt in Tab. 3.1, Kap. 3.3.3.

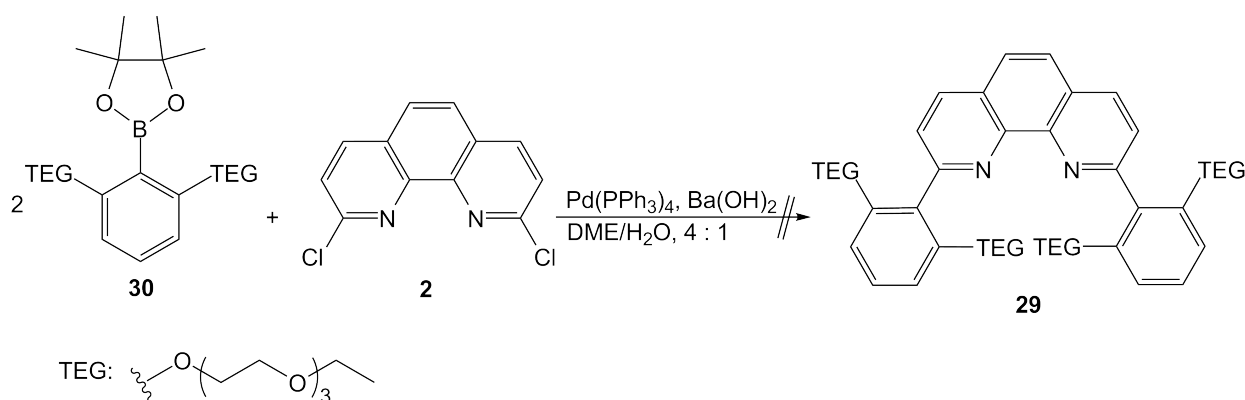


Abbildung 3.13: Erfolgreiche Syntheseversuche zum 2,9-bisaryl-substituierten 1,10-Phenanthrolin **29** mit Polyether-Ketten an den Arylbrückenköpfen.

Bei den Syntheseversuchen konnte lediglich das in 2-Position unsubstituierte 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**34**) sowie 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) isoliert und charakterisiert werden. Auch nach Zusatz von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid zur Aktivierung der Boronsäure blieb die Reaktion erfolglos (s. Tab. 3.1). Vergleichsreaktionen mit 2,6-Bis(hex-5-enoxy)phenylboronsäure (**110**) führten zum gewünschten Produkt, so dass generelle Fehler in der Syntheseführung ausgeschlossen werden konnten.

### 3.3.2 Synthese der Phenylboronsäure **28**

Die bei der Synthese des Boronsäurepinakolesters **30** verwendeten Reaktionen konnten teilweise für die Darstellung der Phenylboronsäure **28** übernommen und durch Änderungen der Reaktionsbedingungen bei der Veretherung des Tosylats mit Iod- bzw. Bromresorcin **12** bzw. **14** verbessert werden.

Der erste Reaktionsschritt, die Synthese des *p*-Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)esters (**26**), wurde nicht verändert (s. Abb. 3.14). Die Reaktion wurde in Pyridin mit Triethylglykolmonoethylether (**25**) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid durchgeführt. Sie führte nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur ohne weitere Reinigung in 97% Ausbeute zum gewünschten Produkt.<sup>[129]</sup> Das zweite Edukt, 2-Bromresorcin (**14**) bzw. 2-Iodresorcin (**12**), wurde wie beschrieben synthetisiert (s. Abb. 3.8 und Abb. 3.9).

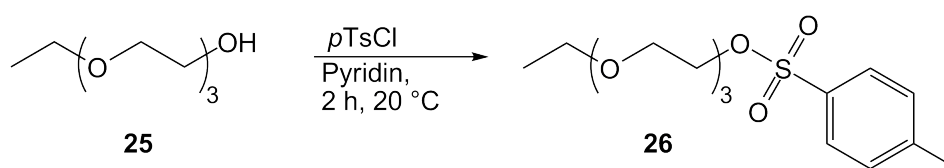


Abbildung 3.14: Synthese des *p*-Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)esters (**26**) aus *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Triethylglykolmonoethylether (**25**).

Die Veretherung zu 2-Brom- bzw. 2-Iod-1,3-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**27**) bzw. (**31**) wurde statt in Ethanolat in trockenem *N,N*-Dimethylformamid mit Kaliumcarbonat als Base durchgeführt (s. Abb 3.16 und Abb. 3.15). 16 h Erhitzen bei 60 °C führte in Ausbeuten von 49 % bzw. 80 % bei der Synthese mit 2-Bromresorcin (**14**) zu den gewünschten Produkten. Die bisher verwendete Synthese mit Ethanolat lieferte das veretherte 2-Iodbenzol **31** lediglich in 34 % Ausbeute. Da die Reaktion ausgehend von 2-Bromresorcin (**14**) deutlich höhere Ausbeuten bietet, wurde anschließend auf den Syntheseweg mit Iod verzichtet.

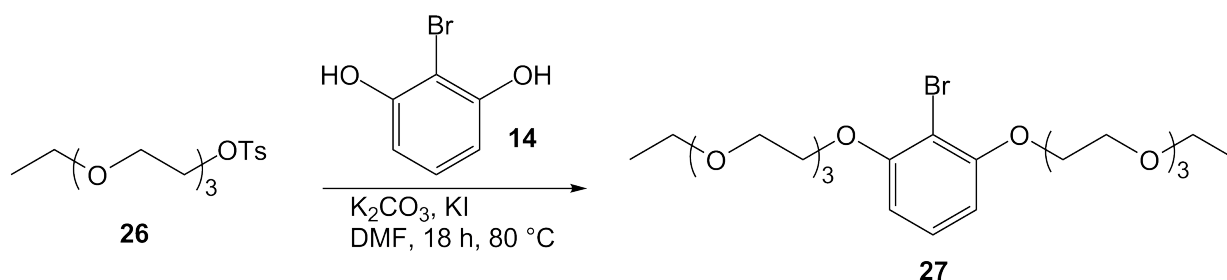


Abbildung 3.15: Synthese von 2-Brom-1,3-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**27**) mit verbesserten Reaktionsbedingungen gegenüber der Originalvorschrift.<sup>[53]</sup>

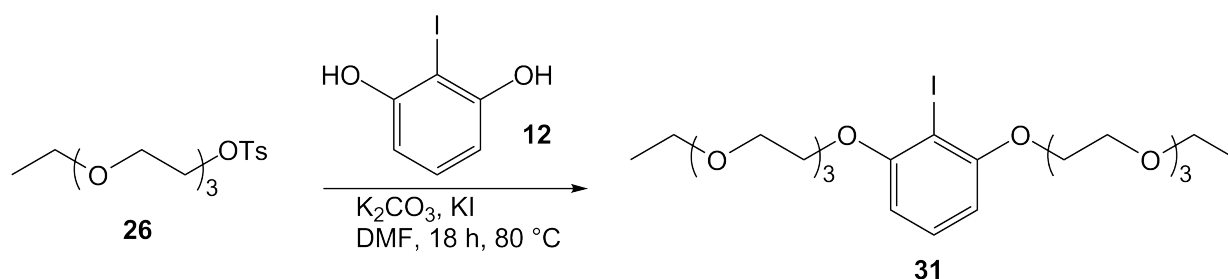


Abbildung 3.16: Synthese von 2-Iod-1,3-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**31**).

Für die Synthese der Boronsäure **28** scheint es kaum Unterschied zu machen, ob die entsprechende Brom- oder Iodverbindung **27** bzw. **31** eingesetzt wird, beide

Synthesewege führen zum gewünschten Produkt (s. Abb. 3.17). Die 2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäure (**28**) ist im Gegensatz zu den bereits bekannten 2,6-disubstituierten Boronsäuren<sup>[25,88,127]</sup> nicht stabil genug, um isoliert zu werden. Aus den genannten Arbeiten ist aber auch bekannt, dass von den Boronsäuren auch das Rohprodukt in der Suzuki-Kupplung verwendet werden kann. Die erfolgreiche Synthese zur Boronsäure wurde durch Aufnahme eines ESI-Massenspektrums des Rohproduktes und teilweise <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

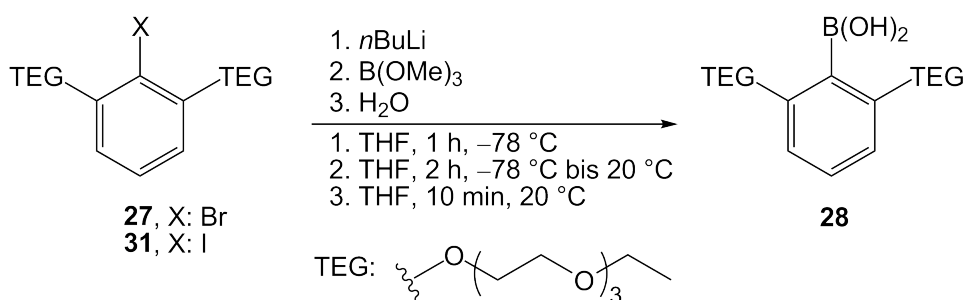


Abbildung 3.17: Synthese der Boronsäure **28** durch Brom-Lithium-Austausch und anschließende Substitution mit Trimethylborat und wässrige Aufarbeitung.

Mehrere Versuche, die flüssige Boronsäure **28** säulenchromatographisch zu isolieren, scheiterten und führten lediglich zu 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**34**). Auch Entfernen des Lösungsmittels in der Kälte, Reduktion der Kieselgelmengen bei der säulenchromatographischen Reinigung oder Variation des Laufmittels zum Einstellen eines höheren  $R_f$ -Wertes erwiesen sich als ungeeignet, reine Boronsäure zu isolieren. Der von HASS synthetisierte Boronsäurepinakolester **30** ist bei der Reinigung und Isolierung, ebenso wie andere bekannte Boronsäureester, stabiler als die Boronsäure. Nachdem er sich in der Suzuki-Kupplung jedoch nicht erfolgreich umsetzen ließ, wurde die Boronsäure **28** als Rohprodukt eingesetzt, da sie sterisch weniger anspruchsvoll und eventuell reaktiver ist als der Pinakolester.

Einen Erklärungsversuch zur Instabilität der Boronsäure **28** soll Abb. 3.18 liefern. Durch die weiteren Sauerstoff-Atome in den Seitenketten der Boronsäure kann sich durch 7-Ring-Bildung eine koordinative Bindung zwischen einem Sauerstoff-Atom der Kette und der Elektronenlücke des Bor-Atoms ausbilden, wodurch die Bor-Kohlenstoff-Bindung gelockert wird.



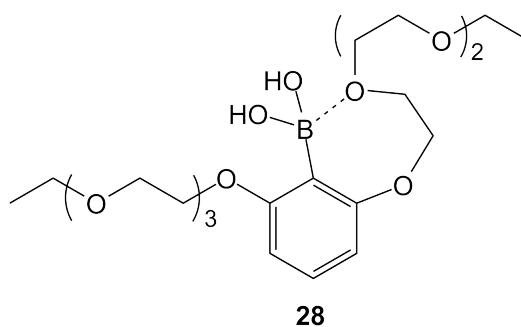


Abbildung 3.18: Durch ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs kann die Elektronenlücke des Bor-Atoms der Boronsäure **28** eventuell aufgefüllt werden. Die Folge ist eine gelockerte Kohlenstoff-Bor-Bindung, was zur Instabilität dieser Boronsäure beitragen könnte.

### 3.3.3 Darstellung von 2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**29**)

Der Boronsäureester **30** sowie die Boronsäure **28** wurden mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt. In den Versuchen zur Synthese des Kupplungsproduktes 2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**29**) konnten mit der Boronsäure erste Erfolge erzielt werden (s. Tab. 3.1). Durch ESI-MS-Analytik, auch der Rohprodukte, wurde neben dem einfach substituierten Phenanthrolin 2-[2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**32**) das zweifach substituierte Phenanthrolin **29** nachgewiesen. In diesen ersten Reaktionen konnte allerdings nur das einfach gekuppelte Produkt **32** isoliert werden (s. Abb. 3.20). Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Versuche zur Suzuki-Kupplung mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen.

Tabelle 3.1: Übersicht über die Versuche zur Suzuki-Kupplung von 2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäurepinakolester (**30**) bzw. von 2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäure (**28**) mit 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin **2** und **10**. Als Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet.

	<b>Reaktionsbedingungen</b>	<b>Produkte</b>	<b>Analytik</b>
1	2.5 Äquiv. Boronsäureester <b>30</b> , 60 °C, 40 h; erneut Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> da- zu, 80 °C, 3 d	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxa- dodecyl)benzol ( <b>34</b> )	EI-/CI-MS
2	2.5 Äquiv. Boronsäureester <b>30</b> , 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin, Tetrabutylammoniumfluorid, 60 °C, 64 h	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxado- decyl)benzol ( <b>34</b> )	ESI-MS
3	3 Äquiv. Boronsäure <b>28</b> , 2,9- Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 60 °C, 16 h, 80 °C, 2 h	2,9- mono-substituiertes Kupplungs- produkt <b>32</b> , 1,3-Bis(1,4,7,10- tetraoxadodecyl)benzol ( <b>34</b> )	ESI-MS, NMR
4	3 Äquiv. Boronsäure <b>28</b> , 2,9- Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 75 °C, 16 h	2,9- 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadode- cyl)benzol ( <b>34</b> ), 2,9-Dichlor-1,10- phenanthrolin ( <b>2</b> )	ESI-MS
5	3 Äquiv. Boronsäure <b>28</b> , 2,9- Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 60 °C, 18 h	2,9- mono-substituiertes Kupplungs- produkt <b>32</b> , 1,3-Bis(1,4,7,10- tetraoxadodecyl)benzol ( <b>34</b> ), 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> )	ESI-MS, NMR
6	3 Äquiv. Boronsäure <b>28</b> , 2,9- Diiod-1,10-phenanthrolin ( <b>10</b> ), 60 °C, 18 h	2,9- mono- und disubstituiertes Kupplungsprodukt <b>33</b> und <b>29</b> , 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadode- cyl)benzol ( <b>34</b> ), 2,9-Diiod-1,10- phenanthrolin ( <b>10</b> )	ESI-MS, NMR

Die folgenden ESI-Massenspektren (s. Abb. 3.19) wurden vom Rohprodukt aufgenommen. Zu erkennen ist, dass neben dem gewünschten Produkt mit  $m/z = 1037$  ( $\mathbf{29} + \text{H}^+$ ) bzw.  $m/z = 1059$  ( $\mathbf{29} + \text{Na}^+$ ) auch jeweils das monoaryl-substituierte Phenanthrolin  $\mathbf{32}$  ( $m/z = 643$ ,  $\mathbf{32} + \text{H}^+$  bzw.  $m/z = 665$ ,  $\mathbf{32} + \text{Na}^+$ ) sowie  $\mathbf{33}$  ( $m/z = 735$ ,  $\mathbf{33} + \text{H}^+$ ) entstanden ist.

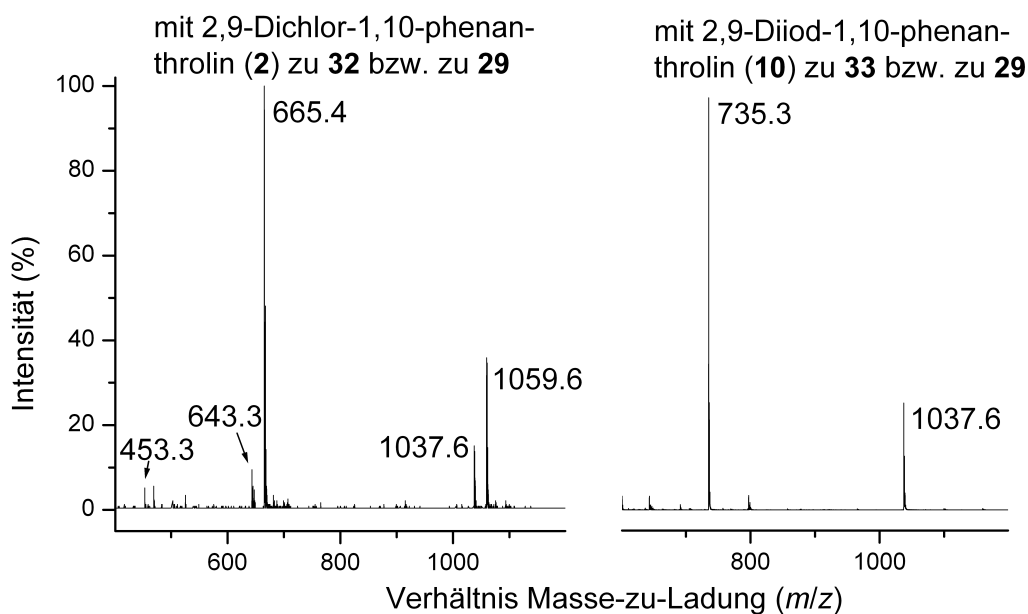


Abbildung 3.19: Im linken ESI-Massenspektrum ist zu erkennen, dass neben dem bisaryl-substituierten Phenanthrolin  $\mathbf{29}$  ( $m/z = 1037$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ ,  $1059$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ ) auch monoaryl-substituiertes Produkt  $\mathbf{32}$  ( $m/z = 665$ ) entstanden ist. Bei der Kupplung mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( $\mathbf{10}$ ) konnte in den ersten Versuchen nur das monoaryl-substituierte Phenanthrolin  $\mathbf{33}$  ( $m/z = 735$ ) isoliert werden (rechtes ESI-MS-Spektrum).

Bei den Suzuki-Kupplungen, die zu diesen ESI-Massenspektren führten, konnte nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung lediglich das monoaryl-substituierte Phenanthrolin  $\mathbf{32}$  bzw.  $\mathbf{33}$  isoliert werden. Als Nebenprodukte wurden 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( $\mathbf{2}$ ) sowie 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol ( $\mathbf{34}$ ) gefunden.

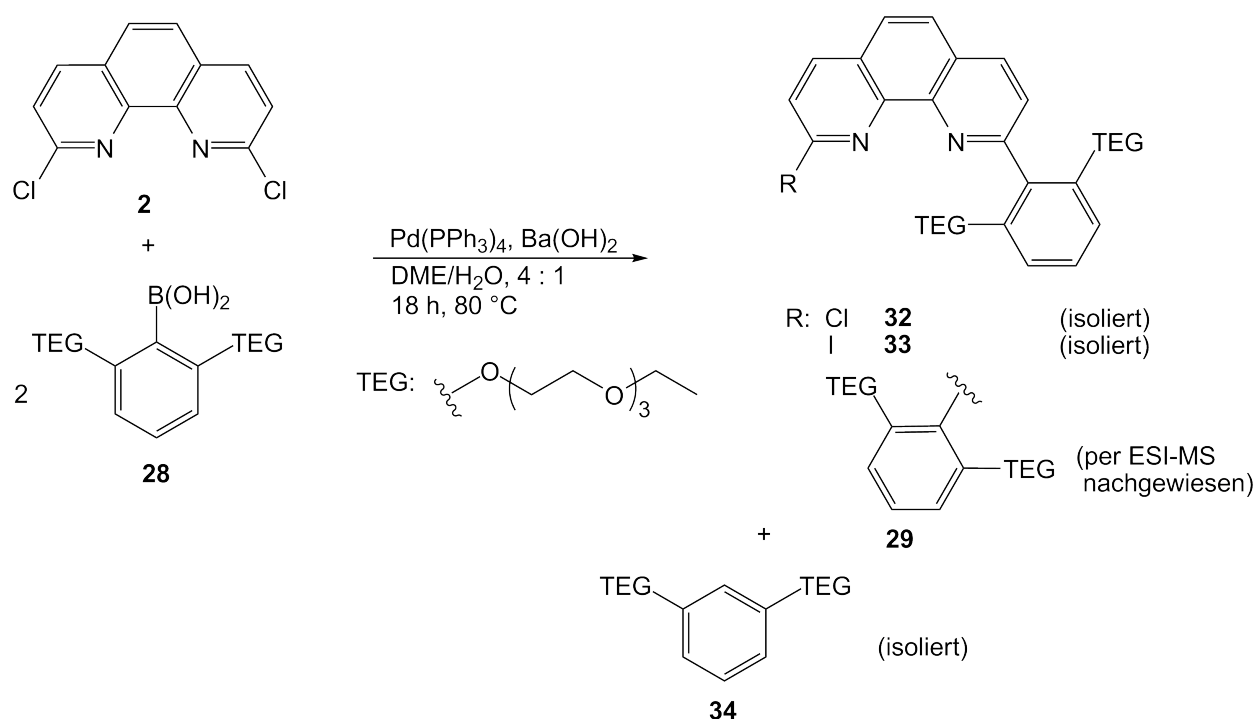


Abbildung 3.20: Isolierte bzw. nachgewiesene Produkte **32**, **33** und **34** bzw. **29**, die bei der Suzuki-Kupplung des Boronsäure-Rohproduktes **28** mit 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin (**2** bzw. **10**) entstehen.

Die Verwendung von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) versprach nach erster Analytik des Rohproduktes mehr Erfolg. Aber auch hier konnte das gewünschte zweifach-substituierte Phenanthrolin **29** erst isoliert werden, nachdem die Reaktionszeit verdoppelt wurde. Nach 18 h Rühren bei 60 °C unter Stickstoff-Atmosphäre wurden erneut Boronsäure **28** und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zum Reaktionsgemisch gegeben und der Ansatz wurde weitere 20 h bei 60 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und zweimaliger säulenchromatographischer Reinigung mittels Chromatotron konnte das gewünschte zweifach-substituierte 1,10-Phenanthrolin **29** in 2% Ausbeute isoliert werden. Im Massenspektrum, das vom Rohprodukt der erfolgreich durchgeführten Kupplung aufgenommen wurde (s. Abb. 3.21), sind keine Signale für monoaryl-substituierte Phenanthroline zu erkennen.

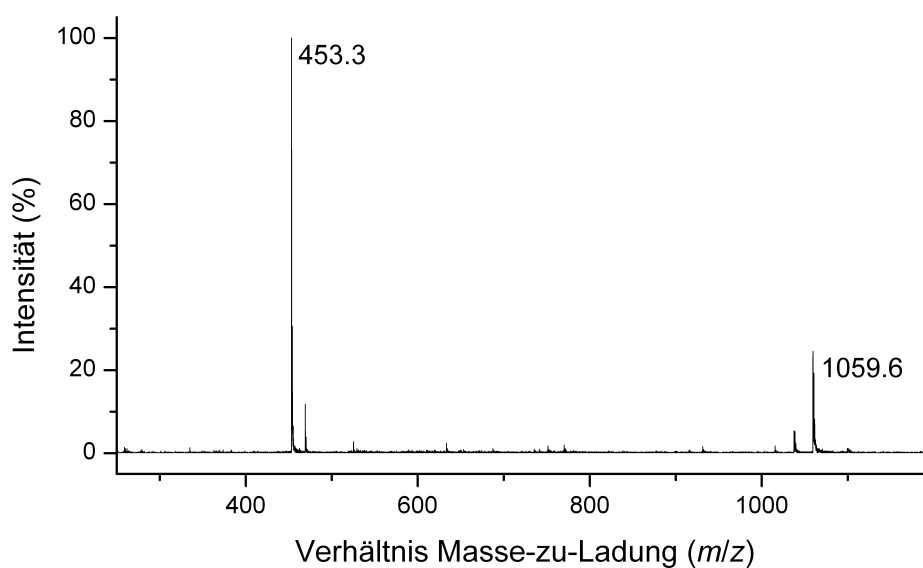


Abbildung 3.21: ESI-Massenspektrum des Rohproduktes der erfolgreichen Kupplung: Zu erkennen sind die Signale für das bisaryl-substituierte Phenanthrolin **29** ( $m/z = 1059$ ) und für 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol **34** ( $m/z = 453$ ).

Die isolierten 30 mg sind zwar wenig Ausbeute, reichten jedoch aus, um eine vollständige Charakterisierung durchzuführen. Auch die Bindungskonstanten der Wirt-Gast-Systeme aus der Kooperation mit der Arbeitsgruppe LÜTZEN (s. Kap. 1.4.3) sollten sich hiermit bestimmen lassen, stehen jedoch noch aus. Als Nebenprodukte wurden 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**34**) und 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) isoliert. Die Ausbeute sollte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gesteigert werden können. Ein Problem in der Reaktionsführung bestand u. a. darin, dass die eingesetzte Stoffmenge der Boronsäure **28** nicht bekannt ist, da sie als Rohprodukt eingesetzt wird. Möglicherweise lassen sich bessere Ausbeuten erzielen, wenn z. B. ein Ester der Boronsäure verwendet wird, der isoliert werden kann, sterisch aber weniger anspruchsvoll ist als der Boronsäurepinakolester **30**. Dadurch könnte eine definierte Menge an Boronsäure bzw. -ester eingesetzt werden.

Im Gegensatz zu den bisherigen Erkenntnissen<sup>[88]</sup> scheint die Verwendung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) nicht zwangsläufig zu ähnlich guten Ergebnissen zu führen wie die Verwendung von 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**). Es scheint von der Reaktivität und der Empfindlichkeit der Kohlenstoff-Bor-Bindung abhängig zu sein, ob sich die zusätzliche Synthesestufe zu 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) lohnt oder diese sogar nötig ist.

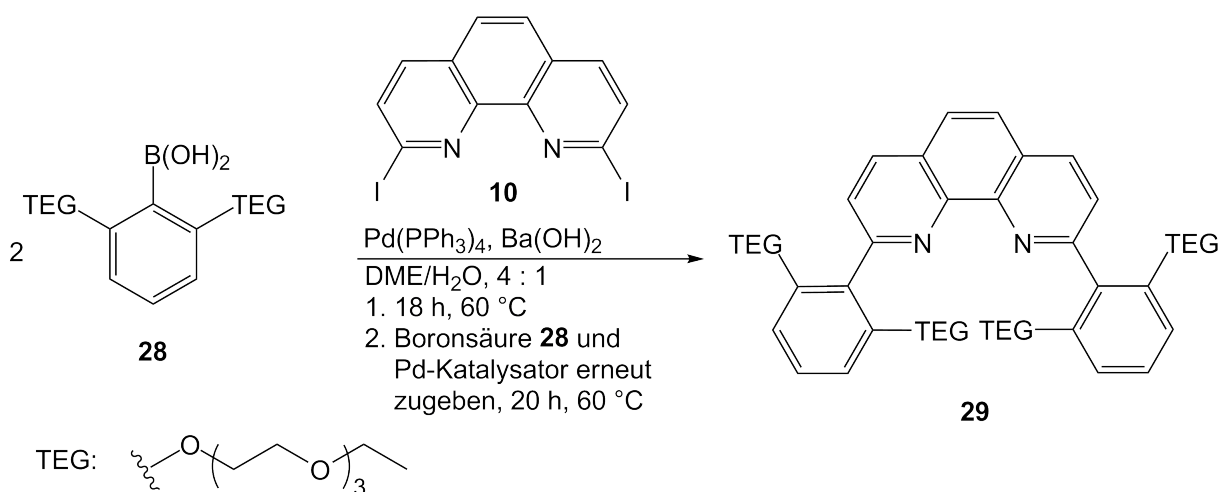


Abbildung 3.22: Durch Variation der Reaktionsbedingungen und Verwendung von 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) konnte die Suzuki-Kupplung erfolgreich durchgeführt werden.

Obwohl durch die Verwendung der Boronsäure **28** anstelle des Boronsäurepinakolesters **30** erste Kupplungserfolge erzielt werden konnten, gelang die Synthese des bisaryl-substituierten Phenanthrolins **29** erst, nachdem statt 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) das reaktivere 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) in der Suzuki-Kupplung eingesetzt wurde.

### 3.4 Darstellung von bisaryl-substituierten 1,10-Phenanthrolinen mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen

Das folgende Syntheschema zeigt den Syntheseweg zu Phenanthrolinen mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen wie das bimakrocyclische Phenanthrolin. Als Ausgangsverbindung für die Darstellung der Arylbrückenköpfe wurde 4-Iodresorcin (**35**) verwendet.

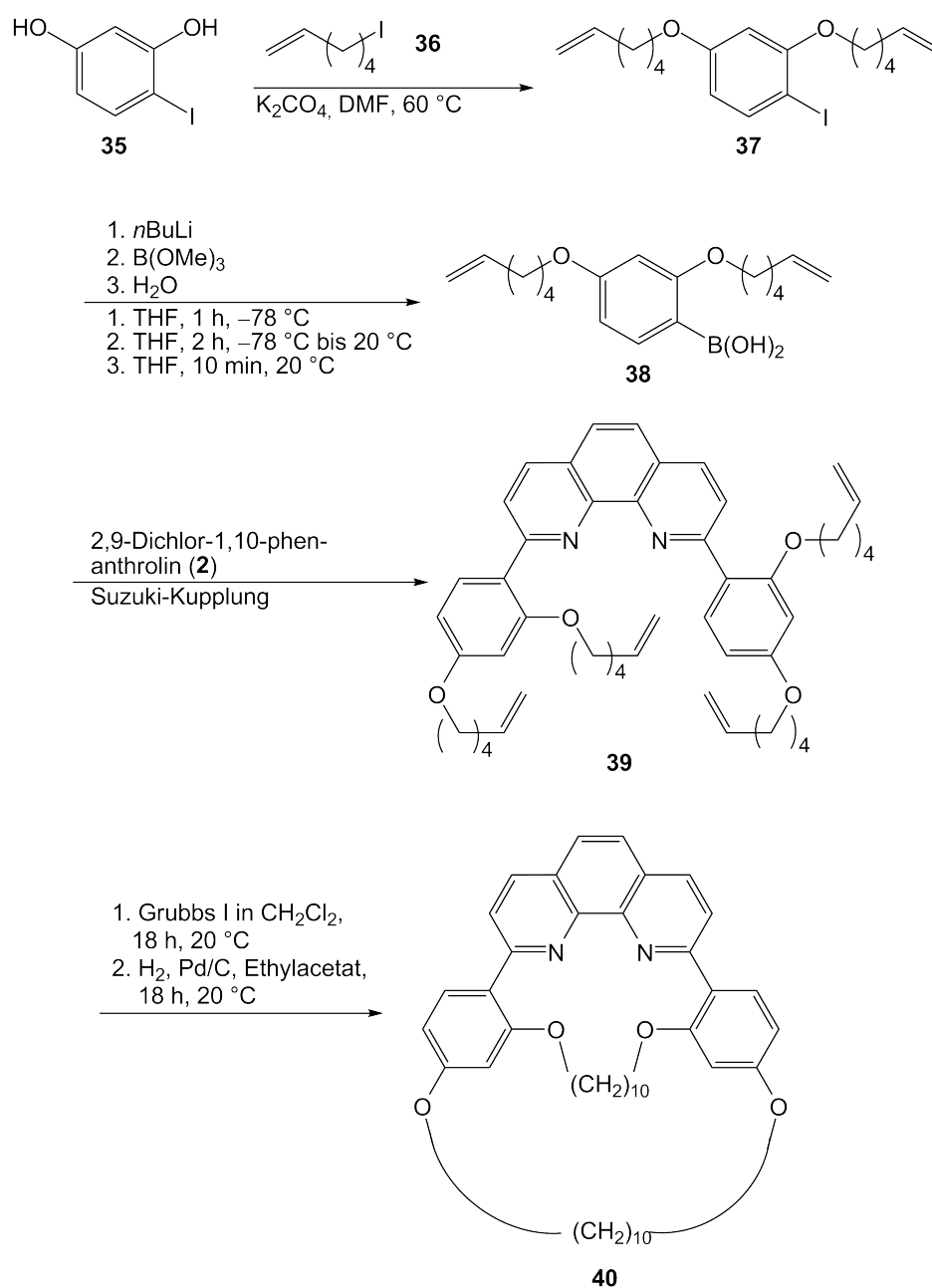


Abbildung 3.23: Geplanter Syntheseweg zum konkaven Phenanthrolin **40** mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen.

### 3.4.1 Ringschlussmetathese

Neben der erwähnten Suzuki-Kupplung und der Mitsunobu-Veretherung ist Ringschlussmetathese eine weitere Reaktion, die in dieser Arbeit mehrfach durchgeführt wurde. Sie dient dem Aufbau von Mono- oder Bimakrocyclen und soll im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Die Metathese ist eine metallkatalysierte Methode zum Verknüpfen von Doppelbindungen (s. Abb. 3.24). Es existieren verschiedene Varianten wie Ringschlussmetathese (RCM), Kreuzmetathese (CM), Ringöffnungsmetathese (ROM) und Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP). Für die Arbeiten auf dem Gebiet der Metathese wurde 2005 der Nobelpreis an CHAUVIN, GRUBBS und SCHROCK vergeben.<sup>[130–132]</sup> Die Metathese ist vielseitig einsetzbar, sie bietet für viele Substanzen, u. a. auch für Naturstoffe wie das Fungizid „Fluvirucin B“, einen eleganten Zugang, da sie katalytisch unter milden Bedingungen verläuft. Die benötigten Alkene sind meist billiger als die Substrate für andere C–C-Verknüpfungsreaktionen wie Stannane, Borane oder Triflate und zudem ist die Reaktionskontrolle über die Chemo-, Regio- und zum Teil sogar Stereoselektivität leicht möglich.<sup>[133–136]</sup> Die genannten Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Substrate machen die Ringschlussmetathese auch für die industrielle Anwendung interessant.

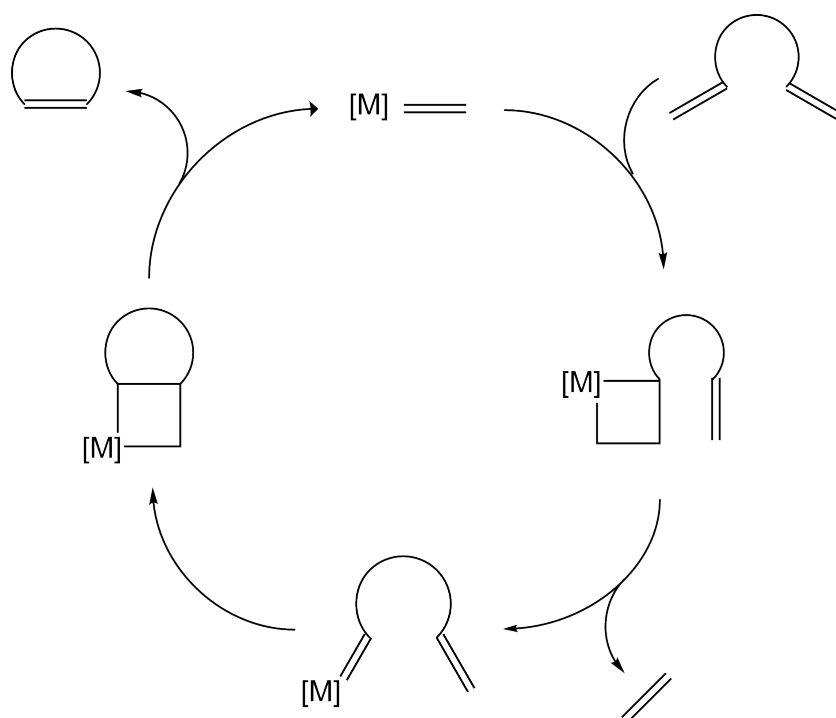


Abbildung 3.24: Allgemeines Schema der Alkenmetathese am Beispiel der Ringschlussmetathese; metallorganischer Katalysator [M] aus Metall M und Liganden.

Bei der Alkenmetathese reagiert eines der beiden Alkene in einer [2+2]-Cycloaddition mit einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, wodurch ein Metallacyclobutankomplex entsteht. Anschließend kann durch [2+2]-Cycloreversion einerseits ein neues Alken entstehen, während andererseits das ursprüngliche Alken zurückgebildet wird (s. Abb. 3.24).<sup>[137–140]</sup>



Der Metallacyclobutankomplex zeigt die Reversibilität der Metathese-Reaktion, da es keine Präferenzen für eine der beiden möglichen Cycloreversionen gibt. Die Reversibilität wird z. B. zur Rotaxan-Synthese ausgenutzt,<sup>[141]</sup> ist ansonsten jedoch häufig unerwünscht. Das Gleichgewicht muss folglich in Richtung des gewünschten Produktes verschoben werden, weshalb bevorzugt endständige Doppelbindungen eingesetzt werden. Das bei der [2+2]-Cycloreversion entstehende Ethen kann aus der Reaktionslösung entweichen und wird dadurch dem Gleichgewicht entzogen.<sup>[142,143]</sup> Mittlerweile ist bekannt, dass Ethen in größeren Mengen gelöst im Reaktionsansatz verbleibt, so dass dieser Aspekt fraglich wird.<sup>[144,145]</sup> Im Gegensatz zum bewussten Verschieben des Gleichgewichtes kann die Reversibilität allerdings auch genutzt werden, um über kinetisch kontrollierte Zwischenprodukte zum thermodynamisch stabilsten Produkt zu gelangen.<sup>[133]</sup> Nebenprodukte können durch Oligomer-Bildung entstehen, FOGG beschreibt allerdings, dass Oligomere immer als Zwischenprodukte auftreten.<sup>[146]</sup>

Bei der Ringschlussmetathese reagieren zwei Doppelbindungen in einem Molekül miteinander, so dass ein Cyclus resultiert. Die Reaktion wird entropisch vorangetrieben, da aus einem Molekül zwei entstehen. Diese Variante der Metathese wird in dieser Arbeit verwendet, um Mono- und Bimakrocyclen aufzubauen. Die dabei entstehenden *cis*- und *trans*-Doppelbindungen werden anschließend hydriert, um Isomerengemische zu vermeiden.<sup>[45]</sup>

Die Olefinmetathese wurde bereits 1955 von ZIEGLER bei Untersuchungen zur Ethylen-Niederdruckpolymerisation entdeckt,<sup>[147]</sup> gewann aber erst durch die Entwicklung der neueren Katalysatoren-Generation (s. Abb. 3.25) an Bedeutung. Die ersten Katalysatoren, aus der Reihe der frühen Übergangsmetalle, waren zwar aktiv, zeigten aber eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, eine Tendenz zu Nebenreaktionen, und das Metall hatte oft keine definierte Oxidationsstufe.

Die neuere Katalysator-Generation dagegen ist sowohl sehr aktiv als auch stabil und tolerant gegenüber vielen funktionellen Gruppen.<sup>[133,137,142,148,149]</sup> Zu dieser Generation gehören die Wolfram- oder Molybdänalkyliden- und Rutheniumcarben-Komplexe wie z. B. der Grubbs-I-Katalysator (s. Abb. 3.25). Diese wohldefinierten Katalysatoren sind in Bezug auf die Oxidationsstufe des Metalls sowie auf die Koordinationsumgebung der Liganden größtenteils identisch.

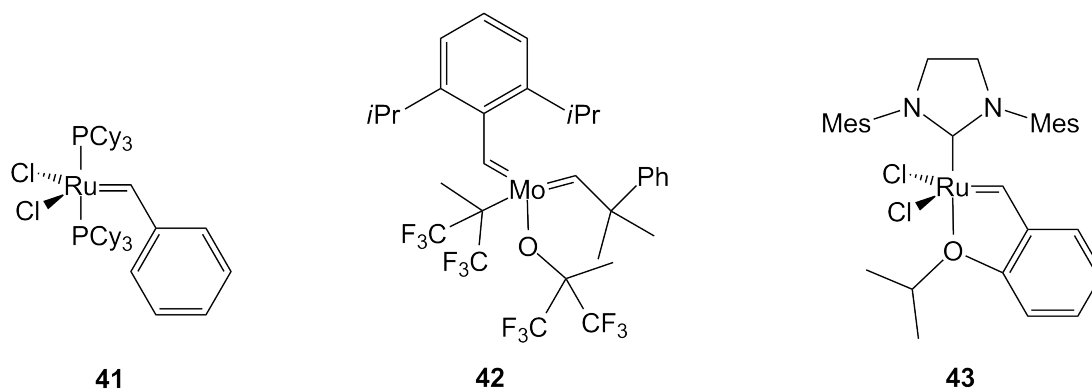


Abbildung 3.25: Katalysatoren für die Metathese: Grubbs-I- und Schrock-Carben-Komplexe **41** und **42** sowie ein neuerer Katalysator **43** nach HOVEYDA und BLECHERT.

Mittlerweile wurden weitere Katalysatoren entwickelt, darunter Phosphin-freie wie der Hoveyda-Grubbs-Katalysator (Abb. 3.25) und weitere Komplexe, die *N*-heterocyclische Carbene sowie meistens Ruthenium oder Molybdän als Metall enthalten.<sup>[150–154]</sup> Die Vielzahl an Katalysatoren ermöglicht es, gezielt achirale oder chirale Komplexe zu bilden. Über enantiomerenreine, chirale Molybdänkatalysatoren ist z. B. die Synthese von optisch reinen oder optisch angereicherten Substanzen möglich.<sup>[142]</sup>

In dieser Arbeit wird die Ringschlussmetathese in relativ verdünnter Lösung ( $c = 0.001 \text{ mol/L}$ ) durchgeführt, um Oligo- und Polymerisierungen zu vermeiden. Die bei der Ringschlussmetathese entstehenden Doppelbindungen werden in den meisten Fällen etwa im Verhältnis *cis/trans* von 1:1 gebildet. Im Falle unsymmetrischer 1,2-disubstituierter Alkene lassen sich über die vicinalen Kopplungskonstanten die Signale in NMR-spektroskopischen Messungen den *cis*- bzw. *trans*-ständigen vinyli-schen Protonen zuordnen (s. auch Kap. 8.1.1).<sup>[155]</sup> Da die Kopplungskonstante als Unterscheidungsmerkmal bei symmetrischen Alkenen entfällt, gestaltet sich hier die Zuordnung schwieriger. Über die chemische Verschiebung sind jedoch auch für symmetrische Alkene Zuordnungen von Signalen zu den *cis/trans*-ständigen Protonen veröffentlicht worden.<sup>[88,156,157]</sup> Dem stärker zu Tieffeld verschobenen Signal wurden die vinyli-schen *trans*-ständigen Protonen zugeordnet, dem weniger Tieffeld-verschobenen Signal die *cis*-ständigen Protonen. Auf dieser Grundlage erfolgte bei der durchgeführten Analytik die Zuordnung der Signale zur *cis*- bzw. *trans*-Geometrie.

### 3.4.2 Synthese von 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**38**)

Für die Synthese von 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,4)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacontaphan (**39**) wurden 2,4-disubstituierte Arylbrückenköpfe benötigt. Erste Ergebnisse zur Synthese dieser 2,4-Bis(alkenyloxy)-1-halogen-benzole wurden bereits in der eigenen Diplomarbeit erzielt.<sup>[158]</sup> Das einfachste System zu diesen Halogen-substituierten Benzolen baut auf der Iodierung von Resorcin (**11**) mit Iodmonochlorid auf.<sup>[159]</sup>

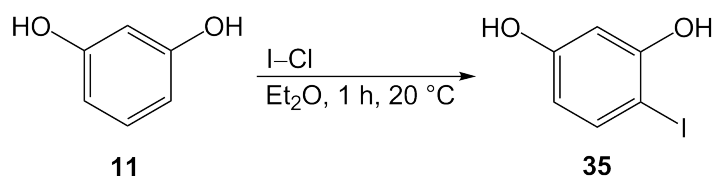


Abbildung 3.26: Selektive Iodierung von Resorcin (**11**) zu 4-Iodresorcin (**35**) mit Iodmonochlorid.

Im Vergleich zur Synthese von 2-Iodresorcin (**12**) (Abb. 3.8) zeigt sich hier, dass die Verwendung der Interhalogenverbindung Iodmonochlorid die selektive Iodierung in 4-Position möglich macht. Diese Reaktion läuft jedoch nicht sehr selektiv ab, so dass das gewünschte 4-Iodresorcin (**35**) lediglich in ca. 40 % Ausbeute isoliert werden konnte. Weitere Nebenprodukte sind u. a. 4,6-Diiodresorcin (**44**) sowie 2,4,6-Triiodresorcin (**45**), die säulenchromatographisch abgetrennt werden konnten. Weiterhin scheint die Qualität des erworbenen Iodmonochlorids nicht konstant zu sein. Mit einer neuen Charge war die Reinigung des Rohproduktes deutlich schwieriger, die Kristallisation gelang schlechter.

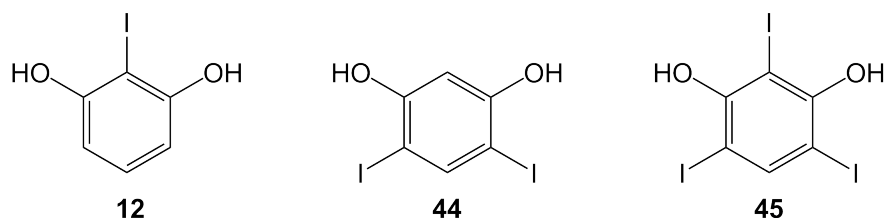


Abbildung 3.27: Auftretende Nebenprodukte bei der Synthese von 4-Iodresorcin (**35**) aus Resorcin (**11**) und Iodmonochlorid.

4-Iodresorcin (**35**) wurde im Anschluss mit 6-Iod-1-hexen (**36**) bzw. mit 6-Brom-1-hexen (**46**) verethert. Diese Reaktion wurde in trockenem *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt. Als

Base wurde Kaliumcarbonat verwendet. Bei der Reaktion mit 6-Brom-1-hexen (**46**) wurden zusätzlich katalytische Mengen Kaliumiodid zugefügt, um einen Finkelstein-Austausch zu induzieren und damit die Reaktionsfähigkeit zu verbessern.<sup>[160]</sup> Analoge Veretherungen mit 2-Bromresorcin sind von LÜNING bekannt.<sup>[25]</sup>

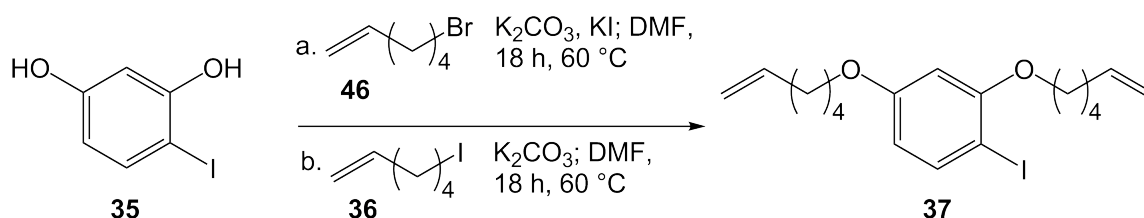


Abbildung 3.28: Veretherung von 4-Iodresorcin (**35**) zu 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) mit 6-Brom-1-hexen (**46**) oder 6-Iod-1-hexen (**36**) in *N,N*-Dimethylformamid.

Die Reaktion mit 6-Brom-1-hexen (**46**) verlief mit 75 % Ausbeute, wohingegen die Reaktion mit 6-Iod-1-hexen (**36**) etwas schlechter mit 65 % Ausbeute durchgeführt werden konnte. 6-Brom-1-hexen (**46**) kann kommerziell erworben werden, wohingegen 6-Iod-1-hexen (**36**) in 92 % Ausbeute aus dem günstigeren 5-Hexen-1-ol (**47**) synthetisiert wurde.<sup>[161,162]</sup>

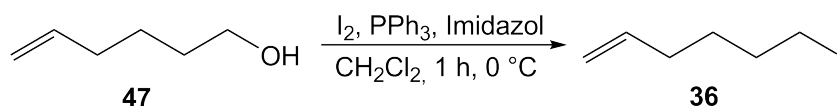


Abbildung 3.29: Ausgehend von 5-Hexen-1-ol (**47**) kann durch Umsetzung mit Iod in hoher Ausbeute 6-Iod-1-hexen (**36**) synthetisiert werden.

Nach Vorlage von Triphenylphosphin und Imidazol in trockenem Dichlormethan wurde bei 0 °C langsam Iod hinzugegeben. Anschließend wurde 5-Hexen-1-ol (**47**) langsam zugefügt. Der Ansatz wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Zugabe von Natriumthiosulfat-Lösung aufgearbeitet. Das entstandene Triphenylphosphinoxid konnte durch Ausfällen mit Petrolether und Filtrieren der Suspension durch Kieselgel entfernt werden, so dass das Produkt 6-Iod-1-hexen (**36**) in hoher Ausbeute und Reinheit isoliert werden konnte.<sup>[161]</sup>

Die nächste Reaktion war die Einführung der Boronsäure-Funktionalität. Dazu wurde 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) in Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78$  °C abgekühlt.

Unter Stickstoff-Atmosphäre wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) und nach 1 h Trimethylborat hinzugefügt. Über 2 h wärmte sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur auf. Der Ansatz wurde nach Hydrolyse aufgearbeitet.

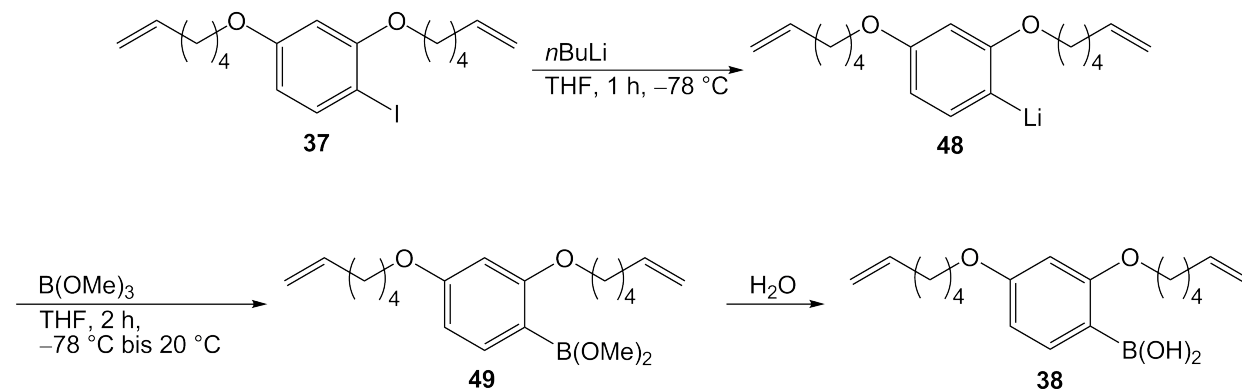


Abbildung 3.30: Umsetzung von 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) mit *n*-Butyllithium führt über einen Iod-Lithium-Austausch nach Zugabe von Trimethylborat zum Boronsäuremethylester **49**, der hydrolytisch zu **38** aufgearbeitet wird.

In der Diplomarbeit gelang es trotz verschiedener Versuche nicht, 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**38**) zu isolieren. Die Kohlenstoff-Bor-Bindung zeigte sich zu instabil, um das Rohprodukt säulenchromatographisch zu reinigen. Nach der Reinigung konnte lediglich reproduzierbar 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**) nachgewiesen und isoliert werden.

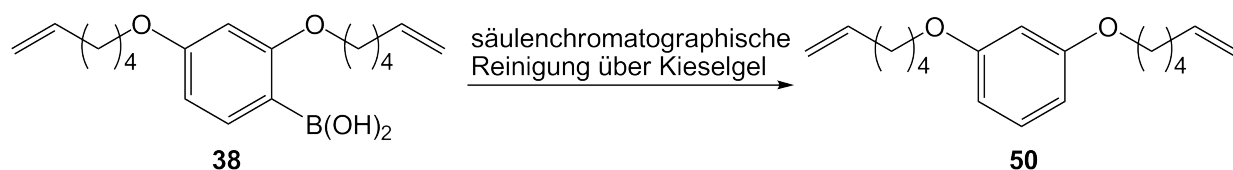


Abbildung 3.31: Bei der säulenchromatographischen Reinigung der 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**38**) über Kieselgel wird die Kohlenstoff-Bor-Bindung gebrochen. Das entstandene 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**) konnte isoliert und charakterisiert werden.

Da die Boronsäure kein Feststoff ist, entfiel auch die Möglichkeit des Umkristallisierens. Die Phenylboronsäure **38** konnte aber im Rohprodukt massenspektrometrisch nachgewiesen werden und wurde als Rohprodukt in der folgende Suzuki-Kupplung eingesetzt. Die

ESI-Massenspektren wurden in Chloroform/Methanol gemessen. Unter diesen Bedingungen bildet sich leicht der Boronsäuremethylester, dessen Signal häufig beobachtet wurde.

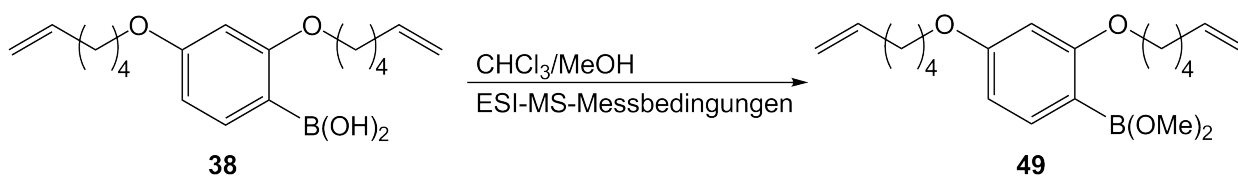


Abbildung 3.32: Entstehung des Boronsäuremethylesters unter ESI-MS-Messbedingungen mit Methanol als Lösungsmittel.

Schwierigkeiten machte die Suzuki-Kupplung mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**), die sich nun anschließen sollte (s. Abb. 3.33). In den ersten Versuchen unter den üblichen Bedingungen<sup>[25,88,127]</sup> konnten hauptsächlich 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) und 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**) isoliert werden (s. Tab. 3.2).

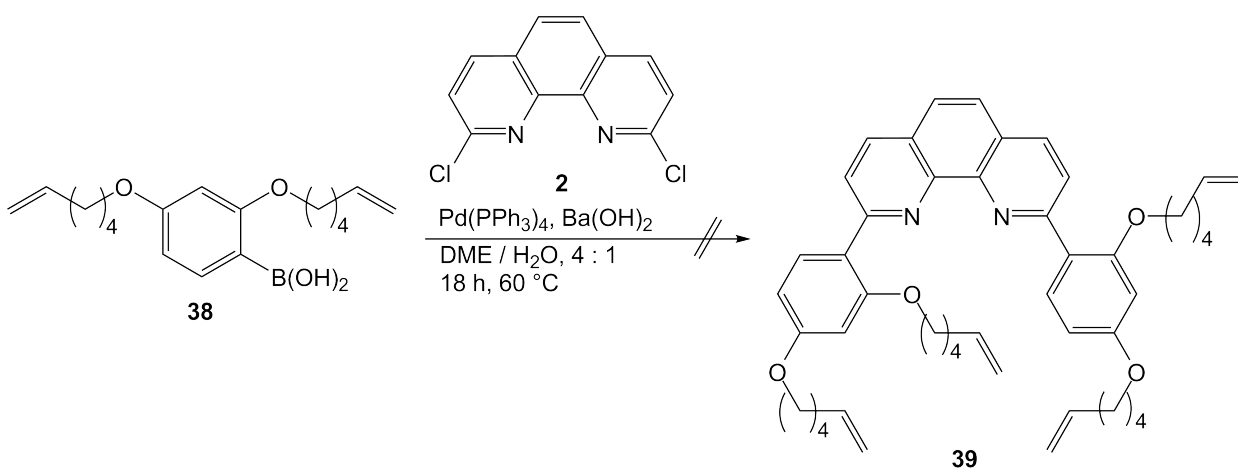


Abbildung 3.33: Suzuki-Kupplung der Boronsäure **38** mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) führte nicht zu der gewünschten C–C-Verknüpfung. Als Produkte konnten 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) zurückgewonnen sowie 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**) isoliert werden.

### 3.4.3 Versuch der Synthese von 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,4)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacontaphan-7,20-dien (55)

Ein weiterer Versuch zur Synthese eines Phenanthrolins mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen wurde statt mit der Suzuki-Kupplung mit der Stille-Kupplung sowie der Negishi-Kupplung gemacht. Weiterhin wurde reaktivere 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) anstatt des 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolins (**2**) eingesetzt (s. Tab. 3.2). Die folgende Tabelle bietet eine Übersicht über die verschiedenen Kupplungsversuche, die Reaktionsbedingungen und die Produkte. Die Beschreibung erfolgt in den jeweiligen Kapiteln 3.4.3.1, 3.4.3.2 sowie 3.4.3.3.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Versuche zu den metallkatalysierten C–C-Kupplungen mit 2,9-Dichlor und 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**2** und **10**), als Lösungsmittel wurde 1,2-Dimethoxyethan/Wasser (Suzuki), Tetrahydrofuran (Negishi) bzw. 1,4-Dioxan (Stille) verwendet.

	Kupplung	Reaktionsbedingungen	Produkte	Analytik
1	Suzuki	2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-phenylboronsäure ( <b>38</b> ), 50 °C, 16 h	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 2,4,2',4'-Tetrakis(hex-5-enyloxy)biphenyl	EI-/CI-MS
2	Negishi	Zinkorganyl <b>51</b> , 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 80 °C, 16 h	1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>50</b> ), 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> )	ESI-MS, EI-/CI-MS
3	Stille	Zinnorganyl <b>53</b> , 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> ), 100 °C, 16 h	1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>50</b> ), 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin ( <b>2</b> )	NMR, ESI-MS
4	Suzuki	2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-phenylboronsäure ( <b>38</b> ), 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>10</b> ), 60 °C, 18 h	1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>50</b> ), 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>10</b> ), Kupplungsprodukt <b>39</b>	NMR
5	Suzuki	2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-phenylboronsäure ( <b>38</b> ), 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>10</b> ), 60 °C, 38 h	1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-benzol ( <b>50</b> ), 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin ( <b>10</b> ), Kupplungsprodukt <b>39</b>	NMR, ESI-MS

### 3.4.3.1 Versuch der Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) mittels Negishi-Reaktion

Neben der Suzuki-Kupplung sind weitere C–C-Verknüpfungsreaktionen wie z. B. die Negishi-Reaktion oder die Stille-Kupplung bekannt. Da über die Suzuki-Kupplung in den ersten Versuchen 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) nicht synthetisiert werden konnte, wurden Syntheseveruche mit weiteren Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen unternommen. So könnte das gewünschte disubstituierte 1,10-Phenanthrolin **39** mit Hilfe einer Negishi-Kupplung synthetisiert werden.<sup>[100,163]</sup> Hierzu wurde wasserfreies Tetrahydrofuran vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden nacheinander *n*-Butyllithium und 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) sowie Zink(II)chlorid zugegeben. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurden Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) hinzugefügt und 18 h auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt.

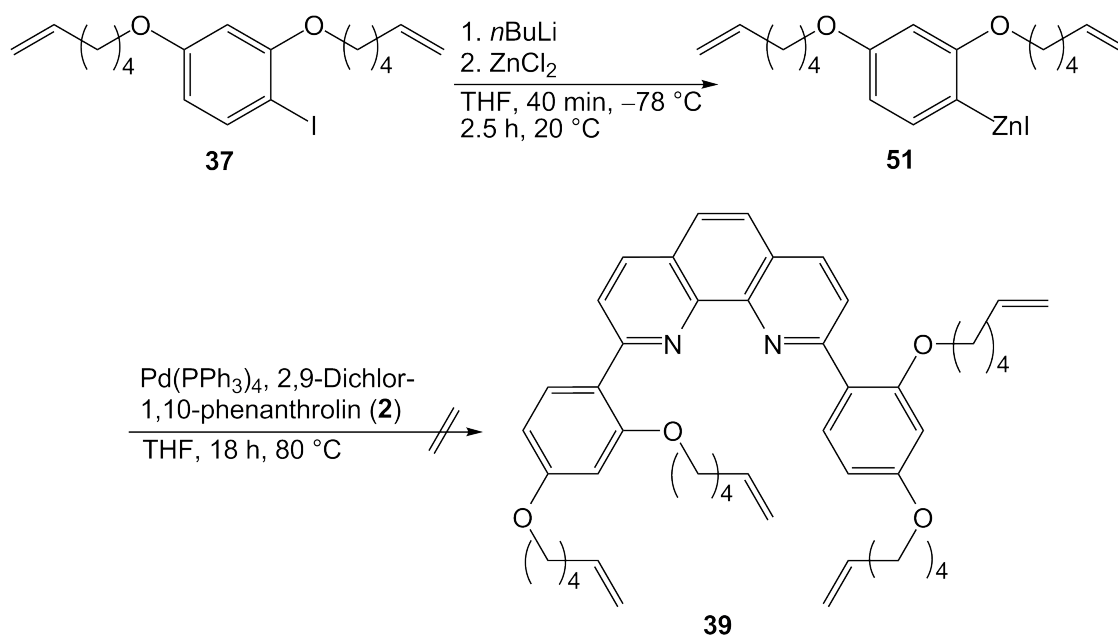


Abbildung 3.34: Nachdem die Suzuki-Kupplung nicht zum disubstituierten Phenanthrolin **39** führte, sollte die Kupplung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) mit 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) über die Negishi-Reaktion realisiert werden.

Da 1,10-Phenanthroline verschiedene Metallionen komplexieren können, musste die Aufarbeitung variiert werden. Die Zink-Ionen, die bei der Reaktion für die Bildung der Zink-



organischen Verbindung nötig waren, wurden durch Zugabe von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) komplexiert, um das unkomplexierte Phenanthrolin isolieren zu können. Nach Neutralisation der Reaktionsmischung und säulenchromatographischer Reinigung konnten jedoch wiederum nur 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) und 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**) isoliert werden.

Die massenspektrometrische Analyse des Rohproduktes zeigte weitere Massen von 520 bzw. 671, die jedoch keinem identifizierbaren Produkt zugeordnet werden konnten. Möglicherweise beeinflusst die Komplexierung der Zink-Ionen durch Phenanthrolin die Reaktivität der Reaktion derart, dass andere Produkte gebildet werden.

### 3.4.3.2 Versuch der Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) mittels Stille-Kupplung

Neben der Negishi- und der Suzuki-Kupplung ist die Stille-Kupplung eine der bekanntesten C–C-Verknüpfungsreaktionen. Durch Substitution mit Hexamethyldistannan oder Hexa-*n*-butyldistannan bzw. Tri-*n*-butylzinnchlorid sollte aus 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) die Zinn-organische Komponente für die Stille-Kupplung synthetisiert werden können.

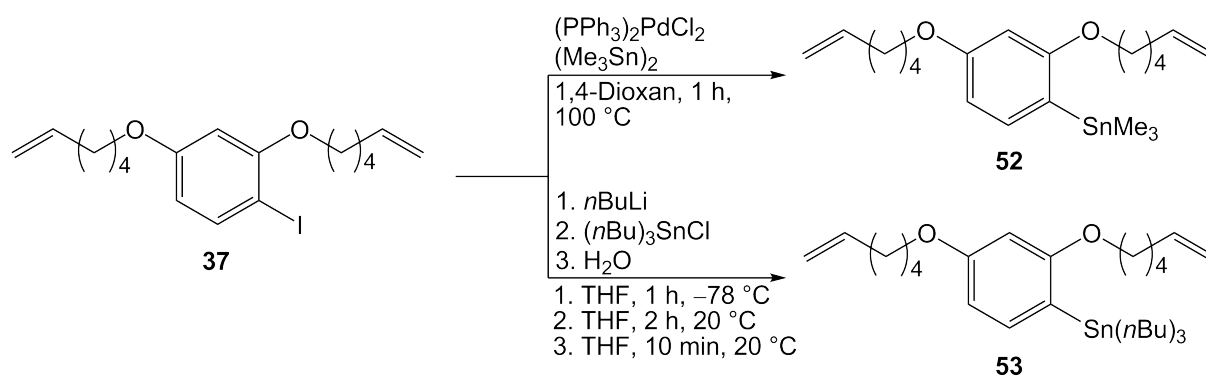


Abbildung 3.35: Das für die Stille-Kupplung benötigte Zinn-Organyl kann aus 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) durch Umsetzung mit Hexamethyldistannan oder mit Tributylzinnchlorid synthetisiert werden.

Bei der Umsetzung mit Hexamethyldistannan wurde als Palladiumquelle Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid verwendet. Die Reaktion wurde in wasserfreiem 1,4-Dioxan bei  $60^\circ\text{C}$  nach einer analogen Vorschrift von VAIDYANATHAN durchgeführt.<sup>[164]</sup> Nach der

gegebenen Reaktionszeit von 1 h konnte das gewünschte Produkt **52** jedoch nicht isoliert werden. Die isolierten Verbindungen konnten anhand der aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren nicht identifiziert werden. Den Molekülsignalen fehlt das charakteristische Isotopenmuster von Zinnverbindungen, so dass die Substitution mit Hexamethyldistannan offensichtlich nicht erfolgt war. Bei der erneuten Umsetzung von 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) mit Hexamethyldistannan in 1,4-Dioxan konnte durch Verlängerung der Reaktionszeit nach Reinigung des Rohproduktes bei der massenspektrometrischen Analyse der Produkte im EI- und CI-Spektrum das Molekülsignal beobachtet werden. Im ESI-Spektrum der gleichen Substanz war das Molekülionen-Signal jedoch um vier Einheiten erhöht (s. Abb. 3.36). Das typische Zinn-Isotopenmuster war deutlich zu erkennen. Das Produkt konnte leider nicht als Reinsubstanz isoliert werden, was die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erschwerte.

In einem weiteren Versuch zur Synthese eines Zinnorganyls aus 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) wurde Tributylzinnchlorid verwendet. Nach Abkühlung des Iodbenzols **37** in wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff-Atmosphäre *n*-Butyllithium zugegeben und 1 h gerührt. Nach Zugabe von Tributylzinnchlorid und 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Rohprodukt per ESI-MS analysiert. Das Signal für  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  liegt um 10 Masseeinheiten zu hoch für das Produkt. Das Zinn-Isotopenmuster ist aber zu erkennen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet darauf hin, dass das gewünschte Produkt entstanden sein könnte, allerdings ließ sich nur sehr wenig sauberes Produkt isolieren. Eine weitere Fraktion könnte sowohl 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) als auch 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-(tributylstannyl)benzol (**53**) im Verhältnis 1 : 3 enthalten.

In einem weiteren Ansatz wurde die Reaktion 18 h gerührt und anschließend aufgearbeitet. In den EI- und CI-Spektren ist das Molekülsignal zu sehen, allerdings liegt das  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  auch hier im ESI-Massenspektren um 10 Einheiten zu hoch. In diesem Spektrum sind weitere Fragmente oder Moleküle bei kleineren Massen zu erkennen, die ebenfalls das Isotopenmuster von Zinnverbindungen aufweisen. Ein starkes Signal, auch im EI- und CI-Massenspektrum, ist das des Tributylzinn-Fragmentes mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von  $m/z = 291$ .

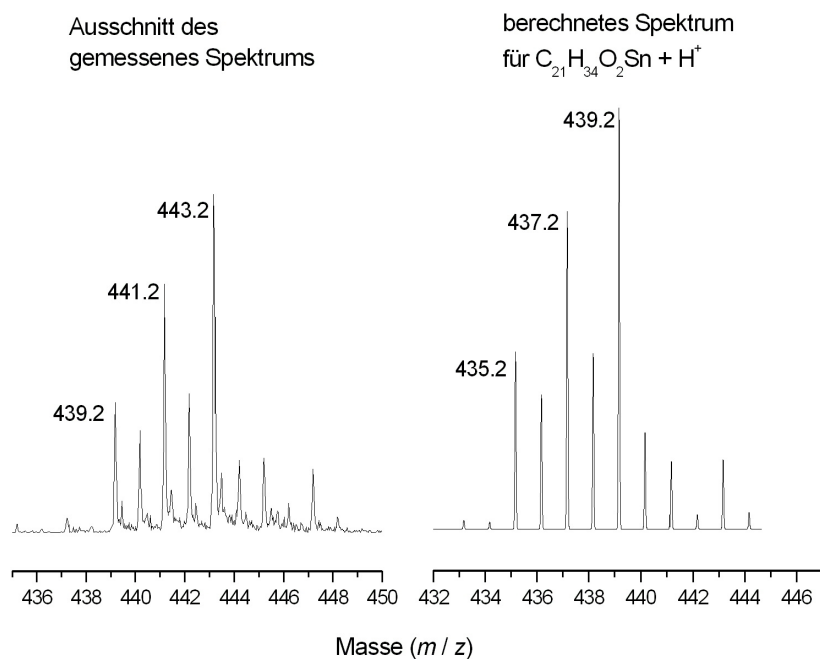


Abbildung 3.36: Bei dem Vergleich des gemessenen Spektrums (links) mit dem berechneten Spektrum (rechts) für die Zinn-organische Verbindung **52** erkennt man deutlich die Verschiebung des  $m/z$ -Signals von 439 zu 443.

Um das Reaktionsspektrum zu erweitern, könnte auch 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) zur Zinn-organischen Verbindung umgesetzt werden (s. Abb 3.37). Das daraus resultierende Produkt 2,9-Bis(tri-*n*-butylstannyl)-1,10-phenanthrolin (**54**) sollte auf zwei Wegen synthetisiert werden können.

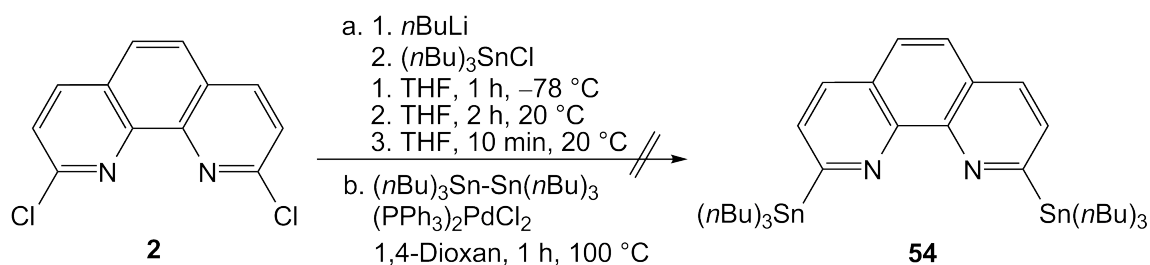


Abbildung 3.37: Theoretisch sollte auch das Phenanthrolin **2** zum Zinnorganyl umgesetzt werden können, das Produkt **54** ließ sich jedoch unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht synthetisieren.

Bei der Umsetzung mit Hexa-*n*-butyldistannan konnte statt der Zinn-organischen Verbindung **54** nur das Edukt 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) isoliert werden. Hier war die Umsetzung erfolglos. Es konnte keine Fraktion mit dem typischen Zinn-Isotopenmuster isoliert werden, die auch Phenanthrolin enthielt.

Die Arbeitsgruppe um THUMMEL<sup>[165]</sup> hat ähnliche Erfahrungen bei der Darstellung von Zinn-Organyle gemacht. So gelang weder die Synthese von Zinn-Derivaten des 2-Chlor-1,10-phenanthrolins noch von 3,6-Dichlorpyridazin. Möglicherweise verhindern die elektronischen Eigenschaften dieser Aromaten die Substitution von Chloratomen durch Zinnverbindungen.

Die Reaktion mit Tri-*n*-butylzinnchlorid wurde analog der Synthesebedingungen zu 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-(tributyl)stannybenzol (**53**) durchgeführt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutete darauf hin, dass eine Zinn-substituierte Verbindung entstanden ist. Außerdem fällt auf, dass eines der Phenanthrolin-Protonen einen starken Hochfeldshift bis 5.7 ppm erfährt. Die Molekülmasse entspricht jedoch weder dem 2,9-disubstituierten Phenanthrolin **39** noch dem monoaryl-substituierten Phenanthrolin. Auch ein Dimer aus monosubstituiertem Phenanthrolin entspricht nicht dem beobachteten Masse-zu-Ladungsverhältnis von  $m/z = 597$ .

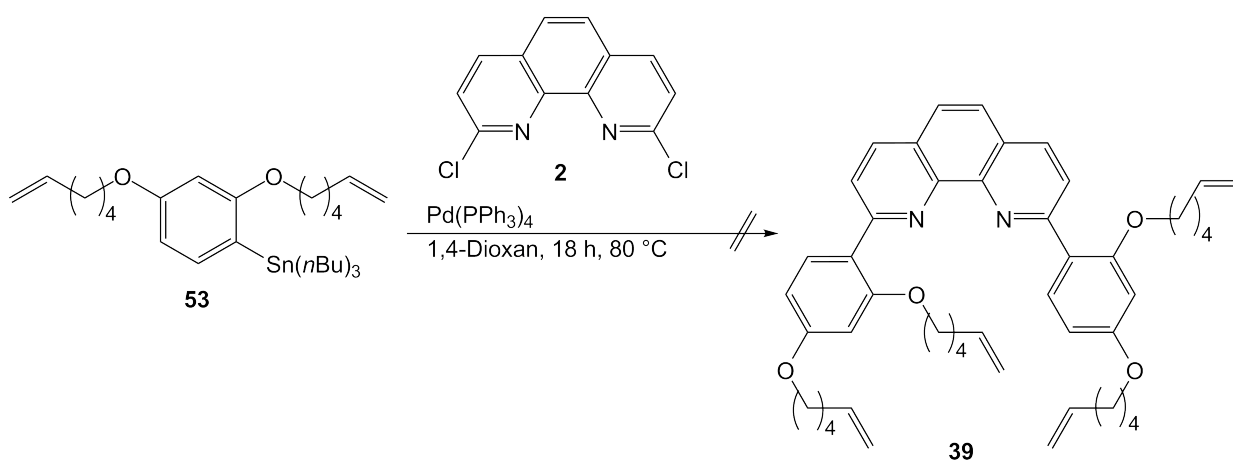


Abbildung 3.38: Durch die Umsetzung einer Zinn-organischen Verbindung mit einer Halogenverbindung, in dieser Reaktion 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**), sollte in einer Stille-Kupplung die Aryl-Aryl-Verknüpfung erfolgen. Die Reaktion verlief jedoch nicht zum gewünschten Produkt **39**.

Bei der Stille-Kupplung des Zinn-Organyls 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-(tri-*n*-butylstannyl)benzol (**53**) mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) wurde als Palladiumquelle

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet (s. Abb. 3.38). Die Reaktion wurde in wasserfreiem 1,4-Dioxan unter Stickstoff-Atmosphäre bei 100 °C durchgeführt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnten jedoch nur 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) und 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**) isoliert werden.

### 3.4.3.3 Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) mittels Suzuki-Kupplung

Da die Suzuki-Kupplung von 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäure (**28**) mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) erfolgreich durchgeführt worden war und bekannt ist, dass Diiodphenanthrolin **10** eine größere Reaktivität als 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) besitzt, wurde versucht, auf diese Weise die Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) zu realisieren.

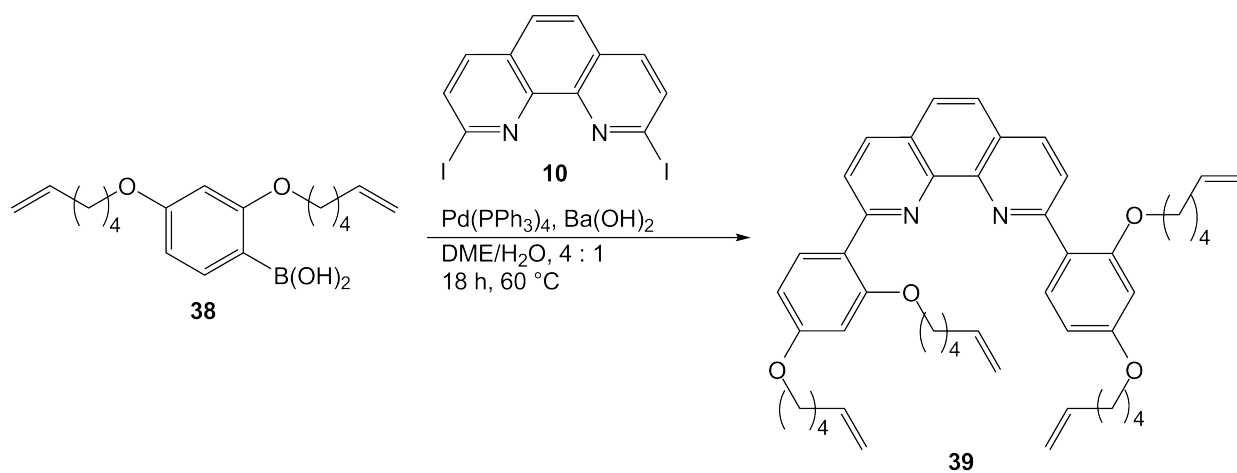


Abbildung 3.39: Erst durch die Umsetzung von 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) mit 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**38**) führte die Suzuki-Kupplung zum gewünschten disubstituierten Phenanthrolin **39**.

Nach Lösen der Boronsäure **38** und des 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolins (**10**) in 1,2-Dimethoxyethan wurden Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Bariumhydroxid sowie Wasser hinzugefügt und der Ansatz 18 h bei 60 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) in 27% Ausbeute isoliert werden. Auch die

Verlängerung der Reaktionszeit brachte keine höhere Ausbeute. Verbessern ließe sie sich eventuell durch die Verwendung eines großen Überschusses Boronsäure **38** oder reaktiverem Palladiumkatalysator. Als weitere mögliche Variablen bieten sich die zugesetzte Base, in diesem Fall Bariumhydroxid, sowie die Reaktionsdauer und die Reaktionstemperatur an. Bei der hier durchgeführten Kupplung wurde die Temperatur auf 60 °C reduziert, um die Bindungsspaltung der wenig stabilen Kohlenstoff-Bor-Bindung in den Boronsäuren nicht zu unterstützen.

Anschließend sollten die endständigen Doppelbindungen über Ringschlussmetathese miteinander reagieren, so dass ein Bimakrocyclus **55** entsteht. Dazu wurde das disubstituierte Phenanthrolin **39** in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) zugefügt. Die Lösung wurde unter Stickstoff-Atmosphäre 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch basisches Aluminiumoxid filtriert, um den Grubbs-Katalysator zu entfernen. Die ESI-MS-Analytik des Rohproduktes zeigte, dass zum Teil ein Bimakrocyclus entstanden war, aber teilweise auch nur ein einfacher Ringschluss erfolgte (s. Abb 3.40). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten zwar mehrere Fraktionen isoliert werden, leider enthielt keine das Produkt in guter Reinheit. Das offenkettige Phenanthrolin **39** konnte nicht vom mono- und bimakrocyclischen Phenanthrolin **56** bzw. **55** abgetrennt werden.

Mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die bei der Ringschlussmetathese entstandenen Doppelbindungen analysiert. Wie aus vorherigen Arbeiten von z. B. FAHRENKRUG erwartet, sind die *cis-/trans*-Isomere etwa im Verhältnis von 1 : 1 entstanden.

Ein Grund für die unvollständige Ringschluss-Methathese könnte sein, dass die Alkenyloxy-Seitenketten der Arylbrückenköpfe zu kurz sind. Aus den Arbeiten von FAHRENKRUG<sup>[25, 88]</sup> ist bekannt, dass mit den 2,6-bis(alkenyloxy)-substituierten Arylbrückenköpfe mit fünf bzw. sechs Kohlenstoff-Atomen Ringschlussmetathese möglich ist. In diesem Fall könnte die Alkenyloxy-Kette in *para*-Stellung allerdings eventuell zu kurz sein, um den Ringschluss erfolgreich durchzuführen.

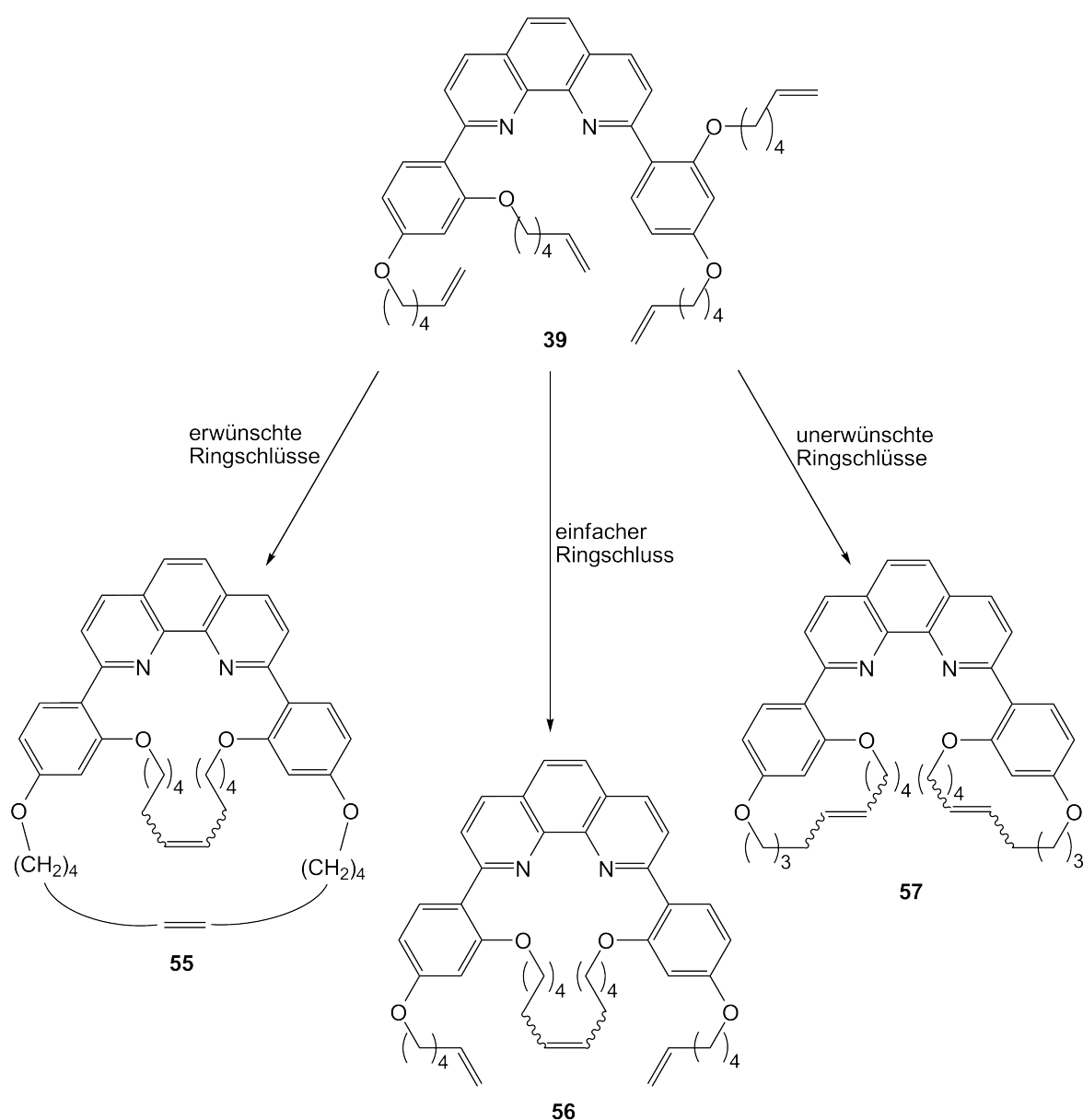


Abbildung 3.40: Mögliche Produkte bei den Reaktionsbedingungen zur Synthese des ‚große‘ Bimakrocyclus **55**, der Monomakrocyclus **56** und der ‚kleine‘ Bimakrocyclus **57**, das Bis(metacyclophan)-substituierte Phenanthrolin.

Ein anderes Problem entsteht, wenn durch das sterisch wenig anspruchsvolle Proton am C-3 die Ringschlussmetathese der beiden Ketten eines Arylbrückenkopfes miteinander erfolgt, so dass kein ‚großer‘ Bimakrocyclus sondern das Bis(metacyclophan)-substituierte Phenanthrolin **57** entsteht (s. Abb. 3.40). Diese Problematik ließe sich eventuell durch Substituenten in 3-Position des Arylbrückenkopfes lösen.

### 3.4.4 Synthese eines 1,2,3,4-tetrasubstituierten Arylbrückenkopfes

Die Synthese eines 2,3,4-trisubstituierten Arylhalogenids wie **63** lässt sich ausgehend von Pyrogallol (**58**) in mehreren Reaktionsschritten realisieren. Die weitere Umsetzung zur Boronsäure und anschließende Kupplung mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

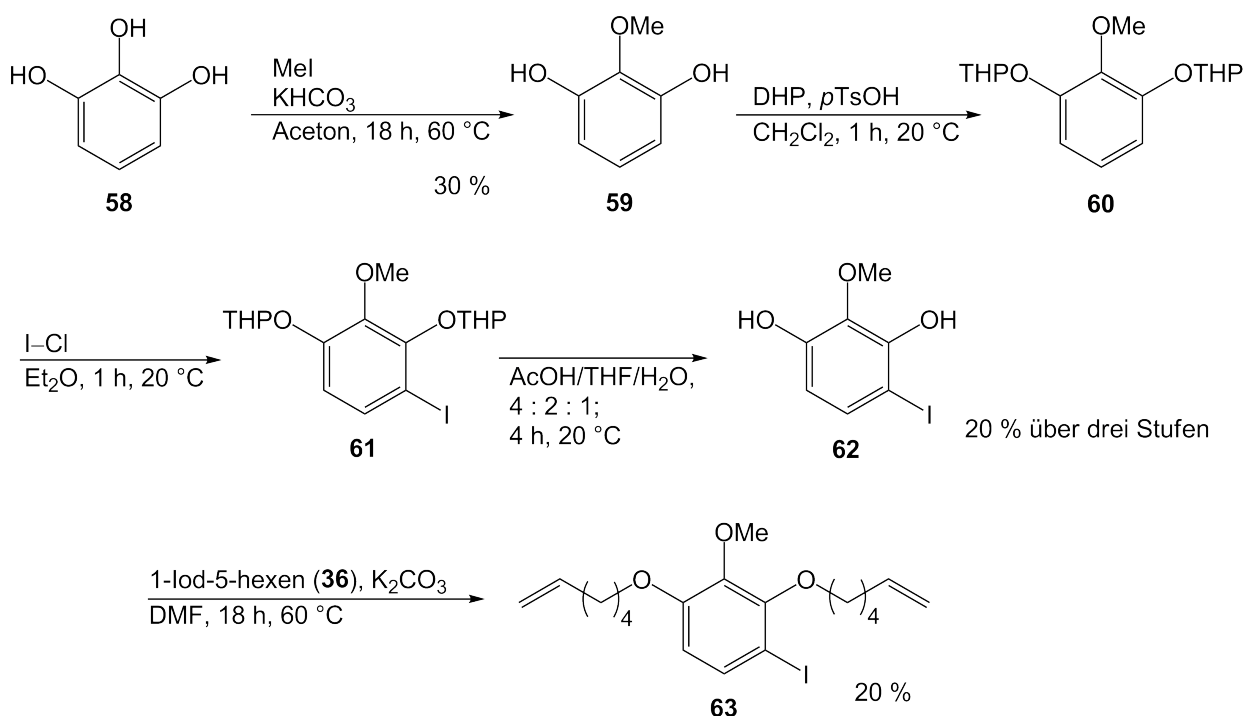


Abbildung 3.41: Syntheseweg zur Darstellung von 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-4-iodo-2-methoxybenzol (**63**), um einen Substituenten zwischen den beiden Alkenyloxy-Ketten einzuführen.

Für die Synthese eines solchen 1,2,3,4-tetrasubstituierten Arylbrückenkopfes wurden erste Versuche durchgeführt (s. Abb. 3.41). Pyrogallol (**58**) kann selektiv an der mittleren Hydroxy-Gruppe methyliert werden. Danach wurde versucht, die Verbindung **59** mit Iodmonochlorid zu iodieren, was jedoch nicht erfolgreich verlief. Dreifach Sauerstoff-substituierte Aromaten sind relativ oxidationsempfindlich,<sup>[166]</sup> was in den Iodierungsversuchen während der Diplomarbeit bestätigt werden konnte. Folglich mussten die freien Hydroxy-Gruppen nach dem ersten Reaktionsschritt geschützt werden, wofür Dihydropyran (DHP) verwendet wurde. Das dreifach funktionalisierte Produkt **60** konnte anschließend mit Iodmonochlorid in 4-Position iodiert werden. Bei dieser Reaktion wurden die Tetrahydropyranyl-

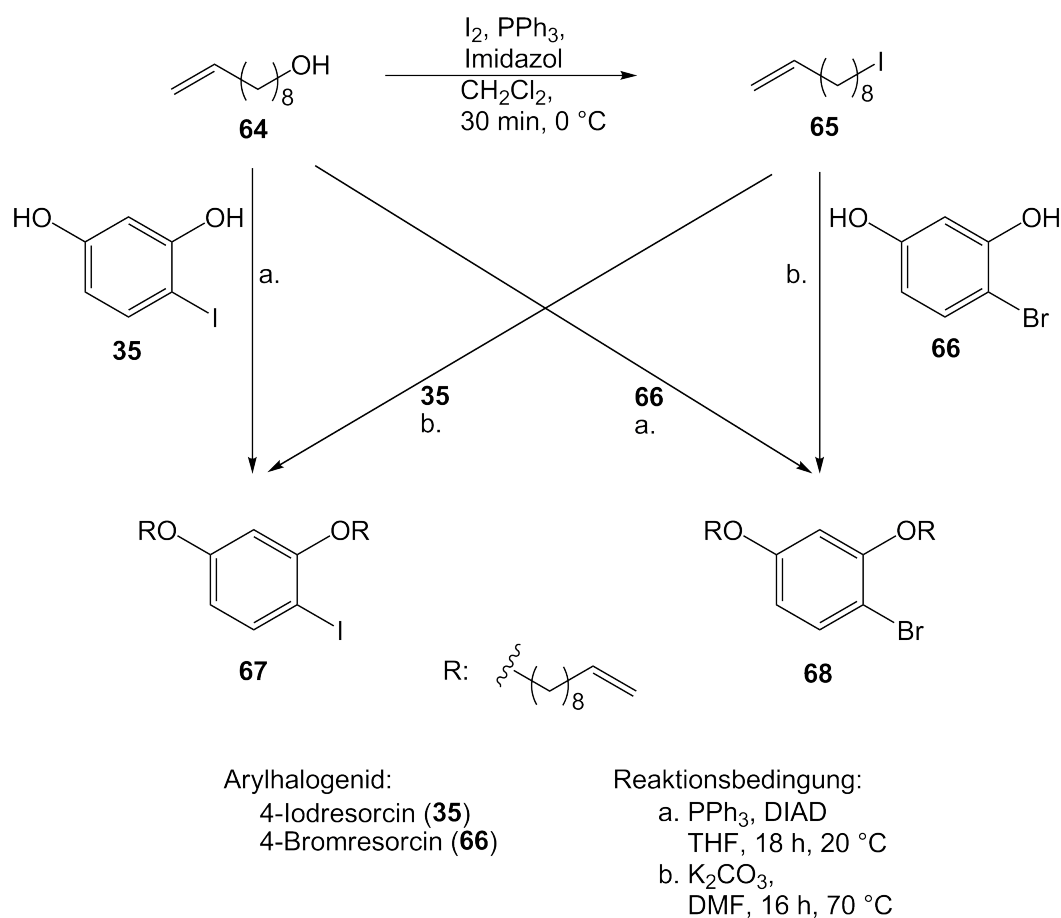


Schutzgruppen teilweise entfernt, so dass vor der säulenchromatographischen Reinigung mit Chloroform/Eisessig (9 : 1) die vollständige Entschützung zu 4-Iod-2-methoxyresorcin (**62**) durchgeführt wurde. Nach der Reinigung wurden die nun freien Hydroxy-Gruppen mit 1-Iod-5-hexen verethert. Die Einführung der Seitenketten vor der Iodierung ist nicht praktikabel, da das Iodmonochlorid an die endständigen Doppelbindungen addiert.

Der letzte Reaktionsschritt vor der Suzuki-Kupplung mit 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) wäre die Einführung der Boronsäure-Funktionalität analog den oben beschriebenen Vorschriften. Parallel wurde die 2,4-disubstituierten Phenylboronsäure **38** synthetisiert und in einer Suzuki-Kupplung mit 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) umgesetzt (s. Kap. 3.4.3.3). In der anschließenden Ringschlussmetathese erfolgte lediglich ein Ringschluss, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Bildung eines Bis(metacyclophan)-substituierten Phenanthrolins vermutlich nicht stattfindet und die Hexenyloxy-Ketten in 4-Position zu kurz sind. Aus diesen Gründen wurden die weiteren Reaktionsschritte zu einem konkaven Phenanthrolin mit 2,3,4-trisubstituierten Arylbrückenköpfen nicht durchgeführt.

### 3.4.5 Synthese eines bimakrocyclischen Phenanthrolins mit 2,4-Bis(decenyloxy)-substituierten Arylbrückenköpfen

Ausgehend von 4-Iod- und 4-Bromresorcin (**35**) bzw. (**66**) kann durch Mitsunobu- oder Williamson-Veretherung mit 9-Decen-1-ol (**64**) oder 1-Iod-9-decen (**65**) das entsprechende veretherte Halogenbenzol **67** bzw. **68** synthetisiert werden. 1-Iod-9-decen (**65**) kann aus 9-Decen-1-ol (**64**) durch Umsetzung mit Iod und Triphenylphosphin in 70% Ausbeute dargestellt werden.



## Veretherungen

Halogenresorcin	aliph. Verb.	Reaktionsbedingung	Produkt	Ausbeute
<b>35</b>	<b>64</b>	a. (Mitsunobu)	<b>67</b>	22 %
<b>35</b>	<b>65</b>	b. (Williamson)	<b>67</b>	71 %
<b>66</b>	<b>64</b>	a. (Mitsunobu)	<b>68</b>	76 %
<b>66</b>	<b>65</b>	b. (Williamson)	<b>68</b>	98 %

Abbildung 3.42: Ausgehend von 9-Decen-1-ol (**64**) kann durch Substitution 1-Iod-9-decen (**65**) synthetisiert werden. Beide Verbindungen können zur Veretherung der 4-Halogenresorcine **67** und **68** eingesetzt werden.

Die Veretherungen der beiden Halogenaromaten wurden sowohl nach Williamson als auch nach Mitsunobu durchgeführt. Mitsunobu-Veretherungen mit 4-Iodoresorcin (**35**) scheinen deutlich schlechter zu verlaufen als die gleiche Reaktion mit dem entsprechenden Bromresorcin **66**. Der offenbar störende Einfluss von Iod-Substituenten auf Mitsunobu-Reaktionen an Halogenphenolen konnte in anderen Synthesen bestätigt werden (s. Kap. 3.7).

Die Synthese der Boronsäure 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**71**) erfolgte sowohl ausgehend von 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)-1-iodbenzol (**67**) als auch von 1-Brom-2,4-bis(dec-9-enyloxy)benzol (**68**). An den Halogenverbindungen wurden jeweils mit *n*-Butyllithium ein Halogen-Lithium-Austausch durchgeführt. Die Lithium-organische Verbindung **69** wurde mit Trimethylborat umgesetzt und hydrolytisch aufgearbeitet.

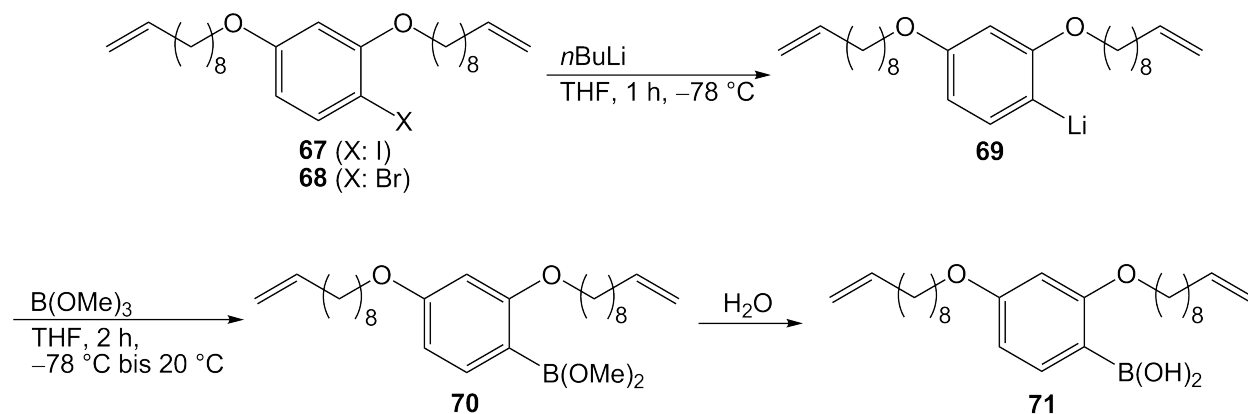


Abbildung 3.43: Die Darstellung der Boronsäure **71** erfolgte über die Lithium-organische Verbindung **69** durch Umsetzung mit Trimethylborat und wässrige Aufarbeitung.

Die Boronsäure **71** wurde als Rohprodukt in den folgenden Suzuki-Kupplungen mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) eingesetzt. Als Katalysator wurde wie in den anderen durchgeführten Suzuki-Kupplungen Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet.

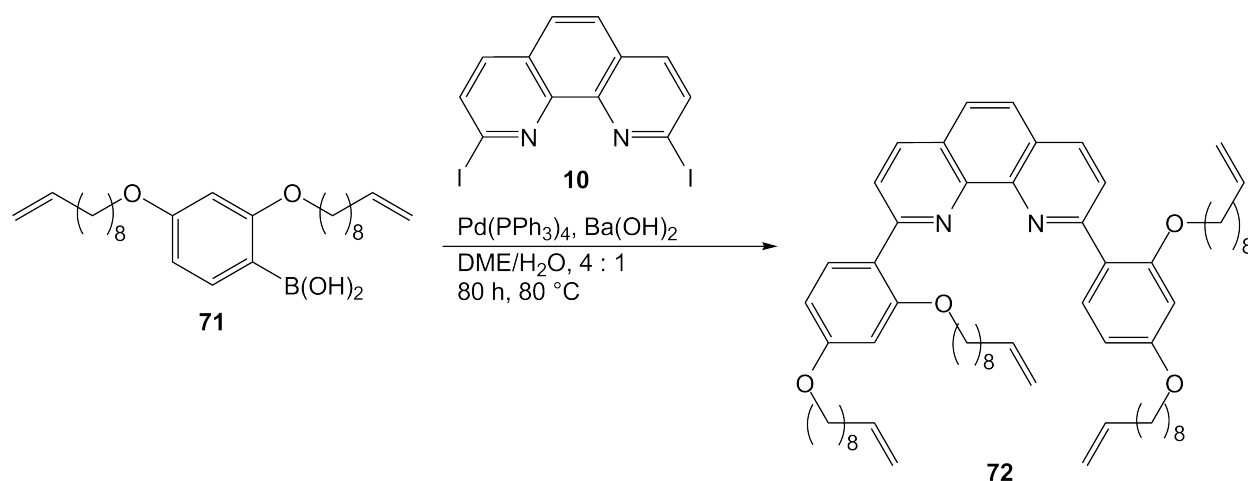


Abbildung 3.44: Die Synthese des bisaryl-substituierten Phenanthrolins **72** gelang durch mehrtätiges Rühren bei 80 °C in 10 % Ausbeute.

Die Suzuki-Kupplung wurde mehrfach mit verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt. Nach 18 h Rühren bei 80 °C konnte nach chromatographischer Reinigung das monoaryl-substituierte Phenanthrolin **73** in 34 % Ausbeute isoliert werden. In einem weiteren Versuch konnte eine Isomerisierung der endständigen Doppelbindung beobachtet werden. Die Ursache für die auftretende Isomerisierung konnte nicht geklärt werden. Die Reaktionsbedingungen unterschieden sich nicht von denen in den anderen Suzuki-Kupplungen.

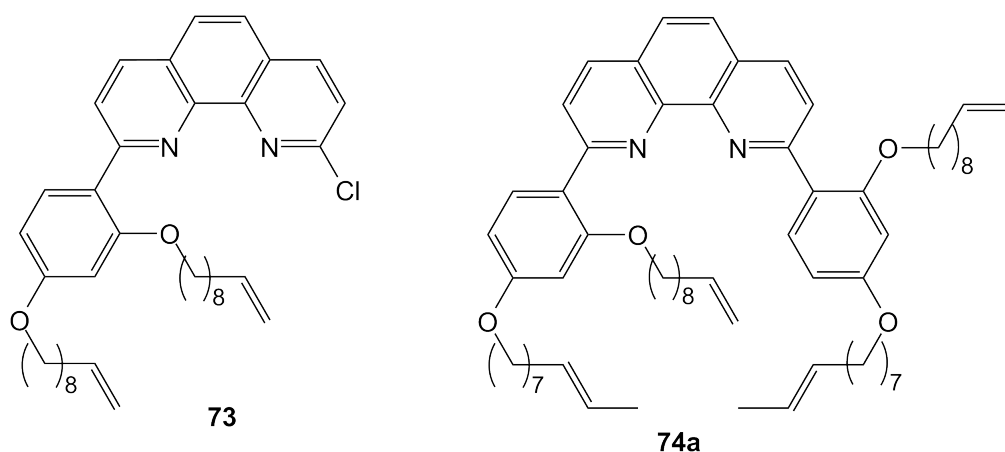


Abbildung 3.45: Als Nebenprodukte entstanden bei der Suzuki-Reaktion das monoaryl-substituierte Phenanthrolin **73** sowie verschiedene bisaryl-substituierte Phenanthroline mit isomerisierten Doppelbindungen, z. B. **74a**.

Die Phenanthroline mit 1,2-disubstituierten Doppelbindungen konnten nicht voneinander getrennt werden. Das gezeigte Phenanthrolin **74a** ist lediglich eine beispielhafte Struktur,

da die tatsächlich vorliegenden Strukturen nicht aufgeklärt werden konnten. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen über die Lage der Signale, die zu den Doppelbindungen gehören, wird deutlich, dass etwa die Hälfte der endständigen Doppelbindungen isomerisiert sind.

Die anschließende Ringschlussmetathese wurde sowohl mit 2,9-Bis[2,4-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**72**) als auch mit dem Produktgemisch der bisaryl-substituierten Phenanthroline mit den isomerisierten Doppelbindungen durchgeführt.

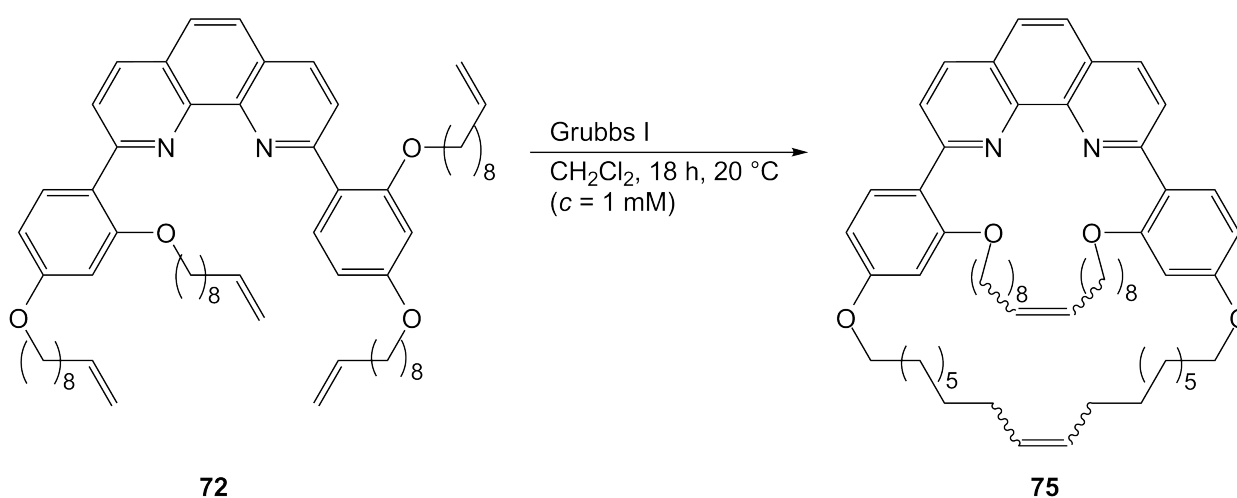


Abbildung 3.46: Ringschlussmetathese zum bimakrocyclischen Phenanthrolin **75** ließ sich in 71 % Ausbeute durchführen.

Das Produktgemisch mit den teilweise isomerisierten Doppelbindungen wurde ESI-massenspektrometrisch untersucht, um Hinweise auf den Grad der Isomerisierung zu erhalten. Aus den beobachteten Masse-zu-Ladungsverhältnissen ist zu erkennen, dass die endständigen Doppelbindungen nur sehr wenig in die Kette isomerisiert sind. Die Produktverteilung im Massenspektrum ist nur wenig unter dem Masse-zu-Ladungsverhältnis des gewünschten bimakrocyclischen Phenanthrolins **75**, so dass die Kettenlängen ausreichend groß waren, um Ringschlüsse durchführen zu können. Aus den Masse-zu-Ladungsverhältnissen war ersichtlich, dass maximal zwei bis drei zusätzliche  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei der Ringschlussmetathese abgespalten wurden.

Nach abschließender Hydrierung des bimakrocyclischen Phenanthrolins **75** mit Wasserstoff über Palladium(0) auf Aktivkohle konnte der Bimakrocyclus **76** mit gesättigten Ketten in 95 % Ausbeute isoliert werden.

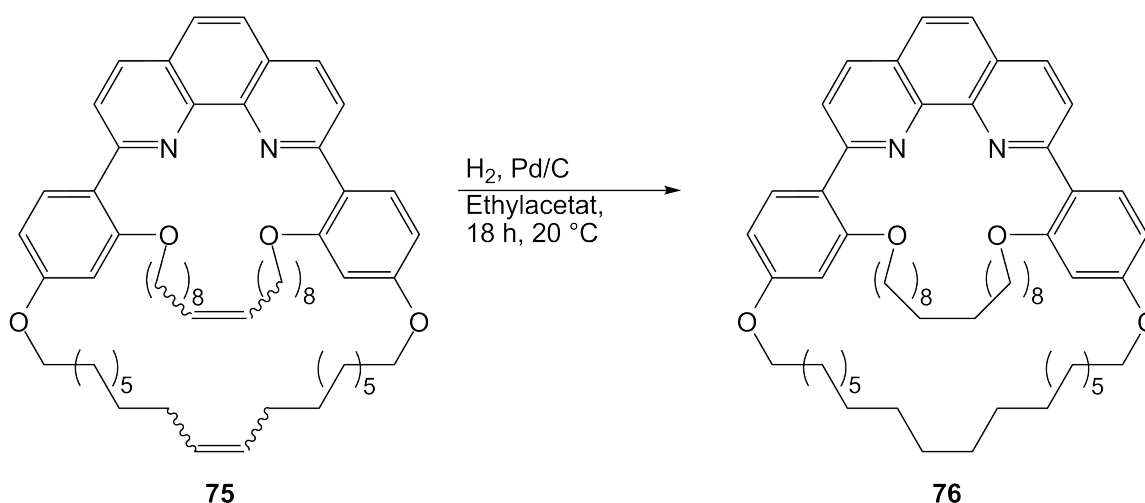


Abbildung 3.47: Hydrierung des Phenanthrolins **75** zum bimakrocyclischen Phenanthrolin **76** mit gesättigten Ketten.

In einem Teil dieser Reaktionen war die Reaktionsdauer von 16 h zu knapp bemessen, neben Phenanthrolin **76** konnte auch nicht reduziertes Edukt **75** nachgewiesen werden. In diesen Fällen wurde der Ansatz weitere 18 h unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt, um anschließend das Phenanthrolin **76** mit gesättigten Ketten isolieren zu können. Mit diesem bisaryl-substituierten Phenanthrolin **76** mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen wurden Cyclopropanierungsreaktionen durchgeführt (s. Kap. 4).

### 3.5 Monomakrocyclische Phenanthroline

Durch die Synthese monomakrocyclischer Phenanthroline sollte untersucht werden, welche Kettenlängen zum Ringschluss der Alkenyloxy-Ketten an den 4-substituierten Arylbrückenköpfen möglich oder optimal sind. Als Ausgangssubstanz wurde in diesem Fall nicht Resorcin (**11**) sondern 4-Bromphenol (**77**) verwendet. Die Synthesen wurden mit drei ( $\omega-1$ )-Alken-1-olen durchgeführt (s. Abb. 3.48).

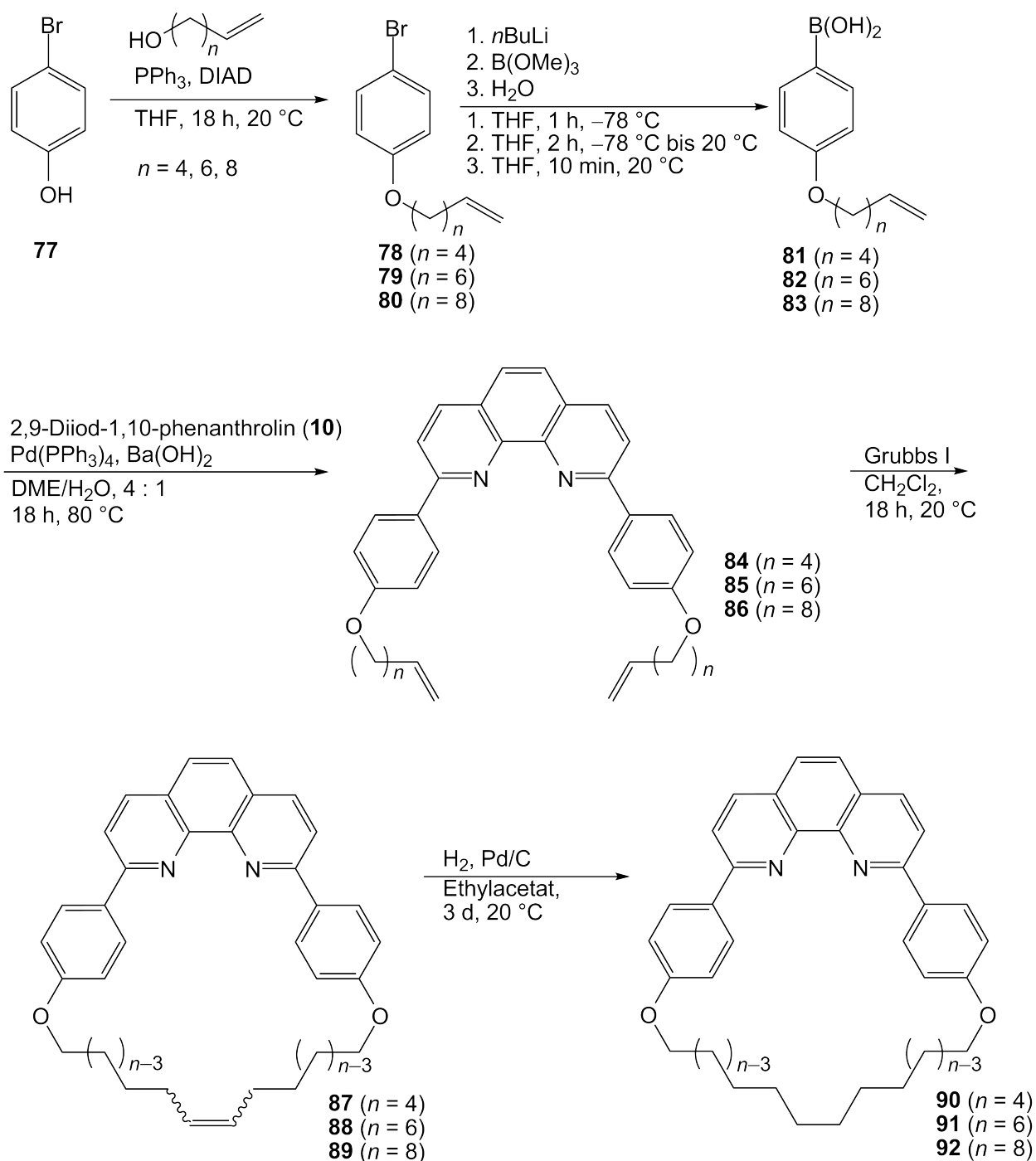


Abbildung 3.48: Syntheseübersicht zur Darstellung der monomacrocyclischen Phenanthroline **90**, **91** und **92**.

### 3.5.1 Synthese der Phenylboronsäuren 81, 82 und 83

Die Ringschlussmetathese des Phenanthrolins mit 2,4-bis(hexenyloxy)-substituierten Arylbrückenköpfen 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) ließ sich nicht vollständig durchführen (s. Abb. 3.40, Kap. 3.4). Aus anderen Arbeiten von LÜNING<sup>[25,88]</sup> ist bekannt, dass die Ringschlussmetathese von z.B. einem Phenanthrolin mit 2,6-bis-(hexenyloxy)-substituierten Arylbrückenköpfen wie 2,9-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin zum Bimakrocyclus möglich ist. Die Kettenlänge von Phenanthrolin **39** mit Hexenyloxy-substituierten Arylbrückenköpfen ist folglich ausreichend, um zweifachen Ringschluss der Ketten in 2-Position des Brückenkopfes durchzuführen. Der *para*-substituierte Arylbrückenkopf **81** wurde gewählt (s. Abb. 3.48), um zu testen, ob der Ringschluss mit dieser Kettenlänge in 4-Position möglich ist. Der Brückenkopf **81** war zudem einfacher zu synthetisieren (s. Abb. 3.48) als 2,4-disubstituierte Phenylboronsäuren mit längeren Ketten.

Ausgehend von 4-Bromphenol (**77**) konnten durch Mitsunobu-Reaktion mit 5-Hexen-1-ol (**47**), 7-Octen-1-ol (**94**) sowie 9-Decen-1-ol (**64**) die veretherten Brombenzole **78** synthetisiert werden (s. Abb. 3.49). Die Reaktionen wurden mit Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten die veretherten Produkte in Ausbeuten von 70–90 % isoliert werden.

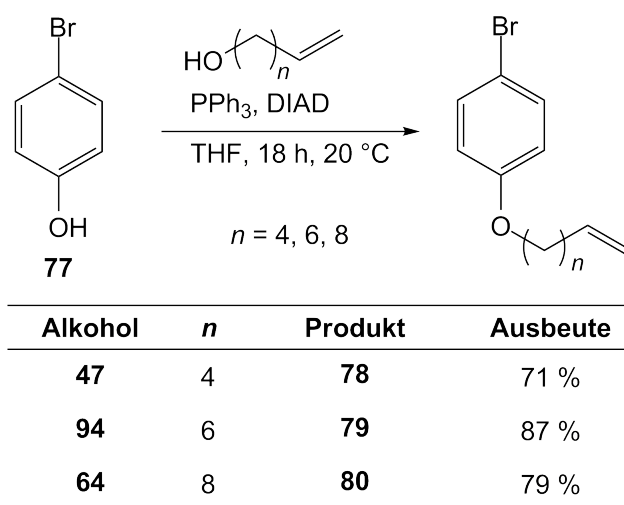
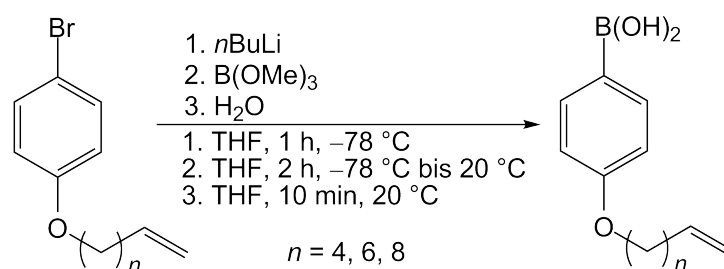


Abbildung 3.49: Mitsunobu-Veretherung zu 4-(Hex-5-enyloxy)brombenzol (**78**), 4-(Oct-7-enyloxy)brombenzol (**79**) bzw. zu 4-(Dec-9-enyloxy)brombenzol (**80**).



Um die Kupplung mit 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) zu ermöglichen, wurde wiederum im nächsten Schritt die Boronsäure-Funktionalität eingeführt (s. Abb. 3.50). Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zu Brombenzol **78**, **79** bzw. **80** in trockenem Tetrahydrofuran *n*-Butyllithium und nach 1 h Rühren Trimethylborat gegeben, um nach wässriger Aufarbeitung die Boronsäuren **81**, **82** bzw. **83** zu erhalten.



Edukt	<i>n</i>	Produkt	Ausbeute
<b>78</b>	4	<b>81</b>	Rohprodukt
<b>79</b>	6	<b>82</b>	Rohprodukt
<b>80</b>	8	<b>83</b>	Rohprodukt

Abbildung 3.50: Synthese zu 4-(Hex-5-enyloxy)-, 4-(Oct-7-enyloxy)- bzw. 4-(Dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**81**, **82** bzw. **83**) durch Lithiierung, Umsetzung mit Trimethylborat und wässrige Aufarbeitung.

Ein Versuch, die feste 4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**81**) säulenchromatographisch zu reinigen, misslang. Allerdings konnte der Feststoff aus Cyclohexan/Dichlormethan umkristallisiert werden. Die Boronsäuren **81**, **82** und **83** wurden auch mit Hilfe eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums analysiert, wobei festgestellt wurde, dass sie nicht als definierte Monomere vorliegen. Im Aromatenbereich wurden Signale beobachtet, die einen deutlichen Tieffeldshift erfahren haben. In Kombination mit der massenspektrometrischen Untersuchung kann geschlossen werden, dass die *para*-substituierten Boronsäuren **81**, **82** und **83** auch als Trimere vorliegen (s. Abb. 3.51). Dieses Phänomen ist z. B. von der unsubstituierten Phenylboronsäure bekannt.<sup>[167–170]</sup> Bei 2,6-disubstituierten Phenylboronsäuren tritt die Trimer-Bildung vermutlich aus sterischen Gründen nicht auf. Da die sterische Hinderung bei den *para*-substituierten Phenylboronsäuren kaum ins Gewicht fällt, können die 4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**81**) sowie die analogen *para*-substituierten Phenylboronsäuren **82** und **83** Trimere und Dimere bilden, die neben den Monomeren nachgewiesen werden.

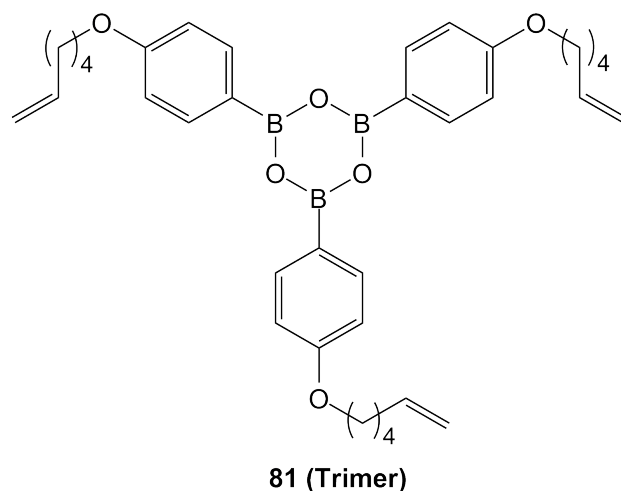
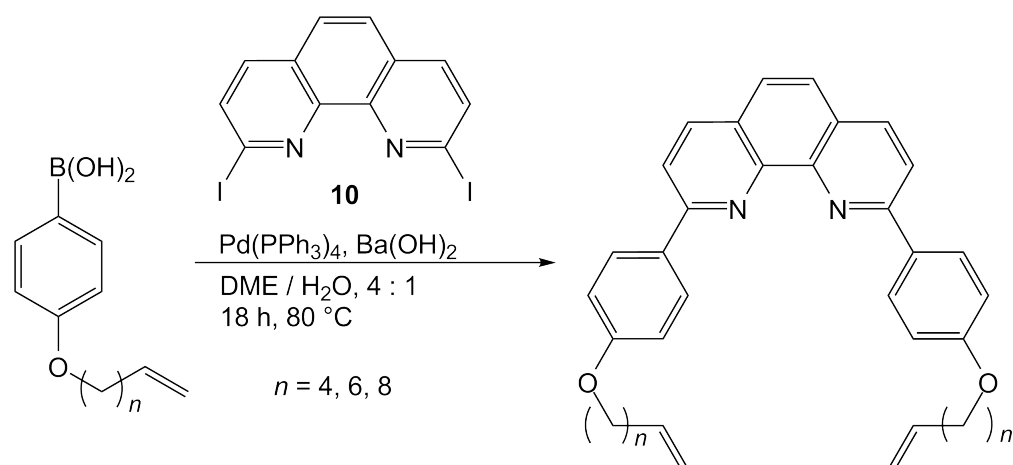


Abbildung 3.51: Von Phenylboronsäure ist bekannt, dass sie nach Abspaltung von Wasser als Trimer vorliegt.<sup>[167,170]</sup> Auch die 4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**81**) kann als Trimer vorliegen.

### 3.5.2 Synthese der monomakrocyclischen Phenanthroline **90**, **91** und **92** mit drei verschiedenen Ringgrößen

Für die weitere Umsetzung wurde bei den Phenylboronsäuren **81**, **82** bzw. **83** darauf verzichtet, die Rohprodukte zu reinigen. Sie wurden in den folgenden Suzuki-Kupplungen so eingesetzt, wie sie als Trimer-Monomer-Gemisch vorlagen. Da bei der Verwendung mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) bisher bei den Suzuki-Kupplungen mit Arylbrückenköpfen mit *para*-Substituenten bessere Ergebnisse erzielt wurden als mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**), wurde hier darauf verzichtet zu testen, wie gut die Synthese mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) abläuft, und nur 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) eingesetzt.

Die Suzuki-Kupplungen wurden in 1,2-Dimethoxyethan/Wasser (4 : 1) durchgeführt (s. Abb. 3.52). Als Base wurde Bariumhydroxid, als Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet. Der Ansatz mit der Boronsäure **81** wurde 72 h bei 80 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte 2,9-Bis[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**84**) in 30 % Ausbeute isoliert werden.



Boronsäure	$n$	Produkt	Ausbeute
<b>81</b>	4	<b>84</b>	30 %
<b>82</b>	6	<b>85</b>	46 %
<b>83</b>	8	<b>86</b>	80 %

Abbildung 3.52: Suzuki-Kupplung von 4-(Hex-5-enyloxy)-, 4-(Oct-7-enyloxy)- bzw. 4-(Dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**81**, **82** bzw. **83**) mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**).

Die Ansätze mit den Boronsäuren **82** und **83** wurden jeweils 18 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung konnten die Produkte 2,9-Bis[4-(oct-7-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**85**) bzw. 2,9-Bis[4-(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**86**) in 46 % bzw. 80 % Ausbeute isoliert werden. Das Rohprodukt der jeweiligen Boronsäure wurde in jedem Ansatz im deutlichen Überschuss verwendet, da nicht bestimmt werden konnte, wieviel Boronsäure prozentual im Rohprodukt enthalten war.

In einem weiteren Ansatz wurde 4-(Dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**83**) mit Dichlorphenanthrolin **2** anstelle von Diiodphenanthrolin **10** in einer Suzuki-Kupplung unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Diese Reaktion verlief zwar zum Produkt 2,9-Bis[4-(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**86**), jedoch konnte zum Teil auch eine Isomerisierung der endständigen Doppelbindungen entlang der Kette beobachtet werden. Diese Produkte ließen sich leider säulenchromatographisch nicht voneinander trennen.

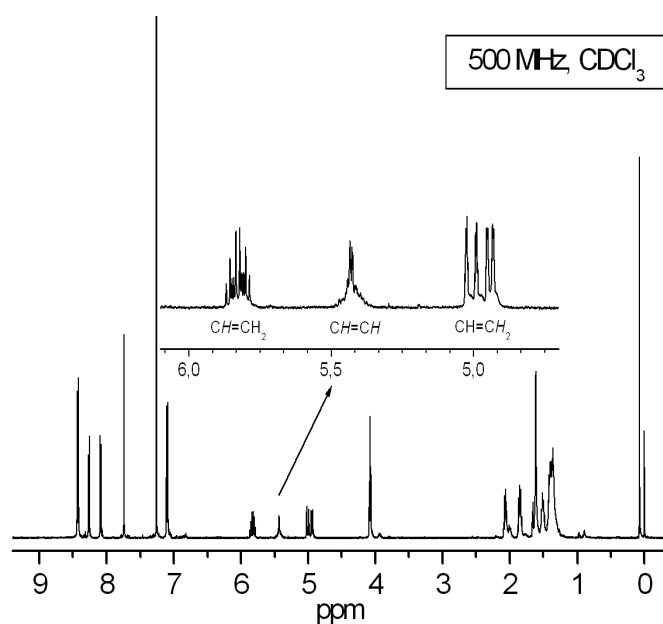
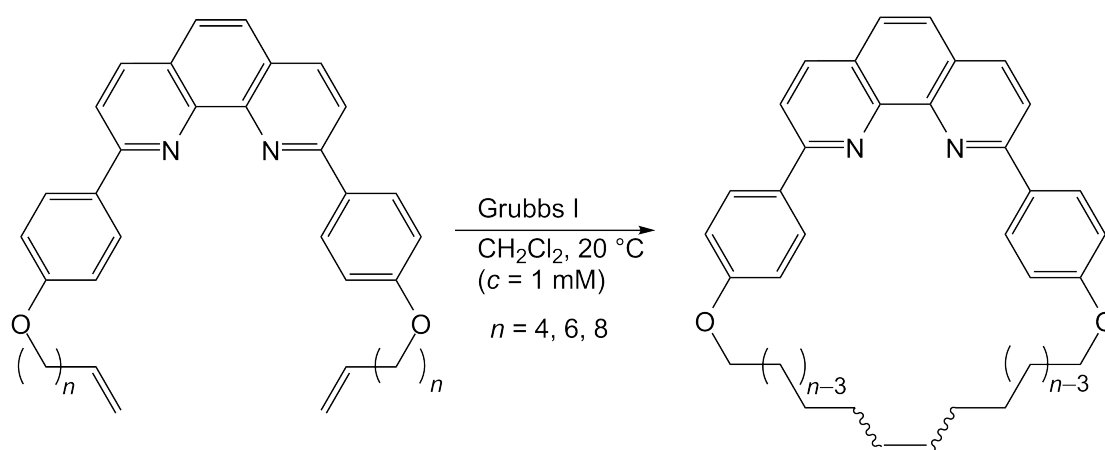


Abbildung 3.53: In diesem Spektrum ist die Wanderung der Doppelbindungen in der Kette zu erkennen. Die Protonen der endständigen Doppelbindung sind bei 5.0 ppm ( $=\text{CH}_2$ ) bzw. 5.8 ppm ( $\text{CH}=\text{}$ ) zu beobachten, die Signale bei 5.4 ppm gehören zu der isomerisierten Doppelbindung.

Isomerisierung von endständigen Doppelbindungen zu 1,2-disubstituierten Doppelbindungen wurden ebenfalls bei der Synthese des bisaryl-substituierten Phenanthrolins **72** mit 2,4-Bis(decenyloxy)-substituierten Arylbrückenköpfen (s. Kap. 3.4.5) und selten auch in anderen Arbeiten, z. B. von FAHRENKRUG,<sup>[88]</sup> beobachtet. Sie tritt leichter ein, wenn reaktivere Katalysatoren<sup>[171]</sup> verwendet werden, was hier jedoch nicht der Fall ist. Es bleibt ungeklärt, welche Variablen in den Reaktionsbedingungen dazu führen, dass eine Isomerisierung bei dieser Reaktion auftritt.

Die folgenden Ringschlussmetathesen wurden in Dichlormethan mit Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) durchgeführt. Die Lösung wurde jeweils 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt.



Edukt	<i>n</i>	Zeit	Produkt	Ausbeute
<b>84</b>	4	14 d	<b>87</b>	53 %
<b>85</b>	6	48 h	<b>88</b>	87 %
<b>86</b>	8	18 h	<b>89</b>	35 %

Abbildung 3.54: Die Ringschlussmetathese mit den längeren Alkenyloxy-Ketten führte deutlich schneller zu den Produkten **88** und **89** als das bei den kürzeren Alkenyloxy-Ketten mit jeweils sechs Kohlenstoff-Atomen zu 4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopentadecaphan-9-en (**87**) der Fall ist.

Nach der sonst üblichen Reaktionszeit von 24 h wurde die Reaktionsmischung des 2,9-Bis-[4-(hexenyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolins (**84**) per ESI-Massenspektrometrie analysiert, nachdem die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie bereits darauf hindeutete, dass die Umsetzung nur zu einem geringen Teil stattgefunden hatte. Im Massenspektrum waren hauptsächlich Signale für die offenkettige Verbindung **84** zu erkennen. Erst nach erneuter Zugabe von Grubbs-I-Katalysator und Rühren bei Raumtemperatur über 14 Tage konnte hauptsächlich das Produkt 4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopentadecaphan-9-en (**87**) gefunden und in 53 % Ausbeute isoliert werden.

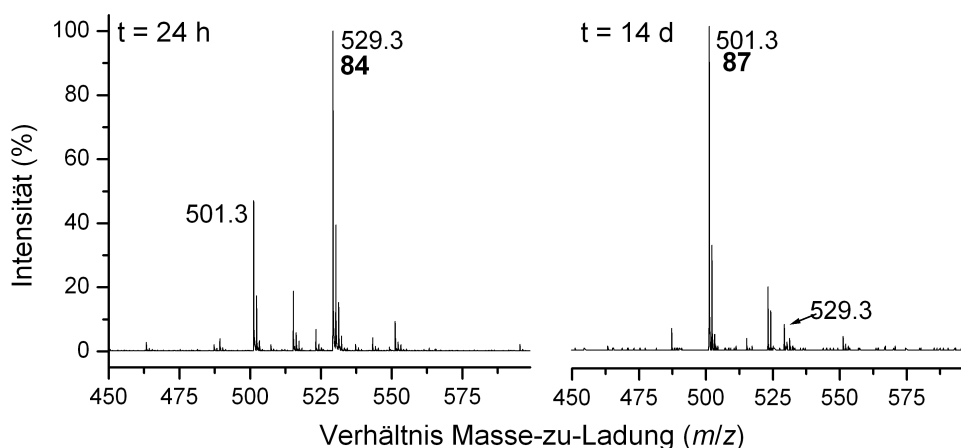
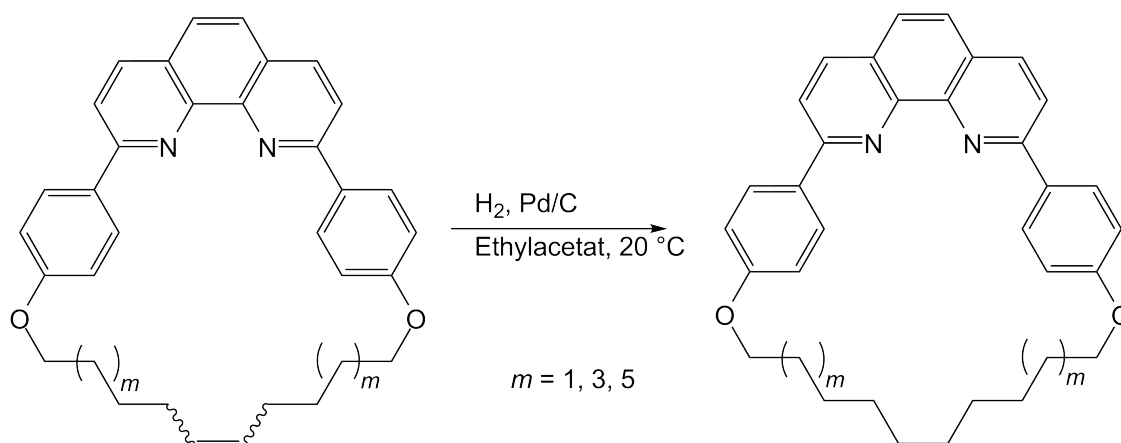


Abbildung 3.55: Nach 24 h Reaktionszeit (linkes ESI-Massenspektrum) konnte überwiegend Edukt **84**, nach 14 Tagen hauptsächlich Produkt **87** (rechts) nachgewiesen werden.

In den beiden anderen Fällen konnte nach 18 h noch ein schwaches Signal im Dünnschichtchromatogramm bei den  $R_f$ -Werten der Edukte beobachtet werden. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde bei der größeren Kettenlänge nur der Makrocyclus 4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotricosaphan-13-en (**89**) isoliert, bei der Kettenlänge von acht Kohlenstoff-Atomen wurde neben dem Makrocyclus 4,19-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclonadecaphan-11-en (**88**) auch noch Edukt **85** isoliert, so dass dieses Rohprodukt erneut 30 h bei Raumtemperatur mit Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) in Dichlormethan gerührt wurde. Anschließend wurde der Makrocyclus **88** in 87% Ausbeute isoliert. Hier zeigt sich, dass die kritische Kettenlänge ungefähr bei acht Kohlenstoff-Atomen in einer Kette liegt. Werden die Ketten länger, läuft die Ringschlussmetathese deutlich schneller vollständig ab. Ein wenig verblüffend ist die Tatsache, dass der Ringschluss auch bei kurzen Ketten, wie den Hexenyloxy-Seitenketten möglich ist, sofern das Edukt genug Zeit hat zu reagieren. Die bei der Ringschlussmetathese neu gebildeten Doppelbindungen entstehen bei der Synthese des kleinsten monomakrocyclischen Phenanthrolins **87** als *cis*-/*trans*-Isomere etwa im Verhältnis 1 : 1. Die bei der Ringschlussmetathese gebildeten Doppelbindungen bei der Synthese der größeren monomakrocyclischen Phenanthroline traten ebenfalls als *cis*-/*trans*-Isomere auf, jedoch wurde das *trans*-Isomer im leichten Überschuss von ca. 1 : 0.6 (bei **88**) bzw. 1 : 0.5 (bei **89**) gebildet.

Der größte Makrocyclus 4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotricosaphan-13-en (**89**) konnte lediglich in 35 % Ausbeute isoliert werden. Da jedoch keine relevanten Mengen an Nebenprodukten isoliert wurden, ist eventuell neben dem gewünschten Produkt **89** noch Polymer entstanden, welches bei der säulenchromatographischen Reinigung abgetrennt wurde. Diese Tatsache könnte darauf hindeuten, dass es eine optimale Kettenlänge gibt. Bei zu kurzen Ketten ist der Ringschluss erschwert, weil die Ketten nicht so leicht die für die Reaktion benötigte Geometrie einnehmen können und eventuell ungünstig gespannt sein müssen. Werden die Ketten zu lang, könnte der intramolekulare Ringschluss eventuell nicht mehr gegenüber einer intermolekularen Metathese begünstigt sein. In dem Fall wäre die Bildung von Oligomeren wahrscheinlicher als bei kürzeren Ketten, so dass die Ausbeute der Ringschlussmetathese bei großen Ringen wieder sinkt.

Der letzte Schritt auf diesem Syntheseweg ist die Hydrierung der bei der Ringschlussmetathese neu entstandenen Doppelbindung. Dazu wurden die Monomakrocyclen **87**, **88** und **89** jeweils in Ethylacetat gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension aus Palladium auf Aktivkohle in Ethylacetat unter Wasserstoff gegeben. Nach zweimaligem Spülen mit Wasserstoff wurde der Ansatz 16 h bei Raumtemperatur unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt.



Edukt	<i>n</i>	Zeit	Produkt	Ausbeute
<b>87</b>	4	3 d	<b>90</b>	33 %
<b>88</b>	6	4 d	<b>91</b>	30 %
<b>89</b>	8	18 h	<b>92</b>	57 %

Abbildung 3.56: Die bei der Ringschlussmetathese entstandenen Doppelbindungen wurden mit Wasserstoff über Palladium/Aktivkohle zu **90**, **91** und **92** hydriert.

Bei der ersten Durchführung der Reaktion zu 4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopentadecaphan (**90**) verlief die Hydrierung nicht vollständig. Analytik über ESI-Massenspektrometrie zeigte neben dem Produkt **90** auch Makrocyclus **87** mit ungesättigten Ketten. Vom Rohprodukt wurde ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, aus dem auf Grund der Integration ersichtlich war, dass zuerst die *cis*-Doppelbindung hydriert wurde.

Für vollständigen Reaktionsverlauf wurde die Menge des Hydrierungskatalysators erhöht sowie die Reaktionszeit auf drei Tage verlängert. Anschließend konnte nach Filtrieren durch basisches Aluminiumoxid zur Abtrennung des Katalysators der Makrocyclus **90** in 33 % Ausbeute isoliert werden.

Ausgehend vom Makrocyclus **88** mit der mittleren Kettenlänge konnte 4,19-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclononadecaphan (**91**) nach Filtrieren durch basisches Aluminiumoxid in ca. 30 % Ausbeute isoliert werden. Auch hier musste jedoch wie bei der Ringschlussmetathese die Reaktionsdauer deutlich verlängert werden, da nach 16 h noch unhydriertes Edukt **88** nachgewiesen werden konnte. Erst nach vier Tagen Rühren unter Wasserstoff konnte nach Filtrieren ausschließlich das hydrierte Produkt **91** nachgewiesen werden. Auch in diesem Reaktionsverlauf konnte wie bei der Hydrierung des Monomakrocyclus' mit der kürzesten Kettenlänge beobachtet werden, dass zuerst die *cis*-Doppelbindung hydriert wurde. Eventuell ließe sich die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch die Verwendung homogener Katalysatoren erhöhen, da dann die optimale Ausrichtung am Katalysator flexibler ist. Mit Palladium auf Aktivkohle ist die *cis*-Doppelbindung für die Katalyse entsprechend vororientiert, während das mit den *trans*-Doppelbindungen nicht der Fall ist.<sup>[114]</sup>

Der Makrocyclus 4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotricosaphan (**92**) ließ sich bereits nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur mit anschließendem Filtrieren durch basisches Aluminiumoxid in 57 % Ausbeute isolieren.



### 3.6 Eröffnung eines Syntheseweges zu Phenanthrolinen mit 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen

Neben 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen wären auch 2,3-disubstituierte Arylbrückenköpfe nach Suzuki-Kupplung mit 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen **2** bzw. **10** interessante Systeme, die in Cyclopropanierungsreaktionen als Liganden verwendet werden könnten.<sup>a</sup>

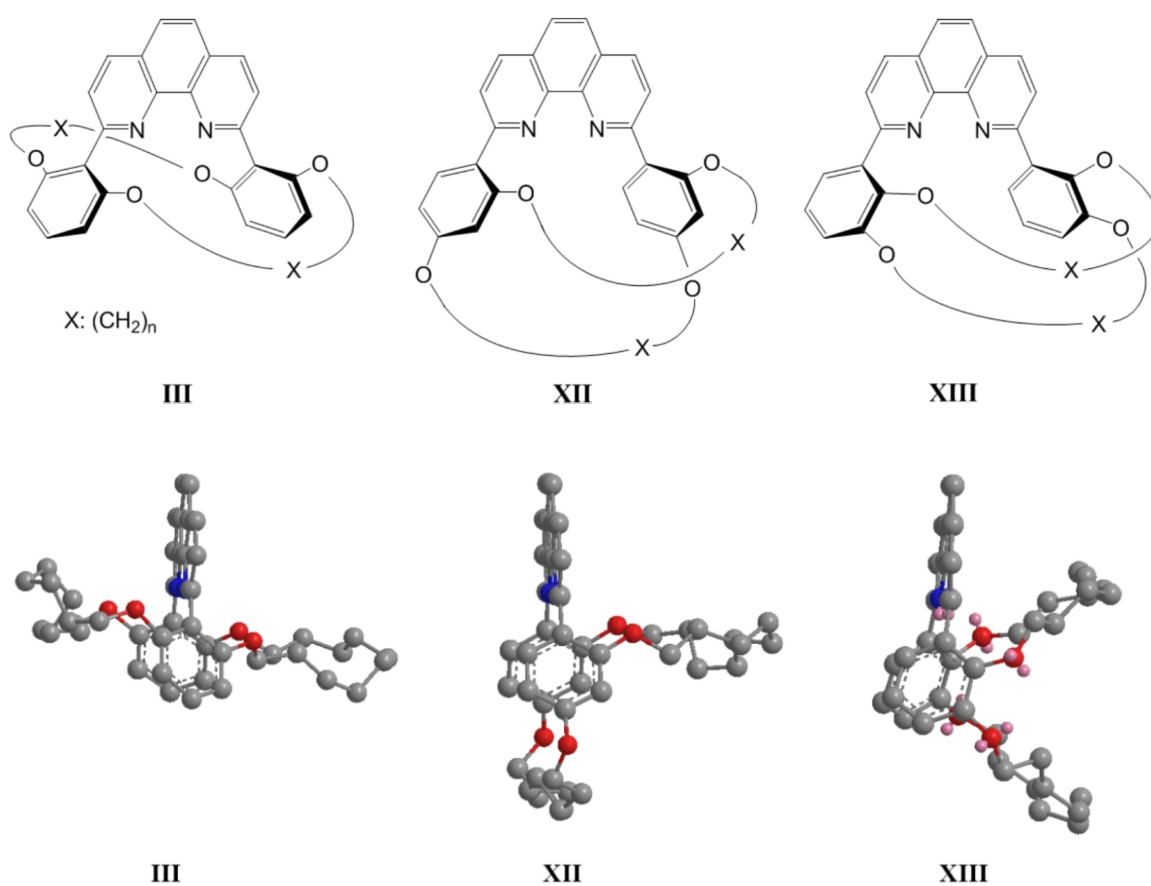


Abbildung 3.57: Die halbschematische Darstellung der 1,10-Phenanthroline **III**, **XII** und **XIII** zeigt den Unterschied in der räumlichen Struktur. Nach Cu(I)-Komplexierung und Bildung des Carbens (s. Kap. 1.4.4) greift das Alken das Phenanthrolin **III** von unten an, bei **XII** und **XIII** von der Seite, was in den unteren Abbildungen deutlich wird. Die mit „HyperChem“ Geometrieoptimierten Phenanthroline mit 2,6-, 2,4- und 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen **III**, **XII** und **XIII** sind in der seitlichen Aufsicht dargestellt (unten).

<sup>a</sup>Ich danke Dennis Stoltenberg für die im Rahmen des OC-F3 Praktikums erzielten Ergebnisse.

### 3.6.1 Synthese der 2,3-disubstituierten Phenylboronsäuren

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Synthesewegen werden keine Halogenaromaten verwendet. Die Lithiierung beim Reaktionsschritt zur Boronsäure erfolgte ausgehend von verethertem Brenzkatechin. Die weiteren Reaktionen wurden analog zu den bisherigen Synthesewegen durchgeführt.

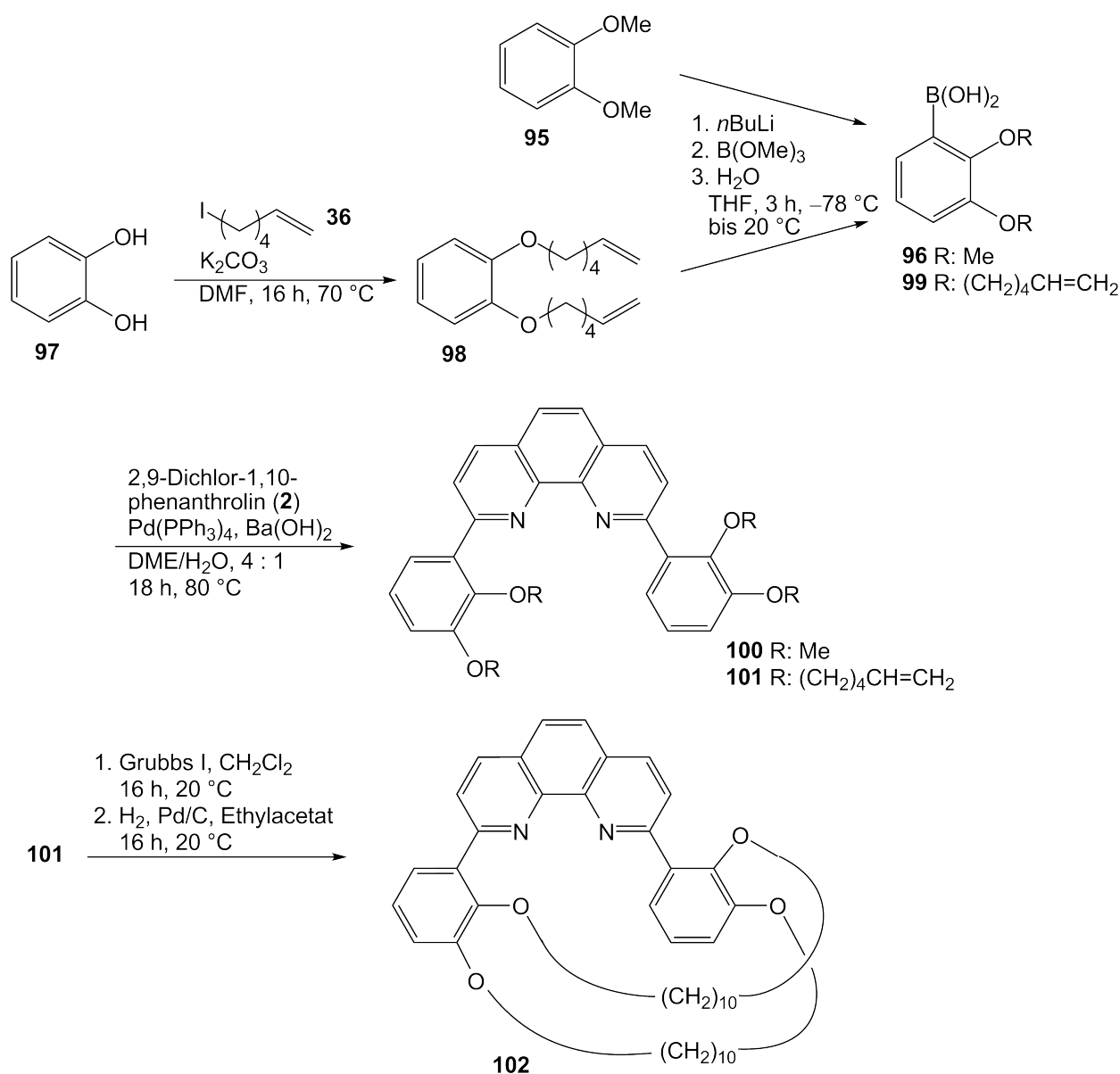


Abbildung 3.58: Syntheschema zur Darstellung von bisaryl-substituierten Phenanthrolinen mit 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen.

Für die Suzuki-Kupplung mit den 2,3-disubstituierten Phenylboronsäuren wurden zwei verschiedene Boronsäuren synthetisiert. Das einfachste Molekül stellt dabei 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure (**96**) dar. Diese Boronsäure konnte aus Veratrol durch Umsetzung in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium und anschließendes Abfangen der Lithiumorganischen Verbindung mit Trimethylborat nach wässriger Aufarbeitung dargestellt werden. Nach Säulenchromatographie wurde das Produkt in 31 % Ausbeute isoliert.<sup>[172]</sup> Die selektive Lithiierung in *ortho*-Position zu den Methoxy-Substituenten beruht auf dem *ortho*-metallierungsdirigierenden Effekt der Sauerstoff-Atome.<sup>[173,174]</sup> Analog zu den *para*-substituierten Phenylboronsäuren (s. Abb. 3.51) konnte hier mittels ESI-MS nicht nur das Monomer, sondern auch ein Dimer nachgewiesen werden. Für die Trimer-Bildung stören vermutlich die Seitenketten, die hier der Boronsäure-Funktionalität direkt benachbart sind.

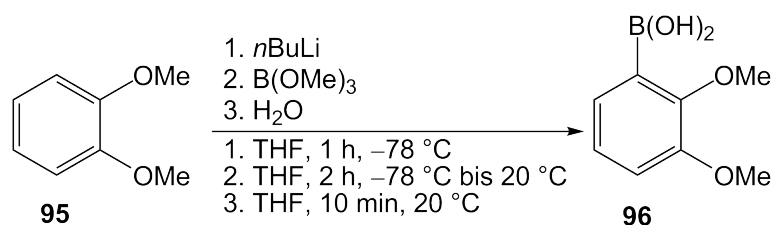


Abbildung 3.59: Synthese der Boronsäure **96** aus Veratrol (**95**) durch *ortho*-Lithiierung.

Die Synthese der 2,3-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**99**) wurde ausgehend von Brenzkatechin (**100**) durch Veretherung mit 1-Iod-5-hexen (**36**) durchgeführt. Auf die Williamson-Veretherung zu 1,2-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**98**), welches in 70 % Ausbeute isoliert werden konnte, folgte die Synthese von 2,3-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**99**) durch Reaktion mit *n*-Butyllithium, Umsetzen mit Trimethylborat und anschließende Hydrolyse.

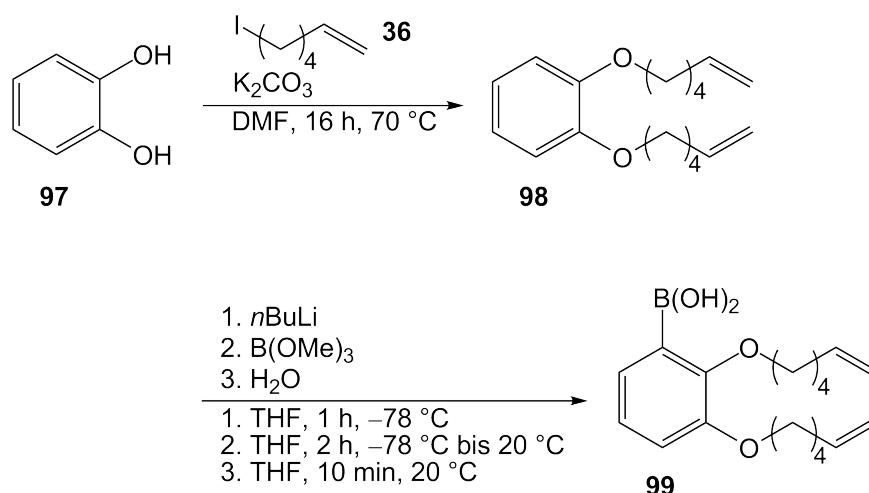
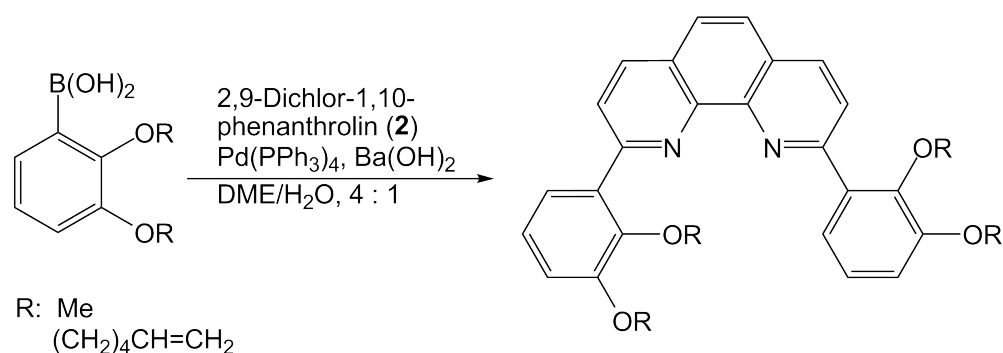


Abbildung 3.60: Die Synthese der Boronsäure **99** kann ausgehend von Brenzkatechin (**100**) in zwei Reaktionsschritten realisiert werden.

Während die Methoxy-substituierte Boronsäure **96** isoliert werden konnte, gelang das mit der Hexenyloxy-substituierten Boronsäure **99** nicht, sie wurde als Rohprodukt in den folgenden Suzuki-Kupplungen eingesetzt.

### 3.6.2 Suzuki-Kupplung zu Phenanthrolinen mit 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen

Die Suzuki-Kupplung konnte mit der 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure in 92% Ausbeute erfolgreich durchgeführt werden. Als Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), als Base Bariumhydroxid verwendet. Der Ansatz wurde in einem Lösungsmittelgemisch von 1,2-Dimethoxyethan/Wasser (4 : 1) unter Stickstoff-Atmosphäre 66 h unter Rückfluss erhitzt.



R	Boronsäure	t, T	Produkt	Ausbeute
Me	<b>96</b>	66 h, 90 °C	<b>100</b>	92 %
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>99</b>	16 h, 70 °C	<b>101</b>	7 %

Abbildung 3.61: Suzuki-Kupplung zu 2,9-Bis(2,3-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**100**) und 2,9-Bis[2,3-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**101**).

Von der Boronsäure **99** konnte die eingesetzte Menge nicht genau bestimmt werden, da sie als Rohprodukt in der Suzuki-Kupplung verwendet wurde. Als Katalysator wurde auch hier Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und als Base Bariumhydroxid eingesetzt.

Die Suzuki-Kupplung zu 2,9-Bis[2,3-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**101**) verlief lediglich mit 7% Ausbeute, wobei das Produkt nicht NMR-spektroskopisch rein isoliert werden konnte. Als Nebenprodukte wurden das monosubstituierte Phenanthrolin **103** sowie 1,2-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**98**) und 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) isoliert.

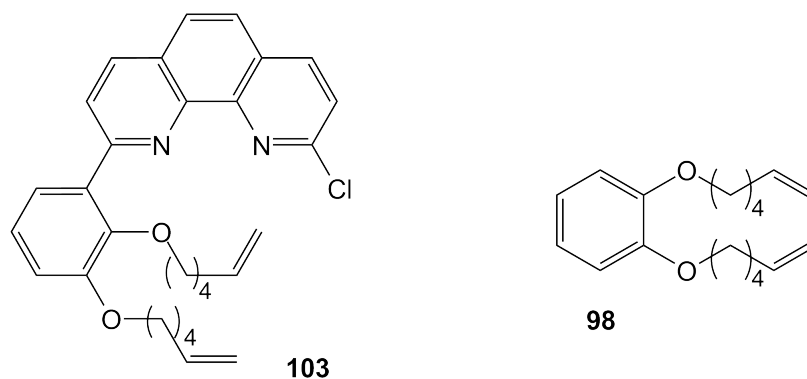


Abbildung 3.62: Gebildete Nebenprodukte bei der Suzuki-Kupplung zu 2,9-Bis[2,3-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**101**).

1,2-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**98**) kann durch Spaltung der Kohlenstoff-Bor-Bindung der Boronsäure **99** entstehen. Allerdings ist es auch das Edukt, aus dem die Boronsäure **99** synthetisiert wurde. Es könnte folglich auch bei der Umsetzung zur Boronsäure wenig Produkt entstanden sein, wodurch die molaren Mengen bei der Suzuki-Kupplung nicht stimmten. Der Einfluss der Reaktionszeit und -temperatur spielt eine Rolle bei der Höhe der Ausbeute, allerdings ist es unwahrscheinlich, dass dieser Einfluss allein ausreicht, um den Unterschied in der Ausbeute zu erklären. Eventuell gelingt die Umsetzung zur Boronsäure ausgehend von 1,2-Dimethoxybenzol (**95**) besser als ausgehend von dem sterisch anspruchsvolleren 1,2-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**98**). Die Ausbeute ließe sich eventuell durch Verwendung einer größeren Menge Boronsäure erhöhen, da das monoaryl-substituiertes Phenanthrolin **103** isoliert werden konnte.

Die isolierte Menge an bisaryl-substituiertem Phenanthrolin **101** war zu gering, als dass damit hätte weitergearbeitet werden können. Ausgehend von 2,9-Bis(2,3-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**100**) sollte stattdessen versucht werden, die Synthese weiterzuführen. Dazu müssten die Methylethersubstituenten der Arylbrückenköpfe gespalten werden,<sup>[175]</sup> so dass anschließend eine Veretherung der freien Hydroxy-Gruppen mit 1-Iod-5-hexen (**36**) möglich wäre.

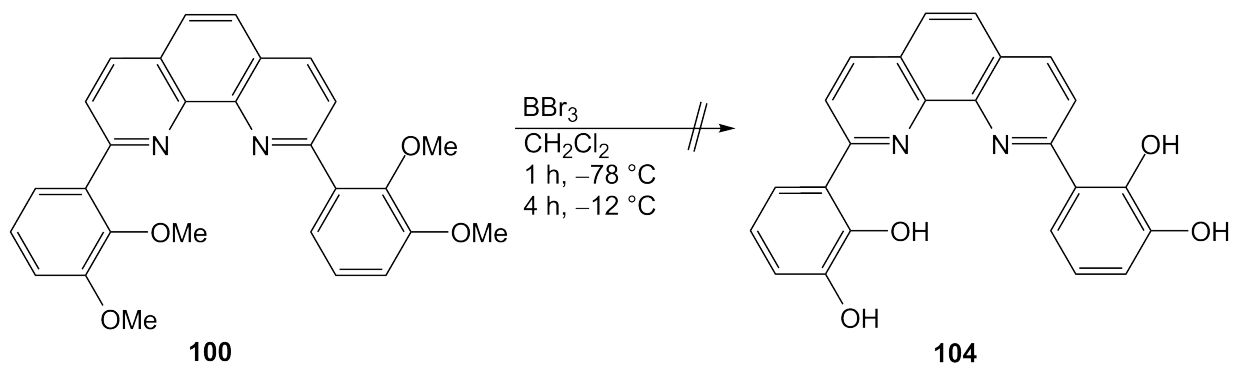


Abbildung 3.63: Verethertes Phenanthrolin **100** konnte nicht zum Phenanthrolin **104** mit freien Hydroxy-Funktionen umgesetzt werden.

Die in Abb. 3.63 dargestellte Synthese zur Etherspaltung mit Bortribromid<sup>[175]</sup> ließ sich nicht erfolgreich durchführen. Statt des Produktes 2,9-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**104**) konnte lediglich das Edukt wieder isoliert werden.

Prinzipiell sollte aber auf dem oben dargestellten Syntheseweg (s. Abb. 3.58), eventuell auch durch Verwendung von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) in der Suzuki-Kupplung, die Synthese von 2,9-Bis[2,3-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**101**) möglich sein.

Nach den Erfahrungen mit den 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen besteht auch hier die Möglichkeit, dass die Kettenlänge mit sechs Kohlenstoff-Atomen für die Ringschlussmetathese zu kurz gewählt wurde. Durch Verwendung von 7-Octen-1-ol (**94**) oder 9-Decen-1-ol (**64**) sollte die Synthese analog Abb. 3.58 aber vollständig bis zu 2,17,19,34-Tetraoxa-1,18(1,2,3)-dibenzena-35(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[16.16.1]pentatriacontaphan bzw. zu 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,2,3)-dibenzena-43(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[20.20.1]-tetratetracontaphan durchgeführt werden können.

### 3.7 Synthese der Phenanthroline für den Vorläufer eines bifunktionalen konkaven Reagenzes

Neben der Metallkatalyse gewinnt die Organokatalyse in der Synthese zunehmend an Bedeutung. So sollte hier der Vorläufer eines bifunktionalen konkaven 1,10-Phenanthrolins synthetisiert werden, der nach Umsetzung zum entsprechenden bifunktionalen Phenanthrolin in der simultanen Säure-Base-Katalyse eingesetzt werden könnte. Für diese Verbindung wurden zwei verschieden substituierte Phenylboronsäuren benötigt, die nacheinander mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt wurden.

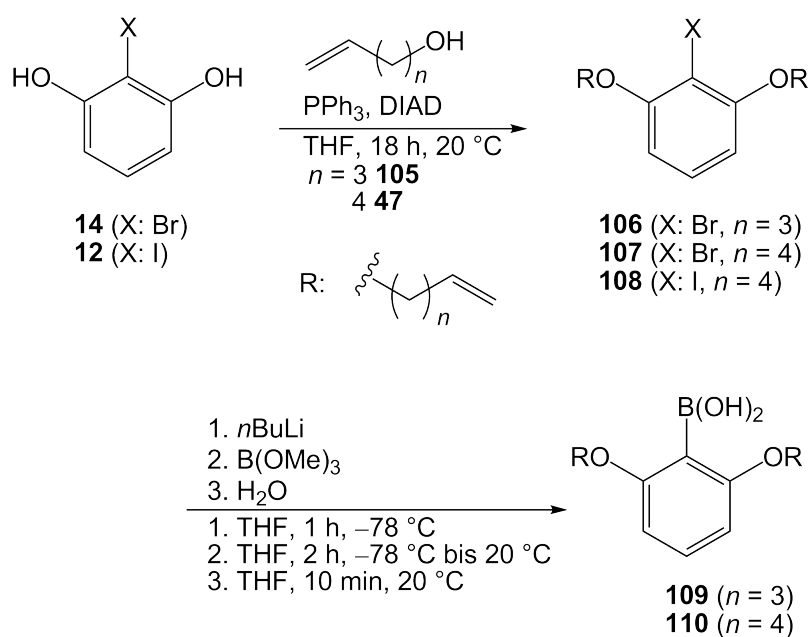


Abbildung 3.64: Syntheseweg zur Darstellung des 2,6-disubstituierten Arylbrückenkopfes.

Die in Abb. 3.64 2,6-disubstituierten Phenylboronsäuren werden zuerst mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) in einer Suzuki-Reaktion umgesetzt. Dabei wird nur eines der beiden Chlor-Atome substituiert.

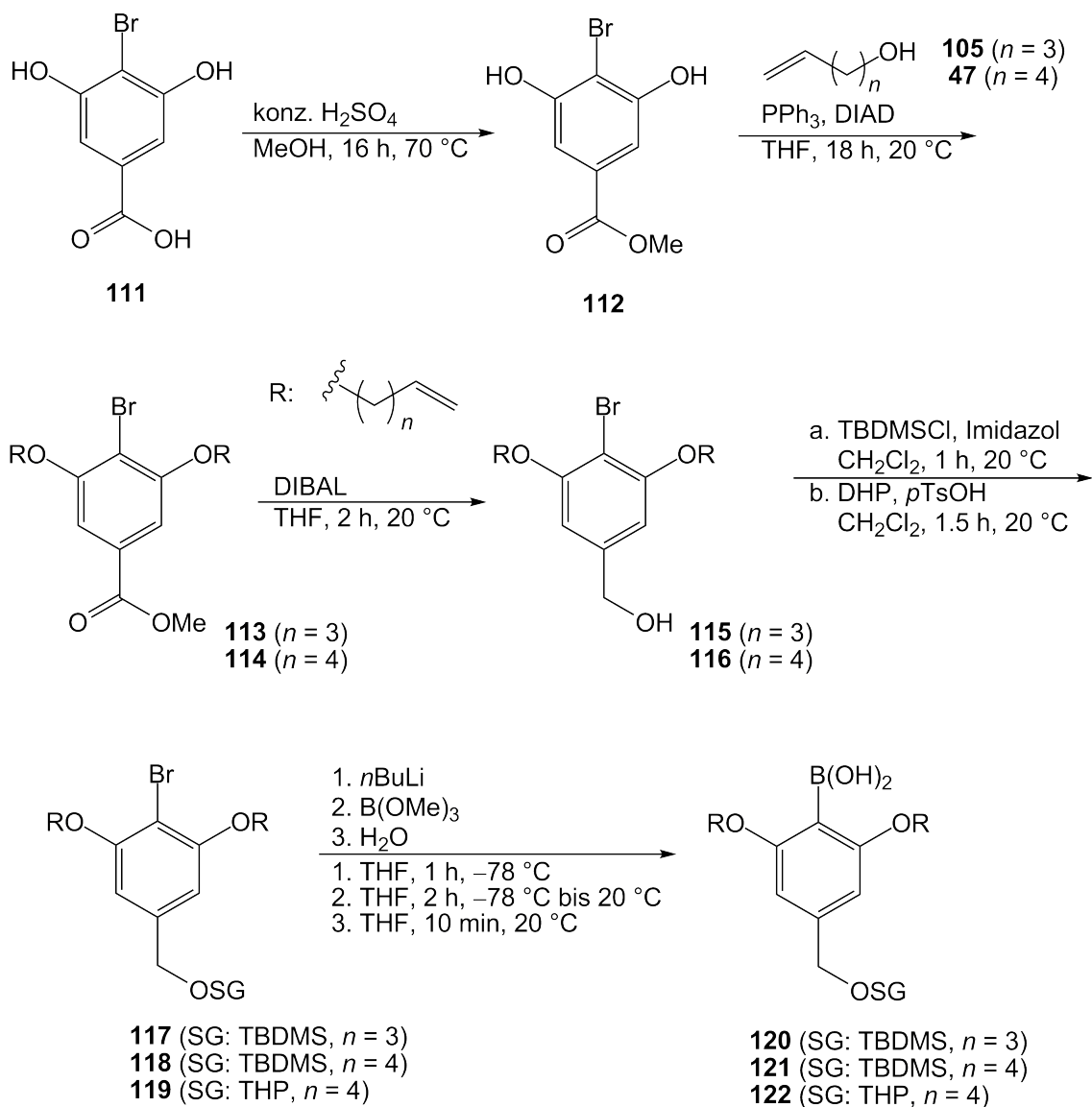


Abbildung 3.65: Syntheseweg zur Darstellung der 2,4,6-trisubstituierten Arylbrückenköpfe.

Die Synthese des zweiten Arylbrückenkopfes (s. Abb. 3.65) beinhaltet fünf Reaktionsschritte. Die Einführung der Schutzgruppe kann variiert werden, hier wurden Tetrahydropyranyl- (THP) und *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppen (TBDMS) verwendet.



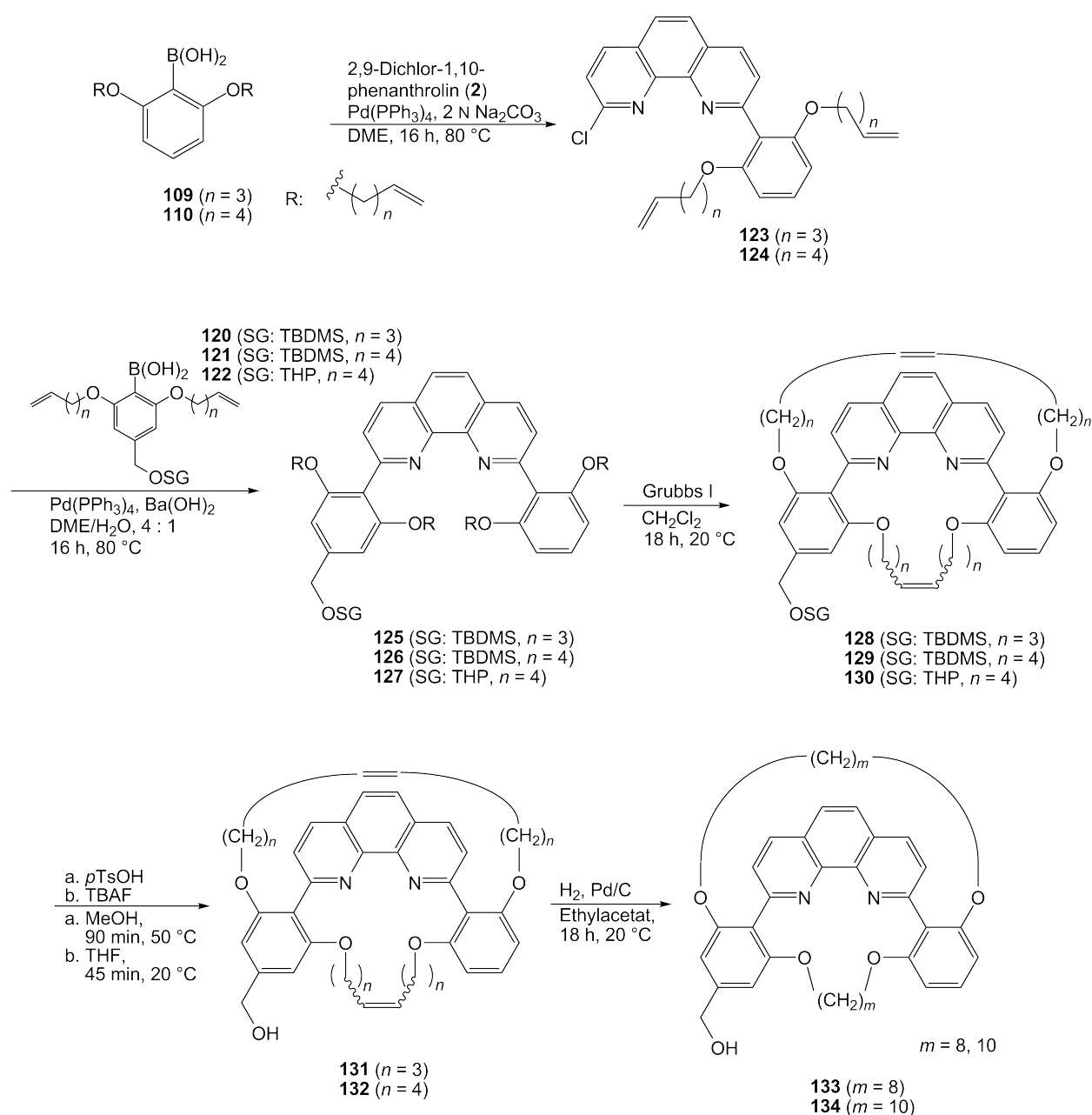
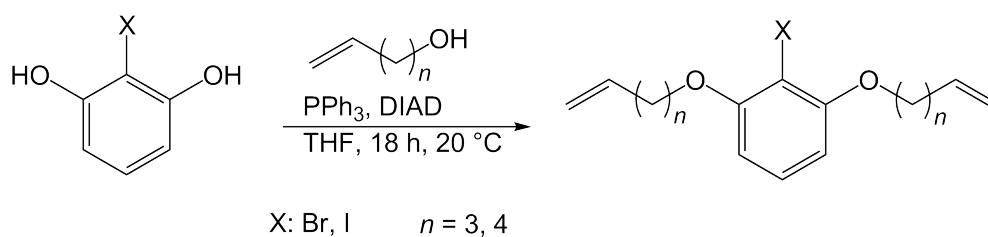


Abbildung 3.66: Syntheseübersicht zur Darstellung des bimakrocyclischen Phenanthrolins **134** als Vorläufer eines bifunktionellen Katalysators.

Nachdem sowohl der 2,6-disubstituierte als auch der 2,4,6-trisubstituierte Arylbrückenkopf nacheinander mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt wurden (s. Abb. 3.66), erfolgt Ringschlussmetathese und Abspaltung der Schutzgruppe. Im letzten Schritt werden dann die bei der Ringschlussmetathese entstehenden Doppelbindungen hydriert.

### 3.7.1 Synthese von 2,6-Bis(alkenyloxy)phenylboronsäuren

Die Arylbrückenköpfe, welche zuerst mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) in einer Suzuki-Reaktion eingesetzt wurden (s. Kap. 3.7.3), sind 2,6-disubstituierten Phenylboronsäuren **109** und **110**. Die Veretherung als erste Reaktion zur Darstellung der Boronsäuren wurde jeweils mit 5-Hexen-1-ol (**47**) und 4-Penten-1-ol (**105**) sowie ausgehend von 2-Bromresorcin (**14**) bzw. 2-Iodresorcin (**12**) durchgeführt (zur Synthese der 2-Halogenresorcine **12** und **14** s. Kap. 3.2.1).



X	Aromat	Alkohol	n	Produkt	Ausbeute
Br	<b>14</b>	<b>105</b>	3	<b>106</b>	63 %
Br	<b>14</b>	<b>47</b>	4	<b>107</b>	76 %
I	<b>12</b>	<b>47</b>	4	<b>108</b>	20 %

Abbildung 3.67: Mitsunobu-Reaktion zu 1,3-Bis(alkenyloxy)-2-brombenzol **106** und **107** bzw. zu 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-2-iodbenzol (**108**).

Die Mitsunobu-Reaktion wurde in trockenem Tetrahydrofuran durchgeführt. Zur Aktivierung des Alkohols **105** bzw. **47** wurden Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) verwendet. Die Produkte ausgehend von 2-Bromresorcin (**14**) konnten in 63 % bzw. 76 % Ausbeute isoliert werden. In bisherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe LÜNING sind diese Verbindungen durch Williamson'sche Ethersynthese dargestellt worden, was deutlich höhere Temperaturen bedeutet sowie auch einen Reaktionsschritt mehr erfordert.<sup>[127,176]</sup>

Während die Mitsunobu-Reaktion mit 2-Iodresorcin (**12**) nur mit geringer Ausbeute von 20 % möglich war, lieferte die Veretherung nach Williamson mit 1-Iod-5-hexen (**36**) und Iodresorcin **12** das gewünschte Produkt 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-2-iodbenzol (**108**) in 83 % Ausbeute. Durch die Verwendung des Iodhexens **36** anstelle des 1-Brom-5-hexens (**46**) konnte auf die Verwendung von katalytischen Mengen Kaliumiodid für den Finkelstein-Austausch verzichtet werden.

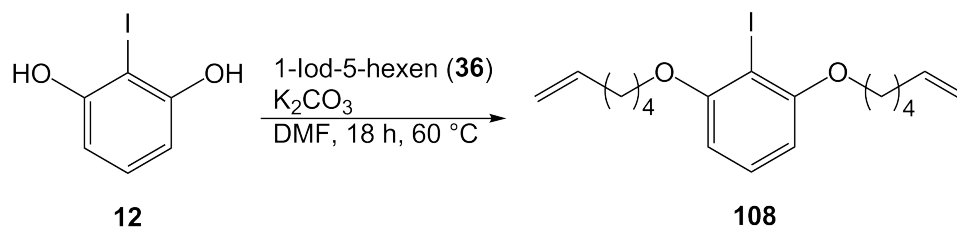
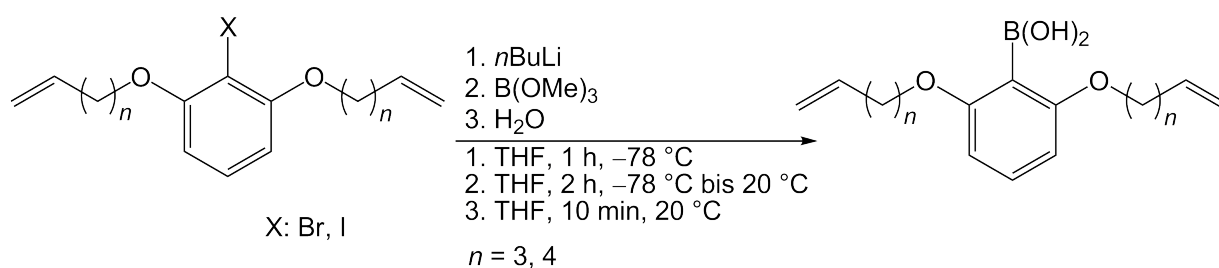


Abbildung 3.68: Veretherung zu 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-2-iodbenzol (**108**) nach Williamson ist in 83 % Ausbeute möglich.

Wie oben bereits erläutert (s. Kap. 3.2.1) sind die substituierten Arylbromide den Iod-Verbindungen aus Stabilitätsgründen vorzuziehen. Verblüffend ist beim Vergleich der Veretherungen die Tatsache, dass die Mitsunobu-Veretherung mit Bromresorcin **14** hervorragend möglich ist, während bei der Mitsunobu-Veretherung mit Iodresorcin **12** nur geringe Mengen an Produkt isoliert werden können. Diese Problematik trat auch bei Versuchen auf, 4-Iodresorcin (**35**) nach Mitsunobu zu verethern. Hier scheint das Iodid in Verbindung mit den Mitsunobu-Reaktionsbedingungen unerwünschte Nebenreaktionen zu begünstigen, die mit Arylbromiden nicht auftreten.

Die folgende Umsetzung zu den Boronsäuren **110** und **109** ließ sich ohne Probleme sowohl aus der Iodverbindung **108** als auch aus den Bromverbindungen **107** und **106** realisieren, wobei die Ausbeute ausgehend von 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-2-iodbenzol (**108**) im Vergleich zu den beiden Arylbromiden **107** und **106** mit 58 % etwas niedriger ausfiel. Die Reaktionen wurden in trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Nach Lösen der Halogenverbindung wurde bei  $-78\text{ °C}$  *n*-Butyllithium zugegeben und 1 h gerührt. Durch den hierbei erfolgenden Brom- bzw. Iod-Lithium-Austausch entstand bei der Zugabe von Trimethylborat zunächst der jeweilige Boronsäuremethylester, der hydrolytisch aufgearbeitet wurde, um die Boronsäure **110** und **109** zu erhalten.<sup>[25,127]</sup>



X	Edukt	n	Produkt	Ausbeute
Br	<b>106</b>	3	<b>109</b>	78 %
Br	<b>107</b>	4	<b>110</b>	86 %
I	<b>108</b>	4	<b>110</b>	58 %

Abbildung 3.69: Synthese der 2,6-Bis(alkenyloxy)phenylboronsäuren **110** und **109** ausgehend von den jeweiligen Brom- und Iodverbindungen **106**, **107** und **108**.

Die 2,6-bis(alkenyloxy)-substituierten Boronsäuren sind gegenüber säulenchromatographischer Reinigung stabil, so dass sie als Reinsubstanz isoliert werden konnten. Warum die Reinigung in diesem Fall möglich ist, die Kohlenstoff-Bor-Bindung bei den 2,4-disubstituierten Phenylboronsäuren jedoch dafür nicht stabil genug ist, konnte nicht geklärt werden. Einen Erklärungsversuch zeigt Abb. 3.70. Durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydroxy-Gruppen der Boronsäure und den Sauerstoff-Atomen der Alkenyloxy-Seitenkette wird die Kohlenstoff-Bor-Bindung gegen Angriffe abgeschirmt, was diese stabilisieren könnte.

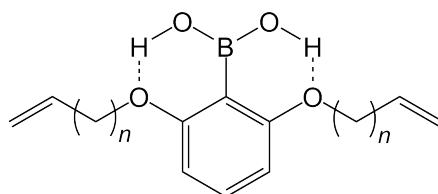


Abbildung 3.70: Durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke schirmen die entstehenden 6-Ringe eventuell die empfindliche Kohlenstoff-Bor-Bindung ab, was zur Vergrößerung der Stabilität beitragen könnte.

### 3.7.2 Synthese von 2,6-Bis(alkenyloxy)phenylboronsäuren mit zusätzlichem Substituenten in 4-Position

Der zweite Arylbrückenkopf, 2,4,6-trisubstituierte Phenylboronsäuren, wurde ebenfalls jeweils mit der Pent-4-enyloxy- und der Hex-5-enyloxy-Seitenkette synthetisiert (s. Abb. 3.65). Der Substituent in 4-Position ist eine Hydroxymethyl-Gruppe, die jedoch für die Syntheseabfolge mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid bzw. mit Dihydropyran geschützt wurde. Die Hydroxy-Funktion wird als funktionelle Gruppe für die Kupplung, z. B. durch Mitsunobu-Reaktion, mit einem weiteren Molekül benötigt, welches die Säure-Funktion in das konkave Phenanthrolin einbringen soll (s. Abb. 3.86).

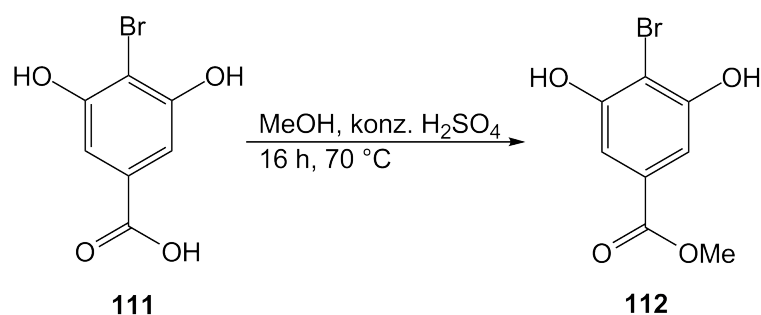
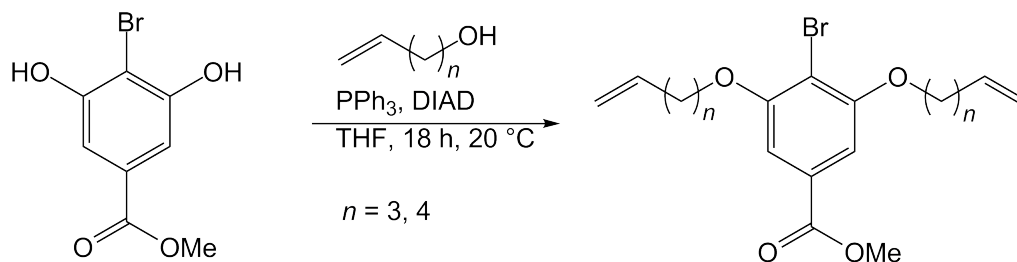


Abbildung 3.71: Die Synthese von 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure zu 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (**112**) ließ sich in 92 % Ausbeute durchführen.

Die Synthesen über fünf Reaktionsschritte zu den verschiedenen geschützten Phenylboronsäuren **121**, **120** und **122** sind größtenteils literaturbekannt.<sup>[17,25,90]</sup> Ausgehend von 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**111**) konnte der Methylester **112** durch Erhitzen zum Rückfluss in Methanol mit katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure synthetisiert werden. Umkristallisieren des Rohproduktes aus Chloroform ergab einen farblosen Feststoff in 92 % Ausbeute.

Die anschließende Veretherung mit 4-Penten-1-ol (**105**) bzw. mit 5-Hexen-1-ol (**47**) wurde ebenfalls wie bei den 2,6-disubstituierten Phenylboronsäuren nach Mitsunobu durchgeführt (s. Abb. 3.72). Zu einer Lösung aus Alken-1-ol **105** bzw. **47**, Benzoesäuremethylester **112** und Triphenylphosphin in wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bei 0 °C Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) gegeben. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Ansatz hydrolytisch aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. Die jeweiligen Produkte **113** und **114** wurden in ca. 80 % Ausbeute isoliert.

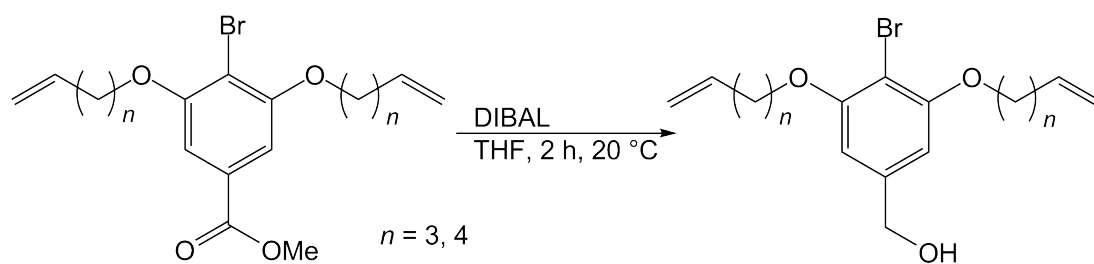


Edukt	<i>n</i>	Produkt	Ausbeute
<b>112</b>	3	<b>113</b>	80 %
<b>112</b>	4	<b>114</b>	75 %

Abbildung 3.72: Mitsunobu-Veretherung von 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (**112**) mit 5-Hexen-1-ol (**47** bzw. 4-Penten-1-ol (**105**) zu 4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)- bzw. 4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzoesäuremethylester (**114** bzw. **113**).

Die Veretherung ist theoretisch auch nach Williamson (s. Kap. 3.4, Abb. 3.28) mit dem entsprechenden Alkenylhalogenid denkbar, würde aber eine Synthesestufe mehr bedeuten. Da die Veretherung nach Mitsunobu unter milden Bedingungen und in sehr guter Ausbeute durchgeführt werden konnte, wurde die Williamson-Veretherung nicht weiter in Erwägung gezogen.

Auf die Veretherung folgte die Reduktion der Ester-Funktion zum Alkohol mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL). Dazu wurde der jeweilige Benzoesäuremethylester **113** bzw. **114** in wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt. Nach Umsetzung mit DIBAL unter Stickstoff-Atmosphäre und anschließender Hydrolyse wurden die Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt. 4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)benzylalkohol (**116**) und 4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzylalkohol (**115**) konnten in Ausbeuten von 95 % und 72 % isoliert werden.



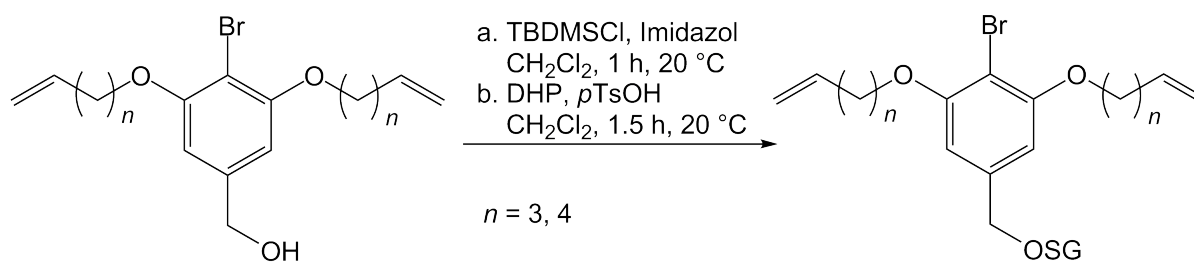
Edukt	$n$	Produkt	Ausbeute
<b>113</b>	3	<b>115</b>	72 %
<b>114</b>	4	<b>116</b>	95 %

Abbildung 3.73: Die Reduktion der Ester **113** und **114** zum jeweiligen Benzylalkohol **115** bzw. **116** erfolgte bei Raumtemperatur in 2 h.

Die geringere Ausbeute bei der Reduktion zu 4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzylalkohol (**115**) beruht vermutlich auf der Qualität der DIBAL-Lösung. Diese war bereits trüb, was auf Zersetzung hindeutete, so dass die Konzentration von 1 M nicht mehr gegeben war. Ein weiteres Indiz dafür ist ebenfalls Edukt, das bei der säulenchromatographischen Reinigung isoliert wurde.

Die Mitsunobu-Reaktion wurde ein weiteres Mal in Diethylether statt in Tetrahydrofuran durchgeführt. Sie verlief in ähnlich guten Ausbeuten, allerdings fiel das Triphenylphosphinoxid bereits während des Rührens bei Raumtemperatur aus und nicht erst nach der Aufarbeitung. Dies hat jedoch offensichtlich keinen Einfluss auf die Ausbeute.

Die freie Alkohol-Funktion musste im Folgenden geschützt werden, um bei den Verbindungen die Boronsäure-Funktionalität einführen und sie anschließend in einer Suzuki-Kupplung einsetzen zu können. Dafür kamen verschiedene Schutzgruppen in Frage, wie z. B. die Tetrahydropyranyl- (THP-) oder die *tert*-Butyldimethylsilylschutzgruppe (TBDMS).<sup>[177]</sup> Deutlich säurelabilere Schutzgruppen wurden nicht in Erwägung gezogen, da die Produkte der folgenden Synthesen säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt werden sollten. Die THP-Schutzgruppe hat den Nachteil, dass sie ein Stereozentrum in die Verbindung mit einbringt, was die <sup>1</sup>H-NMR-Analytik komplizierter macht. Daneben setzt die THP-Gruppe jedoch die Kristallisationseigenschaften herab, was bessere Löslichkeit bedeutet. Die TBDMS-Schutzgruppe dagegen ist gegen Säure etwas weniger stabil, aber macht die Analytik einfacher.



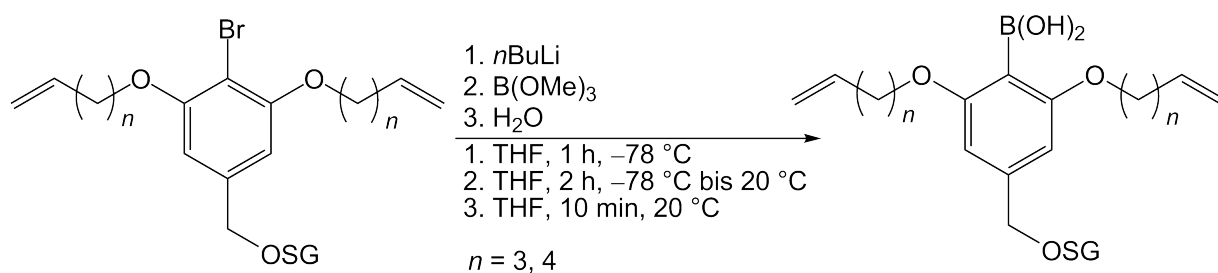
Edukt	$n$	Reaktionsbedingungen	Schutzgruppe SG	Produkt	Ausbeute
<b>115</b>	3	a	TBDMS	<b>117</b>	92 %
<b>116</b>	4	a	TBDMS	<b>118</b>	93 %
<b>116</b>	4	b	THP	<b>119</b>	94 %

Abbildung 3.74: Einführung der Schutzgruppen an der benzylichen Alkohol-Funktion von **115** und **116**.

Die Veretherungen mit Dihydropyran als auch mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid zu den entsprechend geschützten Alkoholen ließen sich mit Ausbeuten über 90 % durchführen. Auch die Isolierung der TBDMS-geschützten Moleküle mittels Säulenchromatographie bereitete trotz der Labilität dieser Schutzgruppe gegenüber Säure keine Probleme.

Die anschließende Einführung der Boronsäure-Funktionalität (s. Abb. 3.75) erfolgte analog den bereits beschriebenen Phenylboronsäure-Synthesen. Als Lösungsmittel fand wiederum trockenes Tetrahydrofuran Verwendung. Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden die geschützten Benzylalkohole **117**, **118** und **119** gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre *n*-Butyllithium hinzugefügt. Nach 1 h wurde Trimethylborat zugegeben und der Ansatz erwärmte sich in einem Zeitraum von 2 h auf Raumtemperatur. Im Anschluss an die Hydrolyse und Aufarbeitung wurden die Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt.





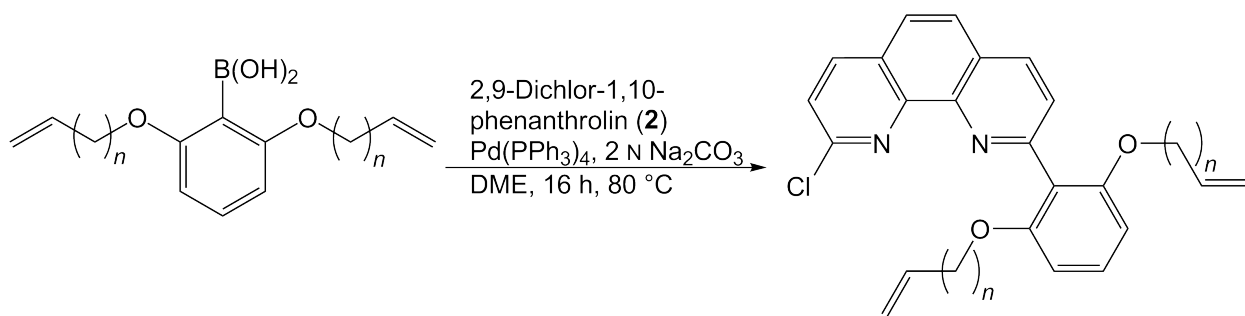
Edukt	<i>n</i>	Schutz- gruppe SG	Produkt	Ausbeute
<b>117</b>	3	TBDMS	<b>120</b>	68 %
<b>118</b>	4	TBDMS	<b>121</b>	76 %
<b>119</b>	4	THP	<b>122</b>	78 %

Abbildung 3.75: Synthese der Phenylboronsäuren **120**, **121** und **122** aus den Bromaromaten **117**, **118** und **119**.

Neben 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)- und 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)-4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy-methyl)phenylboronsäure (**121**) bzw. (**120**) sowie 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-tetrahydro-pyranilyloxymethyl)phenylboronsäure (**122**) konnten nach der säulenchromatographischen Reinigung auch jeweils in geringen Mengen die in 1-Position un-funktionalisierten Benzole erhalten werden.

### 3.7.3 Synthesen zu 1<sup>5</sup>(Hydroxymethyl)-2,13,15,26-tetraoxa-1,14-di-benzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]hepta-contaphan (**134**)

Die Phenylboronsäuren, deren Synthesen in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden (s. Kap. 3.7.1 und Kap. 3.7.2), mussten für die Darstellung der konkaven Phenanthroline mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) gekuppelt werden. Dafür fand wiederum die Suzuki-Kupplung Anwendung, die auch selektiv nur an einem Chlor-Atom des Phenanthrolins erfolgen kann.<sup>[25]</sup> Die 2,6-disubstituierten Phenylboronsäuren **109** und **110** lassen sich über weniger Reaktionsschritte synthetisieren als die 2,6-disubstituierten Phenylboronsäuren **120**, **121** und **122** mit zusätzlichen Substituenten in 4-Position, so dass **109** und **110** zuerst in der Suzuki-Kupplung eingesetzt wurden.



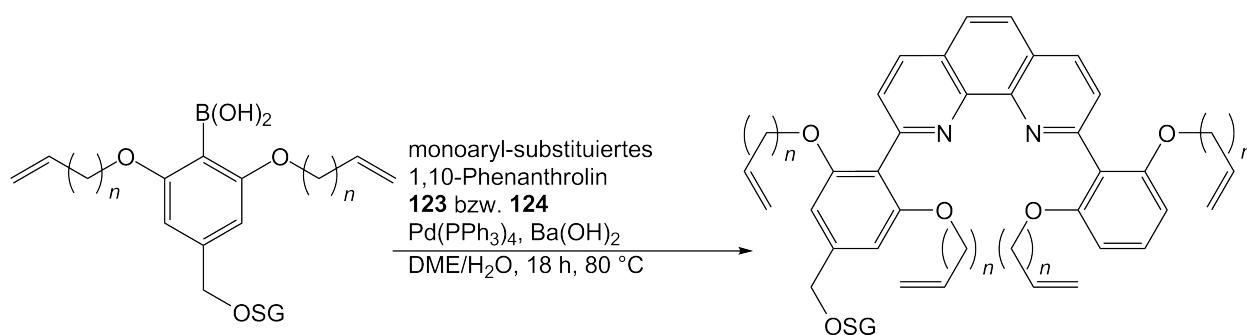
Edukt	<i>n</i>	Produkt	Ausbeute
<b>109</b>	3	<b>123</b>	60 %
<b>110</b>	4	<b>124</b>	66 %

Abbildung 3.76: Suzuki-Kupplung mit Natriumcarbonat-Lösung als Base führte zum monoaryl-substituierten 2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenyl]- sowie zu 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**123** und **124**).

Um nach der Suzuki-Kupplung ein monoaryl-substituiertes Phenanthrolin isolieren zu können, wurde 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) im leichten Überschuss zugegeben. Statt wie in den bisher durchgeführten Synthesen Bariumhydroxid als Base zu verwenden, wurde auf Natriumcarbonat-Lösung zurückgegriffen, was zu einem leicht unreaktiveren Katalysator-Ligand-Base-System führt. Als Metallkatalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet.

Die Phenylboronsäuren **109** und **110** wurden jeweils unter Stickstoff-Atmosphäre mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2 N Natriumcarbonat-Lösung in 1,2-Dimethoxyethan 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnten die leicht gelblichen Feststoffe **123** und **124** jeweils in gut 60 % Ausbeute isoliert werden.

Der zweite Chlorsubstituent der monoaryl-substituierten Phenanthroline **123** und **124** wurde in einer nun folgenden Suzuki-Kupplung mit den verschiedenen 2,4,6-trisubstituierten Phenylboronsäuren **120**, **121** bzw. **122** durch die entsprechenden Arylbrückenköpfe substituiert. Diese Suzuki-Kupplungen wurden wie bisher in 1,2-Dimethoxyethan/Wasser (4 : 1) unter Stickstoff-Atmosphäre mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Bariumhydroxid als Base durchgeführt. Die Ansätze wurden jeweils 18 h bei 80 °C gerührt.



Boron- säure	<i>n</i>	Schutz- gruppe SG	Phenan- throlin	Produkt	Ausbeute
<b>120</b>	3	TBDMS	<b>123</b>	<b>125</b>	78 %
<b>121</b>	4	TBDMS	<b>124</b>	<b>126</b>	73 %
<b>122</b>	4	THP	<b>124</b>	<b>127</b>	32 %

Abbildung 3.77: Darstellung der bisaryl-substituierten Phenanthroline **127**, **126** und **125** mittels Suzuki-Kupplung.

Auffällig ist die mäßige Ausbeute bei der Suzuki-Kupplung von Phenanthrolin **124** mit der Phenylboronsäure **122**, welche die THP-geschützte Benzylalkohol-Funktion enthält. Während die Phenanthroline **126** und **125** mit 73 % bzw. 78 % Ausbeute isoliert werden konnten, gelang die Isolierung des Phenanthrolins **127** lediglich in 32 % Ausbeute. Teilweise spielen die Nebenprodukte eine Rolle, welche die säulenchromatographische Reinigung erschweren, allerdings sollte das nicht die Hauptursache sein. Weiterhin konnte neben dem gewünschten Produkt **127** auch das bisaryl-substituierte Phenanthrolin isoliert werden, dessen zuletzt eingeführter Arylbrückenkopf keine Schutzgruppe mehr trägt. ABBASS gelang es nach der Synthese dieses Phenanthrolins mit dem THP-geschützten Arylbrückenkopf nicht, das Produkt in guter Reinheit zu isolieren.<sup>[17]</sup> Da es mit der Löslichkeit der Verbindungen bisher keine Probleme gab, sollte hier mit den besser kristallisierenden TBDMS-geschützten Arylbrückenköpfen weitergearbeitet werden. Ein weiterer Grund, der für die TBDMS-Schutzgruppe spricht, ist die NMR-Analytik. Aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmuster der Arylbrückenköpfe an Position 2 und 9 des Phenanthrolins kommt es zum doppelten Signalsatz. Das zusätzliche Stereozentrum in der Tetrahydropyran-Schutzgruppe macht die Spektren zusätzlich komplexer, ebenso wie die bei der Ringschlussmetathese entstehenden *cis*- und *trans*-Doppelbindungen.

Diese Entschützung konnte zum Teil auch bei der Suzuki-Kupplung mit den Phenylboronsäuren **121** und **120**, die TBDMS-Schutzgruppen trugen, beobachtet werden. Die Entschützung der benzylichen Hydroxy-Funktion scheint unter den Bedingungen der Suzuki-Kupplung bzw. der Aufarbeitung möglich zu sein.

Für die Weiterführung der Synthese gab es nun verschiedene Alternativen, die sich in der Reihenfolge der durchzuführenden Reaktionen Ringschlussmetathese, Entschützen der benzylichen Hydroxy-Funktion und Hydrieren der bei der Metathese entstandenen Doppelbindungen unterscheiden. Die möglichen Varianten sind in Abb. 3.78 gezeigt.

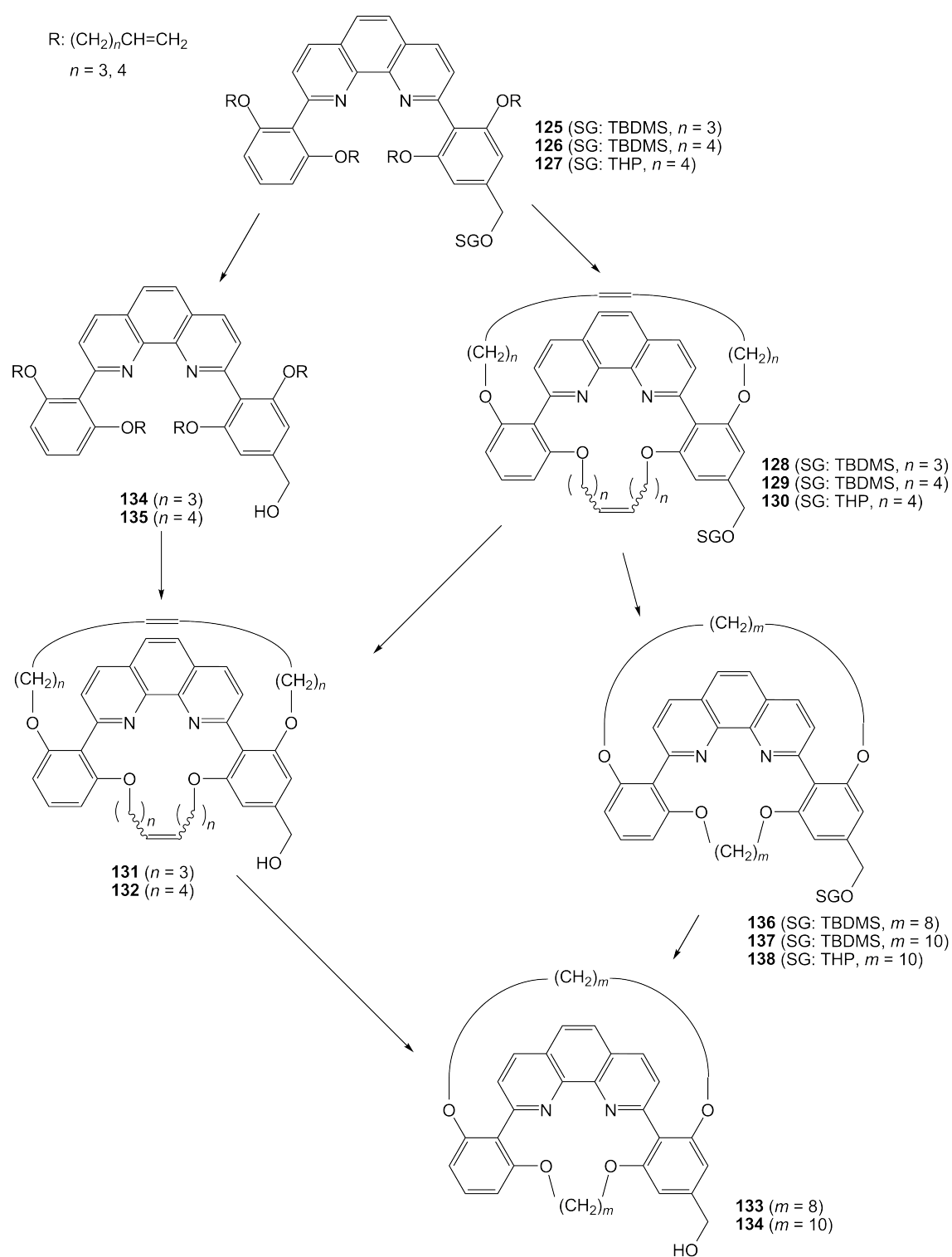


Abbildung 3.78: Mögliche Variationen des Syntheseweges zu den bimacrocyklischen konkaven Phenanthrolinen **133** und **134** mit hydrierten Ketten und freier benzyli- scher Alkoholfunktion.

Die letztgenannte Möglichkeit kann bei den TBDMS-geschützten Verbindungen jedoch zu Problemen führen, da durch Hydrierung die TBDMS-Gruppe inklusive des Sauerstoff-Atoms abgespalten werden kann. Dieses Problem trat bereits bei den Arbeiten von LIEBIG auf, der diesen Syntheseweg zu bifunktionellen konkaven Molekülen mit Pyridin statt Phenanthrolin verfolgte.<sup>[90,177]</sup> Es gibt jedoch auch Hydrierungsbedingungen, unter denen die TBDMS-Schutzgruppe unangetastet bleibt. Hier bleibt noch zu erforschen, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die Abspaltung erfolgt oder die Schutzgruppe erhalten bleibt.

Da nach der letzten Suzuki-Kupplung die Verbindungen teilweise entschützt vorlagen, bot sich der erstgenannte Syntheseweg an: Erst Entschützen und anschließend Ringschlussmetathese durchführen. Diese Reaktionsfolge (s. Abb. 3.78) wurde nur mit dem THP-geschützten Phenanthrolin **127** durchgeführt.

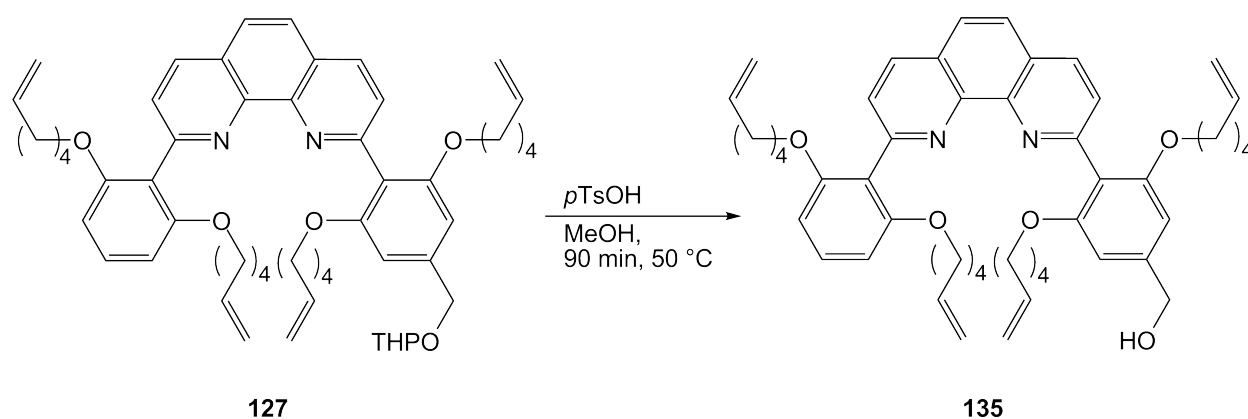


Abbildung 3.79: Regenerieren der benzylichen Hydroxy-Funktion ausgehend von Phenanthrolin **127** durch Rühren mit *p*-Toluolsulfonsäure.

Entschützen des THP-geschützten Phenanthrolins **127** zu Phenanthrolin **135** mit benzylicher Hydroxy-Funktion wurde in Methanol mit *p*-Toluolsulfonsäure innerhalb von 90 min bei 50 °C durchgeführt. Das Phenanthrolin mit der freien Hydroxy-Gruppe **135** konnte in 42% Ausbeute isoliert werden.

Die folgende Ringschlussmetathese wurde in trockenem Dichlormethan durchgeführt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur mit Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphindichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz durch basisches Aluminiumoxid filtriert. Leider konnte das gewünschte bimakrocyclische Phenanthrolin **132** nicht isoliert und auch nicht im Rohprodukt nachgewiesen werden.

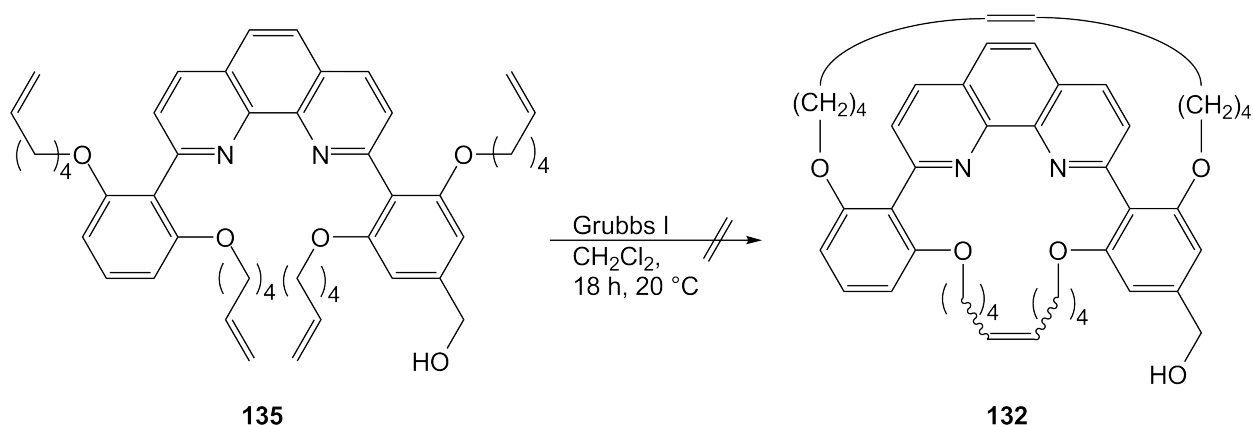
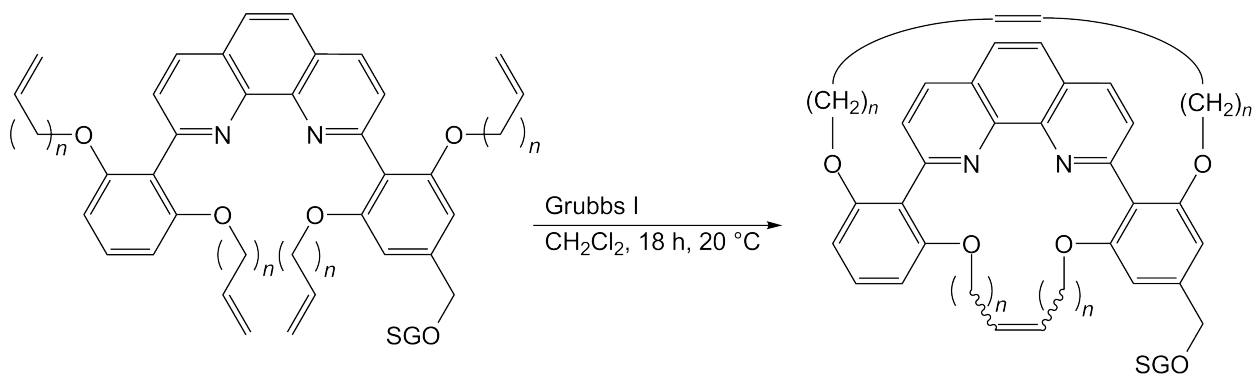


Abbildung 3.80: Versuchter Ringschluss von 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-hydroxymethyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**135**).

Die zweite vorgeschlagene Möglichkeit, zuerst Ringschlussmetathese und anschließend Entschützung (s. Abb. 3.78), wurde mit den drei synthetisierten, geschützten Phenanthrolinen **127**, **126** und **125**, die die Schutzgruppen THP und TBDMS sowie verschiedene Kettenlängen mit jeweils sechs bzw. fünf Kohlenstoffatome enthalten, durchgeführt.



Edukt	<i>n</i>	SG	Produkt	Ausbeute
<b>125</b>	3	TBDMS	<b>128</b>	65 %
<b>126</b>	4	TBDMS	<b>129</b>	59 %
<b>127</b>	4	THP	<b>130</b>	80 %

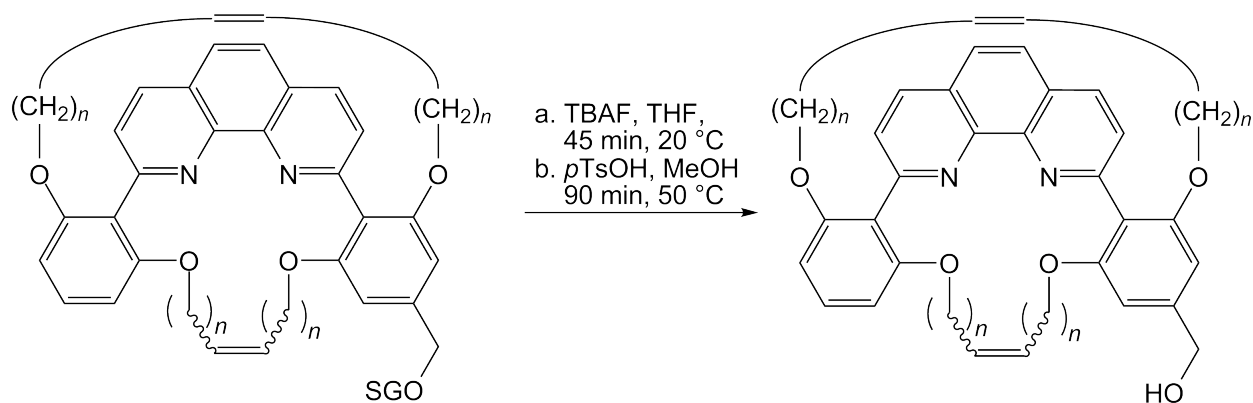
Abbildung 3.81: Ringschlussmetathese zu den bimakrocyclischen Phenanthrolinen **128**, **129** und **130** mit verschiedenen Kettenlängen und Schutzgruppen.

Als Katalysator fand Benzylden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) Verwendung, da er gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit relativ unempfindlich ist und vor allem viele funktionelle Gruppen toleriert.

Die bei der Ringschlussmetathese gebildeten Doppelbindungen entstanden wie in den weiteren Ringschlussmetathesen als *cis-/trans*-Isomere im Verhältnis von etwa 1 : 1, was aus der NMR-Analytik ersichtlich war. Die Ringschlussmetathese des Phenanthrolins **127** erfolgte mit der besten Ausbeute von 80 %, während die anderen beiden Phenanthroline **132** und **128** nur in jeweils gut 60 % Ausbeute isoliert werden konnten. Es ist unwahrscheinlich, dass diese Schutzgruppen Einfluss auf die Metathese haben, da die Ringschlussmetathesen bei Arbeiten von LIEBIG mit konkaven Pyridinen auch mit TBDMS als Schutzgruppe in sehr guten Ausbeuten verliefen.<sup>[90,177]</sup>

Der nächste Syntheseschritt war nun die Abspaltung der Schutzgruppe. Die TBDMS-Schutzgruppe ließ sich durch Umsetzen mit einer Fluoridquelle entfernen, da Fluor eine hohe Affinität für Silicium hat und damit die Entschützung der Alkohol-Funktion ermöglicht. Dazu wurden die bimakrocyclischen Phenanthroline **129** und **128** bei Raumtemperatur mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid 45 min gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnten die entschützten Phenanthroline **131** bzw. **132** in 40–50 % Ausbeute isoliert werden.





Edukt	<i>n</i>	SG	Reaktionsbed.	Produkt	Ausbeute
<b>128</b>	3	TBDMS	a	<b>131</b>	47 %
<b>129</b>	4	TBDMS	a	<b>132</b>	39 %
<b>130</b>	4	THP	b	<b>132</b>	93 %

Abbildung 3.82: Entschützen der benzylichen Hydroxy-Funktion führte zu den bimakrocyclischen Phenanthrolinen **131** und **132**.

Die Abspaltung der THP-Schutzgruppe führte in 93 % Ausbeute zum gewünschten Produkt **131**. Leider verliefen die vorherigen Reaktionen mit dem THP-geschützten Molekül in nicht so guten Ausbeuten wie mit dem TBDMS-geschützten Molekül. Hier müssen die verschiedenen Synthesewege individuell optimiert werden.

Der nächste Reaktionsschritt war die Hydrierung der Doppelbindungen in Ethylacetat. Der Ansatz wurde mit Palladium (10 %) auf Aktivkohle 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch basisches Aluminiumoxid filtriert, um den Katalysator abzutrennen. Leider konnte weder Edukt noch Produkt isoliert werden.

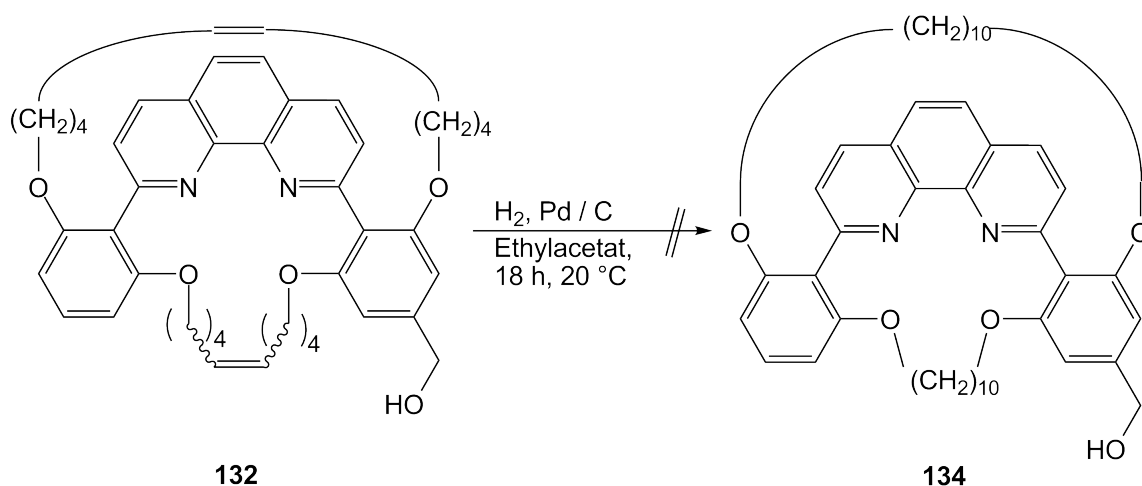


Abbildung 3.83: Die Hydrierung ausgehend vom Phenanthrolin **131** mit der freien benzyli-schen Hydroxy-Funktion verlief nicht zum gewünschten Produkt.

Nachdem diese Hydrierung nicht erfolgreich war, wurde ausgehend vom TBDMS-geschützten Phenanthrolin **129** weitergearbeitet (s. Abb. 3.80). Nach der erfolgten Ringschlussmetathese sollte nun zuerst die Hydrierung und anschließend die Entfernung der TBDMS-Schutzgruppe durchgeführt werden.

Für die Hydrierung wurde Palladium auf Aktivkohle in Ethylacetat suspendiert und mit Wasserstoff gespült. Nach 30 min wurde das entschützte bimakrocyclische Phenanthrolin **132** dazugegeben.

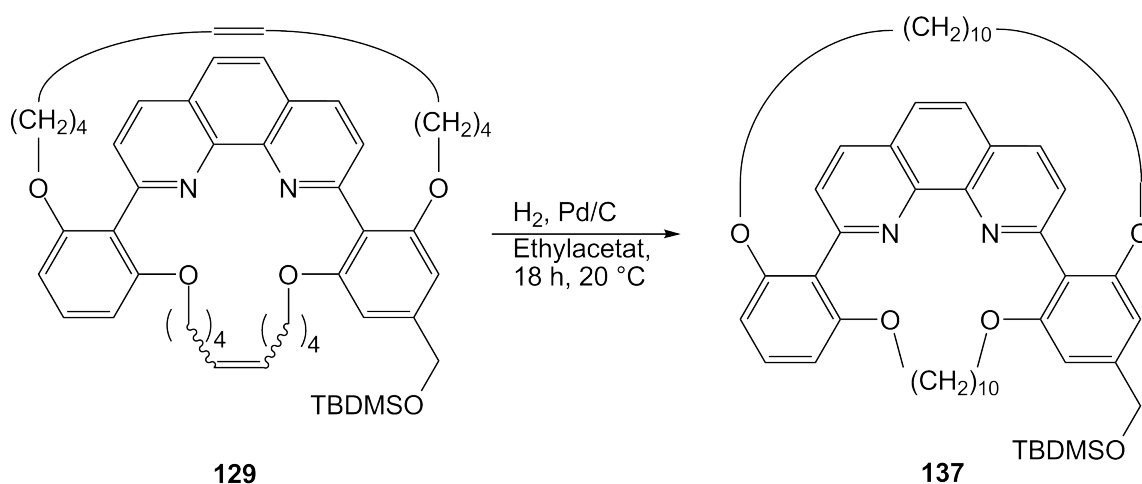


Abbildung 3.84: Hydrierung zum bimakrocyclischen Phenanthrolin **137** in 37% Ausbeute.

Das Rohprodukt wurde nach Aufarbeitung und Filtrieren durch basisches Aluminiumoxid säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Der mit TBDMS-geschützte, reduzierte Bimakrocyclus **137** konnte in 37% Ausbeute isoliert werden.

Zuletzt musste die benzyliche Hydroxy-Funktion entschützt werden, um das bimakrocyclische Phenanthrolin **134** mit der freien Hydroxy-Gruppe zu isolieren. Dazu wurde das geschützte Molekül **137** in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und 15 min bei 0 °C mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) gerührt.

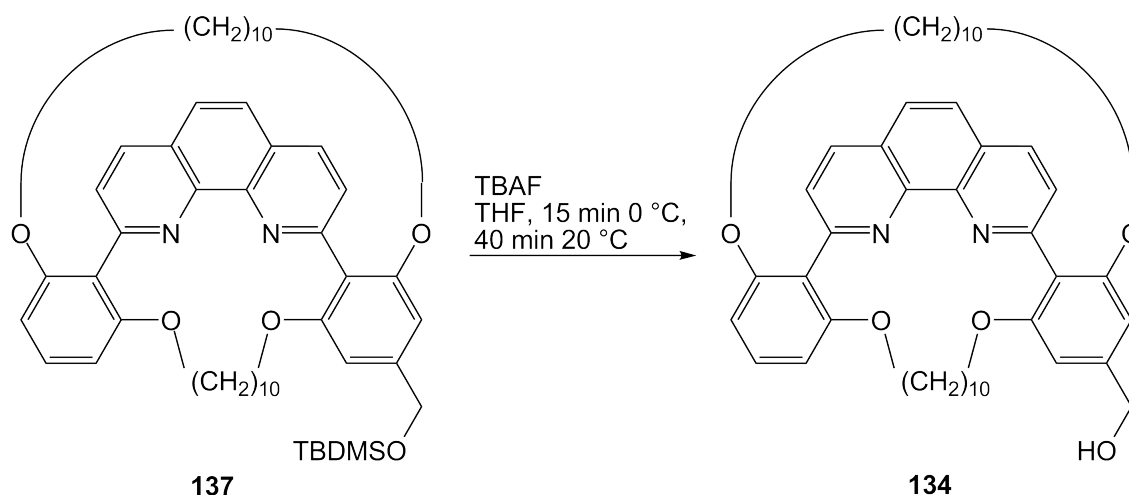


Abbildung 3.85: Nach Abspaltung der Silylschutzgruppe mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) konnte das Phenanthrolin **134** mit freier benzylicher Hydroxy-Funktion isoliert werden.

Nach 40 min Rühren bei Raumtemperatur wurde der Ansatz aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. Das bimakrocyclische Phenanthrolin **134**, das als Vorläufer für bifunktionelle konkave Verbindungen dienen soll, konnte in 63% Ausbeute isoliert werden.

Im Hinblick auf weitere Arbeiten sollte Ringschlussmetathese erfolgen, bevor die benzyliche Hydroxyfunktion regeneriert wird. Die anschließende Hydrierung vor dem Entschützen vereinfacht die Analytik der letzten Reaktionsschritte. Die Synthesen mit THP als Schutzgruppe verliefen in besseren Ausbeuten, vermutlich ist durch Variation der Reaktionsbedingungen aber auch der Weg mit der TBDMS-Schutzgruppe optimierbar. Da die THP-Schutzgruppe sich gegenüber Hydrierungen stabiler verhält als die TBDMS-Schutzgruppe, sollte trotz der komplexeren Analytik eventuell der THP-Schutzgruppe der Vorzug gegeben werden.

Zum Abschluss der Synthese eines bifunktionellen konkaven Moleküls müsste noch eine Kupplung mit einer säuretragenden Verbindung erfolgen. Denkbar dafür wäre z. B. eine

Mitsunobu-Reaktion mit einer 3-Hydroxybenzoesäure, deren Säuregruppe geschützt ist. Dieses Schützen ist nötig, da sonst auch die Carboxylgruppe reagieren könnte.

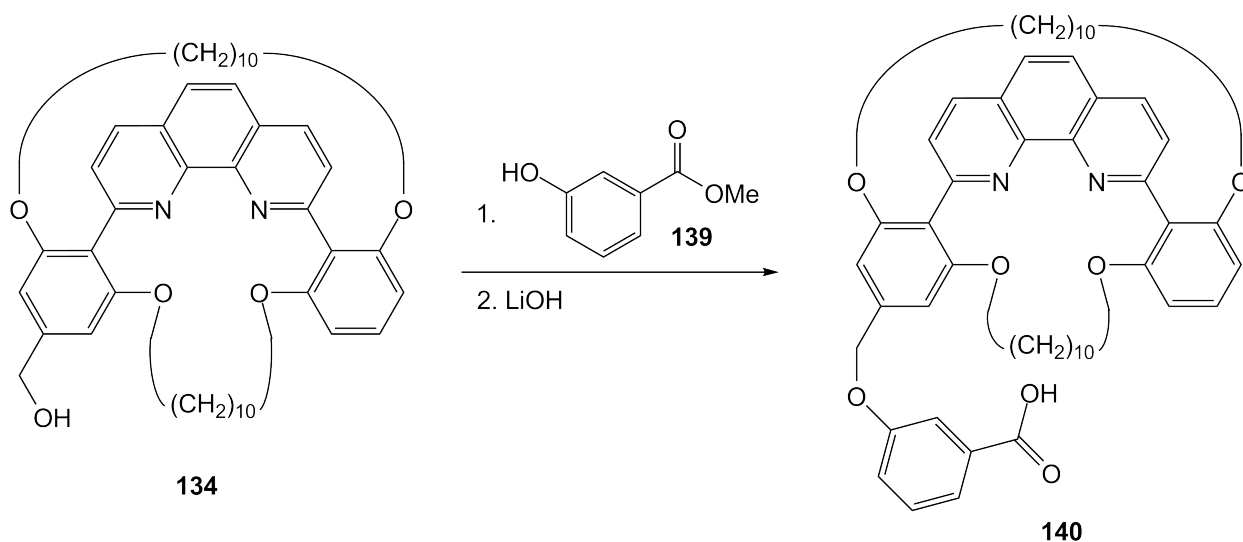


Abbildung 3.86: Die Synthese eines bifunktionellen Katalysators könnte durch eine Mitsunobu-Reaktion mit 3-Hydroxybenzoesäuremethylester (**139**) und anschließende Esterspaltung zur Säure **140** abgeschlossen werden.

Der letzte Schritt wäre dann das Entschützen der Säurefunktion durch Esterspaltung mit Lithiumhydroxid. Die Mitsunobu-Reaktion und anschließendes Entschützen wurde von LIEBIG analog mit Pyridinen durchgeführt.<sup>[90]</sup> Durch die räumliche Anordnung des konkaven Reagenzes sollte die Entfernung zwischen der Säuregruppe und den basischen Stickstoff-Atomen des Phenanthrolins ausreichend groß sein, um die Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung und der damit verbundenen Deaktivierung des bifunktionellen Systems zu verhindern. Damit stünden diese beiden funktionellen Zentren z. B. für bifunktionelle Organokatalyse zur Verfügung.

## 4 Cyclopropanierung

Wie in Kap. 1.4.4 erwähnt, können Cyclopropanierungsreaktionen Cu(I)-katalysiert ablaufen. In der Literatur sind viele Ligand-Systeme beschrieben, welche durch Komplexbildung an Metallionen wie Cu(I), Cu(II) oder Rh(II) und Ru(II) bei der Cyclopropanierung die Stereoselektivität beeinflussen.<sup>[77, 79, 178–185]</sup> Diese beschriebenen Systeme zeigen oftmals gute Enantioselektivität, jedoch oft kaum Diastereoselektivität bei der Cyclopropanierung von z. B. Styrol. Andere Katalysator-Ligand-Systeme, die Cu(I)-, Fe(II)-, Rh(III)- oder Os(II)-Ionen enthalten, sind für Selektivität mit *anti*-Diastereomerenüberschuss bekannt.<sup>[41, 45, 70, 71, 73]</sup> *syn*-Selektivität zeigen dagegen Katalysator-Ligand-Komplexe, die z. B. auf Salenato-Co(II)- und Ru(II)-Ionen beruhen bzw. Cu(I)-komplexierende, Calixaren-überbrückende Phenanthroline enthalten.<sup>[42, 77, 79]</sup> Eine genauere Beschreibung der hier besonders interessierenden Phenanthrolin-basierten Komplexe erfolgte bereits in Kap. 1.4.4, in dem auch auftretende Selektivität der verschiedenen Systeme sowie der Mechanismus erklärt werden.

### 4.1 Durchführung der Cyclopropanierungen

Für die Cyclopropanierungen sind theoretisch alle synthetisierten Phenanthroline als Liganden denkbar, die keine Doppelbindungen in den Ketten der Arylbrückenköpfe enthalten. Veränderte Selektivität ist jedoch nicht für alle zu erwarten. Da aber kaum vorhersagbar ist, mit welchen Katalysator-Ligand-Komplexen eine bestimmte Selektivität auftritt, wurden bei den hier durchgeführten Cyclopropanierungen verschiedene Phenanthroline als Liganden für die Cu(I)-katalysierte Cyclopropanierung verwendet. Als Alken wurde Inden (**141**) eingesetzt. Bei diesem Alken wurden im Vergleich zu Styrol die höheren Selektivitäten bei Cyclopropanierungen mit anderen als den hier synthetisierten Liganden beobachtet.<sup>[41, 42, 88]</sup> Als Diazoalkylester kam der kommerziell erhältliche Diazoessigsäureethylester (**142**) zum Einsatz (s. Abb. 4.1).

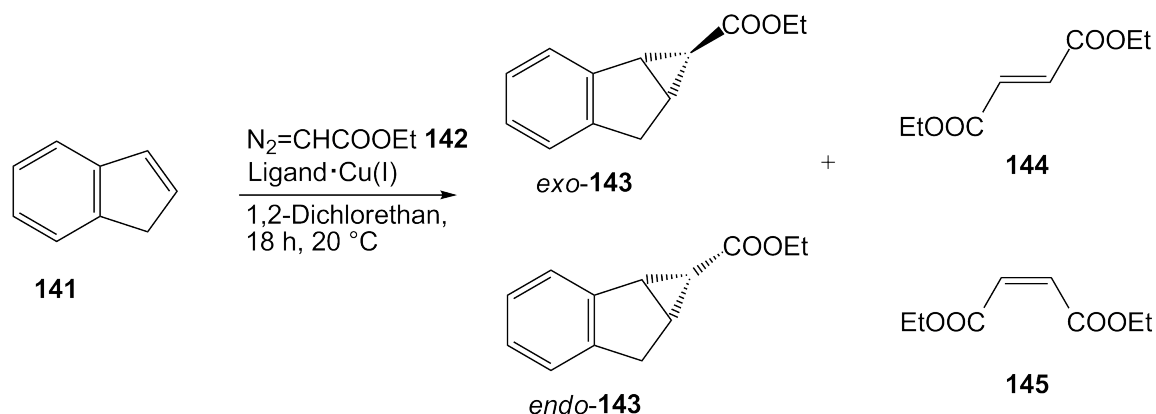


Abbildung 4.1: Cyclopropanierung von Inden (**141**) mit verschiedenen Phenanthrolin-Liganden, Cu(I) und Diazoessigsäureethylester (EDA, **142**) führt zu vier möglichen Produkten: *exo*-**143**, *endo*-**143**, Fumarat **144**, Maleat **145**.

Die Katalysen wurden auch in dieser Arbeit in Batch-Ansätzen durchgeführt,<sup>[88,186]</sup> was dazu führt, dass eine detektierbare Menge an den Nebenprodukten Maleinsäurediethylester (**145**) und Fumarsäurediethylester (**144**) gebildet wird. Die Nebenprodukte **144** und **145** entstehen dadurch, dass das elektrophile Carbenoid nicht nur mit dem jeweiligen Alken zum Cyclopropan-Derivat sondern auch mit unzersetztem Diazoessigsäureethylester (**142**) zu Malein- oder Fumarsäurediethylester (**145** bzw. **144**) reagieren kann. Die Bildung von Nebenprodukten kann durch langsame Zugabe des Diazoessigsäureethylesters (**142**) minimiert werden, wurde hier jedoch aus apparativen Gründen und zwecks besserer Vergleichbarkeit der Ansätze nicht durchgeführt. Die geringere Ausbeute an cyclopropaniertem Produkt durch Batch-Ansätze spielt bei der Analyse hinsichtlich Stereoselektivität eine untergeordnete Rolle.

Die synthetisierten Phenanthroline mit *para*-substituierten Arylbrückenköpfen **90**, **91** sowie **92** wurden ebenso als Liganden eingesetzt wie das Phenanthrolin **100** mit 2,3-Dimethoxy-substituierten Arylbrückenköpfen und das konkave Phenanthrolin **76** mit 2,4-bis(decenyloxy)-substituierten Arylbrückenköpfen. Als Referenzreaktion diente bei diesen Katalysen die Cyclopropanierung mit Cu(I) ohne Phenanthrolin-Liganden, für die in der Literatur ein Diastereomenverhältnis von 32 : 68 (*endo/exo*) beschrieben ist.<sup>[186]</sup> Alle Liganden wurden, soweit möglich, in mindestens zwei Ansätzen eingesetzt, so dass jeweils ein doppelter Datensatz für die Auswertung vorhanden war.

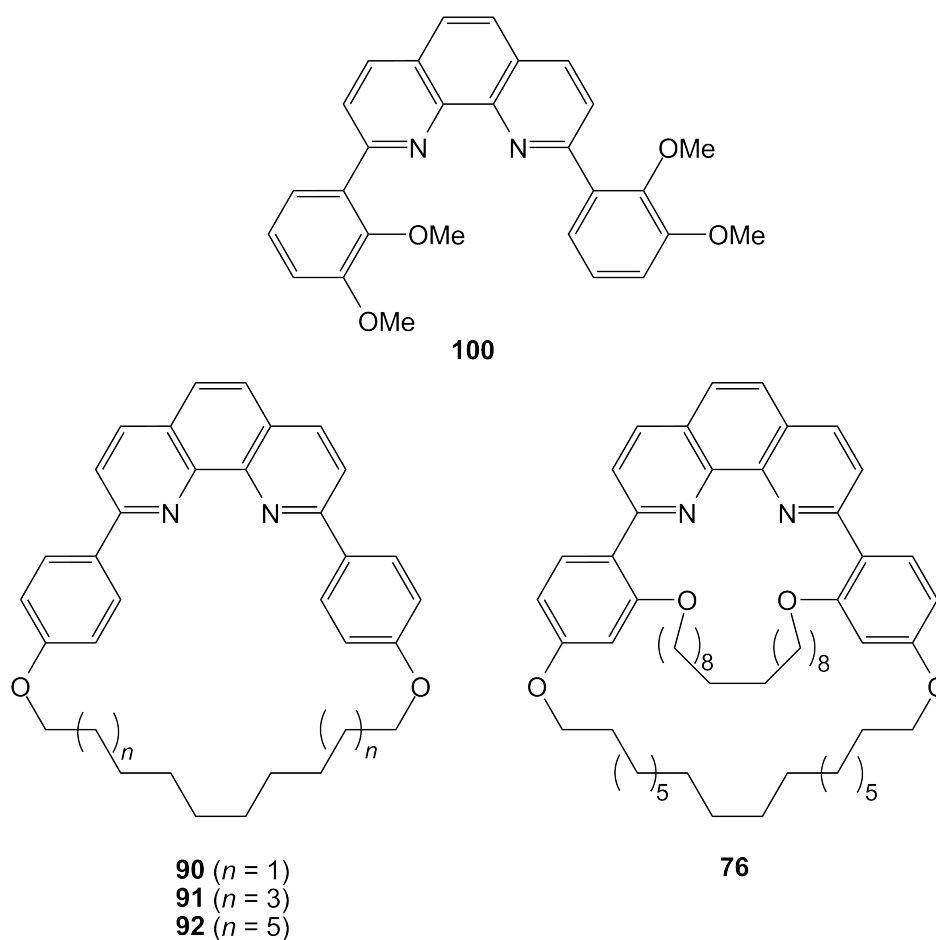


Abbildung 4.2: Für Cyclopropanierungen als Liganden verwendete Phenanthroline.

Da das verwendete Kupfer(I)trifluormethansulfonat, welches als Benzol-Komplex vorliegt, sehr oxidationsempfindlich ist, wurde es unter Argon-Atmosphäre in Schraubdeckelgläsern mit Septum gefüllt. Alle weiteren Schritte wurden ebenfalls unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Zugabe von Inden (**141**) in großem Überschuss vermindert die Konkurrenzreaktion der Dimerisierung zu Fumarsäurediethylester (**144**) und Maleinsäurediethylester (**145**). Der jeweilige Ligand wurde in 1.2 Äquivalenten, bezogen auf das Kupfersalz, eingesetzt, um sicherzustellen, dass keine freien Cu(I)-Ionen vorliegen, die das Diastereomerenverhältnis der Produkte verfälschen. Bei Zugabe der Liganden konnte eine orange bzw. rötliche Färbung der Ansätze beobachtet werden. Nach Zugabe des Diazoessigsäureethylesters (EDA, **142**) mit einer Mikroliterspritze konnte die Bildung des Carbenoids anhand der Zersetzung des EDAs **142** unter Stickstofffreisetzung beobachtet werden. Die Ansätze wurden mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Diethylether über Kieselgel filtriert. Die qualitative und quantitative Auswertung der Cyclopropanierungsreaktionen erfolgte mittels Gaschromatographie (s. Kap. 9).

## 4.2 Analyse der Cyclopropanierungsprodukte

Da die Cyclopropanierungsprodukte bekannt und charakterisiert sind, wurde hier auf die Isolierung der Produkte verzichtet. Die qualitative Analyse erfolgte hauptsächlich auf Grundlage der Arbeiten von LÖFFLER und HAGEN,<sup>[85,186]</sup> die den Retentionszeiten der Gaschromatogramme die mittels GC-MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisierten Cyclopropanierungsprodukte zuwiesen. Da in dieser Arbeit ein anderer Gaschromatograph verwendet wurde, wurden ebenfalls die Erkenntnisse von KONRAD hinzugezogen.<sup>[86]</sup>

Für die quantitative Auswertung wurde den Proben nach der Filtration eine genau definierte Menge an *n*-Hexadecan hinzugefügt. Damit konnte entsprechend der Methode des internen Standards unter Zuhilfenahme von Flächenkorrekturfaktoren eine quantitative Aussage bezüglich der Ausbeuten der Cyclopropanierungsprodukte gemacht werden (s. Kap. 9). Die Flächenkorrekturfaktoren für die Cyclopropanierungsprodukte von Inden wurden mit Hilfe des ECAN-Systems ermittelt (Erläuterung s. Kap. 9), die entsprechenden Faktoren für Diethylfumarat und Diethylmaleat sind konzentrationsabhängig und wurden nach der von HAGEN entwickelten Formel ermittelt.<sup>[186]</sup>

Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse der Cyclopropanierungsreaktionen hinsichtlich der Diastereoselektivitäten für *endo*-/*exo*-**143** ebenso wie das Verhältnis der gebildeten Nebenprodukte Maleinsäurediethylester (**145**, in Tab. 4.1 als Maleat abgekürzt) zu Fumarsäurediethylester (**144**, in Tab. 4.1 als Fumarat bezeichnet). Die Abkürzungen der Liganden werden in Kap. 9 näher erläutert.



Tabelle 4.1: Diastereoselektivitäten der Liganden bei der Cu(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Inden mit Diazoessigsäureethylester.

Ligand		<i>endo</i> : <i>exo</i>	Maleat : Fumarat
ohne		26 : 74	38 : 62
om-MeO-Phen	<b>100</b>	14 : 86	31 : 69
pC6-Phen	<b>90</b>	46 : 54	55 : 45
pC8-Phen	<b>91</b>	30 : 70	37 : 63
pC10-Phen	<b>92</b>	26 : 74	34 : 66
opC10-Phen	<b>76</b>	32 : 68	44 : 56

Das Balkendiagramm (s. Abb 4.3) zeigt, dass die Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropanierungsprodukte des Indens mit denen der Dimerisierungsprodukte korrelieren. Wird in einer Reaktion, z. B. für den Liganden pC6-Phen **90**, im Vergleich zur Kontrollreaktion mehr *endo*-**143** gebildet, entsteht bei den Dimerisierungsprodukten ebenfalls mehr *cis*-konfiguriertes Diethylmaleat (**144**) als bei der Kontrollreaktion ohne Ligand. Diese analog verlaufenden Produktzusammensetzungen bestätigen die Ergebnisse bezüglich der Diastereoselektivität der durchgeführten Reaktionen.

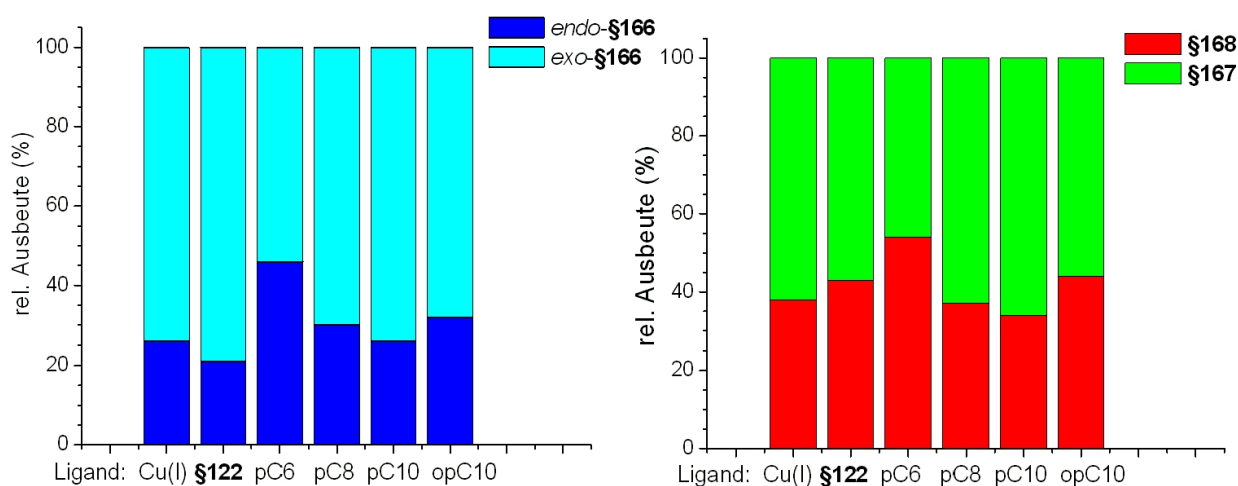


Abbildung 4.3: Die Abbildung zeigt die Verhältnisse der gebildeten Produkte: *endo*-/*exo*-**143** (links) und Diethylmaleat (**145**)/Diethylfumarat (**144**). Die Ausbeuten sind jeweils auf 100 % normiert.

Beim Vergleich der Diastereoselektivitäten des Cyclopropanierungsproduktes **143** von Inden wird deutlich, dass das Phenanthrolin **100** mit den 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen die Bildung des *exo*-Produktes im Vergleich zur Referenzreaktion ohne Ligand begünstigt. Das lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die Substituenten der Arylbrückenköpfe aus sterischen Gründen in zwei verschiedene Richtungen zeigen und damit das komplexierte Cu(I) im Phenanthrolin von beiden Seiten her gut abschirmen (s. Abb. 4.4). Dadurch ähnelt die Struktur dieses Moleküls dem der bimakrocyclischen Phenanthroline mit 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen, für die gesteigerte *exo*-Selektivität bereits nachgewiesen wurde.<sup>[88]</sup>

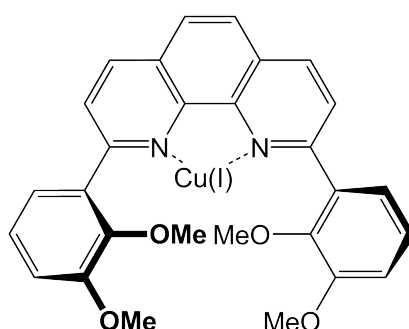


Abbildung 4.4: Die bevorzugte Bildung des *exo*-**143** könnte durch die Abschirmung der wechselseitig stehenden Methoxysubstituenten des Phenanthrolins **100** begünstigt werden.

Bei den Liganden pC6-Phen **90**, pC8-Phen **91** sowie opC10-Phen **76** kann eine leicht verstärkte Bildung des *endo*-Produktes beobachtet werden. Diese Tendenz nimmt bei den Phenanthrolinen mit 4-substituierten Arylbrückenköpfen mit zunehmender Kettenlänge ab und ist bei Phenanthrolin **92** mit der Octadecylendioxa-Kette nicht mehr vorhanden. Möglicherweise ist in diesem Fall die Flexibilität der Struktur zu groß, um Selektivität zu bewirken. Für diese Theorie spricht, dass die *endo*-Selektivität mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Im Zusammenhang mit größerer Selektivität steht zugleich eine Abnahme der Gesamtausbeute. Besonders auffällig ist dieser Effekt bei Phenanthrolin **90**, dem kleinsten eingesetzten Monomakrocyclus, zu beobachten. Die Ausbeute geht von ca. 70 % auf knapp 20 % zurück. Eventuell könnte hier eine Verlängerung der Reaktionsdauer zu besserer Ausbeute führen, jedoch wäre dann keine Vergleichbarkeit mehr mit den anderen Ansätzen gegeben.

Um die beobachtete Selektivität zu erklären, muss die Struktur des Phenanthrolins **90** herangezogen werden. Möglicherweise ist die Ringgröße so klein, dass die Carben-Bildung nach der Komplexbildung von Cu(I) zwar stattfindet, das Carben jedoch so groß ist, dass es sich ein wenig aus dem Ring dreht. Der Ring könnte dadurch ein wenig zur anderen Seite ge-

knickt werden (s. Abb. 4.5). Unter diesen Voraussetzungen ähnelt der Monomakrocyclus in der räumlichen Geometrie einem Phenanthrolin-überbrückten Calixaren.

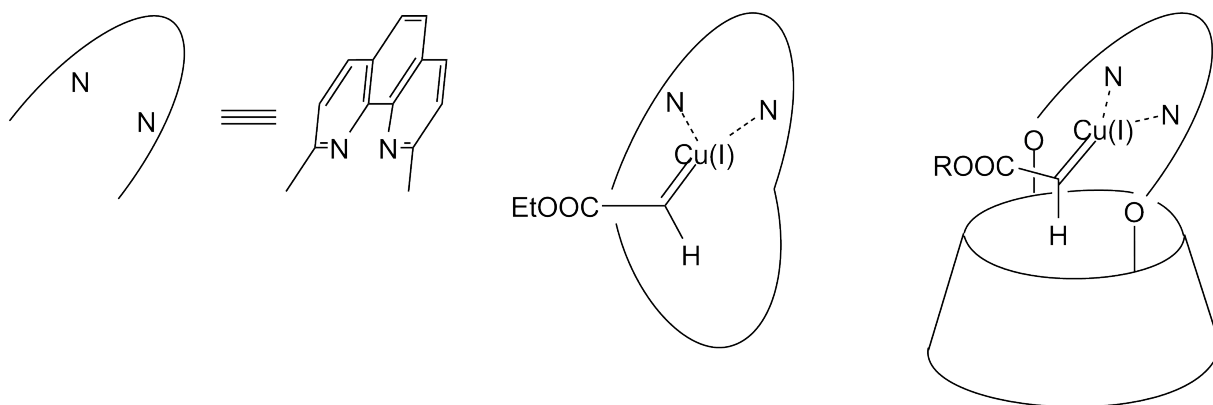


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Carben-Komplexe eines monomakrocyclischen Phenanthrolins (links) und eines Phenanthrolin-überbrückten Calixarens (rechts). Der untere Bogen der linken Abbildung symbolisiert eine Alkylendioxa-Kette, während der Kegelstumpf in der rechten Abbildung für ein Calixaren steht.

Im weiteren Vergleich der beobachteten Diastereomerenbildung zeigt sich, dass die Kette ausgehend von der 2-Position des Arylbrückenkopfes einen Einfluss auf die Selektivität hat. Ligand opC10-Phen **76** zeigt eine etwas höhere Ausbeute an *endo*-**143**, als bei der Cyclopropanierung mit Ligand pC10-Phen **92** gebildet wird.

Bei der Zusammenfassung dieser Ergebnisse bezüglich vermehrter Bildung von *endo*-**143** im Vergleich zur Kontrollreaktion ohne Ligand kann geschlossen werden, dass eine Kette in 2-Position des Arylbrückenkopfes einen kleinen Einfluss hat, der jedoch die zu große Kettenlänge in Ligand opC10-Phen **76** nicht ausgleichen kann. Für eine gute *endo*-Selektivität müsste ein bimakrocyclisches System synthetisiert werden, dessen Ketten deutlich kürzer sind als die hier verwendeten Octadecylendioxa-Ketten.

Bei den Cyclopropanierungen mit den drei verschiedenen monomakrocyclischen Liganden pC6-Phen **92**, pC8-Phen **91** und pC10-Phen **92** zeigt sich, dass der Makrocyclus wohl relativ steif sein muss. Die Ringschlussmetathese zum kleinsten Monomakrocyclus **90** ließ sich zwar nur nach längerer Reaktionsdauer durchführen, jedoch zeigt dieser Ligand die besten Selektivitäten von den hier verglichenen Phenanthrolinen. Dieses System unterstützt als Ligand bei Cyclopropanierungen wie gewünscht die Bildung des *endo*-Produktes, jedoch müsste die Ausprägung dieser Selektivität noch deutlich gesteigert werden, um ein sehr gutes

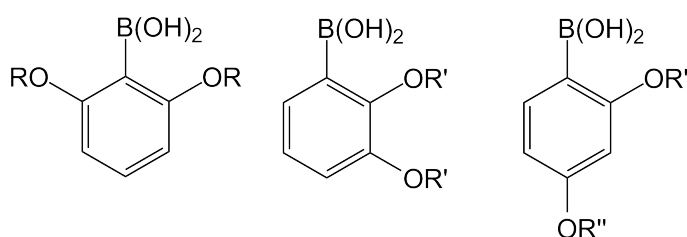
Ergebnis zu erzielen. Bei dem Aufbau der Monomakrocyclen mittels Ringschlussmetathese scheint mit der Decylendioxa-Kette die kleinste Ringgröße erreicht zu sein. FAHRENKRUG zeigte bei den 2,9-bisaryl-substituierten Phenanthrolinen mit 2,6-disubstituierten Arylbrückenköpfen, dass unter einer bestimmten Größe kein Ringschluss zum Bimakrocyclus mittels Ringschlussmetathese mehr möglich ist. Analoges sollte auch für die synthetisierten Monomakrocyclen gelten, so dass für die Synthesen von Liganden, die eine bessere Diastereoselektivität induzieren, vermutlich andere Möglichkeiten zum Aufbau von cyclischen Systemen angewandt werden müssen.

## 5 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Projekte zur Synthese neuer Phenanthroline für Molekulare Erkennung sowie Metallo- und Organokatalyse beinhalten als gemeinsame Reaktion die Suzuki-Kupplung mit 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin (**2** und **10**) zum Aufbau von 2,9-bisaryl-substituierten 1,10-Phenanthrolinen. Als Kupplungsreagenzien wurden dafür ausgehend von den jeweiligen Arylhalogeniden unter anderem mit Hilfe von Mitsunobu- bzw. Williamson-Veretherung und anschließender Einführung der Boronsäure-Funktionalität die entsprechend substituierten Phenylboronsäuren synthetisiert. Zum Aufbau der mono- bzw. bimakrocyclischen Phenanthroline für Metalkatalyse sowie zur Synthese des Vorläufermoleküls für Organokatalyse wurden außerdem Ringschlussmetathese sowie eine darauf folgende Hydrierung verwendet. Einige der synthetisierten Phenanthroline wurden anschließend als Liganden in Cyclopropanierungsreaktionen von Inden auf Stereoselektivität getestet.

### 5.1 Boronsäuren und Suzuki-Kupplung

Die dargestellten 2,4-disubstituierten Boronsäuren **38** sowie **71** und die 2,3-disubstituierte Phenylboronsäure **99** konnten aufgrund der instabilen Kohlenstoff-Bor-Bindung ebenso wenig isoliert werden wie die Tetraoxadocecyl-substituierte Boronsäure **28**. Alle Boronsäuren, die nicht isoliert werden konnten (s. Abb 5.1), wurden als Rohprodukte in der Suzuki-Kupplung eingesetzt.



R, R', R''	Boronsäure
R: O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>28</b>
R': (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>99</b>
R'': (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>38</b>
R'': (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>71</b>

Abbildung 5.1: Phenylboronsäuren, die als Rohprodukte verwendet wurden.

Die 2,4,6-trisubstituierten Phenylboronsäuren **120**, **121** und **122** sowie die 2,6-disubstituierten **109** und **110**, die für die Synthese des bifunktionellen Phenanthrolins benötigt wurden, konnten dagegen säulenchromatographisch gereinigt werden. Die 4-substituierten Phenylboronsäuren **81**, **82** und **83** waren zwar nicht stabil genug für die säulenchromatographische Reinigung, nach Umkristallisieren konnten die Feststoffe jedoch als Monomer-Trimer-Gemisch isoliert werden (s. Abb 5.2).



R, R'	Boronsäure Ausbeute		R	Boronsäure Ausbeute	
R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> , R': H	<b>109</b>	78 %	R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>81</b>	84 %
R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub> , R': H	<b>110</b>	86 %	R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>82</b>	90 %
R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> , R': CH <sub>2</sub> OTBDMS	<b>120</b>	68 %	R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>83</b>	78 %
R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub> , R': CH <sub>2</sub> OTBDMS	<b>121</b>	76 %			
R: (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub> , R': CH <sub>2</sub> OTHP	<b>122</b>	78 %			

Abbildung 5.2: Boronsäuren, die sich säulenchromatographisch oder durch Umkristallisieren reinigen ließen.

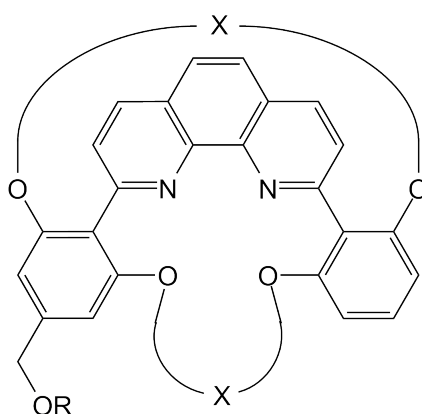
Die Suzuki-Kupplung mit den 2,4-disubstituierten Phenylboronsäuren konnte erst mit dem im Vergleich zu 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) reaktiveren 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) erfolgreich durchgeführt werden. Um eventuelle Probleme bei den Suzuki-Kupplungen der weiteren Synthesen zu umgehen, wurde generell 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) verwendet, wenn mit einer Phenylboronsäure zweifache Substitution an 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin erfolgen sollte.

## 5.2 Phenanthrolin **29** mit Polyetherketten für allosterische Kontrolle

Die Tetraoxadodecyl-substituierte Boronsäure **28** wurde als Rohprodukt in der Suzuki-Kupplung zur Synthese des Phenanthrolins **29** eingesetzt (Syntheseweg **B**, Abb. 2.4, Kap. 2). Phenanthrolin **28** mit Tetraoxadodecyl-substituierten Arylbrückenköpfen wurde isoliert und vollständig charakterisiert. Dieses Phenanthrolin kann nun mit Bipyridin-Derivaten und Cu(I)-Ionen einen Wirt-Komplex zur Einlagerung von unpolaren Gästen bilden, welcher hinsichtlich der Bindungskonstante in sehr polaren Lösungsmitteln untersucht werden soll.

## 5.3 Bimakrocyclische Phenanthroline für bifunktionelle Katalysatoren

In einem weiteren Projekt (Syntheseweg **C**, Abb. 2.4, Kap. 2) konnte ein bimakrocyclisches Phenanthrolin **134** synthetisiert werden, welches an einem Arylbrückenkopf einen Hydroxymethyl-Substituenten in 4-Position trägt. Zur Synthese dieses Moleküls wurden verschiedene Schutzgruppen für die Hydroxymethyl-Gruppe verwendet. Weiterhin konnte der Syntheseweg im Anschluss an die Suzuki-Kupplung zum 2,9-bisaryl-substituierten Phenanthrolin durch Änderungen in der Reihenfolge der anschließenden Reaktionsschritte Ringschlussmetathese, Hydrierung und Entschützen variiert werden. Die verschiedenen Phenanthrolin-Derivate wurden als Reinsubstanz isoliert und vollständig charakterisiert.



X, R	Phenanthroline
X: (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , R: TBDMS	<b>128</b>
X: (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , R: TBDMS	<b>129</b>
X: (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , R: THP	<b>130</b>
X: (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , R: H	<b>131</b>
X: (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , R: H	<b>132</b>
X: (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> , R: TBDMS	<b>137</b>
X: (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> , R: H	<b>134</b>

Abbildung 5.3: Viele Wege führen nach Rom. Phenanthroline **134** kann über verschiedene Zwischenprodukte dargestellt werden.

Phenanthroline **134** mit einem Hydroxymethyl-Substituenten kann als Vorläufer für ein bimakrocyclisches Phenanthroline dienen, welches als bifunktionaler Katalysator verwendet werden könnte.

## 5.4 Phenanthroline als Liganden in Metallion-katalysierter Reaktion

Als Liganden für Cyclopropanierungen wurden in dieser Arbeit sowohl mono- als auch bimakrocyclische Phenanthroline synthetisiert (s. Syntheseweg **A**, Abb. 2.4, Kap. 2). Der Ringschluss zum bimakrocyclischen Phenanthroline, dessen Arylbrückenköpfe in 2- und 4-Position mit Hexenyloxy-Ketten substituiert waren, ließ sich nicht durch Metathese durchführen. Das entstandene Produktgemisch enthielt offenkettiges Phenanthroline **39** sowie monomakrocyclisches Phenanthroline **56**, welche durch chromatographische Reinigung nicht separierbar waren.



Um das Problem des fehlenden zweiten Ringschlusses zu vermeiden, wurde die 2,4-disubstituierte Phenylboronsäure **71** mit Decenyloxy-Ketten synthetisiert und in der Suzuki-Kupplung mit 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) eingesetzt.

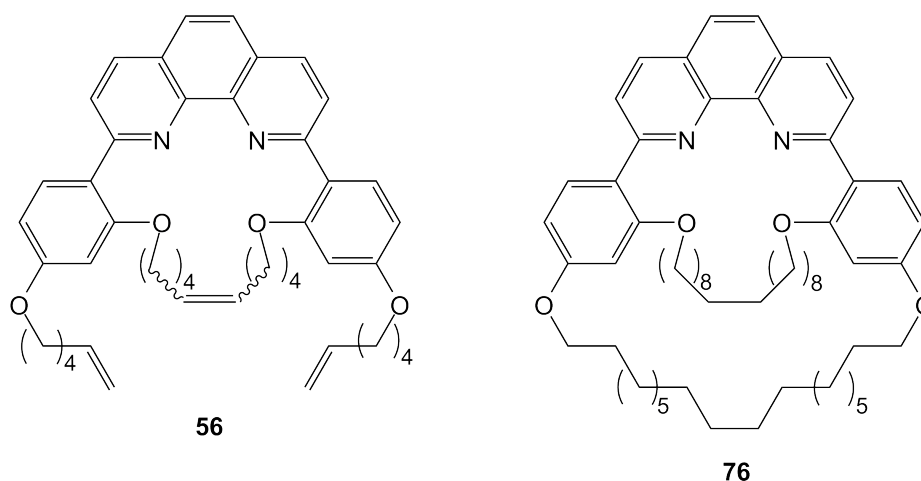


Abbildung 5.4: Bei den Syntheseversuchen zum bimakrocyclischen Phenanthrolin mit 2,4-disubstituierten Brückenköpfen isolierte Verbindungen **56** und **76**.

Im Gegensatz zum zuerst genannten Phenanthrolin **39** mit den Hexenyloxy-Ketten entstand mittels Ringschlussmetathese des Phenanthrolins **72** mit Decenyloxy-substituierten Arylbrückenköpfen nach der Suzuki-Kupplung ein größerer Bimakrocyclus **75**. Die anschließende Hydrierung führte in 95 % Ausbeute zum Phenanthrolin **76** mit gesättigten Ketten, welches sich so in Cyclopropanierungsreaktionen als Ligand einsetzen ließ.

Beim Vergleich der Ringschlussmetathese mit den drei verschiedenen großen monomakrocyclischen Phenanthrolinen **90**, **91** sowie **92** konnte beobachtet werden, dass mit der Ringgröße, die durch Hexenyloxy-Ketten an den Arylbrückenköpfen entsteht, eine untere Grenze bezüglich der Kettenlänge für die Makrocyclisierung auf diesem Reaktionsweg erreicht war.

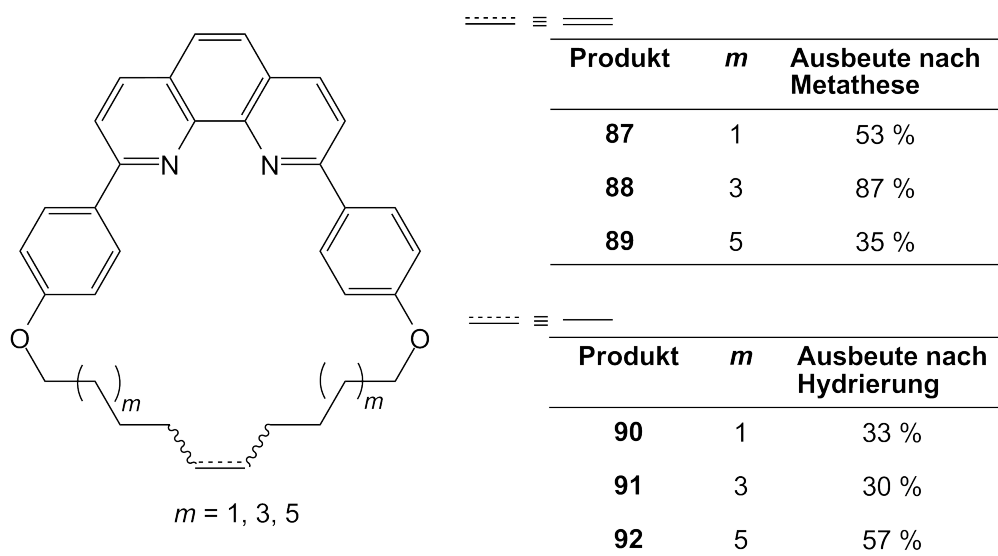


Abbildung 5.5: Darstellung monomakrocyclischer Phenanthroline mit drei verschiedenen großen ungesättigten Ringen nach Metathese (**87**, **88** und **89**) sowie mit gesättigten Ringen nach erfolgter Hydrierung (**90**, **91**, **92**).

Der Ringschluss zum kleinsten Monomakrocyclus **87** mittels Metathese ließ sich nur unter Schwierigkeiten und deutlich verlängerter Reaktionszeit erfolgreich durchführen. Bei dem größten monomakrocyclischen Phenanthrolin **89**, der durch Decenyl-Ketten an den Arylbrückenköpfen entsteht, erfolgte die Ringschlussmetathese leicht, jedoch nahm die Ausbeute an monomakrocyclischem Phenanthrolin im Vergleich zur Ringschlussmetathese zum Phenanthrolin mit mittlerer Ringgröße ab. Die anschließende Hydrierung zu den Phenanthrolinen **90**, **91** und **92** kann vermutlich noch optimiert werden.

## 5.5 Cyclopropanierungen

Die drei monomakrocyclischen Phenanthroline **90**, **91** und **92** sowie der Bimakrocyclus **76**, jeweils mit gesättigten Ketten, und das Phenanthrolin mit den 2,3-dimethoxy-substituierten Arylbrückenköpfen **100** wurden als Liganden in Cyclopropanierungsreaktionen von Inden auf *endo*-/*exo*-Selektivität getestet. Als Kontrollreaktion wurde die Cyclopropanierung mit Cu(I)-Ionen ohne Liganden durchgeführt. Dabei konnte für das offenkettige Phenanthrolin **100** eine leichte Verstärkung der *exo*-Selektivität im Vergleich zur Kontrollreaktion beobachtet werden, während bei der Verwendung des kleinsten monomakrocyclischen Phenanthrolins **90** als Ligand eine leichte Verstärkung der *endo*-Selektivität auftrat.

Die Kette in 2-Position des bimakrocyclischen Phenanthrolins **76** hat einen, wenn auch geringen, Einfluss auf die erzeugte Selektivität. Insgesamt gesehen ist die Verstärkung der Selektivität im Vergleich zur Kontrollreaktion ohne Ligand relativ gering, so dass ausgehend von den hier untersuchten Liganden weitere Phenanthroline synthetisiert werden sollten, deren Ringgrößen so klein wie möglich gehalten werden, um die bei diesem System auftretende Verstärkung der *endo*-Selektivität weiter zu verbessern. Die Begrenzung der Ringgröße ist vor allem für die Kette in *para*-Position der Arylbrückenköpfe wichtig, die Kette in *ortho*-Position unterstützt die Verstärkung der Stereoselektivität zusätzlich. Auf dem in dieser Arbeit durchgeführten Weg ist ein solches System jedoch nicht mehr synthetisierbar.

## 6 Ausblick

### 6.1 Bifunktionelle Phenanthroline

Neben der in Kap. 3.7.3 vorgeschlagenen Hydroxybenzoesäure zur Einführung der Säure-Funktionalität in das bimakrocyclische Phenanthrolin **134** sind zahlreiche Variationen des bifunktionellen Katalysators denkbar. Eine Möglichkeit ist die Verwendung einer anderen Säure. Statt Hydroxybenzoesäure könnte z. B. eine Sulfonsäure verwendet werden. Dadurch würde nicht nur die Säurestärke verändert, sondern auch der Abstand zwischen der Säurefunktion und den basischen Stickstoff-Atomen. Dieser letztgenannte Punkt könnte ebenfalls durch andere Kupplungsreaktionen als die Mitsunobu-Reaktion z. B. über eine Dreifachbindung oder durch die Verwendung von 1,4- oder 1,2-disubstituierten Arylsäuren anstelle z. B. der 1,3-disubstituierten Benzoesäure erreicht werden.

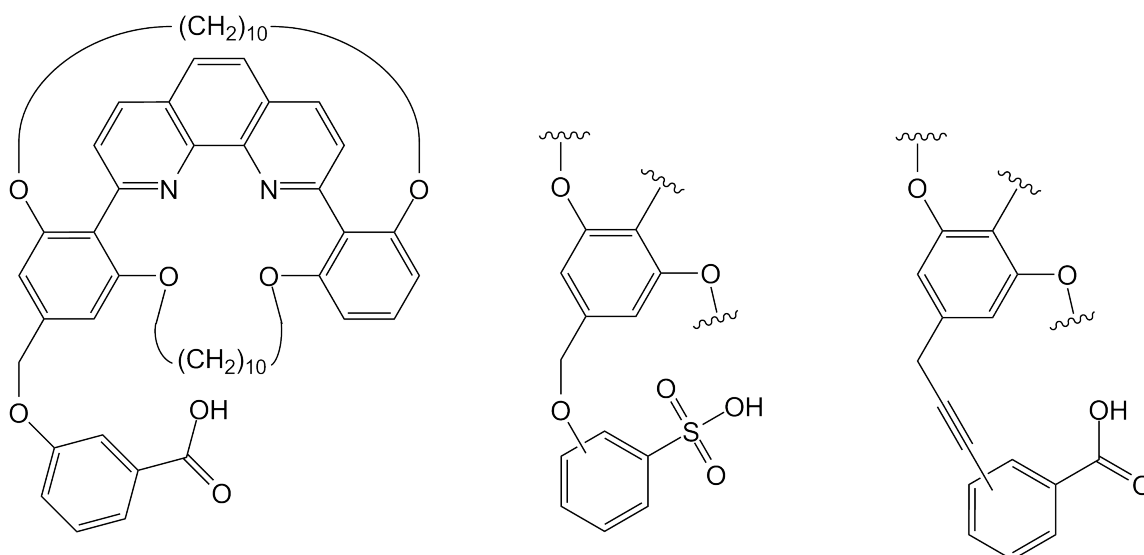


Abbildung 6.1: Durch Variation der Säure-Funktion oder der Kupplungsreaktion sind verschiedene bifunktionelle Verbindungen denkbar.

## 6.2 Phenanthroline als Liganden

Neben 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen, welche die gleichen Substituenten in 2- und 4-Position tragen, könnten auch Arylbrückenköpfe mit verschiedenen Kettenlängen in 2- und 4-Position synthetisiert werden. Diese könnten z. B. ausgehend von 4-Bromresorcin eingeführt werden. Anschließend müsste wie in den bisherigen Synthesen der Bromsubstituent durch eine Boronsäurefunktionalität ersetzt werden.

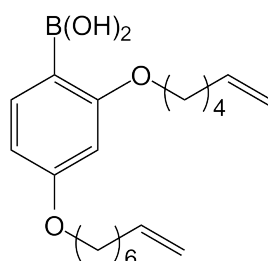


Abbildung 6.2: Durch die Verwendung von Phenylboronsäuren mit verschiedenen langen Alkenyloxy-Ketten in 2- und 4-Position könnte ein bimakrocyclisches Phenanthrolin mit unterschiedlichen Ringgrößen synthetisiert werden.

In der Literatur sind mehrere Verbindungen beschrieben, die unterschiedliche Substituenten in 2- und 4-Position zum Bromsubstituenten tragen.<sup>[187–190]</sup> Ermöglicht wird diese Art der Substitution durch die Verwendung von Schutzgruppen wie der Methoxymethyl- oder der Tosyl-Schutzgruppe. Das mit diesen Arylbrückenköpfen synthetisierbare bimakrocyclisches Phenanthrolin bestünde aus einem kleineren Ring, ausgehend von den 2-Positionen, sowie einem etwas größeren Ring, ausgehend von den 4-Positionen. Die Ringgrößen sollten möglichst klein gewählt werden, da die Selektivität in Cyclopropanierungsreaktionen sonst nicht gegeben scheint (s. Kap. 4).

Auch die Synthese der Arylbrückenköpfe für die Säure-Base-Katalysatoren (s. Kap. 3.7) eröffnet eventuell neue Möglichkeiten, 2,4-disubstituierte Arylbrückenköpfe darzustellen. Die Hydroxygruppen benachbart zum Bromatom können verschieden substituiert werden, wie FAHRENKRUG<sup>[88]</sup> untersucht hat. Nach Reduktion der Estergruppe kann die dabei entstandene Hydroxygruppe mit einem Bromalken verethert werden. Die Boronsäurefunktionalität lässt sich voraussichtlich analog den anderen Vorschriften<sup>[25]</sup> einführen.

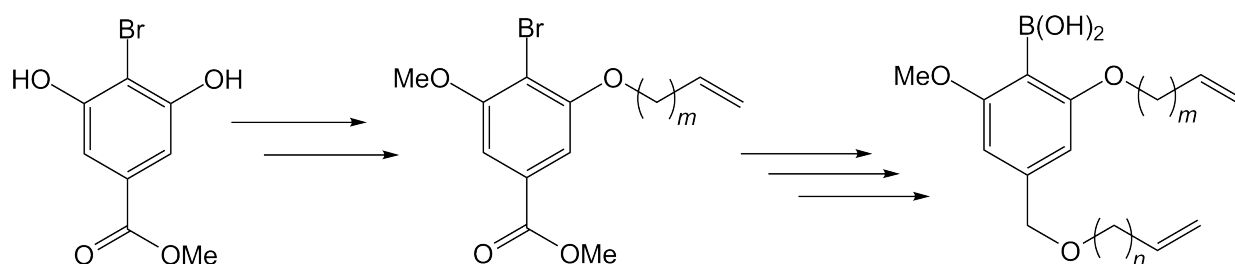


Abbildung 6.3: Syntheschema zu einem weiteren 2,4-disubstituierten Arylbrückenkopf.

Sollte dieser Syntheseweg erfolgreich sein, könnten hierüber auch chirale Phenanthroline dargestellt werden. Statt des Methylethers könnte eine der beiden Hydroxygruppen in *ortho*-Position zum Bromatom z. B. mit Menthol oder anderen chiralen Verbindungen verethert werden. Damit wäre die chirale Gruppe möglicherweise in der Nähe der Metallkomplexierenden Stickstoff-Atomen des Phenanthrolins. Ob diese Art der Nachbarschaft ausreicht, um z. B. in Cyclopropanierungen neben Diastereo- auch Enantioselektivität zu induzieren, müsste anschließend experimentell überprüft werden.

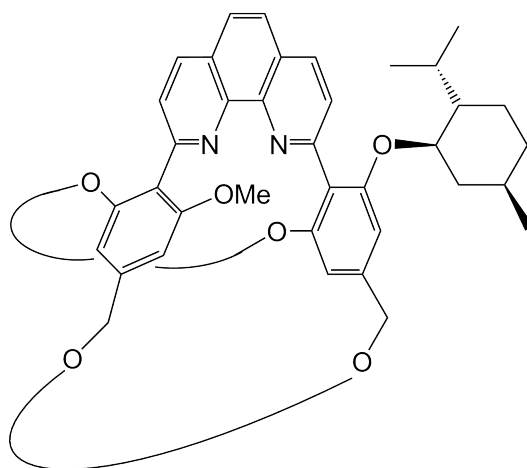


Abbildung 6.4: Chirale Phenanthroline können eventuell durch Einführung von Verbindungen aus dem „Chiral Pool“ in die Arylbrückenköpfe verwirklicht werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese chiraler Verbindungen ist die Verwendung von Naphthalin-Derivaten als Arylbrückenkopf, wodurch axial-chirale Phenanthroline entstehen. Auch dieser Brückenkopf könnte 2,4-<sup>[191]</sup> oder 2,7-disubstituiert eingesetzt werden, um zu chiralen bimakrocyclischen Phenanthrolinen zu gelangen. Diese lassen durch ihre räumliche Struktur unterschiedliche *syn*-/*anti*-Selektivität erwarten.

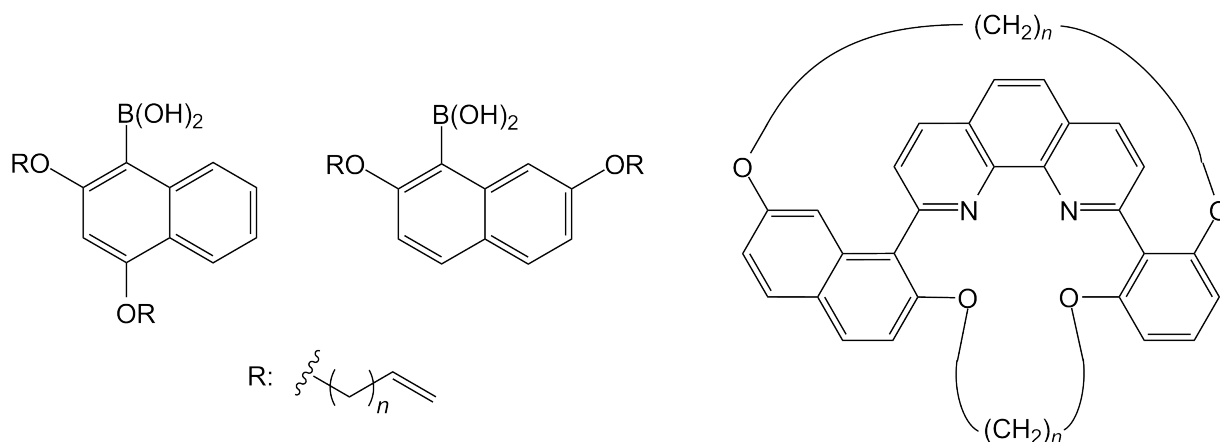


Abbildung 6.5: Naphthylboronsäuren könnten mit 2,9-Diid-1,10-phenanthrolin (**10**) zu axial-chiralen Phenanthrolinen umgesetzt werden.

Am hoffnungsvollsten im Hinblick auf die gemessene *syn-/anti*-Produktverteilung bei der Cyclopropanierung mit dem kleinsten, monomakrocyclischen Phenanthrolin **90** scheint eine Versteifung oder Verkleinerung der Ringgröße.

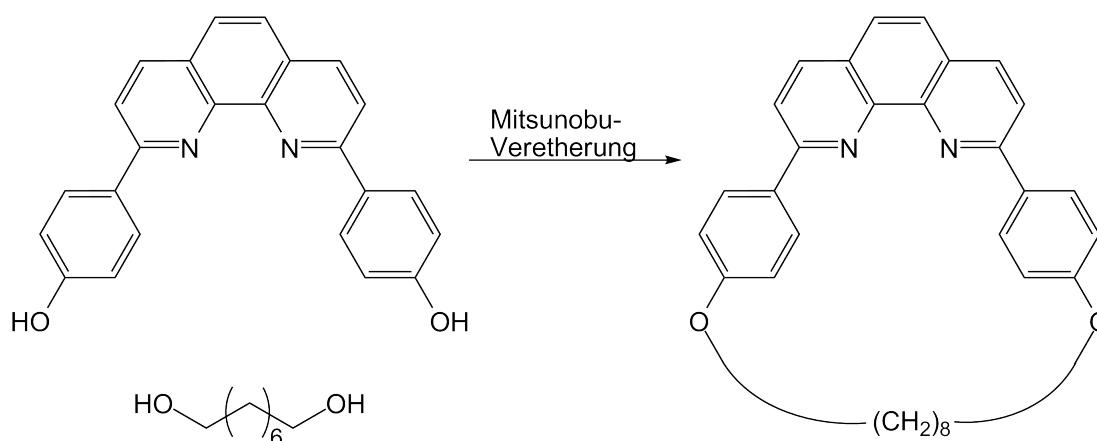


Abbildung 6.6: Synthese kleinerer Monomakrocyclen als Phenanthrolin **90** mit Decylendioxa-Ketten könnte z. B. mittels Mitsunobu-Reaktion erfolgen.

Die Synthese eines kleineren Ringes wird sich mit Ringschlussmetathese nur schwer realisieren lassen, so dass hier nach anderen Möglichkeiten gesucht werden muss. Durch Umsetzung von geschütztem 4-Bromphenol zur Boronsäure und Entschützen der Hydroxy-Funktion nach der Suzuki-Kupplung könnte ein Phenanthrolin synthetisiert werden, welches zwei freie phenolische Hydroxygruppen enthält. Dieses Phenanthrolin ist bereits aus Arbeiten von

SAUVAGE bekannt.<sup>[192,193]</sup> Über die phenolischen Hydroxygruppen könnte eventuell mittels Mitsunobu-Reaktion mit 1,8-Octadiol der Cyclus aufgebaut werden.

Die andere Möglichkeit wäre eine Ringversteifung. Am einfachsten zu realisieren ist vermutlich eine Funktionalisierung der bei der Ringschlussmetathese entstehenden Doppelbindung. Eine Versteifung könnte durch die Bildung von Drei- oder Vierring-Systemen erfolgen; eventuell bewirkt auch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Gruppen wie Brom- oder *tert*-Butyl-Substituenten eine bessere Selektivität, weil der vorhandene Raum im Ring kleiner würde.

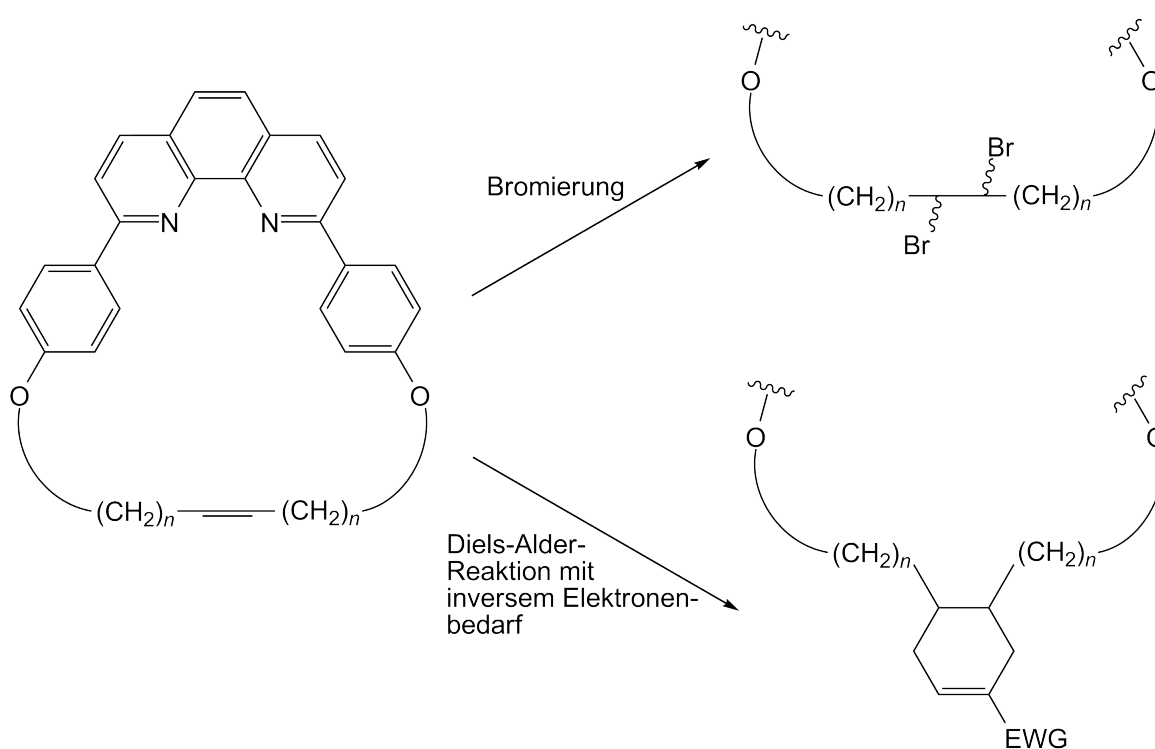


Abbildung 6.7: Zwei mögliche Reaktionen, wie der Ring eines monomacrocyclischen Phenanthrolins nachträglich „verkleinert“ werden könnte (EWG: Electron Withdrawing Group).

Eine weitere Reaktion, die eingesetzt werden könnte, ist die Diels-Alder-Reaktion. Hierbei muss ein elektronenarmes Dien eingesetzt werden, auch um zu verhindern, dass die Phenanthroline-Doppelbindung angegriffen wird.



# Experimentaleil



# 7 Hinweise zum Experimentellen Teil

## 7.1 Geräte

### 7.1.1 IR-Spektrometer

FT-IR-Spektrometer Paragon 1000, Fa. Perkin-Elmer, Überlingen.

Die Werte  $\tilde{\nu}$  sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Obwohl die meisten Verbindungen aromatisch sind, konnten in den aufgenommenen IR-Spektren die sehr schwachen Banden für aromatische C–H-Valenzschwingungen nicht immer beobachtet werden.

### 7.1.2 Geräte zur Schmelzpunktsbestimmung

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

Electrothermal Melting Point Apparatus, Fa. Electrothermal Engineering Ltd. (bis 360 °C), Southend on Sea, Großbritannien.

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Von einigen Phenanthrolin-Derivaten ließ sich kein Schmelzpunkt messen, weil die Substanz trotz längerem Trocknen im Hochvakuum hochviskos blieb und nicht in ein Schmelzpunktbestimmungsröhrchen überführt werden konnte.

### 7.1.3 NMR-Spektrometer

FT-NMR-Spektrometer AC 200 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

FT-NMR-Spektrometer ARX 300 ( $^1\text{H}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

FT-NMR-Spektrometer DRX 500 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

FT-NMR-Spektrometer Avance 600 ( $^1\text{H}$ : 600 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

Als interner Standard diente bei Messungen in Deuteriochloroform Tetramethylsilan (TMS). Bei Messungen in Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> oder schwerem Wasser wurde das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als Referenz verwendet. Neben den <sup>1</sup>H- und den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden zur weiteren Strukturaufklärung zweidimensionale Messmethoden (COSY, HMBC, HSQC) angefertigt, um die Wasserstoffatome den jeweiligen Kohlenstoffatomen eindeutig zuordnen zu können.

#### 7.1.4 Massenspektrometer

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan, Bremen.

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan, Bremen.

Mariner ESI-TOF-Massenspektrometer 5280, Fa. Applied Biosystems, Darmstadt.

Die ESI-Massenspektren wurden in Dichlormethan/Methanol, Chloroform/Methanol oder Methanol gemessen. Unter diesen Bedingungen bilden sich aus den Boronsäuren sehr schnell die jeweiligen Boronsäuredimethylester, die nachgewiesen werden konnten.

#### 7.1.5 Elementaranalysen

Euro-EA, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector, Wegberg.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel gemessen.

#### 7.1.6 Gaschromatographie (GC)

Gaschromatograph: Agilent 6890N, Fa. Agilent Technologies, Wilmington, USA.

Säule: HP-5 (5 % Phenylmethylsiloxan), 30.0 m x 320 µm x 0.25 µm, Fa. Hewlett-Packard.

Erläuterung zur Notation des Temperaturprogramms:

Anfangstemperatur [°C]  $\xrightarrow{\text{Aufheizrate [°C/min]}}$  Haltezeit [min] → Endtemperatur [°C]  $\xrightarrow{\text{Haltezeit [min]}}$

Software: GC Chemstation Rev. A. 10.1, Fa. Agilent Technologies, Wilmington, USA.

### 7.1.7 Chromatotron

Chromatotron Modell 7924T, Fa. Harrison Research, Muttenz.

### 7.1.8 Computerprogramme

TeXnicCenter für LaTeX, S. Wiegand et al. ([www.toolscenter.org](http://www.toolscenter.org)), Berlin.

MiKTeX, C. Schenk ([www.miktex.org](http://www.miktex.org)), Berlin.

ChemOffice 6.0, CambridgeSoft Corporation, Cambridge, USA.

MestRe-C 4.6.1.0, Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela.

Origin 6.1, Microcal Software Inc., Northampton, USA.

HyperChem 7.5, HyperCube, Inc., Gainesville, USA.

Beilstein Crossfire, Fa. Beilstein Informationssystem GmbH, Frankfurt am Main.

SciFinder Scholar 2004, Chemical Abstracts Service, ACS, USA.

## 7.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden erworben und, soweit nicht anders vermerkt, verwendet wie gekauft.

Ammoniak	Fa. Biesterfeld, techn.
Bariumhydroxid-Octahydrat	Fa. Merck, reinst
Benzylbromid	Fa. Acros, $\geq 98\%$
Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)- dichlorruthenium	Fa. Aldrich
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid	Fa. Fluka, $\geq 98\%$
Brenzkatechin	Fa. Fluka, $\geq 98\%$
4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure	Fa. Alfa Aesar, 98+%
Brom	Fa. Aldrich, 99+%
1-Brom-5-hexen	Fa. Acros Organics, 90%
4-Bromphenol	Fa. Alfa Aesar, 99%
4-Bromresorcin	Fa. Acros Organics, 99%
<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid	Fa. Fluka, $\geq 95\%$

<i>n</i> -Butyllithium	Fa. Aldrich, 2.5 M Lösung in Hexan-Fraktion
9-Decen-1-ol	Fa. Merck, $\approx 93\%$
Diazoessigsäureethylester	Fa. Aldrich, 99 %
1,3-Dibrompropan	Fa. Fluka, $\geq 99\%$
1,2-Dichlorethan	Fa. Acros Organics, $\geq 99\%$
Dihydropyran	Fa. Janssen Chimica, 97 %
Diisobutylaluminiumhydrid	Fa. Aldrich, 1 M Lösung in Hexan-Fraktion
Diisopropylazodicarboxylat	Fa. Fluka, $\geq 94\%$
Dimethylsulfat	Fa. Merck, $\geq 99\%$
Essigsäure, konz.	Fa. Merck, 100 %
<i>n</i> -Hexadecan	Fa. Aldrich, 99 %
Hexamethyldistannan	Fa. Acros Organics, $\geq 99\%$
5-Hexen-1-ol	Fa. Alfa Aesar, 97 %
Hypophosphorige Säure	Fa. Riedel-de Haën, 50 %
Imidazol	Fa. Fluka, $\geq 99\%$
Inden	Fa. Fluka, $\geq 90\%$
Iod	Fa. Merck, $\geq 99.5\%$
Iodmonochlorid	Fa. Lancaster, 97 %
Iodwasserstoffsäure	Fa. Merck, 57 %
Kaliumcarbonat	Fa. Merck, reinst
Kaliumhexacyanoferrat(III)	Fa. Merck, reinst
Kaliumhydrogencarbonat	Fa. Merck, reinst
Kaliumiodid	Fa. Merck, reinst
Kupfer(I)trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex	Fa. Aldrich, 90 %
Methyliodid	Fa. Merck, $\geq 99\%$
Natriumchlorid	Fa. Merck, reinst
Natriumhydrid	Fa. Aldrich, 60proz. Dispersion in Mineralöl
Natriumhydrogencarbonat	Fa. Merck, reinst
Natriumhydrogensulfit-Lösung	Fa. Merck, 39proz. wässr. Lösung
Natriumhydroxid	Fa. Merck, techn.
Natriumiodid	Fa. Fluka, $\geq 99\%$
Natriumsulfit	Fa. Merck, reinst

Natriumthiosulfat-Pentahydrat	Fa. Fluka, $\geq 98\%$
Nitrobenzol	Fa. Merck, $\geq 99\%$
7-Octen-1-ol	wurde von D. Stoltenberg synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt
Palladium auf Aktivkohle	Fa. Fluka, 10 % Pd
4-Penten-1-ol	Fa. Alfa Aesar, 98+%
1,10-Phenanthrolin	Fa. Merck, $\geq 99\%$ ; Fa. ChemPur 99 %
Phosphorpentachlorid	Fa. Fluka, $\geq 98\%$
Phosphorylchlorid	Fa. Merck, $\geq 99\%$
Pyrogallol	Fa. Acros Organics, 99%
Resorcin	Fa. Riedel-de Haën, techn.
Salzsäure	Fa. Biesterfeld, techn.
Schwefelsäure, konz.	Fa. Merck, 95–97 %
Tetrabutylammoniumdifluorid-Trihydrat	Fa. Fluka, ca. 95 %
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	Fa. Merck, 99 %; Fa. Acros Organics, 99 %
Tributylzinnchlorid	Fa. Fluka, $\geq 95\%$
Triethylglykolmonoethylether	Fa. Fluka, $\geq 95\%$
Trimethylborat	Fa. Fluka, $\geq 99\%$
Triphenylphosphin	Fa. Fluka, $\approx 95\%$
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Fa. Merck, $\geq 98\%$
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	Fa. Merck, $\geq 98\%$
Veratrol	Fa. Janssen Chimica, 99+%

### 7.3 Lösungsmittel

Das verwendete Wasser wurde durch eine Ionenaustauscher-Anlage deionisiert und kann somit je nach aktueller Güte des Ionenaustauschers noch Restbestände an Ionen enthalten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Erhitzen über dem angegebenen Trocknungsmittel getrocknet und anschließend destilliert. Ist kein Trocknungsmittel angegeben, wurden die Lösungsmittel wie vom Hersteller bezogen eingesetzt. Lösungsmittel technischer Qualität wurden durch Destillation gereinigt. Das in Hydrierungsreaktionen

verwendete Ethylacetat wurde zuvor durch bas. Aluminiumoxid filtriert, um Säurespuren zu entfernen.

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Trocknungsmittel</b>	<b>bezogen von</b>
Aceton		Fa. Biesterfeld, techn.
Chloroform		Fa. Biesterfeld, reinst
Cyclohexan		Fa. Biesterfeld, reinst
Dichlormethan	Calciumhydrid	Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylether	Natrium	Fa. Biesterfeld, $\geq 99\%$
Diethylether	Kaliumhydroxid	Fa. Biesterfeld, $\geq 99\%$
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	wasserfrei vom Hersteller	Fa. Fluka, puriss., $\geq 99.8\%$
1,4-Dioxan	Natrium	Fa. Baker, reinst
Ethanol		Fa. Walther, reinst
Ethylacetat		Fa. Biesterfeld, techn.
Ethylenglykoldimethylether		Fa. Acros Organics, 99+%
Methanol	Magnesium	Fa. Merck, p.a.
Petrolether, Sdp.: 30–60 °C		Fa. Biesterfeld, techn.
Pyridin		Fa. Fluka, $\geq 99.8\%$
Tetrachlormethan		Laborbestand
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid	Fa. Merck, reinst
Toluol		Fa. Biesterfeld, techn.



## 7.4 Adsorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel

Aktivkohle	Laborbestand
Celite <sup>®</sup> Filter Cel	Fa. Acros Organics
Kieselgel für Säulenchromatographie, Korngröße 0.04–0.063 mm	Fa. Macherey-Nagel
Aluminiumoxid für Säulenchromatographie, Korngröße 0.05–0.15 mm, basisch	Fa. Fluka
Kieselgel für Chromatotron, TLC-Qualität mit Gipszusatz und Fluoreszenzindikator, Typ 7749	Fa. Aldrich, Fa. Merck
DC-Aluminiumfolien, Kieselgel 60 F254	Fa. Merck
DC-Aluminiumfolien, Aluminiumoxid, neutral, F254	Fa. Merck
Magnesiumsulfat	Fa. Riedel-de Haën, reinst
Natriumsulfat	Fa. Merck, reinst

## 8 Synthesen

### 8.1 Allgemeine Anmerkungen

#### 8.1.1 Hinweise zur Analytik

Bei den endständigen Doppelbindungen der Arylbrückenköpfe können die *trans*- und *cis*-ständigen Protonen der =CH<sub>2</sub>-Gruppe unterschieden werden. Nach Angaben aus der Literatur liegen die Signale der *trans*-ständigen Protonen stärker Tieffeld-verschoben als die der *cis*-ständigen Protonen.<sup>[157]</sup> Weiterhin hat die vicinale Kopplungskonstante der *cis*-ständigen Protonen einen Wert von 7–11 Hz, während sie für *trans*-ständige Protonen zwischen 13 und 19 Hz liegt.<sup>[155]</sup> Auf Grundlage dieser Theorie wurden die Signale den entsprechenden Protonen der Seitenkette zugeordnet.

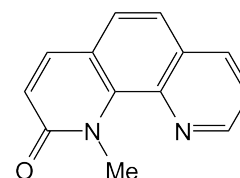
#### 8.1.2 Hinweise zur Aufarbeitung

Bei allen Mitsunobu-Reaktionen kann das entstehende Triphenylphosphinoxid nach der Aufarbeitung entfernt werden, was die säulenchromatographische Reinigung erleichtert. Dazu wird der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. mit wenig Dichlormethan aufgenommen, bis sich der Rückstand gerade löst. Anschließend wird ein großer Überschuss, ca. die 10fache Menge, Petrolether (30/60) oder Cyclohexan dazugegeben, um Triphenylphosphinoxid auszufällen. Der Niederschlag kann dann durch Filtration über wenig Kieselgel entfernt werden.

## 8.2 Synthese der halogenierten 1,10-Phenanthroline **2** und **10**

### 8.2.1 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**4**)

Nach Lösen von 6.00 g (33.2 mmol) 1,10-Phenanthrolin (**1**) in 60 mL wasserfreiem Toluol wurden über einen Zeitraum von 45 min bei 80 °C 4.20 mL (5.59 g, 44.4 mmol) Dimethylsulfat unter Rühren zugetropft. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach 1 h Rühren bei 80 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemp.



wurde die Lösung dekantiert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Zu 25.8 g (78.2 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 100 mL deion. Wasser wurden synchron aus zwei Tropftrichtern innerhalb von 1.5 h bei 0–5 °C das Produkt **3** der ersten Teilreaktion, gelöst in 100 mL deion. Wasser, und 28.2 g (704 mmol) Natriumhydroxid, gelöst in 100 mL deion. Wasser, getropft. Der zähflüssige Ansatz wurde mechanisch 2 h bei 0 °C gerührt, wobei sich ein gelblicher Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit deion. Wasser gewaschen, bis die gelbe Färbung verschwunden war. Der feuchte Feststoff wurde in 60 mL heißem Chloroform gelöst. Nach Phasentrennung wurde die org. Phase zweimal mit 20 mL deion. Wasser gewaschen und mit 1.50 g Magnesiumsulfat und 500 mg Aktivkohle 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite<sup>®</sup> filtriert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert.

**Ausb.:** 4.39 g (20.9 mmol, 63 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[88]</sup> 72 %.

**Schmp.:** 119–120 °C, Lit.:<sup>[194]</sup> 123–124 °C.

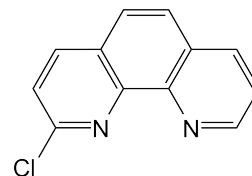
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.49 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.3 Hz, 1 H, 4-C<sub>Phen</sub>H), 7.50 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 4.1 Hz, 1 H, 8-C<sub>Phen</sub>H), 7.59 (2 s, 2 H, 5,6-C<sub>Phen</sub>H), 7.78 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.3 Hz, 1 H, 3-C<sub>Phen</sub>H), 8.19 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1 H, 7-C<sub>Phen</sub>H), 8.95 (dd, <sup>3</sup>*J* = 4.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1 H, 9-C<sub>Phen</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 210 (65) [M]<sup>+</sup>, 181 (100) [M–CHO]<sup>+</sup>.

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 211 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 8.2.2 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (5)

3.66 g (17.1 mmol) 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (4) wurden bei 50 °C in 30 mL Phosphorylchlorid gelöst. Nach Zugabe von 6.00 g (28.8 mmol) Phosphorpentachlorid wurde das Reaktionsgemisch 8 h unter Rückfluss und Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Das Phosphorylchlorid wurde weitestgehend bei ca. 600 mbar abdestilliert. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit deion. Wasser wurde mit konz. Ammoniak-Lösung ein pH-Wert von ca. 11 eingestellt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und in ca. 40 mL heißem Chloroform gelöst. Ungelöster Rückstand wurde in deion. Wasser gelöst. Nach Phasentrennung wurde die org. Phase mit 940 mg Magnesiumsulfat und 190 mg Aktivkohle 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtrieren durch Celite<sup>®</sup> wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der langsam kristallisierende, farblose Feststoff wurde aus Dichlormethan/Tetrachlormethan umkristallisiert.



**Ausb.:** 1.25 g (5.84 mmol, 55 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[88]</sup> 71 %.

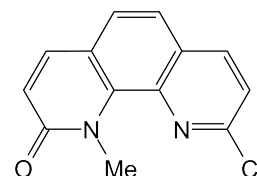
**Schmp.:** 126–129 °C, Lit.:<sup>[92]</sup> 129–130 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 3-C<sub>Phen</sub>H), 7.66 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 1 H, 8-C<sub>Phen</sub>H), 7.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, 5,6-C<sub>Phen</sub>H), 8.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 4-C<sub>Phen</sub>H), 8.27 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1 H, 7-C<sub>Phen</sub>H), 9.24 (dd, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1 H, 9-C<sub>Phen</sub>H) ppm.

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

### 8.2.3 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (7)

Zu einer Suspension aus 400 mg (1.86 mmol) 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (5) in 5 mL wasserfreiem Toluol wurden nach Erhitzen auf 80 °C innerhalb von 15 min 0.24 mL (0.32 g, 2.5 mmol) Dimethylsulfat getropft. Anschließend wurde der Ansatz 2 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung vom entstandenen Niederschlag dekantiert, und das verbliebene Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Feststoff 6 und 1.56 g (40.0 mmol) Natriumhydroxid wurden jeweils in 15 mL deion. Wasser gelöst. Diese beiden Lösungen wurden unter mechanischem Rühren synchron aus zwei Tropftrichtern bei einer Temp. von 0–5 °C zu einer Lösung aus 1.44 g (4.36 mmol)



Kaliumhexacyanoferrat(III) in 30 mL deion. Wasser innerhalb 1 h getropft. Nach erfolgter Zugabe wurde 2 h bei 0 °C gerührt. Der gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit deion. Wasser bis zur Entfärbung gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde in 10 mL heißem Chloroform gelöst. Nach Phasentrennung wurde die org. Phase zweimal mit je 6 mL deion. Wasser gewaschen und mit 150 mg Magnesiumsulfat und 30 mg Aktivkohle 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtrieren über Celite<sup>®</sup> wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

**Ausb.:** 260 mg (1.06 mmol, 57 %) farblose nadelförmige Kristalle, Lit.:<sup>[194]</sup> 77 %.

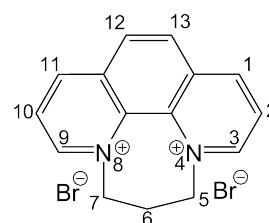
**Schmp.:** 148–150 °C, Lit.:<sup>[195]</sup> 153–154 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.40 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 1 H, 3-C<sub>Phen</sub>H), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 7-C<sub>Phen</sub>H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 5-C<sub>Phen</sub>H), 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 6-C<sub>Phen</sub>H), 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 9.5 Hz, 1 H, 4-C<sub>Phen</sub>H), 8.15 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, 8-C<sub>Phen</sub>H) ppm.

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

#### 8.2.4 6,7-Dihydro-5H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthro- lin-4,8-diium-dibromid (8)

9.09 g (50.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin (**1**) wurden in 60 mL Nitrobenzol gelöst. Nach Zugabe von 25.1 mL (49.7 g, 248 mmol) 1,3-Dibrompropan wurde der Ansatz 3 h auf 120 °C erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde aus Ethanol/Wasser (5 : 1) umkristallisiert.



**Ausb.:** 17.6 g (46.1 mmol, 85 %) hellbrauner Feststoff, Lit.:<sup>[92]</sup> 77 %.

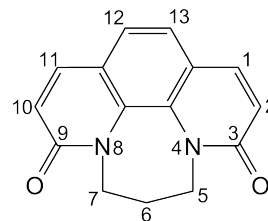
**Schmp.:** 283–286 °C, Lit.:<sup>[196]</sup> 286 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.44 (quint, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.15 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 8.55 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2 H, 2,10-C<sub>Phen</sub>H), 8.60 (s, 2 H, 12,13-C<sub>Phen</sub>H), 9.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 1,11-C<sub>Phen</sub>H), 9.67 (d, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2 H, 3,9-C<sub>Phen</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 385, 380 (< 1, 1) [C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 222 (4) [M]<sup>+</sup>, 180 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### 8.2.5 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthro- lin-3,9-dion (9)

57.9 g (175 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) wurden ebenso wie 26.5 g (660 mmol) Natriumhydroxid in 100 mL deion. Wasser suspendiert. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden 7.15 g (18.8 mmol) 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]-phenanthrolin-4,8-dium-dibromid (8), gelöst in 50 mL deion. Wasser, so langsam hinzugetropft, dass die Temp. nicht über



5 °C stieg. Der Ansatz wurde unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure neutralisiert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der braune Rückstand wurde im Soxhlet-Extraktor 18 h mit ca. 300 mL Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 2 : 1,  $R_f = 0.43$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 2.67 g (10.6 mmol, 56 %) hellgelber Feststoff, Lit.:<sup>[92]</sup> 30 %.

**Schmp.:** 330–331 °C, Lit.:<sup>[197]</sup> 333–334 °C.

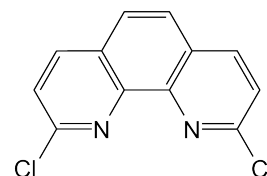
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.46$  (quint,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.32 (m<sub>c</sub>, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 6.80 (d,  $^3J = 9.5$  Hz, 2 H, 2,10-C<sub>Phen</sub>H), 7.34 (s, 2 H, 12,13-C<sub>Phen</sub>H), 7.72 (d,  $^3J = 9.5$  Hz, 2 H, 1,11-C<sub>Phen</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 252 (100) [M]<sup>+</sup>, 237 (98) [C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 253 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 8.2.6 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (2)

**Variante A:** 2.56 g (10.5 mmol) 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (7) wurden in 23 mL Phosphorylchlorid gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 5.44 g (26.3 mmol) Phosphorpentachlorid 18 h unter Rückfluss und Argon-Atmosphäre erhitzt. Anschließend wurde das Phosphorylchlorid weitestgehend



bei ca. 700 mbar abdestilliert. Nach vorsichtiger Hydrolyse des Rückstandes mit Eiswasser wurde mit konz. Ammoniak-Lösung ein pH-Wert von ca. 11 eingestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und in ca. 30 mL heißem Chloroform gelöst. Ungelöster Rückstand wurde in ca. 10 mL deion. Wasser gelöst. Nach Phasentrennung wurde die org.

Phase mit 1.10 g Magnesiumsulfat und 220 mg Aktivkohle 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtrieren über Celite<sup>®</sup> wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan,  $R_f = 0.37$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 786 mg (3.17 mmol, 30 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[91]</sup> 75 %.

**Variante B:** In 13 mL Phosphorylchlorid wurden 962 mg (3.12 mmol) 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]-diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-3,9-dion (**9**) suspendiert. Nach Zugabe von 1.70 g (8.15 mmol) Phosphorpentachlorid wurde der Ansatz 8 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel weitestgehend bei ca. 700 mbar abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Eiswasser unter Kühlung vorsichtig hydrolysiert. Mit verd. Ammoniak-Lösung wurde ein basischer pH-Wert eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und in heißem Chloroform und deion. Wasser gelöst. Nach Phasentrennung wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan,  $R_f = 0.45$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 489 mg (1.97 mmol, 63 %) hellgelber Feststoff, Lit.:<sup>[92]</sup> 66 %.

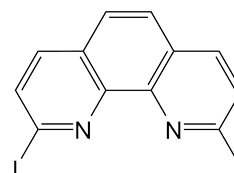
**Schmp.:** 229–231 °C, Lit.:<sup>[194]</sup> 249–250 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.65$  (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, 3,8- $C_{Phen}H$ ), 7.82 (s, 2 H, 5,6- $C_{Phen}H$ ), 8.21 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, 4,7- $C_{Phen}H$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 250, 248 (67, 100) [M]<sup>+</sup>, 215, 213 (24, 60) [M-Cl]<sup>+</sup>, 177 (59) [M-2Cl]<sup>+</sup>.

### 8.2.7 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**)

**Variante A:** 3.29 mL 58proz. wässr. Iodwasserstoffsäure wurden mit hypophosphoriger Säure gerührt, bis die Lösung farblos war, um vorhandenes Iod in der Iodwasserstoffsäure zu zerstören. Anschließend wurde die Lösung mit 409 mg (1.64 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) und 1.48 g (9.87 mmol) Natriumiodid 16 h



auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit konz. Natronlauge ein basischer pH-Wert eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit konz. Natronlauge und einmal mit deion. Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan und deion. Wasser gelöst. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase

dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden dreimal mit 2N Natronlauge, einmal mit deion. Wasser und einmal mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt aus Dichlormethan/Cyclohexan umkristallisiert.

**Ausb.:** 339 mg (785  $\mu\text{mol}$ , 48 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[88]</sup> 86 %.

**Variante B:** 3.4 mL 58proz. wässr. Iodwasserstoffsäure wurden mit hypophosphoriger Säure gerührt, bis die Lösung farblos war. 426 mg (1.71 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) und 1.03 g (6.85 mmol) Natriumiodid wurden zu der Lösung gegeben und der Ansatz 4 d bei 80 °C gerührt. Unter Eiskühlung wurde mit konz. Ammoniaklösung ein pH-Wert von ca. 11 eingestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde zweimal mit Dichlormethan/Cyclohexan (2 : 1) 30 min zum Rückfluss erhitzt, heiß filtriert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Ausb.:** 430 mg (1.00 mmol, 58 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[93]</sup> 83 %.

**Schmp.:** 230 °C, Lit.:<sup>[85]</sup> 232 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.80 (s, 2H, 5,6-C<sub>Phen</sub>H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, 3,8-C<sub>Phen</sub>H), 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, 4,7-C<sub>Phen</sub>H) ppm.

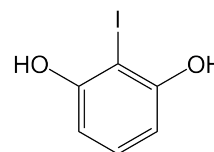
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 432 (95) [M]<sup>+</sup>, 305 (100) [M-I]<sup>+</sup>.

MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 433 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

## 8.3 Synthese von 2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**29**)

### 8.3.1 2-Iodresorcin (**12**)

6.00 g (54.4 mmol) Resorcin (**11**), aus Toluol umkristallisiert, wurden mit 14.8 g (58.3 mmol) Iod in 50 mL deion. Wasser 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden 5.13 g (60.5 mmol) Natriumhydrogencarbonat portionsweise zugefügt und der Ansatz anschließend 10 min bei 0 °C und 15 min bei Raumtemp.



gerührt. Nach Zugabe von 70 mL Diethylether und anschließender Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 50 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der



vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 60 mL Chloroform 1 h bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend konnte das feste Produkt abfiltriert werden.

**Ausb.:** 8.52 g (36.1 mmol, 67 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[122]</sup> 72 %.

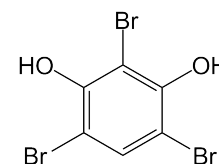
**Schmp.:**  $91\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Lit.:<sup>[122]</sup>  $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.34$  (s, 2 H, OH), 6.53 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.10 (t,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 236 (100)  $[\text{M}]^+$ .

### 8.3.2 2,4,6-Tribromresorcin (13)

Zu einer Lösung aus 10.0 g (90.8 mmol) Resorcin (**11**) in 91 mL Chloroform wurde unter mechanischem Rühren eine Lösung aus 14.5 mL (45.5 g, 285 mmol) Brom in 22 mL Chloroform getropft, so dass die Temp. nicht über  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  stieg. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde die braune Suspension zweimal mit 15 mL wässr. Natriumhydrogensulfid-Lösung und anschließend mit 15 mL deion. Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert.



**Ausb.:** 21.7 g (62.7 mmol, 69 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[88]</sup> 97 %.

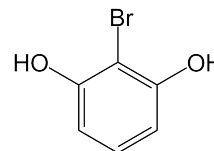
**Schmp.:**  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Lit.:<sup>[123]</sup>  $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.95$  (s, 2 H, OH), 7.60 (s, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 350, 348, 346, 344 (31, 95, 100, 32)  $[\text{M}]^+$ , 332, 330, 328, 326 (2, 6, 7, 2)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ .

### 8.3.3 2-Bromresorcin (14)

13.8 g (111 mmol) Natriumsulfit und 4.33 g (111 mmol) Natriumhydroxid wurden in 139 mL deion. Wasser und 28 mL Methanol gelöst. Nach Zugabe von 19.3 g (55.5 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4-dihydroxybenzol (**13**) wurde 15 min bei Raumtemp. gerührt.



Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 2 N Salzsäure angesäuert und das Methanol weitestgehend i. Vak. entfernt. Die Lösung wurde sechsmal mit ca. 10 mL Diethylether extrahiert und die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 9.00 g (47.6 mmol, 86 %) farblose Nadeln, Lit.:<sup>[25]</sup> 65 %.

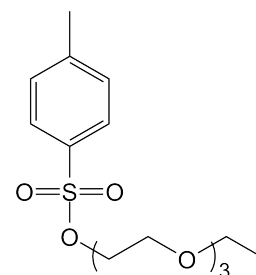
Schmp.: 98 °C, Lit.:<sup>[124]</sup> 102.5 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.41 (s, 2 H, OH), 6.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 4,6-C<sub>Ar</sub>H), 7.12 (t, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 5-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190, 188 (98, 100) [M]<sup>+</sup>.

### 8.3.4 *p*-Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)ester (26)

4.20 g (22.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurden in 12 mL Pyridin vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden 3.84 mL (22.0 mmol) Triethylenglycolmonoethylether (**25**) in 4 mL Pyridin zu der Lösung getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. und erneutem Abkühlen auf 0 °C wurden ca. 3 mL deion. Wasser dazugegeben. Mit konz. Salzsäure wurde ein pH-Wert von 1 eingestellt, die Phasen getrennt und die wässr. Phase dreimal mit je ca. 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. bei ca. 150 mbar entfernt. Das Rohprodukt wurde 2.5 h i. Vak. bei ca. 100 mbar getrocknet.



Ausbeute: 6.06 g (18.2 mmol, 83 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[129]</sup> 97 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 3 H, 4-C<sub>Ar</sub>CH<sub>3</sub>), 3.51 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.56 – 3.64 (m, 8 H, (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 3.69 (t, <sup>3</sup>J =

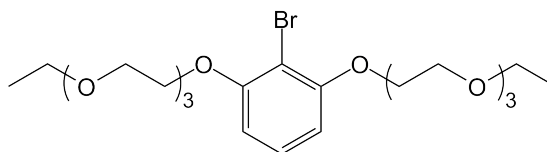
4.9 Hz, 2 H, SO<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.16 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2 H, SO<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, 3,5-C<sub>Ar</sub>H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, 2,6-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 332 (1) [M]<sup>+</sup>, 243 (7) [M–OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 199 (100) [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>, 155 (58) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 91 (84) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>.

**MS**(CI, Isobutan): *m/z* (%) = 333 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 8.3.5 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-2-brombenzol (27)

2.00 g (10.6 mmol) 2-Bromresorcin (**14**) wurden in 45 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 8.72 g (62.9 mmol) Kaliumcarbonat und 8.73 g (26.3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)ester



(**26**) wurde der Ansatz unter Stickstoff-Atmosphäre 16 h auf 60 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in je 20 mL 2 N Natronlauge und Diethylether aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 20 mL 2 N Natronlauge und einmal mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 2, *R<sub>f</sub>* = 0.26) gereinigt.

**Ausb.:** 4.30 g (8.48 mmol, 80 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2972, 2869 (aliph. C–H), 1597, 1452 (Ringschw.), 1177, 1109 (C–O–C), 775 (C<sub>Ar</sub>–H) cm<sup>–1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.21 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.52 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.57 – 3.61 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.64 – 3.71 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 3.79 – 3.83 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (m<sub>c</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>OAr), 6.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-C<sub>Ar</sub>H), 7.17 (t, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1 H, 5-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16.4 (q, CH<sub>3</sub>), 67.9 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 70.5, 70.8, 71.1, 71.9, 72.0, 72.5 (t, CH<sub>2</sub>), 103.7 (s, 2-C<sub>Ar</sub>), 107.7 (d, 4,6-C<sub>Ar</sub>), 129.4 (d, 5-C<sub>Ar</sub>), 158.0 (s, 1,3-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 511, 509 (2, <2)  $[M+H]^+$ , 510, 508 (6, 5)  $[M]^+$ , 429 (3)  $[M-Br]^+$ , 179 (7)  $[C_8H_{18}O_4+H]^+$ , 161 (30)  $[C_8H_{17}O_3]^+$ , 117 (44)  $[C_6H_{13}O_2]^+$ , 73 (100)  $[C_4H_9O]^+$ .

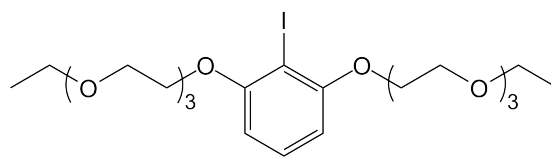
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 511, 509 (38, 36)  $[M+H]^+$ , 161 (48)  $[C_8H_{17}O_3]^+$ , 117 (73)  $[C_6H_{13}O_2]^+$ , 73 (100)  $[C_4H_9O]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $C_{22}H_{37}^{79}BrO_3$ , ber. 508.1671, gef. 508.1672 ( $\Delta = 0.1$  ppm),  $C_{22}H_{37}^{81}BrO_3$  ber. 510.1655, gef. 510.1651 ( $\Delta = -0.4$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{22}H_{37}BrO_3$  (508.17), ber. C 51.87, H 7.32; gef. C 51.75, H 7.29.

### 8.3.6 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-2-iodbenzol (31)

434 mg (1.84 mmol) 2-Iodresorcin (**12**) wurden in 8 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 1.52 g (11.0 mmol) Kaliumcarbonat und 1.52 g (4.57 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)ester



(**26**) wurde der Ansatz unter Stickstoff-Atmosphäre 16 h auf 60 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit je 20 mL 2 N Natronlauge und Diethylether aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 15 mL 2 N Natronlauge und mit 15 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 2,  $R_f = 0.34$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 500 mg (899  $\mu$ mol, 49%) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2970, 2867$  (aliph. C–H), 1587, 1450 (Ringschw.), 1253, 1103 (C–O–C)  $cm^{-1}$ .

**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.20$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6 H,  $CH_3$ ), 3.52 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 4 H,  $OCH_2CH_3$ ), 3.57 – 3.60 (m, 4 H,  $CH_2OCH_2CH_3$ ), 3.65 – 3.70 (m, 8 H,  $OCH_2$ ), 3.80 – 3.83 (m, 4 H,  $CH_2OCH_2CH_2OAr$ ), 3.92 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $OCH_2CH_2OAr$ ), 4.17 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $CH_2OAr$ ), 6.49 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,6- $C_{Ar}H$ ), 7.20 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $C_{Ar}H$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 15.1$  (q,  $CH_3$ ), 66.5, 69.2, 69.4, 69.8, 70.6, 70.7, 71.2 (t,  $CH_2$ ), 79.2 (s, 2- $C_{Ar}$ ), 105.6 (d, 4,6- $C_{Ar}$ ), 129.6 (d, 5- $C_{Ar}$ ), 159.0 (s, 1,3- $C_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 556.6 (16)  $[M]^+$ , 429.5 (4)  $[M-I]^+$ , 161 (27)  $[C_8H_{17}O_3+H]^+$ , 117 (49)  $[C_6H_{13}O_2]^+$ , 73 (100)  $[C_4H_9O]^+$ .

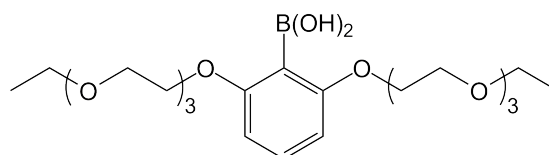
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 557.6 (71)  $[M+H]^+$ , 117 (100)  $[C_6H_{13}O_2]^+$ .

**HR-MS** (ESI, MeOH):  $C_{22}H_{37}IO_8$  (556.15);  $C_{22}H_{37}IO_8+Na^+$ , ber. 579.1425, gef. 579.1419 ( $\Delta = -1$  ppm),  $C_{21}^{13}CH_{37}IO_8+Na^+$ , ber. 580.1460, gef. 580.1449 ( $\Delta = -1.9$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{22}H_{37}IO_8$  (556.15), ber. C 47.49, H 6.70;  $C_{22}H_{37}IO_8 \cdot 0.2 CH_2Cl_2$ , ber. C 46.50, H 6.57, gef. C 46.46, H 6.64.

### 8.3.7 2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäure (28)

**Variante A:** In 11 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 410 mg (805  $\mu$ mol) 1,3-Bis(1,4,7,11-tetraoxadodecyl)-2-brombenzol (**27**)



gelöst und auf  $-78^\circ C$  abgekühlt. Nach Zugabe von 0.35 mL (0.89 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 M

in Hexan-Fraktion) wurde 1 h bei  $-78^\circ C$  gerührt. Anschließend wurden 0.28 mL (2.7 mmol) Trimethylborat hinzugefügt und 1.5 h gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemp. erwärmte. Die Reaktionsmischung wurde mit 20 mL deion. Wasser hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ca. 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Rohausb.:** 360 mg farblose Flüssigkeit.

**Variante B:** 2.75 g (4.96 mmol) 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-2-iodbenzol (**31**) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 37 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ C$  wurden 2.15 mL (5.44 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 M in Hexan-Fraktion) zugegeben, und der Ansatz wurde 1 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Zugabe von 1.62 mL (16.4 mmol) Trimethylborat wurde 2 h gerührt, wobei sich die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmte. Die Phasen wurden nach Zugabe von ca. 20 mL deion. Wasser getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Rohausb.:** 1.90 g gelbliche Flüssigkeit.

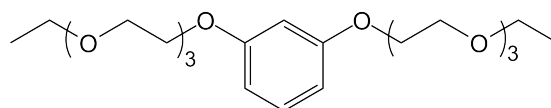
**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3507$  (OH), 2869 (aliph. C–H), 1596, 1453 (Ringschw.), 1256, 1101 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.52 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.56 – 3.75 (m, 16 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.93 ( $m_c$ , 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.10 ( $m_c$ , 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.59 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.21 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.33 (s, 2 H,  $\text{B}(\text{OH})_2$ ) ppm.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 474 (1)  $[\text{M}]^+$ , 431 (100)  $[\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_8 + \text{H}]^+$ , 117 (24)  $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$ .

### 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**34**)

Das Rohprodukt der Boronsäure **28** konnte säulenchromatographisch über Kieselgel nicht gereinigt werden, da Zersetzung auftrat. Auch Versuche, die Reinigung durch Variation des Laufmittelgemisches Cyclohexan/Ethylacetat und damit des  $R_f$ -Wertes oder durch Verringerung der Kieselgelmenge zu ermöglichen, misslangen. Lediglich die farblose Flüssigkeit 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)benzol (**34**) konnte isoliert werden (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.50$ ).



**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2869$  (aliph. C–H), 1592, 1452 (Ringschw.), 1123 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.52 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.57 – 3.60 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.64 – 3.70 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.72 – 3.75 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 3.85 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.10 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 6.49 – 6.52 (m, 3 H, 2,4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.14 ( $m_c$ , 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.1$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 66.6, 67.3, 69.6, 69.8, 70.6, 70.7, 70.8 (t,  $\text{CH}_2$ ), 101.7 (d, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 107.0 (d, 4,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 129.7 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 159.9 (s, 1,3- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 430 (100)  $[\text{M}]^+$ , 371 (4)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$ , 358 (7)  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$ , 270 (6)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5]^+$ , 117 (73)  $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$ , 111 (28)  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_8$  (430.26);  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_8 + \text{Na}^+$ , ber. 453.2459, gef. 453.2455 ( $\Delta = 0.9$  ppm),  $\text{C}_{21}^{13}\text{CH}_{38}\text{O}_8 + \text{Na}^+$ , ber. 454.2493, gef. 454.2459 ( $\Delta = 7.5$  ppm).

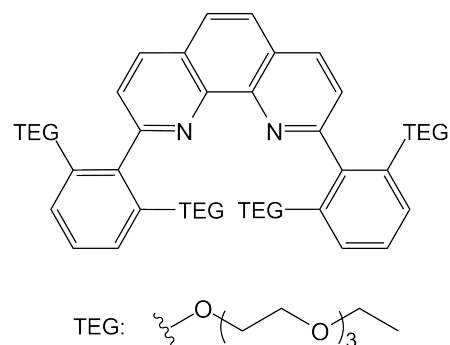
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_3$  (430.26), ber. C 61.37, H 8.90;  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_3 \cdot 0.05 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ber. C 60.91, H 8.83, gef. C 60.72, H 8.96.

### 8.3.8 2,9-Bis[2,6-bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**29**)

**Variante A:** 382 mg (max. 805  $\mu\text{mol}$ ) des Rohproduktes der 2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-phenylboronsäure (**28**) und 65.6 mg (267  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) wurden in 8 mL 1,2-Dimethoxyethan und 2 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 32.7 mg (28.4  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 389 mg (1.21 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde der Reaktionsansatz 16 h unter Stickstoff-Atmosphäre auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je 5 mL Dichlormethan und deion. Wasser dazugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 10 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f(\mathbf{32}) \approx 0.10$ ) gereinigt, es konnte jedoch nur das monoaryl-substituierte Phenanthrolin **32** isoliert werden (s. Kap. 8.3.8.1).

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , Rohprodukt):  $m/z$  (%) = 1059 (42)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1037 (12)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 665 (100)  $[\mathbf{32}+\text{Na}]^+$ .

**Variante B:** 212 mg (869  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**8**) wurden in 23 mL 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Nach Zugabe von 1.25 g (max. 2.63 mmol) des Rohproduktes der 1,3-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-2-phenylboronsäure (**28**), 106 mg (86.9  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 1.27 g (3.94 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 5.8 mL deion. Wasser wurde der Ansatz 18 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurden 20 mg (16  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 300 mg (max. 631  $\mu\text{mol}$ ) des Rohproduktes der 2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenylboronsäure (**28**) zugegeben und erneut bei 60 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach 42 h wurden bei Raumtemp. je 25 mL Dichlormethan und deion. Wasser hinzugefügt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je ca. 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten org. Phasen mit ca. 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat  $\rightarrow$  Dichlormethan/5 % Methanol,  $R_f(\text{Ethylacetat}) = 0.05$ ) gereinigt. Die 84 mg



der erhaltenen Mischfraktion wurden erneut chromatographisch (Chromatotron 1 mm, Kieselgel, Dichlormethan/3 % Methanol) gereinigt.

**Ausb.:** 20 mg (19.3  $\mu\text{mol}$ , 2 %) braunes Öl.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2926$  (aliph. C–H), 1593, 1459 (Ringschw.), 1250, 1111 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32 – 3.47 (m, 40 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.63 (t,  $^3J = 4.6$  Hz, 8 H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.05 – 4.20 (m, 8 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.83 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.43 (t,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 4- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.89 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.94 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.39 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.9$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 66.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 67.5, 68.4, 69.0, 69.4, 70.0, 70.3 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 106.9 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 118.9 (s, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 126.6 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.6 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.8 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 131.2 (d, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.3 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 144.8 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 154.5 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 157.0 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 1037 (54)  $[\text{M}]^+$ , 992 (14)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ , 963 (9)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$ , 947 (11)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]^+$ , 919 (5)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}]^+$ , 903 (68)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}]^+$ , 890 (66)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3]^+$ , 877 (47)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3]^+$ , 832 (13)  $[\text{C}_{46}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_{12}]^+$ , 847 (10)  $[\text{C}_{46}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{O}_{13}]^+$ , 787 (14)  $[\text{C}_{44}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_{11}]^+$ , 730 (12)  $[\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_{11}]^+$ , 729 (10)  $[\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_{10}]^+$ .

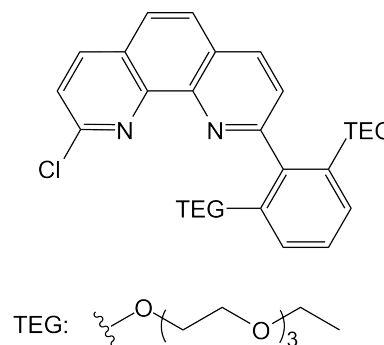
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 1059.5 (99)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1037.5 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_{16}$  (1036.55);  $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_{16}+\text{H}^+$ , ber. 1037.5581, gef. 1037.5518 ( $\Delta = -6.1$  ppm),  $\text{C}_{55}^{13}\text{CH}_{80}\text{N}_2\text{O}_{16}+\text{H}^+$ , ber. 1038.5614, gef. 1038.5609 ( $\Delta = -0.6$  ppm).



### 8.3.8.1 2-[2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (32)

Das monoaryl-substituierte Phenanthrolin **32** konnte bei der Reaktionsführung nach Variante A (s. Kap. 8.3.8) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.10$ ) isoliert werden. Die Zuordnung der Protonen am Phenanthrolin und der aromatischen Kohlenstoff-Signale ist an bekannte Daten für Phenanthroline angelehnt, aber nicht durch HSQC- und HMBC-Spektren belegt.



**Ausb.:** 20 mg (31  $\mu\text{mol}$ , 12 %) **32** gelbliches Öl.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2867$  (aliph. C–H), 1589, 1453 (Ringschw.), 1260, 1118 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32 – 3.36 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.38 – 3.49 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.67 (t,  $^3J \approx 4.9$  Hz, 4 H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.20 (t,  $^3J \approx 4.9$  Hz, 4 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.73 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.32 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.58 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 7.77 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1 H, 8- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 7.81 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}^*$ ), 7.85 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 7- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.19 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}^*$ ), 8.23 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.1$  (q,  $\text{CH}_2$ ), 66.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 69.4, 69.5, 69.6, 70.35, 70.37, 70.5 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 107.2 (d, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 121.2 (s, 1- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 123.8 (d, 3- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 125.1 (d, 8- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.0 (s, 6a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.2 (s, 4a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.3 (d, 5- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.6 (d, 6- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 130.1 (d, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.8 (d, 4- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 138.6 (d, 7- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 144.5 (s, 10b- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 146.1 (s, 9- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 150.9 (s, 10a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 155.5 (s, 2,6- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 157.8 (s, 2- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ) ppm.

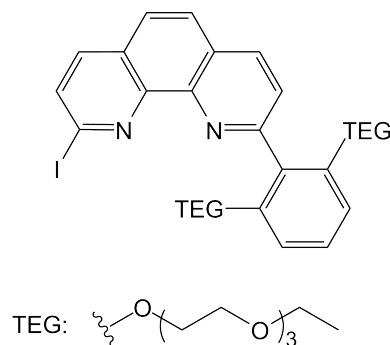
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 667, 665 (39, 100)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 644, 642 (9, 15)  $[\text{M}]^+$ , 599, 597 (3, 9)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ , 555, 553 (14, 20)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]^+$ , 511, 509 (24, 47)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{O}_5]^+$ , 497, 495 (46, 100)  $[\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_5]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{ClN}_2\text{O}_8$  (642.27), ber. C 63.49, H 6.74, N 4.36;  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{ClN}_2\text{O}_8 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 61.76, H 6.86, N 4.24, gef. C 61.78, H 6.76, N 3.97.

### 8.3.8.2 2-[2,6-Bis(1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-9-iod-1,10-phenanthrolin (33)

Das mono-substituierte Phenanthrolin **33** konnte bei der Reaktionsführung nach Variante B (s. Kap. 8.3.8) nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.10$ ) isoliert werden. Die Zuordnung der Protonen-Signale am Phenanthrolin und der aromatischen Kohlenstoff-Signale ist an bekannte Daten für Phenanthroline angelehnt, aber nicht durch HSQC- und HMBC-Spektren belegt.



**Ausb.:** 56 mg (76  $\mu\text{mol}$ , 19 %) gelbliches Öl.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2868$  (aliph. C–H), 1573, 1472 (Ringschw.), 1252, 1110 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 – 3.40 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.42 – 3.50 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.71 (t,  $^3J \approx 4.9$  Hz, 4 H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.25 (t,  $^3J \approx 4.9$  Hz, 4 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.76 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.33 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.73 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}^*$ ), 7.835 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 8- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 7.84 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 7.86 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}^*$ ), 7.96 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 7- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.22 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.2$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 66.6 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 69.6, 69.7, 69.9, 70.4, 70.5, 70.6 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 107.8 (d, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 118.6 (s, 9- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 121.5 (s, 1- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 (d, 3- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.35 (s, 6a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.37 (d, 5- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.5 (d, 6- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.5 (s, 4a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 130.2 (d, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 133.3 (d, 8- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 134.8 (d, 4- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 137.0 (d, 7- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 144.4 (s, 10b- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 147.5 (s, 10a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 155.5 (s, 2- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 158.0 (s, 2,6- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

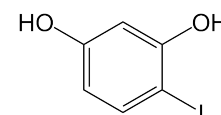
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 757 (100)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 734 (62)  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{IN}_2\text{O}_8$  (734.21), ber. C 55.59, H 5.90, N 3.81;  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{IN}_2\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ , ber. C 54.91, H 5.96, N 3.77, gef. C 54.77, H 5.94, N 3.74.

## 8.4 Synthese von 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen und den entsprechenden arylierten Phenanthrolinen

### 8.4.1 4-Iodresorcin (35)

Zu 8.00 g (50.0 mmol) Iodmonochlorid wurden vorsichtig 50 mL wasserfreier Diethylether und 5.50 g (50.0 mmol) Resorcin (**11**) gegeben. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 2.00 g (15.8 mmol) Natriumsulfit und 50 mL deion. Wasser versetzt und ca. 10 min bis zur Entfärbung gerührt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden viermal mit je 30 mL deion. Wasser und dreimal mit je 30 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Eisessig, 9 : 1,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, letzte Spuren von Eisessig wurden durch Zugabe von Toluol und erneutes Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. azeotrop entfernt.



**Ausb.:** 4.71 g (19.9 mmol, 40 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[159]</sup> 70 %.

**Schmp.:** 67–71 °C, Lit.:<sup>[198]</sup> 67–70 °C.

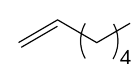
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.94$  (s, br, 1 H, 1-C<sub>Ar</sub>OH), 5.26 (s, br, 1 H, 3-C<sub>Ar</sub>OH), 6.27 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.7$  Hz, 1 H, 6-C<sub>Ar</sub>H), 6.54 (d, <sup>4</sup> $J = 2.9$  Hz, 1 H, 2-C<sub>Ar</sub>H), 7.46 (d, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, 1 H, 5-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 236 (100) [M]<sup>+</sup>, 109 (12) [M-I]<sup>+</sup>.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 237 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 236 (83) [M]<sup>+</sup>, 110 (16) [M-I]<sup>+</sup>.

### 8.4.2 1-Iod-5-hexen (36)

21.7 g (83.0 mmol) Triphenylphosphin und 5.65 g (83.0 mmol) Imidazol wurden in 180 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden 21.0 g (83.0 mmol) Iod innerhalb von 15 min dazugegeben. 7.10 mL (5.95 g, 59.2 mmol) 5-Hexen-1-ol (**47**) wurden innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 20 min Rühren bei 0 °C wurde eine Lösung aus 18.5 g (74.7 mmol)



Natriumthiosulfat-Pentahydrat in 60 mL deion. Wasser hinzugefügt und der Ansatz weitere 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 60 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ca. 80 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit sehr wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Petrolether (30/60) versetzt. Der Ansatz wurde durch Kieselgel filtriert (Petrolether 30/60). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 11.4 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Ausb.:** 11.4 g (54.4 mmol, 92 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[161]</sup> 90 %.

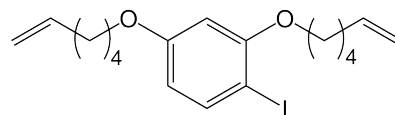
**$n_D^{20}$ :** 1.5105, Lit.:<sup>[161]</sup> 1.5106.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.52$  ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.84 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{I}$ ), 2.08 (dtt,  $^3J_t = 7.3$  Hz,  $^3J_d = 6.8$  Hz,  $^4J_t = 1.4$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.20 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 4.97 (dtt,  $^3J_d = 10.0$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.02 (dtt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.79 (dtt,  $^3J_t = 17.0$  Hz,  $^3J_t = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H,  $=\text{CH}$ ) ppm.

### 8.4.3 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (37)

**Variante A:** 1.69 g (7.17 mmol) 4-Iodresorcin (**35**)

wurden in 24 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 5.96 g (43.0 mmol) Kaliumcarbonat und 480 mg (2.90 mmol) Kaliumiodid wurden



2.44 mL (2.92 g, 17.9 mmol) 1-Brom-5-hexen hinzugefügt, und der Ansatz wurde bei 60 °C unter Stickstoff-Atmosphäre 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde weitestgehend i. Vak. entfernt und der Rückstand mit je 25 mL 2 N Natronlauge und Diethylether aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden dreimal mit je 20 mL 2 N Natronlauge und einmal mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 15 : 1,  $R_f = 0.74$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 2.11 g (5.40 mmol, 75 %) farblose Flüssigkeit.

**Variante B:** 490 mg (2.08 mmol) 4-Iodresorcin (**35**) wurden in 7 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 1.72 g (12.4 mmol) Kaliumcarbonat und

1.08 g (5.18 mmol) 1-Iod-5-hexen wurde die Suspension 18 h bei 60 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit je 20 mL Diethylether und 2 N Natronlauge aufgenommen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Nach dreimaliger Extraktion der vereinten org. Phasen mit 15 mL 2 N Natronlauge sowie mit 15 mL ges. Natriumchlorid-Lösung wurden sie über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 12 : 1,  $R_f = 0.71$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 539 mg (1.35 mmol, 65 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3074$  (arom. C–H), 2935, 2869 (aliph. C–H), 1639 (C=C), 1589, 1465, (Ringschw.), 1256, 1184 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.56$  (quin,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.63 (quin,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.78 (quin,  $^3J \approx 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.84 (quin,  $^3J \approx 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.12 (dtt,  $^3J_{d,t} \approx 7$  Hz,  $^4J_t = 1.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 2.15 (dtt,  $^3J_{d,t} \approx 7$  Hz,  $^4J_t = 1.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.93 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.98 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.98 (ddt,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^2J_d = 1.8$  Hz,  $^4J_t = 1.1$  Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.04 (ddt,  $^3J_d = 17.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_t = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.6$  Hz, 2 H,  $=\text{CH}$ ), 6.29 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.7$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.39 (d,  $^4J = 2.7$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.59 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.3$ , 25.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 28.5, 28.7 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.3, 33.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.0 (t, 4- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_2$ ), 68.9 (t, 2- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_2$ ), 75.3 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 100.6 (d, 3- $\text{C}_{Ar}$ ), 107.6 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.7, 114.8 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 138.4, 138.6 (d,  $=\text{CH}$ ), 139.0 (d, 6- $\text{C}_{Ar}$ ), 158.3 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 160.8 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

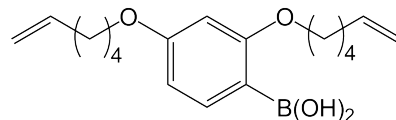
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 400 (34)  $[\text{M}]^+$ , 273 (15)  $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 236 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2]^+$ , 110 (40)  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 401 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 330 (25), 316 (25), 274 (19)  $[\text{M}+\text{H}-\text{I}]^+$ , 83 (20)  $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{IO}_2$  (400.09), ber. C 54.01, H 6.29;  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{IO}_2 \cdot 0.15 \text{C}_6\text{H}_{12}$ , ber. C 54.97, H 6.54, gef. C 55.10, H 6.54.

#### 8.4.4 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**38**)

200 mg (500  $\mu$ mol) 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) wurden in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach Zugabe von 0.22 mL (0.55 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 M in Hexan-Fraktion)



wurde 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 0.18 mL (1.7 mmol) Trimethylborat hinzugefügt und 2 h gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemp. erwärmte. Die Reaktionsmischung wurde mit 20 mL deion. Wasser hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Rohausb.:** 153 mg farblose Flüssigkeit.

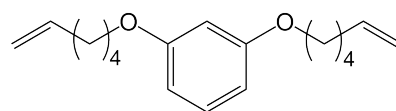
**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3384$  (OH), 2926 (aliph. C–H), 1605, 1434 (Ringschw.), 1261, 1098 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.58$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.72 – 1.87 ( $m$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.13 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.95 ( $t$ ,  $^3J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.96 ( $ddt$ ,  $^3J_d \approx 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 ( $ddt$ ,  $^3J_d \approx 17$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.83 ( $ddt$ ,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.6$  Hz, 2 H,  $=\text{CH}$ ), 6.44 ( $d$ ,  $^4J = 2.1$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.46 ( $br. s$ , 2 H, OH), 6.51 ( $dd$ ,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 2 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.55 ( $t$ ,  $^3J = 8.1$  Hz, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ):  $m/z = 369$  (100) [M als Dimethylborat + Na] $^+$ .

#### 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**)

Bei dem Versuch, die Phenylboronsäure **38** säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f(\mathbf{50}) = 0.57$ ) zu reinigen, konnte nur die farblose Flüssigkeit 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**50**) isoliert und charakterisiert werden.



**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3075$  (arom. C–H), 2937, 2868 (aliph. C–H), 1640 (C=C), 1589, 1469 (Ringschw.), 1263, 1182 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.56$  ( $quin$ ,  $^3J = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.78 ( $quin$ ,  $^3J \approx 7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.12 ( $ddt$ ,  $^3J_{d,t} \approx 7$  Hz,  $^4J_t = 1.3$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ),

3.94 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.3$  Hz, 2 H, =CHH<sub>cis</sub>), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H, =CHH<sub>trans</sub>), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.6$  Hz, 2 H, =CH), 6.46 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1 H, 2-C<sub>Ar</sub>H), 6.47 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 2 H, 4,6-C<sub>Ar</sub>H), 7.15 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 5-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 25$  (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 29 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33 (t, CH<sub>2</sub>CH=), 68 (t, OCH<sub>2</sub>), 102 (d, 2-C<sub>Ar</sub>), 107 (d, 4,6-C<sub>Ar</sub>), 115 (t, =CH<sub>2</sub>), 130 (d, 5-C<sub>Ar</sub>), 139 (d, =CH), 160 (s, 1,3-C<sub>Ar</sub>) ppm.

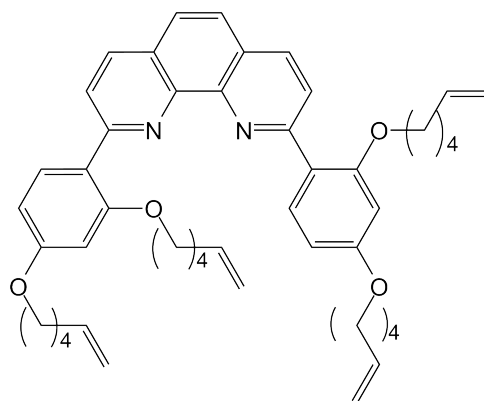
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 275 (6) [M+H]<sup>+</sup>, 274 (28) [M]<sup>+</sup>, 193 (16) [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 110 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 275 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 274 (12) [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse: C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (274.19), ber. C 78.79, H 9.55; C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> · 0.2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ber. C 74.14, H 9.04, gef. C 73.99, H 9.28.

### 8.4.5 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (39)

300 mg (694  $\mu$ mol) 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) wurden in 21 mL 1,2-Dimethoxyethan und 5 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 666 mg (max. 2.09 mmol) Rohprodukt der 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**38**) sowie 85.0 mg (73.8  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 1.01 g (3.14 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde der Ansatz 16 h bei 60 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Suspension mit je 20 mL Dichlormethan und deion. Wasser versetzt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan über bas. Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt chromatographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Dichlormethan → Ethylacetat,  $R_f \approx 0.10$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 185 mg (256  $\mu\text{mol}$ , 27 %) gelblicher Feststoff.

**Schmp.:** 193–195 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2925 (aliph. C–H), 1608, 1456 (Ringschw.), 1257, 1090 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.54 ( $\text{m}_\text{c}$ , 4 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.61 ( $\text{m}_\text{c}$ , 4 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.83 ( $\text{m}_\text{c}$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.08 (dtt,  $^3J_\text{t}$  = 7.3 Hz,  $^3J_\text{d}$  = 6.9 Hz,  $^4J_\text{t}$  = 1.3 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 2.16 (dtt,  $^3J_\text{t}$  = 7.3 Hz,  $^3J_\text{d}$  = 6.9 Hz,  $^4J_\text{t}$  = 1.3 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.04 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.05 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.94 (ddt,  $^3J_\text{d}$  = 10.2 Hz,  $^2J_\text{d}$  = 2.0 Hz,  $^4J_\text{t}$  = 1.3 Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{\text{cis}}$ ), 4.99 (ddt,  $^3J_\text{d}$  = 10.2 Hz,  $^2J_\text{d}$  = 2.0 Hz,  $^4J_\text{t}$  = 1.3 Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{\text{cis}}$ ), 5.00 (ddt,  $^3J_\text{d}$  = 17.2 Hz,  $^2J_\text{d}$  = 2.0 Hz,  $^4J_\text{t}$  = 1.6 Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{\text{trans}}$ ), 5.06 (ddt,  $^3J_\text{d}$  = 17.1 Hz,  $^2J_\text{d}$  = 2.0 Hz,  $^4J_\text{t}$  = 1.6 Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{\text{trans}}$ ), 5.78 (ddt,  $^3J_\text{d}$  = 17.0 Hz,  $^3J_\text{d}$  = 10.3 Hz,  $^3J_\text{t}$  = 6.7 Hz, 2 H,  $=\text{CH}$ ), 5.86 (ddt,  $^3J_\text{d}$  = 17.0 Hz,  $^3J_\text{d}$  = 10.3 Hz,  $^3J_\text{t}$  = 6.7 Hz, 2 H,  $=\text{CH}$ ), 6.56 (d,  $^4J$  = 2.4 Hz, 2 H, 3- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 6.72 (dd,  $^3J$  = 8.6 Hz,  $^4J$  = 2.3 Hz, 2 H, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.72 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.16 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.28 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.38 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 2 H, 6- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm.

Eine Zuordnung der Signale zur *ortho*- und *para*-Seitenkette war aus den aufgenommenen Spektren nicht zuverlässig möglich. Berechnungen eines Inkrement-Systems für NMR-Spektren von Aromaten<sup>[157]</sup> sagen voraus, dass die Signale eines Substituenten in *para*-Position Hochfeld-verschoben gegenüber den Signalen des gleichen Substituenten in *ortho*-Position auftreten. Hier wird daraus folgend davon ausgegangen, dass die *para*-Kette etwas weniger Tieffeld-verschoben ist als die *ortho*-Kette.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 25.3, 25.4 (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.6, 28.7 (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.2, 33.5 (2 t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 67.8, 68.4 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 100.2 (d, 3- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 106.0 (d, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 114.8 (2 t,  $=\text{CH}_2$ ), 122.7 (s, 1- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.6 (d, 3,8- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 125.5 (d, 5,6- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.0 (s, 4a,6a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 133.2 (d, 6- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.0 (d, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 138.6 (2 d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 146.0 (s, 10a,10b- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 156.0 (s, 2,9- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 158.2 (s, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 161.1 (s, 2- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

Die Zuordnung erfolgt unter der Annahme, dass die *para*-Kette etwas weniger Tieffeld-verschoben ist als die *ortho*-Kette. Diese Annahme geschieht auf Grund der Berechnungen eines Inkrement-Systems für NMR-Spektren von substituierten Aromaten.<sup>[157]</sup>

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 724 (100)  $[\text{M}]^+$ , 696 (30)  $[\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 669 (22)  $[\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 655 (62)  $[\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 641 (29)  $[\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 625 (19)  $[\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ , 573 (24)  $[\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 560 (27)  $[\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 379 (19)  $[\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ .

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 725 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

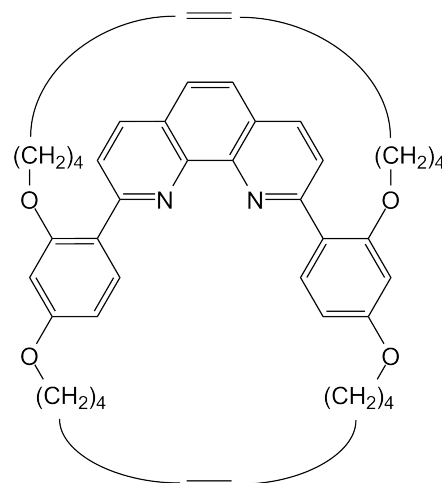


**HR-MS** (EI, 70 eV):  $C_{48}H_{56}N_2O_4$ , ber. 724.4240, gef. 724.4240 ( $\Delta = 0$  ppm),  $C_{47}^{13}CH_{56}N_2O_4$ , ber. 725.4273, gef. 725.4274 (0.1 ppm),  $C_{46}^{13}C_2H_{56}N_2O_4$ , ber. 726.4305, gef. 726.4307 ( $\Delta = 0.2$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{48}H_{56}N_2O_4$  (724.42), ber. C 79.52, H 7.79, N 3.86;  $C_{48}H_{56}N_2O_4 \cdot 0.3 H_2O$ , ber. C 78.93, H 7.81, N 3.84, gef. C 78.86, H 7.73, N 3.88.

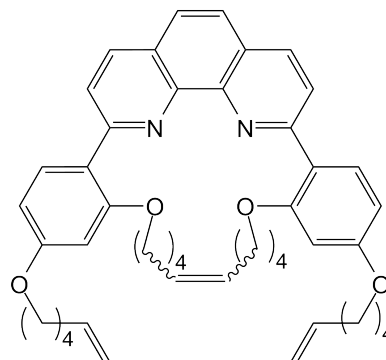
#### 8.4.6 Versuch der Synthese von 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,4)-dibenzena-27(2,9)-1,10- phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (55)

100 mg (138  $\mu$ mol) 2,9-Bis[2,4-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-1,10-phenanthrolin (**39**) wurden in 150 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 11 mg (14  $\mu$ mol, 10 mol%) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz unter Stickstoff-Atmosphäre 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde zweimal über bas. Aluminiumoxid filtriert (Dichlormethan). Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f \approx 0.15$ ) gereinigt. Trotz eines zweiten Versuchs, die Mischfraktionen säulenchromatographisch zu reinigen, konnten nur Fraktionen isoliert werden, die sowohl offenkettiges Phenanthrolin **39** als auch monocyclisches Phenanthrolin **56** sowie zum Teil auch bimakrocyclisches Phenanthrolin **55** enthielten.



**1<sup>4</sup>,3<sup>4</sup>Bis(hex-5-enyloxy)-4,15-dioxa-1,3(1,2)-dibenzena-2(2,9)-phenanthrolina-cyclopentadecaphan (56)**

Beim Syntheseversuch von 2,13,15,26-Tetraoxa-1,14(1,3,4)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (**55**) wurde nach chromatographischer Reinigung eine Mischfraktion erhalten, die hauptsächlich das monoaryl-substituierte Phenanthrolin **56** enthält. Aus der durchgeführten Analytik konnte nicht geschlossen werden, an welcher der Ketten Ringschlussmetathese stattgefunden hat. Die Signale der Protonen der gebildeten 1,2-disubstituierten Doppelbindung liegen etwas Hochfeld-verschoben im Vergleich zu den Protonen der *para*-Kette des Bimakrocyclus **76**, jedoch Tieffeld-verschoben im Vergleich zu den Protonen der *ortho*-Kette.



**Ausb.:** 28 mg des monomakrocyclischen Phenanthrolins **56**, gelber Feststoff in Mischfraktion.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2934$  (aliph. C–H), 1579, 1488 (Ringschw.), 1279, 1181, 1026 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ausgewählte Signale):  $\delta = 1.48 - 1.66$  (m, 8 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.82 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.07 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.18 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.04 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.23 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.00 ( $m_c$ , 4 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.37 ( $m_c$ , 0.9 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$ \*), 5.40 – 5.44 (m, 1.1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$ \*), 5.78 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.54 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 2 H, 3- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 6.74 ( $m_c$ , 2 H, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.74 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.17 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.29 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.44 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, 6- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm.  
\* Zuordnung kann vertauscht sein.

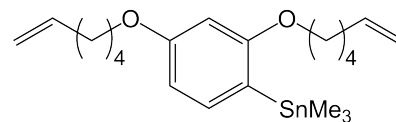
**MS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ):  $m/z = 697$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 696 (100)  $[\text{M}]^+$ , 669 (49)  $[\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 668 (75)  $[\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 654 (15)  $[\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 627 (42)  $[\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 625 (54)  $[\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ , 614 (30)  $[\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 613 (33)  $[\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 573 (31)  $[\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ , 560 (13)  $[\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$  (696.39);  $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}^+$ , ber. 697.4000, gef. 697.4074 ( $\Delta = 10$  ppm),  $\text{C}_{45}^{13}\text{CH}_{52}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}^+$ , ber. 698.4033, gef. 698.4109 ( $\Delta = 11$  ppm).

### 8.4.7 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-trimethylstannyl-benzol (52)

100 mg (250  $\mu\text{mol}$ ) 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) wurden in 8 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 480 mg (67.2  $\mu\text{mol}$ ) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 450 mg



(1.27 mmol) Hexamethyldistannan wurde der Ansatz 1 h unter Rückfluss und unter Argon-Atmosphäre erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Kieselgel filtriert (Cyclohexan  $\rightarrow$  Ethylacetat). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether (30/60)/Ethylacetat, 5 : 1,  $R_f = 0.49$ ) gereinigt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht rein isoliert werden. Die Molekülsignale  $m/z$  im ESI-Massenspektrum sind um 4 Einheiten zu klein, während sie im EI- und CI-Massenspektrum mit dem berechneten  $m/z$ -Wert übereinstimmen.

**Ausb.:** 100 mg gelbes Öl in Mischfraktion.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054$  (arom. C–H), 2924 (aliph. C–H), 1589, 1436 (Ringschw.), 1184, 1120 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

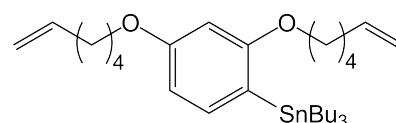
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ausgewählte Signale):  $\delta = 1.27$  (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.56 – 1.68 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.82 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.14 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.94 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.98 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.04 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.84 (ddt,  $^3J = 17.0$  Hz,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.47 (m<sub>c</sub>, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.51 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.14 (m<sub>c</sub>, 1 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 438, 436 (2, <1)  $[\text{M}]^+$ , 423, 421 (34, 25)  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 439, 437 (8, 6)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 8.4.8 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-tributylstannyl-benzol (53)

100 mg (250  $\mu\text{mol}$ ) 2,4-Bis(hex-5-enyloxy)-1-iodbenzol (**37**) wurden in 5 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  wurden 0.11 mL (0.28 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 M in Hexan-Fraktion) dazugegeben



und der Ansatz wurde 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 0.10 mL (0.12 g, 0.38 mmol) Tributylzinnchlorid hinzugefügt, und die Lösung 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und 2 h bei

Raumtemp. gerührt. Um den Reaktionsfortschritt zu beobachten, bzw. um der eventuell noch nicht vollständig abgelaufenen Reaktion weiteren Umsatz zu ermöglichen, wurde nur die Hälfte des Ansatzes durch Zugabe von deion. Wasser hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 8 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden einmal mit ca. 10 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Die zweite Hälfte des Ansatzes wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden ca. 5 mL deion. Wasser hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je ca. 8 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden einmal mit ca. 10 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt beider Ansätze nacheinander chromatographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Dichlormethan,  $R_f = 0.82$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 130 mg in Mischfraktion.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2928$  (aliph. C–H), 1590, 1492 (Ringschw.), 1181, 1154 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

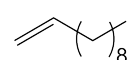
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 9 H, 3  $\text{CH}_3$ ), 1.21 – 1.87 (m, 28 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3$ ), 2.12 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.85 – 4.01 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 10.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.8$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.37 – 6.51 (m, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.10 – 7.23 (m, 1 H, 3- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z = 565, 563$  (29, 23)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 507, 505 (96, 71)  $[\text{M}-\text{Bu}]^+$ , 291, 289 (100, 54)  $[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Sn}]^+$ .

### 8.4.9 1-Iod-9-decen (65)

21.7 g (83.0 mmol) Triphenylphosphin und 5.65 g (83.0 mmol)

Imidazol wurden in 180 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst.



Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 21.0 g (83.0 mmol) Iod bei

0 °C innerhalb von 15 min dazugegeben. Anschließend wurden 10.5 mL (9.24 g, 59.2 mmol) 9-Decen-1-ol (**64**) innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 20 min Rühren bei 0 °C wurde eine Lösung aus 18.5 g (74.7 mmol) Natriumthiosulfat-Pentahydrat in 60 mL deion. Wasser hinzu-

gefügt, und der Ansatz wurde weitere 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 60 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden einmal mit ca. 80 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in ca. 5 mL Dichlormethan gelöst und mit 200 mL Petrolether (30/60) versetzt. Der Ansatz wurde mit Petrolether (30/60) durch Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 10.9 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Ausb.:** 10.9 g (40.9 mmol, 69 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2925, 2852$  (aliph. C–H), 1640 (C=C), 1460 (Ringschw.), 994, 909 (monosubst. Alken), 599 (I–Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24 - 1.42$  (m, 10 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.04 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.19 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.93 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.00 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.81 (ddt,  $^3J_t = 17.1$  Hz,  $^3J_t = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H,  $=\text{CH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3, 28.5, 28.8, 29.0, 29.3, 30.5, 33.6, 33.8$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 114.2 (t,  $\text{CH}_2=\text{}$ ), 139.1 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 266 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 267 (50)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 139 (23)  $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 111 (80)  $[\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$ , 99 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_{15}]^+$ .

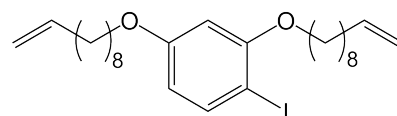
**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{I}$ , ber. 266.0532, gef. 266.0532 ( $\Delta \leq 0.3$  ppm),  $\text{C}_9^{13}\text{CH}_{19}\text{I}$ , ber. 267.0565, gef. 267.0536 ( $\Delta = 10.9$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{I}$  (266.05), ber. C 45.13, H 7.20, gef. C 44.83, H 7.26.

#### 8.4.10 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)-1-iodbenzol (67)

**Variante A:** 751 mg (13.2 mmol) 4-Iodresorcin (**35**)

wurden in 15 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 2.64 g (19.0 mmol) Kaliumcarbonat und 2.11 g (7.93 mmol) 1-Iod-9-decen (**65**) wurde



die Suspension 16 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je 25 mL 2 N Natronlauge und Diethylether zugegeben. Die wässr. Phase

wurde nach Phasentrennung dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 20 mL 2 N Natronlauge und einmal mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9 : 1,  $R_f = 0.67$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 1.16 g (2.27 mmol, 71 %) farblose Flüssigkeit.

**Variante B:** 1.50 g (6.36 mmol) 4-Iodresorcin (**35**), 3.34 g (12.7 mmol) Triphenylphosphin und 3.53 mL (2.99 g, 19.1 mmol) 9-Decen-1-ol (**64**) wurden in 35 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden unter Stickstoff-Atmosphäre langsam 3.74 mL (19.1 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) zugetropft. Anschließend wurde der Ansatz 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 mL deion. Wasser und 4.7 mL 2 N Natronlauge wurde die Lösung weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9 : 1,  $R_f \approx 0.70$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 705 mg (1.38 mmol, 22 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3074$  (arom. C–H), 2936 (aliph. C–H), 1576, 1464 (Ringschw.), 1302, 1186, 1041 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29 - 1.41$  (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.47 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.04 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.91 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.96 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.93 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 4.99 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 1.9$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.81 (ddt,  $^3J_t = 17.0$  Hz,  $^3J_t = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $=\text{CH}$ ), 6.28 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.6$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.39 (d,  $^4J = 2.6$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.58 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.0, 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4$ , (t,  $\text{CH}_2$ ), 33.8 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.3 (t, 4- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_2$ ), 69.2 (t, 2- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_2$ ), 75.4 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 100.7 (d, 3- $\text{C}_{Ar}$ ), 107.7 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.2 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 139.0 (d,  $=\text{CH}$ ), 139.2 (d, 6- $\text{C}_{Ar}$ ), 158.5 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 160.9 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 512 (62)  $[\text{M}]^+$ , 385 (8)  $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 236 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 513 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 386 (41)  $[\text{M}+\text{H}-\text{I}]^+$ .

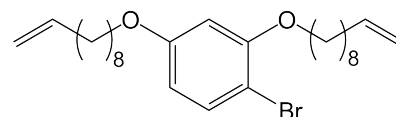
**HR-MS** (EI, 70 eV):  $C_{26}H_{41}IO_2$ , ber. 512.2152, gef. 512.2109 ( $\Delta = 8.4$  ppm),  $C_{25}^{13}CH_{41}IO_2$ , ber. 513.2185, gef. 513.2183 ( $\Delta = 0.5$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{26}H_{41}IO_2$  (512.22), ber. C 60.93, H 8.06;  $C_{26}H_{41}IO_2 \cdot 0.7 CH_2Cl_2$ , ber. C 56.07, H 7.47, gef. C 56.17, H 7.68.

### 8.4.11 1-Brom-2,4-bis(dec-9-enyloxy)benzol (68)

**Variante A:** 1.84 g (9.75 mmol) 4-Bromresorcin (**66**)

wurden in 40 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 6.44 g (24.2 mmol) 1-Iod-9-decen (**65**) und 8.07 g (58.1 mmol) Kaliumcarbonat wurde der



Ansatz 16 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je 25 mL 2 N Natronlauge und Diethylether zugegeben. Die wässr. Phase wurde nach Phasentrennung dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 20 mL 2 N Natronlauge und einmal mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9 : 1,  $R_f \approx 0.80$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 4.49 g (9.68 mmol, 98 %) farblose Flüssigkeit.

**Variante B:** 1.80 g (9.54 mmol) 4-Bromresorcin (**66**), 5.29 mL (4.48 g, 28.6 mmol) 9-Decen-1-ol (**64**) und 5.01 g (19.1 mmol) Triphenylphosphin wurden in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden unter Stickstoff-Atmosphäre langsam 5.61 mL (28.6 mmol) Diisopropylazodicarboxylat zugetropft und der Ansatz anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 30 mL deion. Wasser und 7.0 mL 2 N Natronlauge sowie 30 min Rühren bei Raumtemp. wurden die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 25 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9 : 1,  $R_f \approx 0.80$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 3.35 g (7.22 mmol, 76 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3075$  (arom. C–H), 2925 (aliph. C–H), 1595, 1466 (Ringschw.), 1306, 1187 (C–O–C)  $cm^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 – 1.41 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.52 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.04 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.91 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 4.93 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>d</sub> = 2.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>t</sub> = 1.3 Hz, 2 H, CH=CHH<sub>cis</sub>), 4.99 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>d</sub> = 17.1 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>d</sub> = 2.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>t</sub> = 1.6 Hz, 2 H, CH=CHH<sub>trans</sub>), 5.81 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>t</sub> = 17.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>t</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>t</sub> = 6.7 Hz, 2 H, =CH), 6.36 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.7 Hz, 1 H, 5-C<sub>Ar</sub>H), 6.46 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.7 Hz, 1 H, 3-C<sub>Ar</sub>H), 7.37 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 1 H, 6-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.0 (2 t, CH<sub>2</sub>), 28.9 (2 t, CH<sub>2</sub>), 29.1, 29.3 (2 t, CH<sub>2</sub>), 29.4 (2 t, CH<sub>2</sub>), 33.8 (2 t, CH<sub>2</sub>CH=), 68.4 (t, 4-C<sub>Ar</sub>OCH<sub>2</sub>), 69.2 (t, 2-C<sub>Ar</sub>OCH<sub>2</sub>), 101.6 (d, 3-C<sub>Ar</sub>), 102.9 (s, 4-C<sub>Ar</sub>), 106.6 (d, 5-C<sub>Ar</sub>), 114.2 (2 t, =CH<sub>2</sub>), 133.0 (d, =CH), 139.2 (d, 6-C<sub>Ar</sub>), 156.2 (s, 2-C<sub>Ar</sub>), 159.7 (s, 1-C<sub>Ar</sub>) ppm.

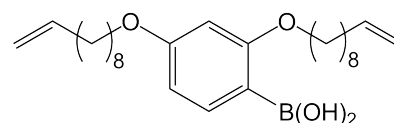
**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 466, 464 (64, 61) [M]<sup>+</sup>, 328, 326 (10, 11) [M–C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>, 190, 188 (100, 100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 467, 465 (100, 99) [M+H]<sup>+</sup>, 329, 327 (11, 11) [M–C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>, 190, 188 (51, 55) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>BrO<sub>2</sub> (464.23), ber. C 67.08, H 8.88; C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>BrO<sub>2</sub> · 0.1 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, ber. C 67.41, H 8.98, gef. C 67.45, H 9.06.

#### 8.4.12 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (71)

**Variante A:** 600 mg (1.17 mmol) 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)-1-iodbenzol (**67**) wurden in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf –78 °C wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 0.54 mL (1.34 mmol) *n*-Butyllithium



(2.5 M in Hexan-Fraktion) zugefügt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. 0.41 mL (4.15 mmol) Trimethylborat wurden hinzugefügt, und der Ansatz wurde weitere 2 h gerührt, wobei er sich langsam auf Raumtemp. erwärmte. Die Lösung wurde mit 20 mL deion. Wasser hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Rohausb.:** 514 mg gelblicher Feststoff.



**Variante B:** 3.01 g (6.50 mmol) 1-Brom-2,4-bis(dec-9-enyloxy)benzol (**68**) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 55 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Zugabe von 3.0 mL (7.4 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) wurde der Ansatz 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 2.28 mL (23.0 mmol) Trimethylborat hinzugefügt. Die Lösung wurde in einem Zeitraum von 2 h langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von 20 mL deion. Wasser und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 30 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

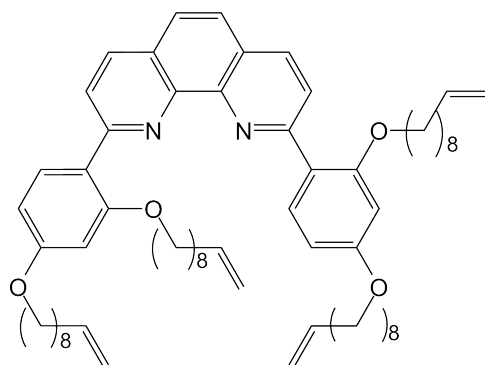
**Rohausb.:** 2.93 g farbloser Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3414$  (OH), 2926 (aliph. C–H), 1605, 1432 (Ringschw.), 1260, 1178, 1019 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22 - 1.50$  (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 – 1.90 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.04 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.97 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.02 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.93 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 4.99 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.81 (ddt,  $^3J_t = 17.0$  Hz,  $^3J_t = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $=\text{CH}$ ), 5.90 (s, 2 H,  $\text{B}(\text{OH})_2$ ), 6.43 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.53 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.74 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

### 8.4.13 2,9-Bis[2,4-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**72**)

**Variante A:** 113 mg (263  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**10**) wurden in 8 mL 1,2-Dimethoxyethan und 2 mL deion. Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 510 mg (max. 1.19 mmol) des Rohproduktes der 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**71**), 32 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 384 mg (1.19 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde der Ansatz 40 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden weitere 210 mg (max. 490  $\mu\text{mol}$ ) 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**71**)



und 5.0 mg (4.1  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugefügt. Die Suspension wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bei 80 °C 40 h gerührt. Nach Zugabe von je 10 mL Dichlormethan und deion. Wasser sowie Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 10 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat, 4 : 1,  $R_f \approx 0.10$ ) gereinigt.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , Rohprodukt):  $m/z$  (%) = 949.7 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Ausb.:** 25 mg (26  $\mu\text{mol}$ , 10 %) farbloses Öl.

**Variante B:** 90.0 mg (151  $\mu\text{mol}$ ) 2-[2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**73**) wurden in 6 mL 1,2-Dimethoxyethan und 1.5 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 18 mg (15  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 360 mg (max. 838  $\mu\text{mol}$ ) des Rohproduktes der 2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**71**) sowie 100 mg (341  $\mu\text{mol}$ ) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde der Ansatz 18 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je 10 mL Dichlormethan und deion. Wasser zugegeben und die entstandenen Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 10 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat, 4 : 1,  $R_f \approx 0.10$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 60 mg (63  $\mu\text{mol}$ , 42 %) farbloses Öl.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3075 (arom. C–H), 2926 (aliph. C–H), 1605, 1432 (Ringschw.), 1295, 1180 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.21 – 1.45 (m, 44 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 2.06 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.03 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.04 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.91 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 4.94 (ddt,  $^3J_d \approx 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 17.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.01 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.80 (2 ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.57 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 2 H, 3- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.71 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.73 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.16 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.29 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.38 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.1$  (d,  $\text{CH}_2$ ), 26.2 (d,  $\text{CH}_2$ ), 28.9 (2 d,  $\text{CH}_2$ ), 29.0 (d,  $\text{CH}_2$ ), 29.1 (d,  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (d,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (d,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (2 d,  $\text{CH}_2$ ), 29.5 (d,  $\text{CH}_2$ ), 33.8 (2 d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 68.2 (d,  $\text{OCH}_2$ ), 68.8 (d,  $\text{OCH}_2$ ), 100.4 (d, 3- $\text{C}_{Ar}$ ), 106.2 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.2 (2 t,  $=\text{CH}_2$ ), 123.7 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 124.5 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.5 (d, 6- $\text{C}_{Ar}$ ), 127.0 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 130.8 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 133.4 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 134.9 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 139.2 (2 d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 156.1 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 158.4 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 161.2 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 949.7 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

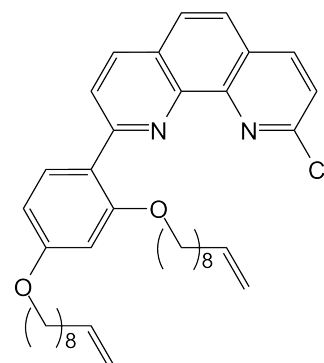
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 948.7 (29)  $[\text{M}]^+$ , 823.7 (69)  $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{17}]^+$ , 810 (21)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4$  (948.67);  $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}^+$ , ber. 949.6817, gef. 949.6851 ( $\Delta = 3.6$  ppm),  $\text{C}_{63}^{13}\text{CH}_{88}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}^+$ , ber. 950.6850, gef. 950.6866 ( $\Delta = 1.7$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4$  (948.67), ber. C 76.16, H 7.91, N 4.67;  $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{12}$ , ber. C 76.78, H 8.33, N 4.37, gef. C 76.90, H 8.34, N 4.12.

## 2-[2,4-Bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (73)

Bei der Synthese von 2,9-Bis[2,4-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**72**) mittels Suzuki-Kupplung mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) konnte durch chromatographische Reinigung (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat, 4 : 1,  $R_f = 0.18$ ) neben dem gewünschten bisarylierten Phenanthrolin **72** auch das monoaryl-substituierte Phenanthrolin **73** als farbloses Öl isoliert und charakterisiert werden.



**Ausb.:** 95 mg (159  $\mu\text{mol}$ , 34 %).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2925$  (aliph. C-H), 1608, 1580, 1476 (Ringschw.), 1279, 1182 (C-O-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21 - 1.52$  (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.98 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 2.06 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 4.02 (t,  $^3J \approx 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.04 (t,  $^3J \approx 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.91 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}$ ), 4.94 ( $^3J_d \approx 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}$ ), 4.96 ( $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}$ ), 5.01 ( $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}$ ), 5.78 ( $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.82 ( $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),

6.56 (t,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, 3- $C_{Ar}H$ ), 6.71 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, 5- $C_{Ar}H$ ), 7.58 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1, 8- $C_{Phen}H$ ), 7.71 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1 H, 5- $C_{Phen}H$ ), 7.80 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1 H, 6- $C_{Phen}H$ ), 8.16 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 7- $C_{Phen}H$ ), 8.17 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H, 3- $C_{Phen}H$ ), 8.29 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1 H, 6- $C_{Ar}H$ ), 8.30 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H, 4- $C_{Phen}H$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 26.1$  (d,  $CH_2$ ), 26.2 (d,  $CH_2$ ), 28.9 (d,  $CH_2$ ), 28.9 (d,  $CH_2$ ), 29.0 (d,  $CH_2$ ), 29.1 (d,  $CH_2$ ), 29.2 (d,  $CH_2$ ), 29.2 (d,  $CH_2$ ), 29.3 (d,  $CH_2$ ), 29.4 (d,  $CH_2$ ), 29.4 (d,  $CH_2$ ), 29.5 (d,  $CH_2$ ), 33.7 (d,  $CH_2CH=$ ), 33.8 (d,  $CH_2CH=$ ), 68.2 (d,  $OCH_2$ ), 68.8 (d,  $OCH_2$ ), 100.4 (d, 3- $C_{Ar}$ ), 106.3 (d, 5- $C_{Ar}$ ), 114.1 (t,  $=CH_2$ ), 114.1 (t,  $=CH_2$ ), 122.4 (s, 4- $C_{Ar}$ ), 123.9 (d, 8- $C_{Phen}$ ), 124.7 (d, 5- $C_{Phen}^*$ ), 125.5 (d, 6- $C_{Ar}$ ), 126.9 (d, 6- $C_{Phen}^*$ ), 127.4, 127.4 (2 s, 10a,10b- $C_{Phen}$ ), 133.5 (d, 4- $C_{Phen}$ ), 134.9 (d, 7- $C_{Phen}$ ), 138.6 (d, 3- $C_{Phen}$ ), 139.1 (d,  $CH=CH_2$ ), 139.2 (d,  $CH=CH_2$ ), 144.9, 146.4 (2 s, 4a- $C_{Phen}$ , 6a- $C_{Phen}$ ), 151.2 (s, 2- $C_{Phen}$ ), 157.1 (s, 9- $C_{Phen}$ ), 158.3 (s, 2- $C_{Ar}$ ), 161.5 (s, 1- $C_{Ar}$ ) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

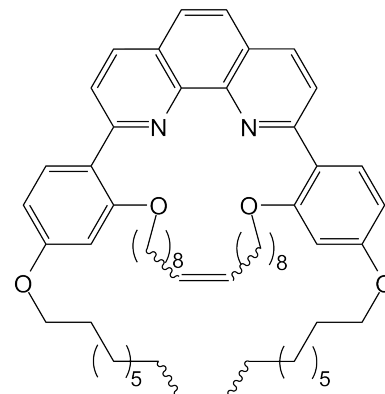
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 600, 598 (7, 24)  $[M]^+$ , 475, 473 (34, 100)  $[M-C_9H_{17}]^+$ , 308, 306 (12, 40)  $[(M+H)-C_{10}H_{18}-C_{10}H_{19}O]^+$ .

**MS** (ESI,  $CHCl_3/MeOH$ ):  $m/z$  (%) = 601, 599 (45, 100)  $[M+H]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $C_{38}H_{47}^{35}ClN_2O_2$ , ber. 598.3326, gef. 598.3360 ( $\Delta = -5.8$  ppm),  $C_{37}^{13}CH_{47}^{35}ClN_2O_2$ , ber. 599.3359, gef. 599.3358 ( $\Delta = 0.3$  ppm).

### 8.4.14 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,4)-dibenzena-43(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien (75)

30 mg (32  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Bis[2,4-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**72**) wurden in 36 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 3 mg (4  $\mu\text{mol}$ , 12 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde die Lösung 18 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde anschließend über bas. Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt chromatographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.58$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 20 mg (22  $\mu\text{mol}$ , 71 %) gelbliches Öl.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2924, 2851$  (aliph. C–H), 1609, 1580, 1487 (Ringschw.), 1262, 1100, 1022 (C–O–C), 801 (2 benachb. arom. CH)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.80 - 0.91$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95 – 1.03 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.22 – 1.54 (m, 36 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 – 1.87 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.94 – 2.09 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.05 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.98 ( $m_c$ , 1.46 H,  $\text{CH}=\text{CH}H_{cis}^\#$ ), 5.06 ( $m_c$ , 0.54 H,  $\text{CH}=\text{CH}H_{trans}^\#$ ), 5.34 ( $m_c$ , 1.2 H,  $\text{CH}=\text{CH}H_{cis}^*$ ), 5.42 ( $m_c$ , 0.8 H,  $\text{CH}=\text{CH}H_{trans}^*$ ), 6.55 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 2 H, 2- $C_{Ar}H$ ), 6.74 (dd,  $^3J \approx 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 2 H, 6- $C_{Ar}H$ ), 7.74 (s, 2 H, 5,6- $C_{Phen}H$ ), 8.16 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,7- $C_{Phen}H$ ), 8.24 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,8- $C_{Phen}H$ ), 8.28 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, 5- $C_{Ar}H$ ) ppm.  $^\#,^*$  Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.7, 25.8, 28.2, 28.5, 28.7, 29.0, 29.1, 29.2, 29.4, 29.9$  (d,  $\text{CH}_2$ ), 32.2, 32.5 (2 d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.0, 68.1 (d,  $\text{OCH}_2$ ), 100.6 (d, 2- $C_{Ar}$ ), 106.3 (d, 6- $C_{Ar}$ ), 123.5 (s, 1- $C_{Ar}$ ), 124.8 (d, 3,8- $C_{Phen}$ ), 125.5 (d, 5- $C_{Ar}$ ), 126.9 (s, 4a,6a- $C_{Phen}$ ), 129.7 (d, 5,6- $C_{Phen}$ ), 130.0, 130.2 (2 d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 134.7 (d, 4,7- $C_{Phen}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $C_{Phen}$ ), 156.3 (s, 2,9- $C_{Phen}$ ), 158.2 (s, 3- $C_{Ar}$ ), 161.0 (s, 4- $C_{Ar}$ ) ppm.

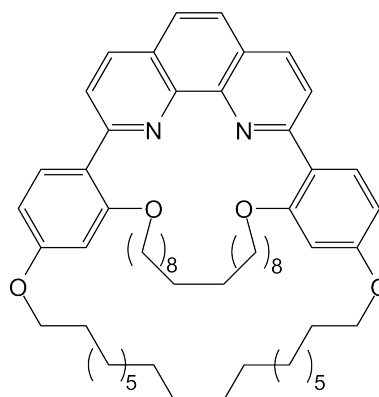
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z = 893.6$  (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 879.6 (40)  $[(\text{M}+\text{H})-\text{CH}_2]^+$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z = 892$  (11)  $[\text{M}]^+$ , 799 (9)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$ , 97 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$ .

**HR-MS** (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH): C<sub>60</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (892.61); C<sub>60</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sup>+</sup>, ber. 893.6191, gef. 893.6249 ( $\Delta = 6.5$  ppm), C<sub>59</sub><sup>13</sup>CH<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sup>+</sup>, ber. 894.6224, gef. 894.6182 ( $\Delta = 4.7$  ppm).

#### 8.4.15 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,4)-dibenzena-43(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan (76)

12 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle wurden in 2 mL säurefreiem Ethylacetat suspendiert. Nach zweimaligen Spülen mit Wasserstoff wurden 23 mg (26  $\mu$ mol) 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,4)-dibenzena-43(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien (75), gelöst in 3 mL säurefreiem Ethylacetat, hinzugefügt. Nach erneutem Spülen mit Wasserstoff wurde der Ansatz 16 h bei Raumtemp. unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Die Suspension wurde durch bas. Aluminiumoxid filtriert (Dichlormethan), und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.



**Ausb.:** 22 mg (25  $\mu$ mol, 95 %) gelbliches Öl.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2924, 2852$  (aliph. C–H), 1609, 1580, 1487 (Ringschw.), 1278, 1181, 1024 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.82 - 1.15$  (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.21 – 1.53 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m<sub>c</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J  $\approx$  6.9 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.56 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 2 H, 2-C<sub>Ar</sub>H), 6.76 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 2 H, 6-C<sub>Ar</sub>H), 7.73 (s, 2 H, 5,6-C<sub>Phen</sub>H), 8.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 4,7-C<sub>Phen</sub>H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 3,8-C<sub>Phen</sub>H), 8.35 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H, 5-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 25.7, 25.8, 26.1, 26.2, 28.2, 28.7, 29.1, 29.4, 29.5$  (d, CH<sub>2</sub>), 68.2, 68.8 (d, OCH<sub>2</sub>), 100.3 (d, 2-C<sub>Ar</sub>), 106.5 (d, 6-C<sub>Ar</sub>), 123.2 (s, 1-C<sub>Ar</sub>), 124.3 (d, 3,8-C<sub>Phen</sub>), 124.8 (d, 5,6-C<sub>Phen</sub>), 125.5 (d, 5-C<sub>Ar</sub>), 127.0 (s, 4a,6a-C<sub>Phen</sub>), 133.3 (d, 4,7-C<sub>Phen</sub>), 146.1 (s, 10a,10b-C<sub>Phen</sub>), 156.2 (s, 2,9-C<sub>Phen</sub>), 158.3 (s, 3-C<sub>Ar</sub>), 161.2 (s, 4-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z = 896$  (28) [M]<sup>+</sup>, 813 (36) [M–C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 799 (100) [M–C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 785 (97) [M–C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, 771 (82) [M–C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>, 645 (61) [M–C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>]<sup>+</sup>.

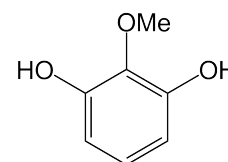
**MS** (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH):  $m/z = 897.6$  (100) [M+H]<sup>+</sup>, 883.5 (72) [(M+H)–CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH): C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (896.64); C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sup>+</sup> ber. 897.6504, gef. 897.6585 ( $\Delta = 9.0$  ppm), C<sub>59</sub><sup>13</sup>CH<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sup>+</sup> ber. 898.6537, gef. 898.6613 ( $\Delta = 8.5$  ppm).

## 8.5 Synthese eines 2,3,4-trisubstituierten Arylbrückenkopfes

### 8.5.1 2-Methoxyresorcin (59)

25.2 g (200 mmol) Pyrogallol (**58**) wurden in 300 mL Aceton suspendiert. Nach Zugabe von 25.0 g (250 mmol) Kaliumhydrogencarbonat und 18.7 mL (300 mmol) Methyliodid wurde der Ansatz 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand in 200 mL Diethylether gelöst. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether (30/60)/Essigester, 2 : 1,  $R_f = 0.23$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 7.66 g (54.7 mmol, 27 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[199]</sup> 40 %.

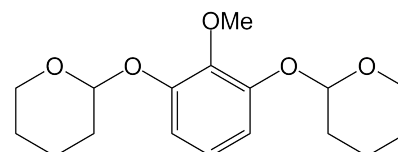
**Schmp.:** 77–79 °C, Lit.:<sup>[199]</sup> 82–84 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.88$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.40 (br. s, 2 H, OH), 6.51 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, 4,6-C<sub>Ar</sub>H), 6.88 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, 5-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 140 (88) [M]<sup>+</sup>, 125 (100) [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

### 8.5.2 2-Methoxy-1,3-bis(tetrahydropyran-2-oxyl)benzol (60)

1.00 g (7.13 mmol) 2-Methoxyresorcin (**59**) wurde in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 3.25 mL (3.00 g, 35.7 mmol) Dihydropyran und 13.6 mg (71.8  $\mu$ mol) *p*-Toluolsulfonsäure wurde die Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Versetzen mit 38 mL Diethylether wurde der Reaktionsansatz mit einer Lösung aus 11 mL ges.



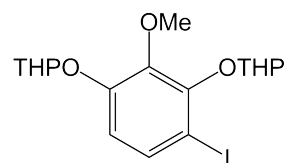
Natriumchlorid-Lösung, 11 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 23 mL deion. Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit ca. 25 mL Diethylether extrahiert, die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

**Rohausb.:** 2.17 g braunes Öl.

### 8.5.3 Versuch der Synthese von

#### 1-Iod-3-methoxy-2,4-bis(tetrahydropyranyl-2-oxy)benzol (61)

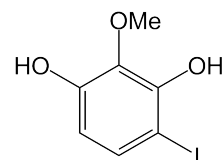
2.17 g (max. 7.03 mmol) 2-Methoxy-1,3-bis(tetrahydropyranyl-2-oxy)benzol (**60**) wurden in 10 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Nach Zugabe einer Lösung aus 1.12 g (7.03 mmol) Iodmonochlorid in 15 mL trockenem Diethylether wurde der Ansatz 1 h bei Raumtemp. gerührt. 282 mg (2.24 mmol) Natriumsulfit in 15 mL deion. Wasser wurden zu der dunkelbraunen Lösung gegeben und bis zur Entfärbung gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden dreimal mit je 20 mL deion. Wasser und zweimal mit je 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.



**Rohausb.:** 300 mg braunes Öl.

#### 1-Iod-3-methoxyresorcin (**62**)

Nach der Charakterisierung des Rohproduktes mittels EI- und CI-MS ist bereits nach dieser Stufe das entschützte Produkt **62** entstanden. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Eisessig, 7 : 1) gereinigt.



**Ausb.:** 50 mg (0.23 mmol, 20 %) gelbliches Öl, Lit.:<sup>[200]</sup> 40 %.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3421 (OH), 2937 (aliph. C–H), 1613, 1506, 1482 (Ringschw.), 1289, 1212, 1101 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .



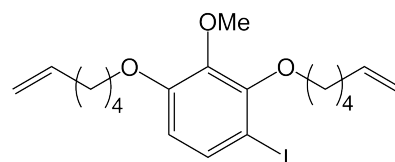
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.92$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.55 (br. s, 2 H, OH), 6.42 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.28 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 267 (8)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 266 (100)  $[\text{M}]^+$ , 251 (41)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 235 (13)  $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ , 124 (44)  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{I}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 267 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 266 (26)  $[\text{M}]^+$ , 251 (5)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 140 (17)  $[\text{M}+\text{H}-\text{I}]^+$ .

#### 8.5.4 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-4-iod-2-methoxy-benzol (**63**)

228 mg (857  $\mu\text{mol}$ ) 1-Iod-3-methoxy-resorcin (**62**) wurden in 20 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 456 mg (2.18 mmol) 1-Iod-5-hexen (**36**) und 724 mg (5.21 mmol) Kaliumcarbonat wurde der Ansatz 18 h bei 60 °C unter Stickstoff-



Atmosphäre erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit je 20 mL 2 N Natronlauge und Diethylether aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase viermal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden dreimal mit je 20 mL 2 N Natronlauge und einmal mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether (30/60)/Ethylacetat, 12 : 1,  $R_f = 0.49$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 70 mg (163  $\mu\text{mol}$ , 19 %) farbloses Öl.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2934$  (aliph. C–H), 1640, 1468 (Ringschw.), 1293, 1087 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  ( $m_c$ , 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1.84 (2 dt,  $^3J_t \approx 7$  Hz,  $^3J_t = 6.5$  Hz, 4 H, 2  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.15 (2 dt,  $^3J_t = 6.7$  Hz,  $^4J_d = 1.3$  Hz, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.97 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H, 1- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCH}_2$ ), 4.03 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H, 3- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_t = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{\text{cis}}$ ), 5.04 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.5$  Hz, 2 H,  $=\text{CHH}_{\text{trans}}$ ), 5.84 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.47 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.39 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.3, 25.3$  (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 28.6, 29.8 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 33.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 61.0 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 68.8, 73.6 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 81.7 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 110.7 (d, 6- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.6, 114.8 (t,  $\text{CH}_2=\text{}$ ), 132.6 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 138.4, 138.8 (d,  $\text{CH}=\text{}$ ), 143.0 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 152.8 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 154.0 (s, 3- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 431 (7)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 430 (35)  $[\text{M}]^+$ , 303 (7)  $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 266 (100)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ , 251 (13)  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}_3]^+$ .

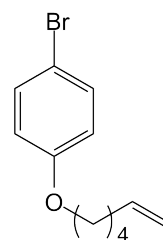
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 431 (23)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 430 (15)  $[\text{M}]^+$ , 304 (30)  $[\text{M}+\text{H}-\text{I}]^+$ , 266 (18)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ , 83 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_{11}]$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{IO}_3$  (430.10), ber. C 53.03, H 6.32;  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{IO}_3 \cdot 0.1 \text{C}_6\text{H}_{12}$ , ber. C 54.66, H 6.46, gef. C 54.55, H 6.73.

## 8.6 Synthese von *para*-substituierten Arylbrückenköpfen und den dazugehörigen arylierten Phenanthrolinen

### 8.6.1 1-Brom-4-(hex-5-enyloxy)benzol (78)

2.00 g (11.6 mmol) 4-Bromphenol (**77**) wurden in 60 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 2.07 mL (17.4 mmol) 5-Hexen-1-ol (**47**) und 3.05 g (11.6 mmol) Triphenylphosphin wurden unter Stickstoff-Atmosphäre und Eiskühlung 3.41 mL (17.4 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) langsam zugetropft. Die Lösung wurde anschließend 18 h bei Raumtemp.



gerührt. Nach Zugabe von 36 mL deion. Wasser und 8.5 mL 2 N Natronlauge wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 15 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in ca. 15 mL Dichlormethan gelöst und mit ca. 300 mL Cyclohexan versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das flüssige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f = 0.73$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 2.81 g (11.0 mmol, 95 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2933$  (aliph. C-H), 1594, 1489 (Ringschw.), 1243 (Ar-O-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 1.50 - 1.61$  (m, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.13 ( $m_c$ , 2 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 3.91 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.82 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.76 ( $m_c$  mit d,  $^3J_d = 9.1$  Hz, 2 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.35 ( $m_c$  mit d,  $^3J_d = 9.1$  Hz, 2 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.3$  (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,  $\text{OCH}_2$ ), 112.6 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.8 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 116.2 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 132.2 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 138.4 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 158.2 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

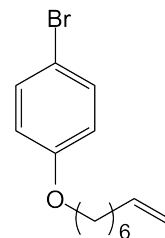
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 256, 254 (18, 19)  $[\text{M}]^+$ , 174, 172 (88, 100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 257, 255 (94, 100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 256, 254 (35, 30)  $[\text{M}]^+$ , 174, 172 (30, 34)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}$  (254.03), ber. C 56.49, H 5.93, gef. C 56.40, H 5.99.

### 8.6.2 1-Brom-4-(oct-7-enyloxy)benzol (79)

1.00 g (5.80 mmol) 4-Bromphenol (**77**), 1.11 g (8.70 mmol) 7-Octen-1-ol (**94**) und 1.53 g (5.80 mmol) Triphenylphosphin wurden in 30 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei  $0^\circ\text{C}$  langsam 1.71 mL (8.70 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) hinzugefügt und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 18 mL deion. Wasser und 4.5 mL 2 N Natronlauge wurde der Ansatz 30 min gerührt.



Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 15 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f \approx 0.70$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 1.43 g (5.05 mmol, 87%) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2926$  (aliph. C-H), 1590, 1489 (Ringschw.), 1244 (C-O-C), 821 (1,4-disubst. Benzol)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 1.32 - 1.51$  (m, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$ ), 1.77 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.06 ( $m_c$ , 2 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 3.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.94 (ddt,  $J_d =$

10.2 Hz,  $J_d = 2.2$  Hz,  $J_t = 1.2$  Hz, 1 H, CH=CH $H_{cis}$ ), 4.99 (ddt,  $J_d = 17.1$  Hz,  $J_d = 2.1$  Hz,  $J_t = 1.6$  Hz, 1 H, CH=CH $H_{trans}$ ), 5.81 (ddt,  $J_d = 17.1$  Hz,  $J_d = 10.2$  Hz,  $J_t = 6.7$  Hz, 1 H CH=CH $_2$ ), 6.77 ( $m_c$  mit d,  $J_d = 9.0$  Hz, 2 H, 3,5-CH), 7.35 ( $m_c$  mit d,  $J_d = 9.1$  Hz, 2 H, 2,6-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9, 28.8, 29.0, 29.1, 29.2, 29.5$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 33.7 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.3 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 112.6 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.3 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 116.4 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 132.2 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 139.0 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 158.3 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 284, 282 (100, 88)  $[\text{M}]^+$ , 174, 172 (62, 52)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^+$ .

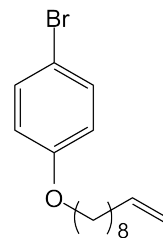
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 285, 283 (60, 58)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 174, 172 (14, 14)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^+$ , 111 (100)  $[\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}^{79}\text{BrO}$ , ber. 282.0619, gef. 282.0619 ( $\Delta = 0$  ppm),  $\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{19}^{79}\text{BrO}$ , ber. 283.0653, gef. 283.0653 ( $\Delta < -0.2$  ppm),  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}^{81}\text{BrO}$ , ber. 284.0599, gef. 284.0600 ( $\Delta = -0.4$  ppm),  $\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{19}^{81}\text{BrO}$ , ber. 285.0632, gef. 285.0631 ( $\Delta = 0.5$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}$  (282.06), C 59.37, H 7.20;  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO} \cdot 0.3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ , ber. C 61.52, H 7.39, gef. C 61.18, H 7.55.

### 8.6.3 1-Brom-4-(dec-9-enyloxy)benzol (80)

3.00 g (17.4 mmol) 4-Bromphenol (**77**), 4.59 g (17.4 mmol) Triphenylphosphin und 4.83 mL (4.08 g, 26.1 mmol) 9-Decen-1-ol (**64**) wurden in 90 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei 0 °C 5.13 mL (26.1 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Lösung 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 54 mL deion. Wasser und 13 mL 2 N Natronlauge wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase dreimal mit je ca. 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 25 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f \approx 0.80$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 4.27 g (13.7 mmol, 79 %) farblose Flüssigkeit.

**Schmp.:** < 18 °C.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3074 (arom. C–H), 2926 (aliph. C–H), 1590, 1489 (Ringschw.), 1244 (C–O–C), 821 (1,4-disubst. Benzol)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 1.26 – 1.46 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$ ), 1.76 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.04 ( $m_c$ , 2 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 3.90 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.81 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.76 ( $m_c$  mit d,  $^3J_d = 9.0$  Hz, 2 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.35 ( $m_c$  mit d,  $^3J_d = 9.0$  Hz, 2 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.0 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ ), 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4 (t,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$ ), 33.8 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.3 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 112.6 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.2 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 116.3 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 132.2 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 139.2 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 158.3 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 312, 310 (33, 43)  $[\text{M}]^+$ , 174, 172 (90, 100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^+$ .

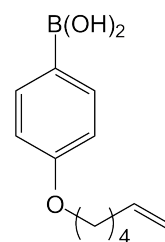
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 313, 311 (36, 51)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 312, 310 (22, 26)  $[\text{M}]^+$ , 285, 283 (31, 29)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BrO}]^+$ , 174, 172 (14, 12)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^+$ , 139 (16)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{19}]^+$ , 111 (100)  $[\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}^{79}\text{BrO}$ , ber. 310.0932, gef. 310.0933 ( $\Delta = -0.2$  ppm),  $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{23}^{79}\text{BrO}$ , ber. 311.0966, gef. 311.0967 ( $\Delta = -0.3$  ppm),  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}^{81}\text{BrO}$ , ber. 312.0912, gef. 312.0912 ( $\Delta = -0.1$  ppm),  $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{23}^{81}\text{BrO}$ , ber. 313.0945, gef. 313.0946 ( $\Delta = -0.2$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrO}$  (310.09), ber. C 61.74, H 7.45, gef. C 61.79, H 7.66.

### 8.6.4 4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (81)

1.00 g (3.94 mmol) 1-Brom-4-(hex-5-enyloxy)benzol (**78**) wurde in 25 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 1.73 mL (4.35 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) und 1 h bei dieser Temp. wurden 1.29 mL (13.1 mmol) Trimethylborat hinzugegeben und weitere 2 h gerührt, wobei sich der Ansatz langsam auf Raumtemp. erwärmte. Nach Zugabe von 20 mL deion. Wasser und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die



vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden ca. 300 mg des Rohproduktes der Boronsäure **81** aus Cyclohexan/Dichlormethan umkristallisiert. Der Rest wurde als Rohprodukt in den folgenden Synthesen verwendet.

**Rohausb.:** 950 mg farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 93–97 °C (Monomer/Trimer).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3220 (OH), 2943 (aliph. C–H), 1602, 1415 (Ringschw.), 1351 (OH-Deform.), 1245 (Ar–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.50 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.09 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.98 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.82 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.87 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.7$  Hz, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.72 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

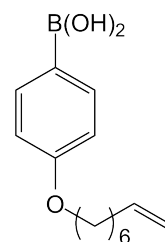
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 24.7 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.8 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 66.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 113.4 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.9 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 135.8 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 138.5 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 160.3 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm. Aufgrund von Relaxationseffekten mit dem  $^{11}\text{B}$ -Isotop ist das 1- $\text{C}_{Ar}$ -Signal sehr intensitätsschwach und im Spektrum nicht zu erkennen.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 606 (77)  $[\text{M}(\text{Trimer})]^+$ , 524 (3)  $[\text{M}(\text{Trimer})-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ , 523 (3)  $[\text{M}(\text{Trimer})-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ , 360 (100)  $[\text{M}(\text{Trimer})-3\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ , 221 (3)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{B}_3\text{O}_6$  (Trimer, 606.35), ber. C 71.33, H 7.48, gef. C 71.63, H 7.76.

### 8.6.5 4-(Oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (82)

1.00 g (3.53 mmol) 1-Brom-4-(oct-7-enyloxy)benzol (**79**) wurden in 20 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 1.55 mL (3.89 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) wurde die Lösung 1 h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurden 1.15 mL (11.7 mmol) Trimethylborat hinzugegeben und weitere 2 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmte. Nach Zugabe von 20 mL deion. Wasser und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Da sich die analoge Boronsäure 4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure als nur mäßig stabil bei der Aufarbeitung erwies, wurde für die folgenden Synthesen das Rohprodukt verwendet.



**Rohausb.:** 820 mg farbloser Feststoff.

Ca. 200 mg des Rohproduktes wurden aus Cyclohexan umkristallisiert. Auch hier konnte in den Massenspektren das Trimer der Boronsäure nachgewiesen werden.

**Schmp.:**  $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $148\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Monomer/Trimer).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3400$  (OH), 2927 (aliph. C–H), 1602, 1412 (Ringschw.), 1350, 1246, 1171 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25 - 1.55$  (m, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.07 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.04 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.95 (ddt,  $^3J_d = 10.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.01 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.83 ( $m_c$  mit ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.00 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.7$  Hz, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 8.15 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm. Neben den Signalen des Trimers der Boronsäure konnten weitere Signale nachgewiesen werden, die vermutlich zum Dimer und Monomer gehören. Da die Intensität jedoch im Verhältnis zu den Signalen des Trimers sehr schwach sind, werden sie hier nicht aufgeführt.

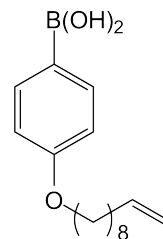
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9, 28.9, 29.2, 29.4, 29.5$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.7 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.7 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 67.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.1 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.3 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 137.5 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 139.1 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 149.4 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 162.8 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 690 (91) [M(Trimer)]<sup>+</sup>, 580 (6) [M(Trimer)–C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>, 360 (100) [M(Trimer)–3 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>42</sub>H<sub>57</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (Trimer, 690.44), ber. C 73.07, H 8.32; C<sub>42</sub>H<sub>57</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, ber. C 74.44, H 9.98, gef. C 74.61, H 8.71.

### 8.6.6 4-(Dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (83)

1.21 g (3.89 mmol) 1-Brom-4-(dec-9-enyloxy)benzol (**80**) wurden in 22 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst und auf –78 °C gekühlt. Nach Zugabe von 1.71 mL (4.29 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) wurde die Lösung 1 h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurden 1.27 mL (12.9 mmol) Trimethylborat hinzugegeben und weitere 2 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmte. Nach Zugabe von 20 mL deion. Wasser und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Da sich die analoge Boronsäure 4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure als nur mäßig stabil bei der Aufarbeitung erwies, wurde das Rohprodukt für die folgenden Synthesen verwendet.



**Rohausb.:** 993 mg farbloser Feststoff.

Ca. 250 mg des Rohproduktes wurden aus Cyclohexan umkristallisiert.

**Schmp.:** 58–60 °C, 130 °C (Monomer/Trimer).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3356 (OH), 2924 (aliph. C–H), 1605, 1351 (Ringschw.), 1248 (C–O–C), 823 (1,4-disubst. Benzol) cm<sup>–1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26 – 1.53 (m, 15 H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m<sub>c</sub>, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.05 (m<sub>c</sub>, 3 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>), 4.96 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 10.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>d</sub> = 2.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>t</sub> = 1.2 Hz, 1.5 H, CH=CHH<sub>cis</sub>), 5.00 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 17.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>d</sub> = 2.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>t</sub> = 1.6 Hz, 1.5 H, CH=CHH<sub>trans</sub>), 5.82 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 17.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>t</sub> = 6.7 Hz, 1.5 H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, 3,5-C<sub>Ar</sub>H<sup>Monomer</sup>), 7.00 (m<sub>c</sub> mit d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H, 3,5-C<sub>Ar</sub>H<sup>Trimer</sup>), 7.27 (br. s, 1 H, OH), 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, 2,6-C<sub>Ar</sub>H<sup>Monomer</sup>), 8.15 (m<sub>c</sub> mit d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, 2,6-C<sub>Ar</sub>H<sup>Trimer</sup>) ppm.



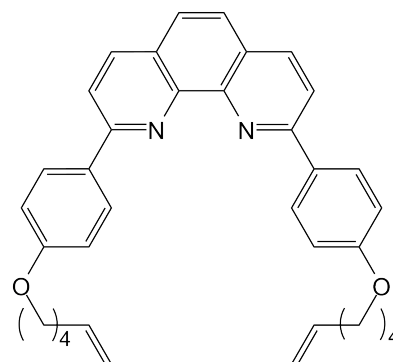
$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.1, 28.9, 29.1, 29.3, 29.37$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $29.42$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $33.8$  (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $67.9$  (t,  $\text{OCH}_2$ ),  $114.1$  (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $114.2$  (d, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{Monomer}}$ ),  $116.0$  (d, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{Trimer}}$ ),  $129.4$  (d, 2,6- $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{Monomer}}$ ),  $136.6$  (d, 2,6- $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{Trimer}}$ ),  $137.5$  (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $162.3$  (s, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm. Aufgrund von Relaxationseffekten mit dem  $^{11}\text{B}$ -Isotop ist das 1- $\text{C}_{\text{Ar}}$ -Signal sehr intensitätsschwach und im Spektrum nicht zu erkennen.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 774 (29)  $[\text{M}(\text{Trimer})]^+$ , 360 (100)  $[\text{M}(\text{Trimer})-3\text{C}_{10}\text{H}_{18}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BO}_3$  (Monomer, 276.19), ber. C 69.58, H 9.12, gef. C 69.81, H 9.08.

### 8.6.7 2,9-Bis[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (84)

160 mg (656  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) wurden in 17 mL 1,2-Dimethoxyethan und 4.3 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 433 mg (max. 1.97 mmol des Monomers) 4-(Hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**81**) sowie 958 mg (2.97 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 80 mg (66  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde die Suspension 72 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je 20 mL deion. Wasser und Dichlormethan zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 4 : 1,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 103 mg (195  $\mu\text{mol}$ , 30 %) farbloser Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2939$  (aliph. C–H), 1601, 1492 (Ringschw.), 1246 (Ar–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.86$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.17$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $4.08$  (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ),  $5.00$  (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$ ),  $5.06$  (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$ ),  $5.86$  (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,

$CH=CH_2$ ), 7.09 (m<sub>c</sub> mit d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4 H, 3,5- $C_{Ar}H$ ), 7.71 (s, 2 H, 5,6- $C_{Phen}H$ ), 8.06 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,8- $C_{Phen}H$ ), 8.23 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,7- $C_{Phen}H$ ), 8.42 (m<sub>c</sub> mit d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4 H, 2,6- $C_{Ar}H$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 25.4$  (t,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 28.8 (t,  $OCH_2CH_2$ ), 33.5 (t,  $CH_2CH=$ ), 67.9 (t,  $OCH_2$ ), 114.8 (t,  $=CH_2$ ), 114.8 (d, 3,5- $C_{Ar}$ ), 119.3 (d, 3,8- $C_{Phen}$ ), 125.6 (d, 5,6- $C_{Phen}$ ), 127.5 (s, 4a,6a- $C_{Phen}$ ), 129.0 (d, 2,6- $C_{Ar}$ ), 132.1 (s, 1- $C_{Ar}$ ), 136.7 (d, 4,7- $C_{Phen}$ ), 138.6 (d,  $CH=CH_2$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $C_{Phen}$ ), 156.4 (s, 2,9- $C_{Phen}$ ), 160.5 (s, 4- $C_{Ar}$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 528 (100)  $[M]^+$ , 446 (7)  $[M-C_6H_{10}]^+$ , 364 (19)  $[M-2C_6H_{10}]^+$ .

HR-MS (ESI,  $CHCl_3/MeOH$ ):  $C_{36}H_{36}N_2O_2$  (528.28);  $C_{36}H_{36}N_2O_2+H^+$ , ber. 529.2850, gef. 529.2803 ( $\Delta = -8.9$  ppm),  $C_{35}^{13}CH_{36}N_2O_2+H^+$ , ber. 530.2882, gef. 530.2848 ( $\Delta = -6.4$  ppm);  $2 \cdot C_{36}H_{36}N_2O_2+Na^+$ , ber. 1079.5446, gef. 1079.5354 ( $\Delta = -8.5$  ppm),  $C_{35}^{13}CH_{36}N_2O_2 \cdot C_{36}H_{36}N_2O_2+Na^+$ , ber. 1080.5478, gef. 1080.5447 ( $\Delta = -2.9$  ppm),  $2 \cdot C_{35}^{13}CH_{36}N_2O_2$ , ber. 1081.5511, gef. 1081.5528 ( $\Delta = 1.6$  ppm).

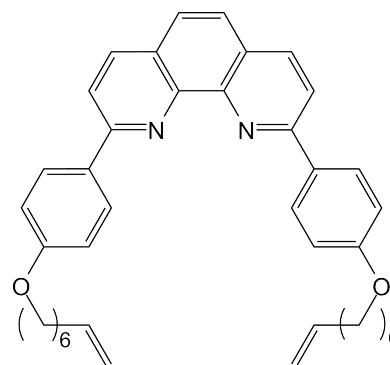
HR-MS (EI, 70 eV):  $C_{36}H_{36}N_2O_2$ , ber. 528.2777, gef. 528.2778 ( $\Delta = 0.1$  ppm),  $C_{35}^{13}CH_{36}N_2O_2$ , ber. 529.2810, gef. 529.2812 ( $\Delta = 0.2$  ppm).

Elementaranalyse:  $C_{36}H_{36}N_2O_2$  (528.28), ber. C 81.79, H 6.86, N 5.30;  $C_{36}H_{36}N_2O_2 \cdot 0.1 H_2O$ , ber. C 81.51, H 6.88, N 5.28, gef. C 81.36, H 6.98, N 5.14.

### 8.6.8 2,9-Bis[4-(oct-7-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (85)

60.0 mg (246  $\mu$ mol) 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) wurden in 8 mL 1,2-Dimethoxyethan und 2 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 183 mg (max. 739  $\mu$ mol des Monomers) des Rohproduktes der 4-(Oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (**82**) sowie 359 mg (1.11 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 30 mg (25  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde die Suspension 18 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp.

wurden je 20 mL deion. Wasser und Dichlormethan zugegeben. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je ca. 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinten org. Phasen wurden



mit 15 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 4 : 1,  $R_f \approx 0.75$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 66 mg (113  $\mu\text{mol}$ , 46 %) farbloser Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2930$  (aliph. C–H), 1598, 1459 (Ringschw.), 1249, 1176 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39 - 1.49$  (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.05 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.06 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.95 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.02 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.82 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.08 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.70 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.04 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.22 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.39 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9, 28.9, 29.3, 29.4$  (t,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4$ ), 33.7 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.1 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.8 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 115.6 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.5 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.6 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.5 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.1 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 132.0 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.8 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 139.0 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 146.0 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.6 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.5 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

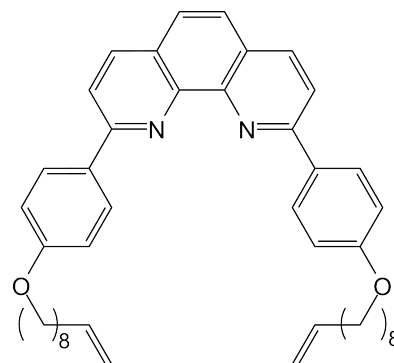
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 584 (100)  $[\text{M}]^+$ , 474 (16)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{14}]^+$ , 364 (29)  $[\text{M}-2\text{C}_8\text{H}_{14}]^+$ .

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 585 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 584.3403, gef. 584.3403 ( $\Delta < -0.1$  ppm),  $\text{C}_{39}^{13}\text{CH}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 585.3436, gef. 585.3437 ( $\Delta = -0.1$  ppm).

### 8.6.9 2,9-Bis[4-(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (86)

50.0 mg (116  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**10**) wurden in 6 mL 1,2-Dimethoxyethan und 1.5 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 170 mg (max. 616  $\mu\text{mol}$  des Monomers) des Rohproduktes der 4-(Dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**83**), 299 mg (928  $\mu\text{mol}$ ) Bariumhydroxid-Octahydrat und 25 mg (21  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde die Suspension 18 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je



15 mL deion. Wasser und Dichlormethan zugegeben. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinten org. Phasen wurden mit ca. 15 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 4 : 1,  $R_f = 0.53$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 105 mg (164  $\mu\text{mol}$ , 80 %) gelblicher Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2936$  (aliph. C–H), 1603, 1458 (Ringschw.), 1246, 1034 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30 - 1.47$  (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 – 1.55 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.06 ( $m_c$ , 4 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 4.07 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.94 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.2$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.01 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.10 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.73 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.08 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.25 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.42 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.1, 29.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 33.8 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.2 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.2 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 114.9 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.3 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.6 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.5 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.0 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 132.0 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.8 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 139.2 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.5 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.6 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 640 (100)  $[\text{M}]^+$ , 515 (40)  $[\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ , 501 (36)  $[\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ , 377 (17)  $[\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ , 364 (72)  $[\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ .

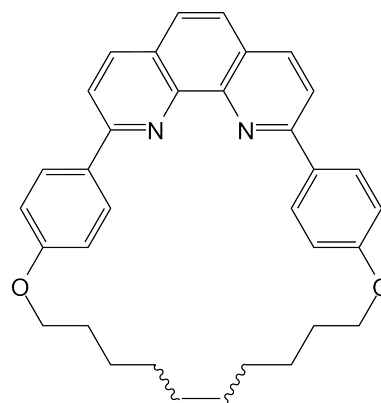
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 641 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $C_{44}H_{52}N_2O_2$ , ber. 640.4029, gef. 640.4029 ( $\Delta = -0.1$  ppm),  $C_{43}^{13}CH_{52}N_2O_2$ , ber. 641.4063, gef. 641.4062 ( $\Delta = 0.1$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{44}H_{52}N_2O_2$  (640.40), ber. C 82.46, H 8.18, N 4.37;  $C_{44}H_{52}N_2O_2 \cdot 0.9 C_4H_8O_2$ , ber. C 79.38, H 8.29, N 3.89, gef. C 79.38, H 8.21, N 3.79.

### 8.6.10 4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopentadecaphan-7-en (87)

80.0 mg (152  $\mu$ mol) 2,9-Bis[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**84**) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 160 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 14.5 mg (18.5  $\mu$ mol, 12 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz 7 d bei Raumtemp. gerührt. Da DC-Kontrolle keinen vollständigen Umsatz anzeigte, wurden erneut 8.0 mg (10  $\mu$ mol, 7 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) zugegeben, und die Lösung wurde 4 d bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde über bas. Aluminiumoxid filtriert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.58$ ) gereinigt, konnte jedoch unter den angegebenen Bedingungen nur als Mischfraktion mit dem eingesetzten Edukt isoliert werden. Mit der reinsten Fraktion wurde die Analytik durchgeführt.



**Ausb.:** 40 mg (80  $\mu$ mol, 53 %) in Mischfraktion, gelbes Öl.

**Schmp.:** 220–226 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2919$  (aliph. C–H), 1599, 1488 (Ringschw.), 1249, 1176 (C–O–C), 829 (1,4-disubst. Benzol)  $cm^{-1}$ .

**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.45 - 1.57$  (m, 4 H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.86 ( $m_c$ , 4 H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.97 – 2.08 (m, 4 H,  $CH_2CH=$ ), 4.09 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 4 H,  $OCH_2$ ), 5.41 (t,  $^3J = 4.8$  Hz, 1 H,  $CH=CH_{cis}^*$ ), 5.50 ( $m_c$ , 1 H,  $CH=CH_{trans}^*$ ), 7.11 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4 H, 3,5- $C_{Ar}H$ ), 7.73 (s, 2 H, 5,6- $C_{Phen}H$ ), 8.07 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, 3,8- $C_{Phen}H$ ), 8.25 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, 4,7- $C_{Phen}H$ ), 8.43 ( $m_c$ , 4 H, 2,6- $C_{Ar}H$ ) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.8$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 32.8 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 67.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.9 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.2 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.5 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.5 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.0 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 129.9, 130.4 (d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 132.1 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.7 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.4 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.5 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 500 (100)  $[\text{M}]^+$ , 364 (21)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$ .

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 523 (17)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 501 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) =  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 500.2464, gef. 500.2463 ( $\Delta = -0.1$  ppm),  $\text{C}_{33}^{13}\text{CH}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 501.2497, gef. 501.2495 ( $\Delta = -0.2$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$  (500.25), ber. C 81.57, H 6.44, N 5.11;  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CHCl}_3$ , ber. C 75.71, H 6.32, N 5.16, gef. 75.55, H 6.38, N 4.88.

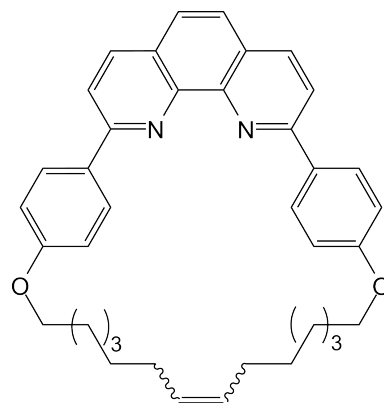
### 8.6.11 4,19-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolinacyclononadecaphan-9-en (88)

66 mg (113  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Bis[4-(oct-7-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**85**) wurden in 120 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 7 mg (9  $\mu\text{mol}$ , 8 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz unter Stickstoff-Atmosphäre 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren über bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan) wurde das Rohprodukt per ESI-MS analysiert. Da die Ringschlussmetathese nicht vollständig war, wurden die 30 mg (51  $\mu\text{mol}$ ) Rohprodukt

**85** mit 4 mg (5  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) in 60 mL trockenem Dichlormethan erneut umgesetzt. Die Lösung wurde 3 d unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt und anschließend mit Dichlormethan über bas. Aluminiumoxid filtriert.

**Ausb.:** 25 mg (45  $\mu\text{mol}$ , 87 %) gelblicher Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2929$  (aliph. C-H), 1512, 1381 (Ringschw.), 1260, 1107, 1024 (C-O-C)  $\text{cm}^{-1}$ .



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 1.36 - 1.54$  (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.02 – 2.12 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.15 ( $m_c$  mit t,  $^3J = 7.0$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.39 ( $m_c$ , 0.7 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}^*$ ), 5.45 ( $m_c$ , 1.3 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}^*$ ), 7.11 ( $m_c$ , 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.71 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.04 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 8.23 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.39 ( $m_c$  mit d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.7, 27.5, 28.3, 28.4, 29.1, 29.6$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 30.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.2 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 115.3 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.3 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.5 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.4 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.0 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 129.4 (d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 130.5 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.6 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.4 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.2 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 557 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

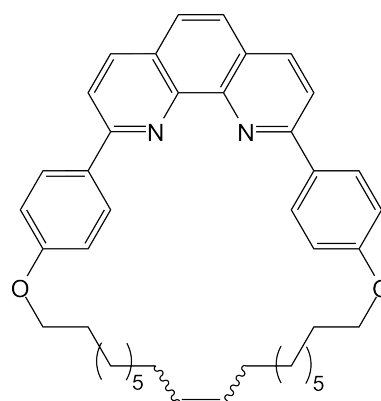
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 556 (100)  $[\text{M}]^+$ , 364 (99)  $[\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$  (556.31);  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}^+$ , ber. 557.3163, gef. 557.3142 ( $\Delta = -3.8$  ppm),  $\text{C}_{37}^{13}\text{CH}_{40}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}^+$ , ber. 558.3195, gef. 558.3191 ( $\Delta = -0.7$  ppm).

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 556.3090, gef. 556.3078 ( $\Delta = 2.2$  ppm),  $\text{C}_{37}^{13}\text{CH}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 557.3123, gef. 557.3117 ( $\Delta = 1.1$  ppm).

### 8.6.12 4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotricosaphan-11-en (89)

105 mg (164  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Bis[4-(dec-9-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**86**) wurden in 175 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 10.2 mg (13.0  $\mu\text{mol}$ , 8 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde die Lösung 18 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren durch wenig bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 35 mg (57.2  $\mu\text{mol}$ , 35 %) gelblicher Feststoff.

**Schmp.:** 101 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2924 (aliph. C–H), 1654, 1564, 1459 (Ringschw.), 1247, 1014 (C–O–C), 834 (1,4-disubst. Benzol)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 – 1.43 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 ( $\text{m}_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82 – 1.88 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.99 – 2.09 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.09 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.37 ( $\text{m}_c$ , 0.7 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}^*$ ), 5.44 ( $\text{m}_c$ , 1.3 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}^*$ ), 7.11 ( $\text{m}_c$  mit d,  $J$  = 8.7 Hz, 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.71 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.05 ( $\text{m}_c$  mit d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.22 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.43 ( $\text{m}_c$ , 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

\* Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.9, 26.0, 27.4, 28.6, 29.1, 29.3, 29.5 (t,  $\text{CH}_2$ ), 30.0 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.1 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.9 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.2 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.5 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.5 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.0 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 129.9, 130.4 (d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 132.1 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.7 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.4 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.5 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

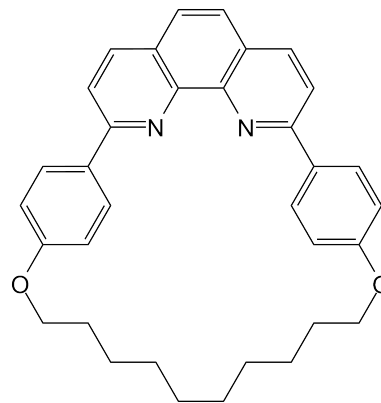
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 612 (94)  $[\text{M}]^+$ , 569 (12)  $[\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}]^+$ , 515 (24)  $[\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ , 377 (42)  $[\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ , 365, 364 (51, 100)  $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 612.3716, gef. 612.3716 ( $\Delta$  = 0 ppm),  $\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 613.3749, gef. 613.3746 ( $\Delta$  = 0.6 ppm).



### 8.6.13 4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopentadecaphan (90)

10 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle wurden in 2 mL säurefreiem Ethylacetat suspendiert und zweimal mit Wasserstoff gespült. 45 mg (90  $\mu\text{mol}$ ) 4,15-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclopentadecaphan-7-en (**87**) wurden in 5 mL säurefreiem Ethylacetat gelöst und zum Ansatz gespritzt. Nach zweimaligem Spülen mit Wasserstoff wurde die Suspension 3 d unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren durch bas. Aluminiumoxid mit Dichlormethan wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.



**Ausb.:** 20 mg (40  $\mu\text{mol}$ , 44 %) farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 234–236 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (aliph. C–H), 1604, 1481 (Ringschw.), 1261, 1095 (C–O–C), 802 (1,4-disubst. Benzol)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.34 – 1.54 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.09 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.09 ( $m_c$  mit d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.71 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.03 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.23 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.36 ( $m_c$ , 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.7, 27.6, 29.3 (t,  $\text{CH}_2$ ), 31.6 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 67.4 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.8 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.3 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.5 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.5 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.0 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 132.0 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.6 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.0 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.5 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.6 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 502 (100)  $[\text{M}]^+$ , 448 (16)  $[\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ , 364 (79)  $[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ .

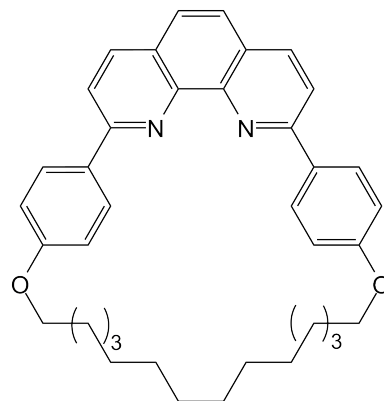
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 503 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 503 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 502.2620, gef. 502.2616 ( $\Delta$  = 0.9 ppm),  $\text{C}_{33}^{13}\text{CH}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 503.2654, gef. 503.2653 ( $\Delta$  = 0.2 ppm).

### 8.6.14 4,19-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclononadecaphan (91)

10 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle wurden in 3 mL säurefreiem Ethylacetat suspendiert. Der Ansatz wurde dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend 30 min unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. 25 mg (45  $\mu\text{mol}$ ) 4,19-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclononadecaphan-9-en (**88**) wurden in 3 mL säurefreiem Ethylacetat gelöst und zu der Suspension gegeben. Nach zweimaligem Spülen mit Wasserstoff wurde die Suspension 18 h bei Raumtemperatur unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt und anschließend durch bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan) filtriert.



**Ausb.:** 15 mg (27  $\mu\text{mol}$ , 60 %) gelblicher Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2924 (aliph. C–H), 1605, 1488 (Ringschw.), 1249, 1173 (C–O–C), 835 (1,4-disubst. Benzol)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 – 1.45 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.15 ( $m_c$  mit t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.11 ( $m_c$ , 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.73 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.05 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 8.24 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.42 ( $m_c$  mit d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.8, 25.9, 28.5, 28.9, 29.3, 29.3, 29.7 (t,  $\text{CH}_2$ ), 30.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 68.3 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 115.2 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.3 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.5 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.4 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.2 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 130.4 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.6 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.4 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.3 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

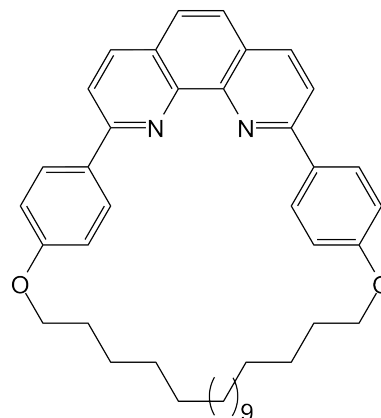
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 559 (75)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 558 (58)  $[\text{M}]^+$ , 364 (100)  $[\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 558.3247, gef. 558.3246 ( $\Delta$  = 0.1 ppm),  $\text{C}_{37}^{13}\text{CH}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 559.3280, gef. 559.3229 ( $\Delta$  = 9.2 ppm).

### 8.6.15 4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotricosaphan (92)

Nach Suspension von 6 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle in 2 mL säurefreiem Ethylacetat wurde die Suspension zweimal mit Wasserstoff gespült. 35 mg (57  $\mu\text{mol}$ ) 4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,9)-1,10-phenanthrolina-cyclotricosaphan-11-en (89) wurden in 3 mL säurefreiem Ethylacetat gelöst und zur Suspension gegeben. Nachdem zweimal mit Wasserstoff gespült worden war, wurde der Ansatz 16 h bei Raumtemp. unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Die Suspension wurde durch bas. Aluminiumoxid filtriert (Dichlormethan), und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.



**Ausb.:** 20 mg (33  $\mu\text{mol}$ , 58 %) gelblicher Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2928 (aliph. C–H), 1607, 1583, 1491 (Ringschw.), 1250, 1024 (C–O–C), 833 (1,4-disubst. Benzol)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.24 – 1.43 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.08 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.11 ( $m_c$  mit d,  $J$  = 8.8 Hz, 4 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.71 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.06 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.2 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.43 ( $m_c$  mit d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 4 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.9, 26.1, 29.1, 29.2, 29.50, 29.55, 29.6 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.8 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 68.2 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.8 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 119.2 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.5 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.5 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.0 (d, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 132.0 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 136.7 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 156.4 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 160.6 (s, 4- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 615 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

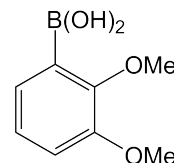
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 614 (71)  $[\text{M}]^+$ , 364 (100)  $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 614.3872, gef. 614.3867 ( $\Delta$  = 0.8 ppm),  $\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{50}\text{N}_2\text{O}_2$ , ber. 615.3906, gef. 615.3903 ( $\Delta$  = 0.4 ppm).

## 8.7 Synthese von 2,3-disubstituierten Arylbrückenköpfen und den entsprechenden arylierten Phenanthrolinen

### 8.7.1 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure (96)

4.99 g (36.1 mmol) Veratrol (1,2-Dimethoxybenzol, **95**) wurden in 25 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 15.9 mL (39.8 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) hinzugefügt. Nach 2 h Rühren bei dieser Temp.



wurden 4.10 mL (36.1 mmol) Trimethylborat in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran zugegeben, und der Ansatz wurde weitere 1.5 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 125 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 20 mL 10proz. Salzsäure sowie dreimal mit je 20 mL 10proz. Natronlauge gewaschen. Die wässr. Phasen wurden vorsichtig vereint und zweimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Nach Einstellung eines pH-Wertes von 1 mit konz. Salzsäure wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Ausb.:** 1.70 g (5.64 mmol, 31 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[172]</sup> 60 %.

Die Auswertung der Analytik weist darauf hin, dass das Dimer der Boronsäure entstanden ist.

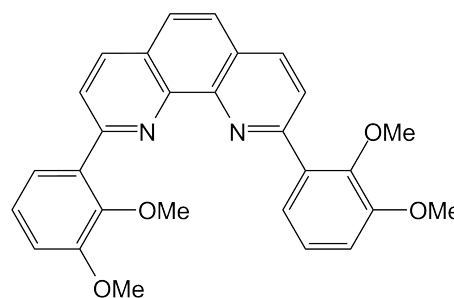
**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3356 (OH), 2998 (aliph. C–H), 1577, 1474 (Ringschw.), 1266, 1032 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.86 – 3.98 (m, 12 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.20 (s, 1 H, OH), 6.88 – 7.17 (m, 4 H, 4,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.33 – 7.51 (m, 2 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 325 (100)  $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)_2\text{B}(\text{OH})+\text{Na}]^+$ , 302 (4)  $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)_2\text{B}(\text{OH})]^+$ .

### 8.7.2 2,9-Bis(2,3-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (100)

219 mg (879  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) wurden in 40 mL 1,2-Dimethoxyethan und 10 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 400 mg (max. 1.32 mmol des Monomers) der 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure (**96**), 1.04 g (3.30 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 101 mg (87.4  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde der Ansatz 66 h unter



Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 30 mL deion. Wasser und 30 mL Dichlormethan zugefügt und die entstandenen Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je ca. 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ca. 40 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt über bas. Aluminiumoxid filtriert (Dichlormethan) und aus Cyclohexan/Dichlormethan umkristallisiert.

**Ausb.:** 367 mg (811  $\mu\text{mol}$ , 92 %) farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 209–210 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2924 (aliph. C–H), 1577, 1466 (Ringschw.), 1260, 1034 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.80 (s, 6 H, 3- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$ ), 3.95 (s, 6 H, 2- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$ ), 7.02 (dd,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.23 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.78 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2 H, 4- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.82 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.25 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.29 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 56.0 (q, 2- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$ ), 61.4 (q, 3- $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$ ), 112.9 (d, 6- $\text{C}_{Ar}$ ), 123.9 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 124.3 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 124.5 (d, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 126.1 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.6 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 135.1 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 135.8 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.2 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 147.7 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 153.1 (s, 3- $\text{C}_{Ar}$ ), 156.2 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 452 (100)  $[\text{M}]^+$ .

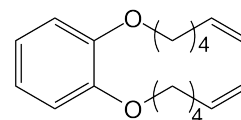
**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 453 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$  (452.17);  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4+\text{Na}^+$ , ber. 475.1628, gef. 475.1602 ( $\Delta$  = -5.4 ppm),  $\text{C}_{27}^{13}\text{CH}_{24}\text{N}_2\text{O}_4+\text{Na}^+$ , ber. 476.1661, gef. 476.1667 ( $\Delta$  = 1.3 ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{28}H_{24}N_2O_4$  (452.17), ber. C 74.32, H 5.35, N 6.19;  $C_{28}H_{24}N_2O_4 \cdot 0.1 C_6H_{12}$ , ber. C 74.52, H 5.52, N 6.08, gef. C 74.81, H 5.44, N 6.42.

### 8.7.3 1,2-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (98)

1.00 g (9.08 mmol) Brenzkatechin (**97**) wurden in 25 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 7.55 g (54.6 mmol) Kaliumcarbonat und 4.77 g (22.7 mmol) 1-Iod-5-hexen (**36**) wurde die Suspension 16 h bei 70 °C unter



Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit je 20 mL 2 N Natronlauge und Diethylether aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 20 mL 2 N Natronlauge und einmal mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 15 : 1,  $R_f = 0.23$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 1.74 g (6.34 mmol, 70 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3074$  (arom. C–H), 2938 (aliph. C–H), 1596, 1503 (Ringschw.), 1258, 1223, 1035 (C–O–C), 743 (1,2-disubst. Benzol)  $cm^{-1}$ .

**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.55 - 1.61$  (m, 4 H,  $CH_2CH_2CH=$ ), 1.79 – 1.86 (m, 4 H,  $CH_2CH_2O$ ), 2.13 ( $m_c$ , 4 H,  $CH_2CH=$ ), 4.05 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H,  $CH_2O$ ), 4.96 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $=CHH_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $=CHH_{trans}$ ), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.1$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $CH=CH_2$ ), 6.88 (s, 4 H, 3,4,5,6- $C_{Ar}H$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 25.3$  (t,  $O(CH_2)_2CH_2$ ), 28.7 (t,  $CH_2CH=$ ), 33.4 (t,  $OCH_2CH_2$ ), 68.5 (t,  $OCH_2$ ), 111.6 (d, 4,5- $C_{Ar}$ ), 115.0 (t,  $=CH_2$ ), 121.3 (d, 3,6- $C_{Ar}$ ), 138.2 (d,  $CH=CH_2$ ), 145.8 (s, 1,2- $C_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $CHCl_3/MeOH$ ):  $m/z$  (%) = 297 (100)  $[M+Na]^+$ .

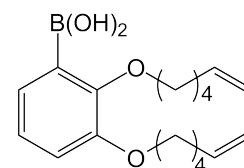
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 274 (15)  $[M]^+$ , 110 (100)  $[C_6H_6O_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 275 (100)  $[M+H]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $C_{18}H_{26}O_2$ , ber. 274.1933, gef. 274.1934 ( $\Delta = -0.4$  ppm),  $C_{17}^{13}CH_{26}O_2$ , ber. 275.1966, gef. 275.1975 ( $\Delta = -3.2$  ppm).

### 8.7.4 2,3-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (99)

660 mg (2.41 mmol) 1,2-Bis(hex-5-enyloxy)benzol (**98**) wurden in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Zugabe von 1.1 mL (2.8 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 M in Hexan-Fraktion) wurde der Ansatz 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt.



Anschließend wurden 0.84 mL (8.0 mmol) Trimethylborat hinzugefügt. Die Lösung erwärmte sich innerhalb von 2 h auf Raumtemp.. Nach Hydrolyse wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Rohausb.:** 542 mg gelbliche Flüssigkeit.

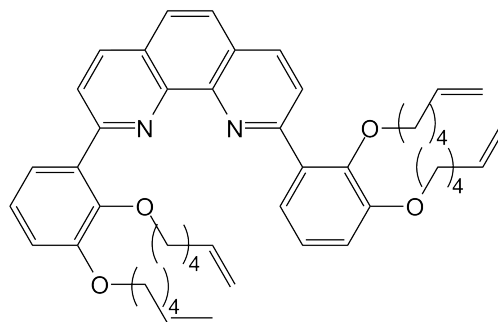
**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3472 (OH), 3075 (arom. C–H), 2934 (aliph. C–H), 1640, 1503, 1454 (Ringschw.), 1325, 1254, 1069 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.50 – 1.65 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.83 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.13 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.00 (t,  $^3J = 6.5\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.96 (ddt,  $^3J_d = 10.1\text{ Hz}$ ,  $^2J_d = 2.1\text{ Hz}$ ,  $^4J_t = 1.2\text{ Hz}$ , 2 H,  $=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.2\text{ Hz}$ ,  $^2J_d = 2.1\text{ Hz}$ ,  $^4J_t = 1.6\text{ Hz}$ , 2 H,  $=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.1\text{ Hz}$ ,  $^3J_d = 10.0\text{ Hz}$ ,  $^3J_t = 6.8\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.97 (dd,  $^3J = 8.0\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.7\text{ Hz}$ , 1 H, 4- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.01 (dd,  $^3J = 8.0\text{ Hz}$ ,  $^3J = 7.3\text{ Hz}$ , 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 7.36 (dd,  $^3J = 7.3\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.8\text{ Hz}$ , 1, 6- $\text{C}_{Ar}$ ), 7.47 (s, 2 H, OH) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 597 (58)  $[\text{M}(\text{Dimer})+\text{Na}]^+$ , 369 (100)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

### 8.7.5 2,9-Bis[2,3-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (101)

392 mg (max. 1.23 mmol) des Rohproduktes der 2,3-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**99**) wurden in 12 mL 1,2-Dimethoxyethan und 3 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 100 mg (408  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**), 50 mg (41  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 592 mg (1.84 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde der Ansatz



16 h bei 70 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je ca. 15 mL deion. Wasser und Dichlormethan zugefügt und die entstandenen Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je ca. 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Filtrieren über bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan) wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Chromatotron 4 mm, Kieselgel, Dichlormethan,  $R_f \approx 0.10$ ). Im Rohprodukt konnte das disubstituierte Phenanthrolin **101** nachgewiesen werden, jedoch ließen sich nur 19 mg in Mischfraktion isolieren.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , Rohprodukt):  $m/z$  (%) = 725 (100) [**101**+H]<sup>+</sup>, 511, 509 (16, 40) [**103**+H]<sup>+</sup>.

**Ausb.:** 19 mg gelbliches Öl in Mischfraktion.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ausgewählte Signale):  $\delta$  = 1.44 – 1.46 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.84 – 1.93 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.07 – 2.19 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.00 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.07 (t,  $^3J \approx 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.91 – 5.09 (m, 8 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.75 – 5.89 (m, 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.86 (m<sub>c</sub>, 6 H, 4,5,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.57 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.74 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.18 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

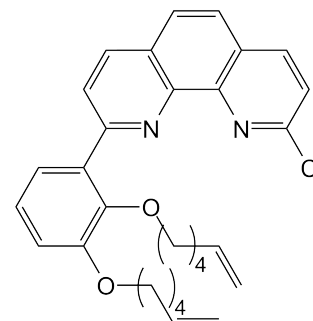
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 724.5 (21) [M]<sup>+</sup>, 655.5 (32) [ $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_4$ ]<sup>+</sup>, 274 (26) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ]<sup>+</sup>, 110 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ , ber. 724.4240, gef. 724.4240 ( $\Delta = 0$  ppm),  $\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ , ber. 725.4274, gef. 725.4276 ( $\Delta = 0.2$  ppm).



### 2-[2,3-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (103)

Aus dem Ansatz der Suzuki-Kupplung zu 2,9-Bis[2,3-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**101**) konnte das monosubstituierte Phenanthrolin **103** nach chromatographischer Reinigung (Chromatotron 4 mm, Kieselgel, Dichlormethan,  $R_f \approx 0.15$ ) isoliert werden.



**Ausb.:** 20 mg (41  $\mu$ mol, 10 %).

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2924$  (aliph. C–H), 1581, 1491 (Ringschw.), 1124, 1069 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.65$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 1.86 – 1.94 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.16 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.87 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.07 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.82 (ddt,  $^3J_d = 10.0$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 4.85 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 4.99 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.05 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 1.9$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.66 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.85 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.8$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.02 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.22 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.62 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H, 3- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.77 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.78 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.86 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, 6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.20 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.25 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.31 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.2, 25.5$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.9, 29.4 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.4, 33.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 68.6, 73.9 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 114.3, 114.8 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 114.4 (d, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 123.8 (d, 3- $\text{C}_{Phen}$ ), 124.1 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 124.4 (d, 6- $\text{C}_{Ar}$ ), 125.3 (d, 8- $\text{C}_{Phen}$ ), 125.8 (d, 5- $\text{C}_{Phen}$ ), 126.8 (d, 6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.4 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 127.8, 135.0 (2 s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 135.4 (d, 4- $\text{C}_{Phen}$ ), 138.5 (s, 7- $\text{C}_{Phen}$ ), 138.7 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 138.7 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 144.9 (s, 10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 146.3 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 147.1 (s, 3- $\text{C}_{Ar}$ ), 151.3 (s, 9- $\text{C}_{Phen}$ ), 152.6 (s, 10a- $\text{C}_{Phen}$ ), 157.3 (s, 2- $\text{C}_{Phen}$ ) ppm.

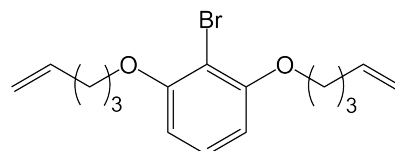
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 489, 487 (19, 100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}^{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$ , ber. 486.2074, gef. 486.2074 ( $\Delta = 0.1$  ppm),  $\text{C}_{29}^{13}\text{CH}_3^{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$  ber. 487.2108, gef. 487.2083 ( $\Delta = 5.1$  ppm).

## 8.8 Synthese des Vorläufers für einen bifunktionellen Katalysator

### 8.8.1 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)benzol (106)

1.84 g (9.71 mmol) 2-Bromresorcin (**14**), 2.50 g (2.98 mL, 29.1 mmol) 4-Penten-1-ol (**105**) und 5.10 g (19.4 mmol) Triphenylphosphin wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. 5.71 mL (29.1 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) wurden



langsam unter Eiskühlung zugetropft, und die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 30 mL deion. Wasser und 7 mL 2 N Natronlauge wurde weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase anschließend dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 30 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 10 mL Cyclohexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen, weiterer Feststoff mit Cyclohexan gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9 : 1,  $R_f = 0.53$ ) gereinigt. Neben dem gewünschten Produkt konnten 340 mg 2-Brom-1-hydroxy-3-(pent-4-enyloxy)benzol isoliert werden ( $R_f = 0.24$ ).

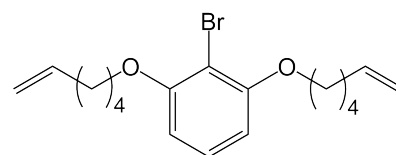
**Ausb.:** 1.98 g (6.09 mmol, 63 %) farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.93$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.30 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.03 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.00 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 1.9$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.07 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 1.8$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.86 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.8$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.53 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.16 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 245 (100)  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 190, 188 (84, 88)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{16}]^+$ .

### 8.8.2 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)benzol (107)

3.78 g (20.0 mmol) 2-Bromresorcin (**14**), 15.0 mL (12.6 g, 60 mmol) 5-Hexen-1-ol (**47**) und 10.5 g (40.0 mmol) Triphenylphosphin wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 100 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Eiskühlung wurden langsam 11.8 mL (12.1 g, 60.0 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 60 mL deion. Wasser und 15 mL 2 N Natronlauge wurde der Ansatz 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die wässr. Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9 : 1,  $R_f = 0.60$ ) gereinigt.



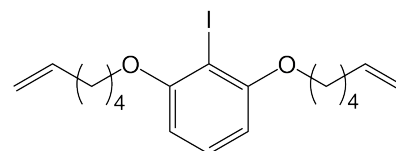
**Ausb.:** 5.38 g (15.3 mmol, 76 %) farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.85 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.14 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.03 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.04 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.84 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.53 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.16 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 273 (68)  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 190, 188 (98, 100)  $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{20}]^+$ .

### 8.8.3 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-2-iodbenzol (108)

2.00 g (8.48 mmol) 2-Iodresorcin (**12**) wurden in 32 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und nach Zugabe von 4.40 g (21.0 mmol) 1-Iod-5-hexen (**36**) und 7.02 g (50.6 mmol) Kaliumcarbonat 18 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mit je 20 mL 2 N Natronlauge



und Diethylether aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 20 mL 2 N Natronlauge und einmal mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das

Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 9 : 1,  $R_f = 0.69$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 2.81 g (7.04 mmol, 83 %) farbloses Öl.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2937$  (aliph. C–H), 1570, 1458 (Ringschw.), 1273, 1197 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.56 - 1.72$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.78 – 1.93 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.15 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.02 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.85 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.44 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.19 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.4$  (t,  $\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 28.6 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 33.3 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 69.1 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 79.2 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 105.0 (d, 4,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.7 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 129.5 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 138.6 (d,  $=\text{CH}$ ), 159.1 (s, 1,3- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  (%) = 423 (100)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 401 (55)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

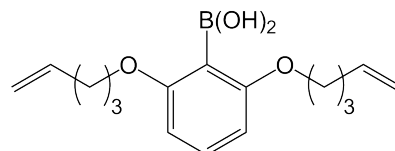
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 400 (1)  $[\text{M}]^+$ , 273 (37)  $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 236 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 401 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 319 (16)  $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2]^+$ , 273 (5)  $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 236 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{IO}_2$  (400.09), ber. C 54.01, H 6.29, gef. C 54.18, H 6.52.

#### 8.8.4 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (109)

1.98 g (6.09 mmol) 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (**106**) wurden in 35 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach Zugabe von 2.68 mL (6.73 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) unter Stickstoff-Atmosphäre wurde



die Lösung 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, bevor 2.00 mL (20.2 mmol) Trimethylborat hinzugefügt wurden. Nach 2 h Rühren, wobei sich der Ansatz langsam auf Raumtemp. erwärmte, wurden 20 mL deion. Wasser zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässr. Phase wurde dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert sowie die vereinten org. Phasen mit ca. 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f = 0.18$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 1.38 g (4.76 mmol, 78 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[25]</sup> 86 %.

**Schmp.:** 36 °C, Lit.:<sup>[88]</sup> 37–37.5 °C.

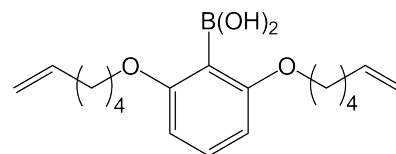
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.96$  (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.25 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.09 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.02 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 1.8$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.08 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 1.8$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.82 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.60 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.33 (s, 2 H,  $\text{B(OH)}_2$ ), 7.34 (t,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 290 (53)  $[\text{M}]^+$ , 154 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{BO}_4]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 291 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 8.8.5 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (110)

**Variante A:** 3.13 g (8.86 mmol) 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)benzol (**107**) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf  $-78$  °C wurden 3.90 mL (9.79 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) hinzugefügt.



Nach 1 h Rühren bei  $-78$  °C wurden 2.91 mL (29.4 mmol) Trimethylborat zugegeben und 2 h gerührt, wobei sich der Ansatz langsam auf Raumtemp. erwärmte. Die Reaktion wurde mit 20 mL deion. Wasser hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert und die vereinten org. Phasen anschließend mit ca. 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 2.41 g (7.58 mmol, 86 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[25]</sup> 86 %.

**Variante B:** Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden 2.03 g (5.08 mmol) 1,3-Bis(hex-5-enyloxy)-2-iodbenzol (**108**) in 45 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78$  °C abgekühlt. Nach Zugabe von 2.32 mL (5.83 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) wurde 1 h bei  $-78$  °C gerührt. Anschließend wurden 4.82 mL (18.0 mmol) Tributylborat zugegeben und 2 h gerührt, wobei sich der Ansatz langsam auf Raumtemp. erwärmte. Durch

Zugabe von 20 mL deion. Wasser wurde die Reaktion hydrolysiert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ca. 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt.

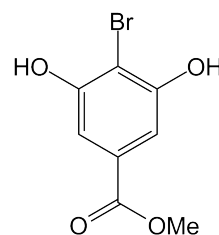
**Ausb.:** 931 mg (2.93 mmol, 58 %) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.58$  ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.87 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.13 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.08 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.98 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.80 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.60 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.33 (s, 2 H,  $\text{B}(\text{OH})_2$ ), 7.34 (t,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**MS** (ESI, MeOH, Nachweis als Dimethylester):  $m/z$  (%) = 715 (48)  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ , 369 (100)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

### 8.8.6 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (112)

10.0 g (42.9 mmol) 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäure (**111**) wurden in 100 mL wasserfreiem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2.5 mL konz. Schwefelsäure wurde der Ansatz 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. weitestgehend entfernt. Nach Zugabe von 100 mL deion. Wasser und 400 mL Diethylether wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Chloroform umkristallisiert.



**Ausb.:** 9.76 g (39.7 mmol, 92 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[90]</sup> 64 %.

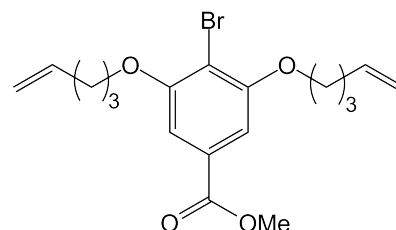
**Schmp.:** 228–229 °C, Lit.:<sup>[90]</sup> 230 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3.8$  (s, 3 H,  $\text{ArCOOCH}_3$ ), 7.0 (s, 2 H, 2,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 10.5 (br. s, 2 H,  $\text{ArOH}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 248, 246 (68, 62)  $[\text{M}]^+$ , 217, 215 (99, 100)  $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ , 189, 187 (22, 23)  $[\text{M}-\text{COOCH}_3]^+$ .

### 8.8.7 4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzoesäuremethylester (113)

5.00 g (20.4 mmol) 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (**112**), 6.25 mL (5.25 g, 61.1 mmol) 4-Penten-1-ol (**105**) und 10.7 g (40.7 mmol) Triphenylphosphin wurden in 100 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei 0 °C langsam 12.0 mL (61.1 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) hinzuge-  
tropft. Der Ansatz wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.



Nach Zugabe von 60 mL deion. Wasser und 15 mL 2 N Natronlauge wurde die Lösung 30 min gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert, die vereinten org. Phasen mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 5 : 1,  $R_f = 0.41$ ) gereinigt.

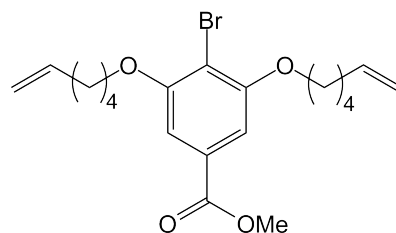
**Ausb.:** 5.86 g (15.3 mmol, 75 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[90]</sup> 97 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.96$  (m<sub>c</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.31 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.93 (s, 3 H, ArCOOCH<sub>3</sub>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 5.01 (tdd, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 10.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>d</sub> = 2.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>t</sub> = 1.1 Hz, 2 H, CH=CHH<sub>cis</sub>), 5.08 (tdd, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 17.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>d</sub> = 2.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>t</sub> = 1.6 Hz, 2 H, CH=CHH<sub>trans</sub>), 5.87 (tdd, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 16.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>t</sub> = 6.7 Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 7.20 (s, 2 H, 2,6-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 384, 382 (10, 10) [M]<sup>+</sup>, 353, 351 (9, 10) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 303 (30) [M-Br]<sup>+</sup>, 248, 246 (65, 67) [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 235 (100) [C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 217, 215 (54, 57) [C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

### 8.8.8 4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester (114)

10.0 g (40.7 mmol) 4-Brom-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (**112**), 14.5 mL (12.2 g, 122 mmol) 5-Hexen-1-ol (**47**) und 21.4 g (81.4 mmol) Triphenylphosphin wurden in 200 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Bei 0 °C wurden unter Stickstoff-Atmosphäre langsam 24.0 mL (24.6 g, 122 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) dazugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 120 mL deion. Wasser und 30 mL 2 N Natronlauge wurde weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 5 : 1,  $R_f = 0.45$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 13.4 g (32.7 mmol, 80 %), Lit.:<sup>[90]</sup> 80 %.

**Schmp.:** 31 °C, Lit.:<sup>[90]</sup> 31 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.59 - 1.68$  (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87 (m<sub>c</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.15 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.92 (s, 3 H, ArCOOCH<sub>3</sub>), 4.09 (t, <sup>3</sup> $J = 6.4$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.98 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 10.1$  Hz, <sup>2</sup> $J_d = 2.0$  Hz, <sup>4</sup> $J_t = 1.1$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>cis</sub>), 5.05 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 17.1$  Hz, <sup>2</sup> $J_d = 2.0$  Hz, <sup>4</sup> $J_t = 1.6$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>trans</sub>), 5.84 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 17.0$  Hz, <sup>3</sup> $J_d = 10.2$  Hz, <sup>3</sup> $J_t = 6.7$  Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 7.20 (s, 2 H, 2,6-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

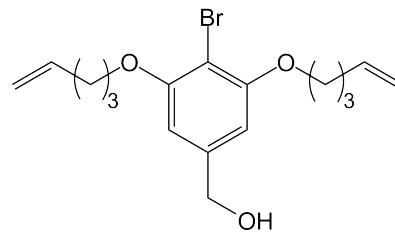
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 412, 410 (1, 1) [M]<sup>+</sup>, 381, 379 (2, 2) [M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 331 (100) [M-Br]<sup>+</sup>, 248, 246 (78, 79) [M-C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>4</sub> (410.11), ber. C 58.40, H 6.62, gef. C 58.59, H 6.78.



### 8.8.9 4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzylalkohol (115)

Zu 5.62 g (14.7 mmol) 4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzoesäuremethylester (**113**), gelöst in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran, wurden unter Stickstoff-Atmosphäre und Eiskühlung 32.8 mL einer 1 M Lösung Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in Hexan-Fraktion so getropft, dass die Temp. nicht über 20 °C stieg. Der Ansatz wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden unter Eiskühlung 12 mL deion. Wasser hinzugefügt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und fünfmal mit je 20 mL Ethylacetat gewaschen. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.34$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 3.77 g (10.6 mmol, 72 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[90]</sup> 90 %.

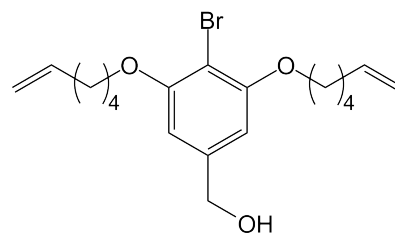
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.79$  (t,  $^3J = 6.0$  Hz, 1 H, OH), 1.93 (m<sub>c</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.29 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.03 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.63 (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>O), 5.00 (tdd,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>cis</sub>), 5.08 (tdd,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>trans</sub>), 5.86 (tdd,  $^3J_d = 16.9$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.54 (s, 2 H, 2,6-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 356, 354 (3, 3) [M]<sup>+</sup>, 275 (100) [M-Br]<sup>+</sup>, 220, 218 (43, 45) [M-2 C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 357, 355 (92, 100) [M+H]<sup>+</sup>, 339, 337 (46, 45) [M-OH]<sup>+</sup>

### 8.8.10 4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)benzylalkohol (116)

6.00 g (14.6 mmol) 4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester (**114**) wurden in 45 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff-Atmosphäre und unter Kühlung wurden 32.7 mL einer 1 M Lösung Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in Hexan-Fraktion so zugetropft, dass die Temp. nicht über 20 °C stieg. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden vorsichtig unter Eiskühlung 13 mL deion. Wasser hinzugefügt, und der Ansatz wurde 10 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und fünfmal mit je ca. 20 mL



Ethylacetat gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.37$ ) gereinigt.

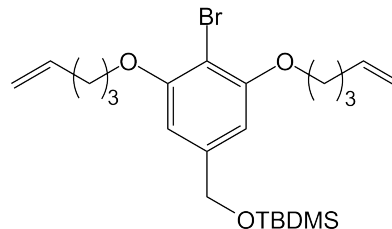
**Ausb.:** 5.29 g (13.9 mmol, 95 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[90]</sup> 87 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.57 - 1.70$  (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.71 (t, <sup>3</sup> $J = 6.0$  Hz, 1 H, OH), 1.80 - 1.90 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.14 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.03 (t, <sup>3</sup> $J = 6.4$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.64 (d, <sup>3</sup> $J = 6.0$  Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>O), 4.97 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 10.2$  Hz, <sup>2</sup> $J_d = 2.1$  Hz, <sup>4</sup> $J_t = 1.2$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>cis</sub>), 5.04 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 17.1$  Hz, <sup>2</sup> $J_d = 2.1$  Hz, <sup>4</sup> $J_t = 1.6$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>trans</sub>), 5.84 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 16.9$  Hz, <sup>3</sup> $J_d = 10.3$  Hz, <sup>3</sup> $J_t = 6.7$  Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.55 (s, 2 H, 2,6-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 385, 383 (100, 100) [M+H]<sup>+</sup>, 303 (74) [M-Br]<sup>+</sup>.

### 8.8.11 2-Brom-5-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-1,3-bis(pent-4-enyloxy)benzol (117)

3.46 g (9.78 mmol) 4-Brom-3,5-bis(pent-4-enyloxy)benzylalkohol (**115**) und 4.00 g (59.5 mmol) Imidazol wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 120 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Bei 0 °C wurden im Stickstoffstrom 1.52 g (10.2 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid hinzugefügt, anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 mL deion. Wasser wurde die wässr. Phase zweimal mit je ca. 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1,  $R_f = 0.71$ ) gereinigt.



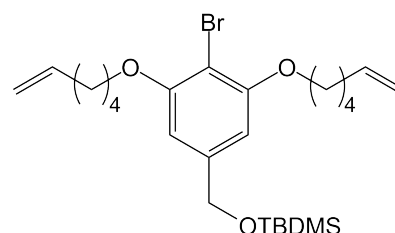
**Ausb.:** 4.21 g (9.00 mmol, 92 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[90]</sup> 87 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.10$  (s, 6 H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.94 (br. s, 9 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.87 - 1.98 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.29 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>CH=), 4.02 (t, <sup>3</sup> $J = 6.4$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.67 (s, 2 H, ArCH<sub>2</sub>O), 4.99 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 10.2$  Hz, <sup>2</sup> $J_d = 2.1$  Hz, <sup>2</sup> $J_t = 1.2$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>cis</sub>), 5.07 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 17.1$  Hz, <sup>2</sup> $J_d = 2.0$  Hz, <sup>4</sup> $J_t = 1.6$  Hz, 2 H, CH=CHH<sub>trans</sub>), 5.86 (tdd, <sup>3</sup> $J_d = 16.9$  Hz, <sup>3</sup> $J_d = 10.2$  Hz, <sup>3</sup> $J_t = 6.8$  Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.56 (br. s, 2 H, 4,6-C<sub>Ar</sub>H) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 470, 468 (4, 4)  $[M]^+$ , 413, 411 (99, 100)  $[M-C(CH_3)_3]^+$ , 389 (35)  $[M-Br]^+$ .

### 8.8.12 2-Brom-5-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-1,3-bis(hex-5-enoxy)benzol (118)

6.00 g (15.7 mmol) 4-Brom-3,5-bis(hex-5-enoxy)benzylalkohol (**116**) und 6.44 g (94.5 mmol) Imidazol wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 200 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Bei 0 °C wurden im Stickstoffstrom 2.45 g (16.2 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid zugefügt. Anschließend wurde der Ansatz 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 mL deion. Wasser und anschließender Phasentrennung wurde die wässr. Phase zweimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden zweimal mit je 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 1,  $R_f$  = 0.65) gereinigt.



**Ausb.:** 7.26 g (14.6 mmol, 93 %) farblose Flüssigkeit.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3075 (arom. C–H), 2930, 2857 (aliph. C–H), 1640, 1588, 1460 (Ringschw.), 1255, 1110 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.10 (s, 6 H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95 (br. s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.56 – 1.67 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.80 – 1.89 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.14 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.02 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.68 (s, 2 H, Ar- $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.97 (tdd,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (tdd,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.1$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.83 (tdd,  $^3J_d = 16.9$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.8$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.52 (br. s, 2 H, 4,6- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –5.2 (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.3 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 25.9 (q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.6 (t,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 64.7 (t,  $\text{ArOCH}_2$ ), 69.0 (t,  $\text{SiOCH}_2\text{Ar}$ ), 100.0 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 103.2 (d, 4,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.7 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 138.6 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 142.1 (s, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 156.5 (s, 1,3- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

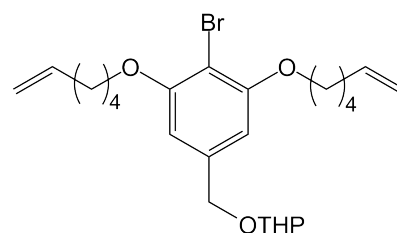
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 498, 496 (2, 2)  $[M]^+$ , 441, 439 (100, 93)  $[M-C(CH_3)_3]^+$ , 417 (25)  $[M-Br]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 499, 497 (76, 69)  $[M+H]^+$ , 441, 439 (48, 56)  $[M-C(CH_3)_3]^+$ , 417 (29)  $[M-Br]^+$ , 367, 365 (89, 100)  $[M-C_6H_{15}OSi]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $C_{25}H_{41}BrO_3Si$  (496.20), ber. C 60.35, H 8.31, gef. C 60.55, H 8.59.

### 8.8.13 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-5-(2-tetrahydropyran-2-ylmethoxy)benzol (119)

226 mg (592  $\mu$ mol) 4-Brom-3,5-bis(hex-5-enyloxy)-benzylalkohol (**116**) wurden in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 0.27 mL (0.25 g, 3.0 mmol) Dihydropyran und 1.1 mg (59  $\mu$ mol) *p*-Toluolsulfonsäure wurde der Ansatz 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 4 mL Diethylether wurde die Lösung mit einer Mischung aus 2 mL ges.



Natriumchlorid-Lösung, 2 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 3 mL deion. Wasser gewaschen und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 4 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 6 : 1,  $R_f$  = 0.30) gereinigt.

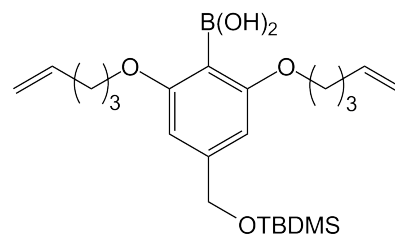
**Ausb.:** 260 mg (556  $\mu$ mol, 94 %) farbloses Öl, Lit.:<sup>[90]</sup> 88 %.

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.52 – 1.91 (m, 14 H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ,  $OCH_2CH_2$ ,  $C_{THP}H_2$ ), 2.14 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $CH_2CH=$ ), 3.48 – 3.58 (m, 1 H,  $CH_2O$ ), 3.84 – 4.03 (m, 1 H,  $CH_2O$ ), 4.03 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 4 H,  $ArOCH_2$ ), 4.46 (td,  $^2J$  = 12.3 Hz,  $^4J$  = 0.5 Hz, 1 H,  $ArCH_2O$ ), 4.67 (dd,  $J$  = 4.1 Hz,  $J$  = 2.5 Hz, 1 H,  $-OCHO-$ ), 4.71 (td,  $^2J$  = 12.3 Hz,  $^4J$  = 0.6 Hz, 1 H,  $ArCH_2O$ ), 4.97 (tdd,  $^3J$  = 10.2 Hz,  $^2J$  = 2.1 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2 H,  $CH=CHH_{cis}$ ), 5.04 (tdd,  $^3J$  = 17.1 Hz,  $^2J$  = 2.0 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2 H,  $CH=CHH_{trans}$ ), 5.84 (tdd,  $^3J$  = 16.9 Hz,  $^3J$  = 10.2 Hz,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2 H,  $CH=CH_2$ ), 6.55 (br. s, 2 H, 4,6- $C_{Ar}$ -H) ppm.

**MS** (ESI,  $CHCl_3/MeOH$ ):  $m/z$  (%) = 491, 489 (100, 85)  $[M+Na]^+$ .

### 8.8.14 4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (120)

1.50 g (3.21 mmol) 2-Brom-5-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-1,3-bis(pent-4-enyloxy)benzol (**117**) wurden in 23 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Zugabe von 1.67 mL (4.16 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 M Lösung in Hexan-Fraktion) wurde der Ansatz 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 1.52 mL (13.1 mmol) Trimethylborat hinzugefügt.



Die Lösung wurde 2 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemp. erwärmte. Nach Zugabe von 15 mL deion. Wasser und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 8 : 1,  $R_f = 0.12$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 950 mg (2.19 mmol, 68 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[90]</sup> 81 %.

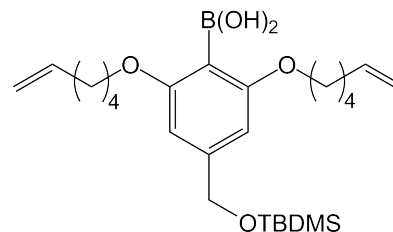
**Schmp.:**  $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.11$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.95 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.24 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.08 (t,  $^3J = 6.5\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 4.73 (br. s, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 5.02 (tdd,  $^3J_d = 10.1\text{ Hz}$ ,  $^2J_d = 1.9\text{ Hz}$ ,  $^4J_t = 1.2\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.07 (tdd,  $^3J_d = 17.1\text{ Hz}$ ,  $^2J_d = 1.9\text{ Hz}$ ,  $^4J_t = 1.5\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.82 (tdd,  $^3J_d = 16.9\text{ Hz}$ ,  $^2J_d = 10.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_t = 6.7\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.59 (br. s, 2 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.29 (s, 2 H,  $\text{ArB}(\text{OH})_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 434 (7)  $[\text{M}]^+$ , 377 (100)  $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ .

### 8.8.15 4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenylboronsäure (121)

2.00 g (4.02 mmol) 2-Brom-5-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-1,3-bis(hex-5-enyloxy)benzol (**118**) wurden in 30 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temp. wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 2.09 mL (5.22 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 M Lösung in Hexan-Fraktion) zugefügt. Anschließend wurde der Ansatz 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von 1.91 mL (16.4 mmol) Trimethylborat wurde die Lösung 2 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemp. erwärmte. Nach Zugabe von 15 mL deion. Wasser und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 15 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 8 : 1,  $R_f = 0.27$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 1.41 g (3.05 mmol, 76 %) farbloser Feststoff.

**Schmp.:**  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3511$  (OH), 2930 (aliph. C–H), 1570, 1444 (Ringschw.), 1221, 1109 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.11$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.52 – 1.63 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 1.81 – 1.92 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.10 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 4.07 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 4.72 (s, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 4.98 (tdd,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^2J = 2.0$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{cis}$ ), 5.03 (tdd,  $^3J = 17.1$  Hz,  $^2J = 2.0$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{trans}$ ), 5.81 (tdd,  $^3J = 16.9$  Hz,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^3J = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 6.58 (s, 2 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.31 (s, 2 H,  $\text{ArB}(\text{OH})_2$ ) ppm.

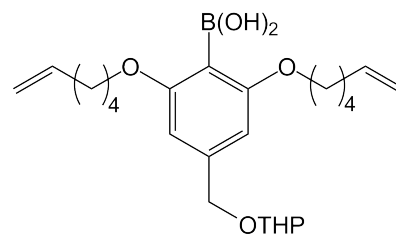
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.2$  (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.4 (q,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.3 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 25.9 (q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.6 (t,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 64.7 (t,  $\text{ArOCH}_2$ ), 69.0 (t,  $\text{SiOCH}_2\text{Ar}$ ), 100.0 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 103.2 (d, 4,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.7 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 138.6 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 142.1 (s, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 156.4 (s, 1,3- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 462 (12)  $[\text{M}]^+$ , 405 (100)  $[\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BO}_5\text{Si}]^+$ , 362 (68)  $[\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Si}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{BO}_5\text{Si}$  (462.30), ber. C 64.92, H 9.37, gef. C 65.01, H 9.51.

### 8.8.16 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-tetrahydropyranyloxymethyl)-phenylboronsäure (122)

2.55 g (5.44 mmol) 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-5-(2-tetrahydropyranyloxymethyl)benzol (**119**) wurden in 60 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  und Zugabe von 2.34 mL (6.04 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) unter Stickstoff-Atmosphäre wurde 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 1.79 mL (17.6 mmol) Trimethylborat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemp. erwärmte. Nach Zugabe von 15 mL deion. Wasser und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ca. 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 3 : 1,  $R_f = 0.31$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 1.84 g (4.25 mmol, 78 %) farblose Flüssigkeit, Lit.:<sup>[90]</sup> 60 %.

**Schmp.:**  $< 20^\circ\text{C}$ .

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3517$  (OH), 3075 (arom. C–H), 2940 (aliph. C–H), 1610, 1560 (Ringschw.), 1445 (aliph. C–H), 1107 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.54 - 1.61$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{O}$ ,  $\text{C}_{\text{THP}}\text{H}_2$ ), 1.61 – 1.70 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 – 1.78 (m, 1 H,  $\text{CHCH}_2\text{CHH}$ ), 1.83 – 1.93 (m, 5 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCHHCH}_2$ ), 2.13 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.53 – 3.58 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.88 – 3.94 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.08 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 4.50 (d,  $^2J = 12.7$  Hz, 1 H,  $\text{ArCHHO}$ ), 4.69 (t,  $^3J = 3.3$  Hz, 1 H,  $-\text{OCHO}-$ ), 4.76 (d,  $^2J = 12.7$  Hz, 1 H,  $\text{ArCHHO}$ ), 4.99 (ddt,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$ ), 5.04 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^2J_d = 2.0$  Hz,  $^4J_t = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$ ), 5.80 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.61 (s, 2 H, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.32 (s, 2 H,  $\text{B}(\text{OH})_2$ ) ppm.

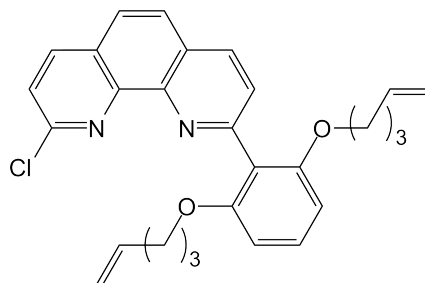
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.5$  (t,  $\text{C}_{\text{THP}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 25.2 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 25.4 (t,  $\text{C}_{\text{THP}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 28.6 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 30.6 (t,  $\text{C}_{\text{THP}}\text{H}_2\text{CH}$ ), 33.3 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 62.4 (t,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 68.5 (t,  $\text{C}_{\text{THP}}\text{H}_2\text{O}$ ), 68.9 (t,  $\text{ArOCH}_2$ ), 97.9 (d,  $-\text{OCHO}-$ ), 104.1 (d, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 115.2 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 138.0 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 143.9 (s, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 165.0 (s, 2,6- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm. Aufgrund von Relaxationseffekten mit dem  $^{11}\text{B}$ -Isotop ist das 1- $\text{C}_{\text{Ar}}$ -Signal sehr intensitätsschwach und im Spektrum nicht zu erkennen.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 432 (1)  $[M]^+$ , 332 (16)  $[C_{19}H_{29}BO_4]^+$ , 124 (100)  $[C_7H_8O_2]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $C_{24}H_{37}BO_6$  (432.27), ber. C 66.67, H 8.63;  $C_{24}H_{37}BO_6 \cdot 0.05 C_6H_{12}$ , ber. C 66.85, H 8.68, gef. C 67.09, H 8.54.

### 8.8.17 2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (123)

853 mg (3.50 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) wurden in 73 mL 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Nach Zugabe von 1.10 g (3.79 mmol) 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (**109**), 404 mg (350  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 3.5 mL 2 N Natriumcarbonat-Lösung wurde bei 80 °C 16 h unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je 40 mL Dichlormethan sowie deion. Wasser zugefügt und die entstandenen Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 30 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über bas. Aluminiumoxid filtriert (Dichlormethan) und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/0.5 % Methanol,  $R_f = 0.38$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 932 mg (2.04 mmol, 60 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[25]</sup> 71 %.

**Schmp.:** 85–86 °C, Lit.:<sup>[88]</sup> 85–87 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.67$  ( $m_c$ , 4 H,  $OCH_2CH_2$ ), 2.03 ( $m_c$ , 4 H,  $CH_2CH=$ ), 4.02 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 4 H,  $OCH_2$ ), 4.73 – 4.81 (m, 4 H,  $CH=CH_2$ ), 5.63 (ddt,  $^3J_d = 17.7$  Hz,  $^3J_d = 9.6$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 2 H,  $CH=CH_2$ ), 6.68 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,5- $C_{Ar}H$ ), 7.31 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 4- $C_{Ar}H$ ), 7.57 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 8- $C_{Phen}H$ ), 7.76 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 3- $C_{Phen}$ ), 7.77 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, 5- $C_{Phen}H^*$ ), 7.88 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1 H, 6- $C_{Phen}H^*$ ), 8.18 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H, 7- $C_{Phen}H$ ), 8.27 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 4- $C_{Phen}H$ ) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

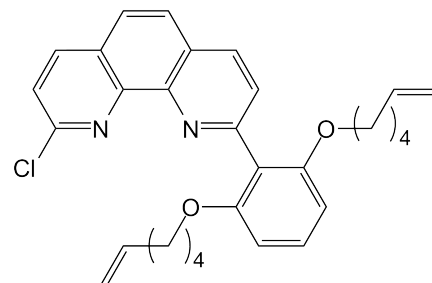
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 460, 458 (36, 100)  $[M]^+$ , 419, 417 (32, 98)  $[M-C_5H_9]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 461, 459 (27, 100)  $[M+H]^+$ .



### 8.8.18 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (124)

1.08 g (4.43 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**2**) wurden in 92 mL 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Nach Zugabe von 1.45 g (4.80 mmol) 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**110**), 511 mg (443  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 4.4 mL 2 N Natriumcarbonat-Lösung wurde das Reaktionsgemisch unter Stickstoff-Atmosphäre 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden



je 40 mL Dichlormethan und deion. Wasser zugefügt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 30 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan über bas. Aluminiumoxid filtriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/0.5 % Methanol,  $R_f = 0.30$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 1.42 g (2.92 mmol, 66 %) farbloser Feststoff, Lit.:<sup>[127]</sup> 78 %.

**Schmp.:** 98–100 °C, Lit.:<sup>[88]</sup> 98–100 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33$  (m<sub>c</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56 (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, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.71 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 10.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>d</sub> = 2.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>t</sub> = 1.1 Hz, 2 H, =CHH<sub>cis</sub>), 4.75 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 17.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>d</sub> = 2.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>t</sub> = 1.6 Hz, 2 H, =CHH<sub>trans</sub>), 5.56 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>d</sub> = 6.7 Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.67 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-C<sub>Ar</sub>H), 7.30 (t, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 4-C<sub>Ar</sub>H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1 H, 8-C<sub>Phen</sub>H), 7.73 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, 3-C<sub>Phen</sub>H), 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, 5-C<sub>Phen</sub>H\*), 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, 6-C<sub>Phen</sub>H\*), 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 7-C<sub>Phen</sub>H), 8.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, 4-C<sub>Phen</sub>) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 488, 486 (31, 76) [M]<sup>+</sup>, 419, 417 (37, 100) [M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 405, 403 (42, 95) [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>.

### 8.8.19 2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-9-[4-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**125**)

466 mg (1.02 mmol) 2-[2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**123**) wurden in 80 mL 1,2-Dimethoxyethan und 16 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 551 mg (1.27 mmol) 4-(2-*tert*-Butyldimethylsilylmethyl)-2,6-bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (**120**), 374 mg (1.16 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 117 mg (102  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde der Ansatz 16 h unter Stickstoff-Atmosphäre bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen

auf Raumtemp. wurden ca. 20 mL deion. Wasser und Dichlormethan zugefügt. Die Phasen wurden getrennt, die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert sowie die vereinten org. Phasen mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.47$ ) gereinigt.

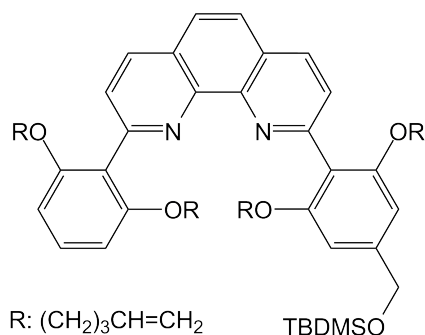
**Ausb.:** 645 mg (793  $\mu\text{mol}$ , 78 %) farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 115–118 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3092$  (arom. C–H), 2929 (aliph. C–H), 1586, 1458 (Ringschw.), 1249, 1102 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.12$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.96 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.54 – 1.61 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.84 – 1.90 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.92 (2 t,  $^3J = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.73 (br. s, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 4.74 – 4.80 (m, 8 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.57 (ddt,  $^3J_d = 17.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_d = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_t = 6.7 \text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.60 (s, 2 H, 3',5'- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.61 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.24 (t,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 7.60, 7.61 (2 d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.80 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.20 (2 d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.2$  (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.5 (s,  $\text{SiC}(\text{Me}_3)_3$ ), 26.0 (q,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.2 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.9 (2 t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 65.0 (t,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 68.3, 68.4 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 103.6, 106.2 (2 d, 3,3',5,5'- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.6 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 119.9 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 121.6 (s, 1'- $\text{C}_{Ar}$ ), 126.0 (2 d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 126.1 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.2 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.4 (d, 4- $\text{C}_{Ar}$ ),



134.7, 134.8 (d, 4,7- $C_{Phen}$ ), 138.1 (d,  $CH=CH_2$ ), 143.4 (s, 4'- $C_{Ar}$ ), 146.3 (s, 10a,10b- $C_{Phen}$ ), 155.0 (s, 2,6- $C_{Ar}$ ), 155.2 (s, 2,6- $C_{Ar}$ ) ppm.

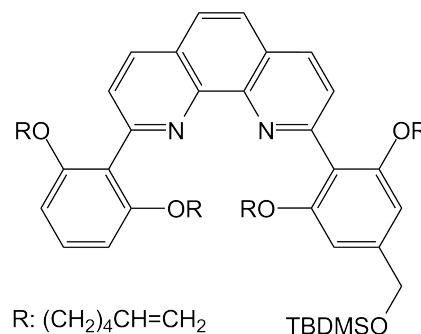
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 812 (100)  $[M]^+$ , 755 (8)  $[M-C(CH_3)_3]^+$ , 744 (12)  $[M-C_5H_8]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 813 (3)  $[M+H]^+$ , 133 (100)  $[C_6H_{16}OSi+H]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $C_{51}H_{64}N_2O_5Si$  (812.46), ber. C 75.33, H 7.93, N 3.45;  $C_{51}H_{64}N_2O_5Si \cdot 0.1 H_2O$ , ber. C 75.16, H 7.94, N 3.44, gef. C 75.02, H 8.01, N 3.40.

### 8.8.20 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[4-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (126)

180 mg (371  $\mu$ mol) 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**124**) wurden in 30 mL Dimethoxyethan und 6 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 160 mg (347  $\mu$ mol) 4-(2-*tert*-Butyldimethylsilylmethyl)-2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**121**), 136 mg (423  $\mu$ mol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 42.5 mg (37.1  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) wurde der Ansatz unter Stickstoff-Atmosphäre 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Zugabe von weiteren 44 mg (95  $\mu$ mol) 4-(2-*tert*-Butyldimethylsilylmethyl)-2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (**121**) wurde der Ansatz erneut 16 h auf 60 °C erhitzt.



Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden ca. 20 mL Dichlormethan und deion. Wasser hinzugefügt und anschließend die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinten org. Phasen mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über bas. Aluminiumoxid filtriert (Dichlormethan). Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.40$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 235 mg (271  $\mu$ mol, 73 %) farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 95–96 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3071$  (arom. C–H), 2933 (aliph. C–H), 1583, 1456 (Ringschw.), 1249, 1096 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.97 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)$ ), 1.17 – 1.29 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.47 – 1.52 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.77 – 1.83 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.91 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.73 (br. s, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 4.71 – 4.79 (m, 8 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.53 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.60 (m<sub>c</sub> mit d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4 H, 3,3',5,5'- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.23 (m<sub>c</sub> mit t,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.79 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.18 (m<sub>c</sub>, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.2$  (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.4 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.1, 25.2 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25.9, 26.0 (q,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.4, 28.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.1, 33.3 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 64.7, 65.1 (t,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 69.0, 69.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 103.7 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 106.3 (d, 3',5'- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.1, 115.2 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 120.0 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 121.7 (s, 1'- $\text{C}_{Ar}$ ), 126.0 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 126.1 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.3 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.4 (d, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 134.8 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 138.7 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 143.2 (s, 4'- $\text{C}_{Ar}$ ), 146.3 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 157.9 (s, 2,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 158.1 (s, 2',6'- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 869 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

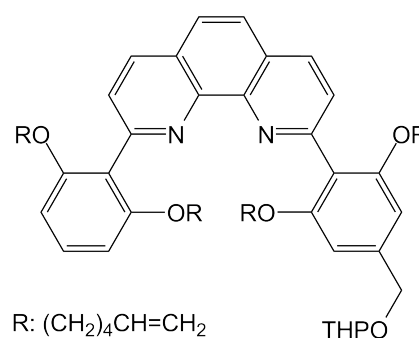
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 868 (100)  $[\text{M}]^+$ , 839 (18)  $[\text{C}_{53}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}]^+$ , 813 (10)  $[\text{C}_{51}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}]^+$ , 811 (9)  $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 799 (29)  $[\text{C}_{50}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}]^+$ , 785 (39)  $[\text{C}_{49}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}]^+$ , 417 (11)  $[\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{Si}]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$  (868.52);  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}+\text{H}^+$ , ber. 869.5283, gef. 869.5260 ( $\Delta = -2.6$  ppm),  $\text{C}_{54}^{13}\text{CH}_{72}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}+\text{H}^+$ , ber. 870.5314, gef. 870.5402 ( $\Delta = 10$  ppm).

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ , ber. 868.5211, gef. 868.5250 ( $\Delta = -4.6$  ppm),  $\text{C}_{53}^{13}\text{C}_2\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ , ber. 870.5278, gef. 870.5234 ( $\Delta = 5.1$  ppm).

### 8.8.21 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-tetrahydropyran-2-ylmethoxy)methyl)phenyl]-1,10-phenanthroline (127)

346 mg (711  $\mu\text{mol}$ ) 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-chlor-1,10-phenanthroline (**124**) und 384 mg (889  $\mu\text{mol}$ ) 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-tetrahydropyran-2-ylmethoxy)methylphenylboronsäure (**122**) wurden in 55 mL 1,2-Dimethoxyethan und 14 mL deion. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 82 mg (71  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 573 mg (1.78 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde die Suspension unter Stickstoff-Atmosphäre 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden ca. 25 mL deion. Wasser und Dichlormethan hinzugefügt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Filtrieren über bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan) wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2 : 1,  $R_f = 0.23$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 190 mg (130  $\mu\text{mol}$ , 32 %) gelblicher Feststoff.

**Schmp.:** 62 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3083$  (arom. C–H), 2938 (aliph. C–H), 1586, 1457 (Ringschw.), 1248, 1098 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.53 – 1.68 (m, 5 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 – 1.76 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.53 – 3.58 (m, 1 H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3.89 – 3.97 (m mit t,  $^3J = 6.4$  Hz, 9 H,  $\text{ArOCH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4.51 (d,  $^2J = 12.3$  Hz, 1 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}-$ ), 4.71 ( $m_c$ , 1 H,  $-\text{OCHO}-$ ), 4.74 (ddt,  $^3J = 17.0$  Hz,  $^2J = 2.0$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$ ), 4.76 ( $m_c$  mit ddt,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^2J = 2.1$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 5 H,  $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$ ,  $\text{ArCHHO}$ ), 5.57 (ddt,  $^3J_t = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.4$  Hz,  $^3J_d = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.61 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 6.63 (s, 2 H, 3',5'- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.24 (t,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.59 (2 d,  $^3J = 8.2$  Hz, 3,8- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 7.79 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.19 (2 d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.0$ , 25.5 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_{\text{THPH}_2}$ ), 28.4, 28.7 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{THPH}_2}$ ), 30.7 (t,  $\text{O}_2\text{CHC}_{\text{THPH}_2}$ ), 33.1 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 62.4 (t,

OCH<sub>2</sub>), 68.9, 70.7 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Ar-CH<sub>2</sub>O), 97.5 (d, OCHO), 105.6 (d, 3,5-C<sub>Ar</sub>), 106.1 (d, 3',5'-C<sub>Ar</sub>), 114.1 (t, CH<sub>2</sub>=CH), 120.6, 121.5 (s, 1,1'-C<sub>Ar</sub>), 125.9, 125.9, 126.0 (d, 3,5,6,8-C<sub>Phen</sub>), 127.3 (s, 4a,6a-C<sub>Phen</sub>), 129.4 (d, 4-C<sub>Ar</sub>), 134.8 (d, 4,7-C<sub>Phen</sub>), 138.6 (d, CH=CH<sub>2</sub>), 139.9 (s, 4'-C<sub>Ar</sub>), 146.3 (s, 10a,10b-C<sub>Phen</sub>), 155.0, 155.1 (s, 2,9-C<sub>Phen</sub>), 157.9, 158.0 (s, 2,2',6,6'-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 839 (10) [M+H]<sup>+</sup>, 838 (3) [M]<sup>+</sup>, 85 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>.

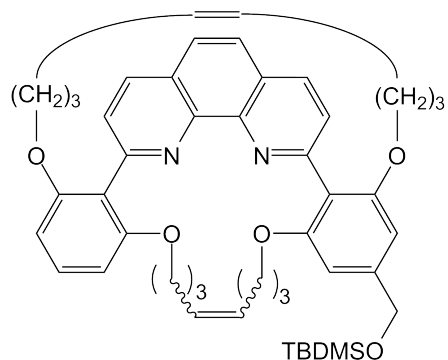
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 838 (100) [M]<sup>+</sup>, 784 (12), 783 (18) [M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 755 (45) [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 739 (12), 737 (11) [M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 671 (15) [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (EI, 70 eV): C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ber. 838.4921, gef. 838.4922 ( $\Delta$  = -0.2 ppm), C<sub>53</sub><sup>13</sup>CH<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ber. 839.4954, gef. 839.4952 ( $\Delta$  = 0.3 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (838.49), ber. C 77.29, H 7.39, N 3.34; C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O, ber. C 76.47, H 7.96, N 3.30, gef. C 76.37, H 8.10, N 3.59.

### 8.8.22 1<sup>5</sup>[(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,11,13,22-tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo-[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien (128)

200 mg (246  $\mu$ mol) 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-[4-(2-*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**125**) wurden in 180 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 20.3 mg (25.8  $\mu$ mol, 10 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren über wenig bas. Aluminiumoxid (Dichlormethan) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt



säulenchromatographisch (Kieselgel, Cylohexan/Ethylacetat, 3 : 1,  $R_f$  = 0.46) gereinigt.

**Ausb.:** 120 mg (159  $\mu$ mol, 65 %) gelblicher Feststoff.

**Schmp.:** 145 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2928 (aliph. C-H), 1578, 1458 (Ringschw.), 1252, 1105 (C-O-C) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.12 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.96 (s, 9 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38 – 1.46 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.68 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.94 (m<sub>c</sub>, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.73 (s, 2 H, ArCH<sub>2</sub>O), 5.10 (m<sub>c</sub>, 1.85 H, CH=CH<sub>cis</sub>\*), 5.26 (m<sub>c</sub>, 2.15 H, CH=CH<sub>trans</sub>\*), 6.65 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-C<sub>Ar</sub>H), 6.67 (s, 2 H, 4',6'-C<sub>Ar</sub>H), 7.25 (t, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1 H, 5-C<sub>Ar</sub>H), 7.64 (2 d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-C<sub>Phen</sub>H), 7.81 (s, 2 H, 5,6-C<sub>Phen</sub>H), 8.21 (2 d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, 4,7-C<sub>Phen</sub>H) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -5.2 (q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.4 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.0 (q, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.9 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.9 (t, CH<sub>2</sub>CH=CH), 65.0 (t, ArCH<sub>2</sub>O), 69.7, 69.8 (2t, OCH<sub>2</sub>), 105.4, 105.5 (2 d, 4,4',6,6'-C<sub>Ar</sub>), 125.9, 126.0 (2 s, 2,2'-C<sub>Ar</sub>), 126.1 (2 d, 3,8-C<sub>Phen</sub>, 5,6-C<sub>Phen</sub>), 127.3 (s, 4a,6a-C<sub>Phen</sub>), 129.5 (d, CH=CH<sub>2</sub>), 129.6 (d, 5-C<sub>Ar</sub>), 134.7 (d, 4,7-C<sub>Phen</sub>), 137.6 (s, 5'-C<sub>Ar</sub>), 145.8, 146.0 (s, 10a,10b-C<sub>Phen</sub>), 155.1 (s, 2,9-C<sub>Phen</sub>), 157.8, 157.9 (s, 1,1',3,3'-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 756 (100) [M]<sup>+</sup>, 699 (10) [M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 757 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 625 (9) [M-OSi(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>)]<sup>+</sup>.

**MS** (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH):  $m/z$  (%) = 779 (6) [M+Na]<sup>+</sup>, 757 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (EI, 70 eV): C<sub>47</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si, ber. 756.3959, gef. 756.3978 ( $\Delta$  = -2.6 ppm), C<sub>46</sub><sup>13</sup>CH<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si, ber. 757.3992, gef. 757.3966 ( $\Delta$  = 3.4 ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>47</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si (756.40), ber. C 74.57, H 7.46, N 3.70; C<sub>47</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ber. C 71.35, H 7.19, N 3.50, gef. C 71.08, H 7.49, N 3.49.

### 8.8.23 $1^5$ [(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo-[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (129)

60 mg (69  $\mu\text{mol}$ ) 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-

9-[4-(2-*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-2,6-bis-

(hex-5-enyloxy)]phenyl)-1,10-phenanthrolin (**126**)

wurden in 75 mL Dichlormethan gelöst. Nach

Zugabe von 5.7 mg (6.9  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Benzy-

liden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium

(Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz 18 h bei

Raumtemp. unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt.

Nach Filtrieren über bas. Aluminiumoxid mit

Dichlormethan und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt chroma-

tographisch (Chromatotron 2 mm, Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 3 : 1,  $R_f = 0.27$ )

gereinigt.

**Ausb.:** 33 mg (41  $\mu\text{mol}$ , 59%) gelblicher Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2930$  (aliph. C–H), 1595, 1459 (Ringschw.), 1259, 1103 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.12$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.96 (s, 12 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),

1.04 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.37 – 1.43 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.56 – 1.64 ( $m_c$ , 8 H,

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 3.87 – 3.91 (m mit t,  $^3J = 6.4$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.71 (s, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 5.40

( $m_c$ , 1.94 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{cis}^*$ ), 5.41 ( $m_c$ , 2.06 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{trans}^*$ ), 6.57, 6.58 (s und d,  $^3J =$

8.3 Hz, 4 H, 4,4',6,6'- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.21 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.55 (2 d,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J =$

8.1 Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.79 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.21 (2 d,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H,

4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.2$  (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.4 (s,  $\text{SiC}(\text{Me}_3)_3$ ), 26.0 (q,

$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.9 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.9 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 65.0 (t,

$\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 69.0, 69.1 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 102.9 (d, 4,6- $\text{C}_{Ar}$ ), 105.4 (d, 4',6'- $\text{C}_{Ar}$ ), 125.8 (2 s, 2,2'-

$\text{C}_{Ar}$ ), 126.0 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 126.1 (d, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.2 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.5 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),

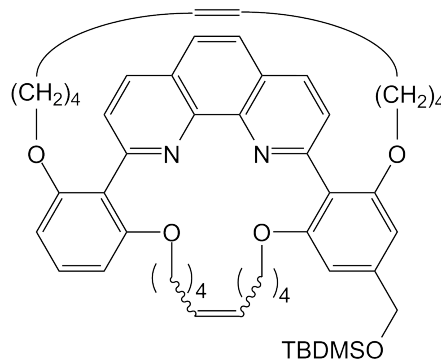
130.0 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 135.0 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 135.6 (s, 5'- $\text{C}_{Ar}$ ), 146.2 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 155.2 (s,

2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 157.7, 157.8 (2 s, 1,1',3,3'- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI, MeOH):  $m/z$  (%) = 835 (67)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 813 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (ESI, MeOH):  $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$  (812.46);  $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}+\text{H}^+$ , ber. 813.4657, gef.

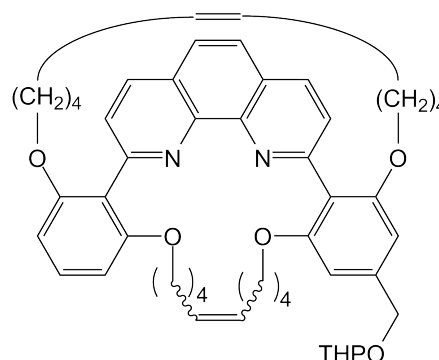
813.4703 ( $\Delta = 5.7$  ppm),  $\text{C}_{50}^{13}\text{CH}_{64}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}+\text{H}^+$ , ber. 814.4687, gef. 814.4753 ( $\Delta = 8.1$  ppm).





### 8.8.24 <sup>1</sup>[(2-Tetrahydropyranloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo-[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (130)

46 mg (70 μmol) 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-tetrahydropyranloxy-methyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**127**) wurden in 75 mL trockenem Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 5.8 mg (7.3 μmol, 10 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren über bas. Aluminiumoxid und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat,  $R_f = 0.30$ ) gereinigt.



**Ausb:** 44 mg (56 μmol, 80 %) gelblicher Feststoff.

**Schmp.:** 132 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2938$  (aliph. C–H), 1595, 1458 (Ringschw.), 1130, 1035 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98 - 1.08$  (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.34 – 1.46 (m, 13 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.53 – 1.67 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ), 1.71 – 1.78 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.52 – 3.58 (1 H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3.78 – 3.96 (m, 9 H,  $\text{ArOCH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4.49 (d,  $^2J = 12.3$  Hz, 1 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 4.68 – 4.78 (m, 6 H,  $-\text{OCHO}-$ ,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis/trans}}$ ), 6.55 – 6.69 (m mit d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, 4,6- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.21 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.54, 7.56 (2 d,  $^3J = 8.1$  Hz, 3,8- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 7.81 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.22 (2 d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.5$ , 25.8 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_{\text{THPH}_2}$ ), 27.9 (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{THPH}_2}$ ), 30.7 (t,  $\text{O}_2\text{CHC}_{\text{THPH}_2}$ ), 31.5 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ), 62.3 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 68.9, 69.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 97.4 (d,  $\text{OCHO}$ ), 105.0 (d, 4,6- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 105.4 (d, 4',6'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 119.9, 120.9 (2 s, 2,2'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.9, 126.0 (d, 3,5,6,8- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.3 (s, 4a,6a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 129.5 (2 d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 130.1 (d, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.1 (d, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 140.0 (s, 5'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.2 (s, 10a,10b- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 155.7 (2 s, 2,9- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 157.8, 157.9 (s, 1,1',3,3'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

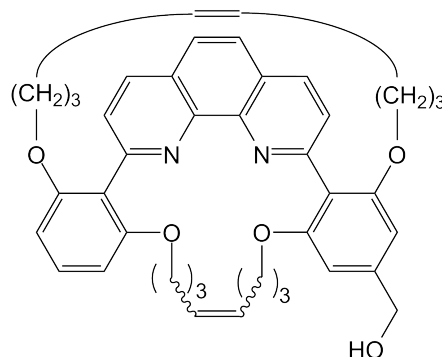
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 782.5 (63)  $[\text{M}]^+$ , 754.5 (100)  $[\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_5]^+$ , 725.4 (41)  $[\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_5]^+$ , 711.3 (56)  $[\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_5]^+$ , 697 (54)  $[\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_5]^+$ .

**HR-MS** (EI, 70 eV):  $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_6$ , ber. 782.4295, gef. 782.4295 ( $\Delta = 0$  ppm),  $\text{C}_{49}^{13}\text{CH}_{58}\text{N}_2\text{O}_6$ , ber. 783.4329, gef. 783.4330 ( $\Delta = -0.2$  ppm).

**Elementaranalyse:** C<sub>50</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (782.43), ber. C 76.7, H 7.47, N 3.58; C<sub>50</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 0.4 CHCl<sub>3</sub>, ber. C 72.86, H 7.09, N 3.37, gef. C 73.11, H 6.92, N 3.48.

### 8.8.25 1<sup>5</sup>(Hydroxymethyl)-2,11,13,22-tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien (131)

100 mg (132 μmol) 1<sup>5</sup>[(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-methyl]-2,11,13,22-tetraoxa-1,12(1,3,2)-dibenzena-23(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[10.10.1]tricosaphan-6,17-dien (**128**) wurden in 13 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 64.0 mg (265 μmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid wurde die Lösung 45 min unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 3, *R<sub>f</sub>* = 0.30) gereinigt.



**Ausb.:** 40 mg (62 μmol, 47 %) gelblicher Feststoff.

**Schmp.:** 185–190 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3422 (OH), 2925 (aliph. C–H), 1610, 1431 (Ringschw.), 1260, 1108 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.27 – 1.38 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>C), 1.45 – 1.59 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.86 – 3.97 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.53 (m<sub>c</sub>, 2 H, ArCH<sub>2</sub>O), 5.26 (m<sub>c</sub>, 2.03 H, CH=CH<sub>cis</sub>\*), 5.29 (m<sub>c</sub>, 1.97 H, CH=CH<sub>trans</sub>\*), 6.68 – 6.76 (m, 4 H, 4,4',6,6'-C<sub>Ar</sub>H), 7.31 (t, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, 5-C<sub>Ar</sub>H), 7.54, 7.55 (2 d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2 H, 3,8-C<sub>Phen</sub>H), 7.99 (s, 2 H, 5,6-C<sub>Phen</sub>H), 8.43 (2 d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2 H, 4,7-C<sub>Phen</sub>H) ppm. \* Zuordnung kann vertauscht sein.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.9, 23.1, 28.1, 28.3 (t, CH<sub>2</sub>), 67.8 (t, OCH<sub>2</sub>), 68.2 (t, ArCH<sub>2</sub>O), 103.6, 105.5 (d, 4,4',6,6'-C<sub>Ar</sub>), 120.2, 121.7 (2 s, 2,2'-C<sub>Ar</sub>), 125.2, 125.6 (d, 3,5,6,8-C<sub>Phen</sub>), 126.4 (s, 4a,6a-C<sub>Phen</sub>), 128.9 (d, 5-C<sub>Ar</sub>), 134.5 (d, 4,7-C<sub>Phen</sub>), 144.2 (s, 5'-C<sub>Ar</sub>), 145.5 (s, 10a,10b-C<sub>Phen</sub>), 154.6 (s, 2,9-C<sub>Phen</sub>), 157.0, 157.2 (s, 1,1',3,3'-C<sub>Ar</sub>) ppm.

**MS** (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH): *m/z* (%) = 665 (18) [M+Na]<sup>+</sup>, 643 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

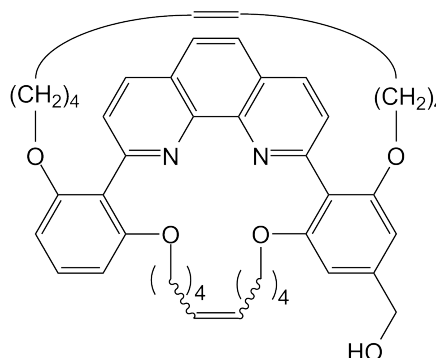
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 642 (52)  $[M]^+$ , 628 (100)  $[C_{40}H_{40}N_2O_5]^+$ , 559 (11)  $[C_{36}H_{35}N_2O_4]^+$ , 533 (11)  $[C_{33}H_{28}N_2O_5]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $CHCl_3/MeOH$ ):  $C_{41}H_{42}N_2O_5$  (642.31);  $C_{41}H_{42}N_2O_5+H^+$ , ber. 643.3166, gef. 643.3107 ( $\Delta = -9.0$  ppm),  $C_{40}^{13}CH_{42}N_2O_5+H^+$ , ber. 644.3199, gef. 644.3148 ( $\Delta = -7.9$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $C_{41}H_{42}N_2O_5$  (642.31), ber. C 76.61, H 6.59, N 4.36;  $C_{41}H_{42}N_2O_5 \cdot 1 H_2O \cdot 0.1 C_4H_8O_2$ , ber. C 74.26, H 6.74, N 4.18, gef. C 74.04, H 6.54, N 4.24.

### 8.8.26 $1^5$ (Hydroxymethyl)-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (132)

**Variante A:** 33 mg (41  $\mu$ mol)  $1^5$ [(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (**129**) wurden in 5 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 17 mg (45  $\mu$ mol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 3,  $R_f = 0.31$ ) gereinigt.



**Ausb.:** 11 mg (16  $\mu$ mol, 39 %) gelblicher Feststoff.

**Variante B:** 35 mg (45  $\mu$ mol)  $1^5$ [(2-Tetrahydropyranyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (**130**) wurden in 3 mL wasserfreiem Methanol gelöst und mit 10 mg (54  $\mu$ mol) *p*-Toluolsulfonsäure 90 min bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel bis auf ca. 1 mL i. Vak. entfernt und der Rückstand mit ca. 1 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgenommen. Nach Zugabe von ca. 10 mL Chloroform und Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je ca. 7 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen

des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 3, anschließend Dichlormethan/0.5 % Methanol,  $R_f = 0.22$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 29 mg (42  $\mu$ mol, 93 %) gelblicher Feststoff.

**Schmp.:** 155 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3443$  (OH), 2925 (aliph. C–H), 1581, 1436 (Ringschw.), 1117 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96$  ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.33 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.36 – 1.57 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3.71 – 3.86 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.56 (s, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 5.04 ( $m_c$ , 1.79 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}^*$ ), 5.19 ( $m_c$ , 2.21 H,  $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}^*$ ), 5.22 (s, 1 H, OH), 6.50 – 6.55 (m mit d,  $J = 8.4$  Hz, 4 H, 4,4',6,6'- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.16 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 7.49 (2 d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 7.76 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ), 8.17 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.8$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.9 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.5 (4t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 65.6 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 69.2 (t,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 103.9, 105.5 (d, 4,4',6,6'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 120.5, 121.2 (2 s, 2,2'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.0, 126.1 (2 d, 3,5,6,8- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 127.3 (d, 5- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.1 (s, 4a,6a- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 135.2 (d, 4,7- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 138.6 (d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 143.0 (s, 5'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 154.6 (s, 2,9- $\text{C}_{\text{Phen}}$ ), 157.9 (2 s, 1,1',3,3'- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 699 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5$  (698.37);  $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5+\text{H}^+$ , ber. 699.3795, gef. 699.3811 ( $\Delta = 2.3$  ppm),  $\text{C}_{44}^{13}\text{CH}_{50}\text{N}_2\text{O}_5+\text{H}^+$ , ber. 700.3825, gef. 700.3882 ( $\Delta = 8.0$  ppm).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5$  (698.37), ber. C 77.33, H 7.21, N 4.01;  $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.6 \text{CHCl}_3$ , ber. C 69.45, H 6.72, N 3.55, gef. C 69.26, H 6.88, N 3.84.

### 8.8.27 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-hydroxymethyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (135)

109 mg (130  $\mu\text{mol}$ ) 2-[2,6-Bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-9-[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-4-(2-tetrahydro-

pyranoyloxymethyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (127) wurden bei 40 °C in 10 mL Methanol gelöst. Nach Zugabe von 25 mg (0.14 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure wurde 90 min bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit ges. Natriumhydrogencarbonat-

Lösung gewaschen und nach Zugeben von ca. 5 mL Chloroform wurden die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 3 mL Chloroform extrahiert und die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde chromatographisch (Chromatotron 1 mm, Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 2,  $R_f = 0.10$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 41 mg (54  $\mu\text{mol}$ , 42 %) gelblicher Feststoff.

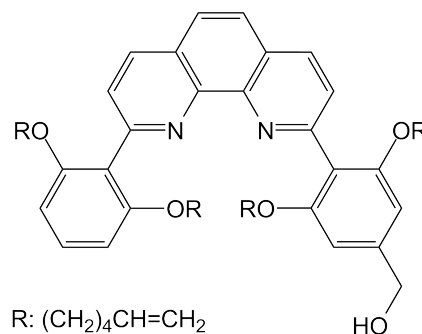
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3448$  (OH), 2928 (aliph. C–H), 1605, 1488 (Ringschw.), 1280, 1180 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  ( $\text{m}_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49 ( $\text{m}_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.79 (dtt,  $^3J_d = 7.1$  Hz,  $^3J_t = 6.6$  Hz,  $^4J_t = 1.4$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 2.20 (s, 1 H, OH), 3.91 (2t,  $^3J = 6.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.66 (s, 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{OH}$ ), 4.73 – 4.79 (m, 8 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.52 (ddt,  $^3J_d = 16.9$  Hz,  $^3J_d = 10.4$  Hz,  $^3J_t = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}=\text{)$ , 6.59 (s, 2 H, 3',5'- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 6.61 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.24 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 4- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.60 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.81 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.21 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.1$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.4 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.1 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$ , 68.8 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 70.7 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 104.3 (d, 3',5'- $\text{C}_{Ar}$ ), 106.9 (d, 3,5- $\text{C}_{Ar}$ ), 114.2 (t,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 120.0 (s, 1'- $\text{C}_{Ar}$ ), 121.2 (s, 1- $\text{C}_{Ar}$ ), 125.9, 126.0 (2 d, 3,5,6,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.5 (d, 4- $\text{C}_{Ar}$ ), 130.4 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 134.8 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 138.6 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 143.4 (s, 4'- $\text{C}_{Ar}$ ), 146.3 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 155.1 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 157.9 (2 s, 2,2',6,6'- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

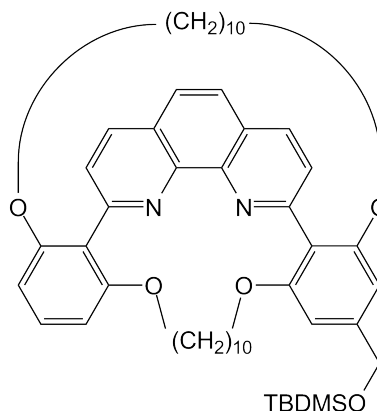
**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3$ ):  $m/z$  (%) = 777 (14)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 755 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3$ ):  $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_5$  (756.43);  $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_5+\text{H}^+$ , ber. 755.4419, gef. 755.4420 ( $\Delta = 0.1$  ppm),  $\text{C}_{48}^{13}\text{CH}_{58}\text{N}_2\text{O}_5+\text{H}^+$ , ber. 756.4452, gef. 756.4482 ( $\Delta = 3.9$  ppm).



### 8.8.28 $1^5$ [(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan (137)

10 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle wurden in 5 mL säurefreiem Ethylacetat suspendiert. Nach 30 min Spülen mit Wasserstoff bei Raumtemp. wurden 81.0 mg (100  $\mu$ mol)  $1^5$ [(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan-7,20-dien (**129**), gelöst in 3 mL säurefreiem Ethylacetat, zur Suspension gefügt. Nach zweimaligem Spülen mit Wasserstoff wurde der Ansatz 18 h bei Raumtemp.



gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Filtrieren des Rückstandes mit Dichlormethan über bas. Aluminiumoxid wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Cyclohexan, 1 : 1,  $R_f \approx 0.20$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 30 mg (37  $\mu$ mol, 37 %) gelblicher Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2926$  (aliph. C–H), 1586, 1458 (Ringschw.), 1259, 1104 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.12$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.85 – 0.95 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.36 – 1.46 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.89 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.78 – 3.93 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.72 (br. s, 2 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 6.60 ( $m_c$ , 4 H, 4,4',6,6'- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.22 – 7.26 (m, 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}\text{H}$ ), 7.57 ( $m_c$ , 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 7.81 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ), 8.19 – 8.24 (m, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.1$  (q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.5 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.9 (q,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.1, 26.8 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.4 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.6 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 65.0 (t,  $\text{ArOCH}_2$ ), 69.0 (t,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 103.4, 105.0 (d, 4,4',6,6'- $\text{C}_{Ar}$ ), 125.9 (2 s, 2,2'- $\text{C}_{Ar}$ ), 126.0 (2 d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ , 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 129.6 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 134.9 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 141.9 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 143.4 (s, 5'- $\text{C}_{Ar}$ ), 146.1 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 154.0 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 157.8, 158.0 (2 s, 1,1',3,3'- $\text{C}_{Ar}$ ) ppm.

**MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 839.5 (46)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 817.5 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 816.5 (100)  $[\text{M}]^+$ , 759.5 (16)  $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ .

**HR-MS** (ESI,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ):  $\text{C}_{51}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$  (816.49);  $\text{C}_{51}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}+\text{H}^+$ , ber. 817.4970, gef. 817.4994 ( $\Delta = 2.9$  ppm),  $\text{C}_{50}^{13}\text{CH}_{68}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}+\text{H}^+$ , ber. 818.5000, gef. 818.5067 ( $\Delta = 8.2$  ppm).

### 8.8.29 $1^5$ (Hydroxymethyl)-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]heptacosaphan (134)

30.0 mg (36.8  $\mu\text{mol}$ )  $1^5$ [(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl]-2,13,15,26-tetraoxa-1,14(1,3,2)-dibenzena-27(2,9)-1,10-phenanthrolina-bicyclo[12.12.1]-

heptacosaphan (**137**) und 19.2 mg (73.5  $\mu\text{mol}$ ) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid wurden in 4 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und 15 min bei 0 °C gerührt. Nach 40 min Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz mit 2 mL deion. Wasser und 2 mL Diethylether versetzt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinten

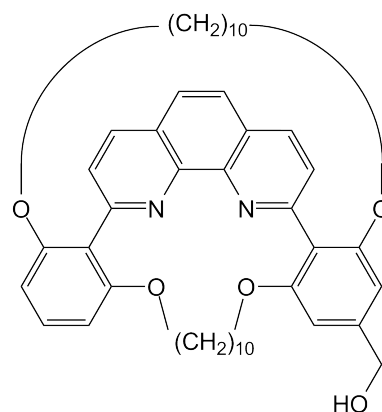
org. Phasen mit 2 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen sowie über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt chromatographisch (Chromatotron 1 mm, Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1 : 3,  $R_f \approx 0.15$ ) gereinigt.

**Ausb.:** 16 mg (23  $\mu\text{mol}$ , 63 %) gelblicher Feststoff.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3422$  (OH), 2925 (aliph. C–H), 1583, 1458 (Ringschw.), 1248, 1101 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40 - 0.80$  (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.80 – 1.12 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 – 1.49 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73 – 4.01 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.65 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 6.58 – 6.71 (m, 4 H, 4,4',6,6'- $\text{C}_{Ar}$ ), 7.29 ( $m_c$ , 1 H, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 7.60 (br. s, 2 H, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 7.85 (s, 2 H, 5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 8.26 (br. s, 2 H, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.6, 26.8$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.4 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.6 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 69.2 (t,  $\text{ArOCH}_2$ ), 70.7 (t,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 104.3, 106.0 (d, 4,4',6,6'- $\text{C}_{Ar}$ ), 125.9 (s, 2- $\text{C}_{Ar}$ ), 126.5 (d, 3,8- $\text{C}_{Phen}$ ), 127.2 (5,6- $\text{C}_{Phen}$ ), 130.3 (s, 4a,6a- $\text{C}_{Phen}$ ), 135.3 (d, 5- $\text{C}_{Ar}$ ), 137.7 (d, 4,7- $\text{C}_{Phen}$ ), 139.0 (s, 5'- $\text{C}_{Ar}$ ), 155.0 (s, 2,9- $\text{C}_{Phen}$ ), 158.0 (s, 10a,10b- $\text{C}_{Phen}$ ), 158.6



(2 s, 1,1',3,3'-C<sub>Ar</sub>) ppm. Die Zuordnung der Signale ist nicht durch HSQC-, HMBC- oder COSY-Spektren gesichert.

**MS** (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH):  $m/z$  (%) = 725 (79) [M+Na]<sup>+</sup>, 703 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 702 (100) [M]<sup>+</sup>, 688 (66) [C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 671 (18) [C<sub>44</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 563 (25) [C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (EI, 70 eV): C<sub>45</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ber. 702.4033, gef. 702.4031 (Δ = 0.3 ppm), C<sub>44</sub><sup>13</sup>CH<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ber. 703.4066, gef. 703.4065 (Δ = 0.2 ppm).



## 9 Cyclopropanierungen

Die Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Inden wurden mit den verschiedenen Liganden sowie ohne Ligand in Batch-Ansätzen durchgeführt (s. auch Kap. 4). Die qualitative und quantitative Analyse erfolgte mittels Gaschromatographie, wobei die Retentionszeiten  $t_{\text{Ret}}$  mit den in der Literatur beschriebenen Werten verglichen wurden.<sup>[86]</sup> Zur Bestimmung der Ausbeute wurden Flächenkorrekturfaktoren nach STERNBERG bzw. nach HAGEN ermittelt.<sup>[186,201,202]</sup> Bei Betrachtung der Ergebnisse sollte bedacht werden, dass alle Flächenkorrekturen nur eine Abschätzung der Werte darstellen. LÖFFLER fand z. B., dass mit experimentell bestimmten Werte für die Flächenkorrekturfaktoren oftmals eine höhere Ausbeute ermittelt wurde.<sup>[85]</sup>

Zwecks größerer Übersichtlichkeit werden in den Tabellen folgende Abkürzungen verwendet:

om-MeO-Phen <b>100</b>	2,9-bisarylsubstituiertes Phenanthrolin <b>100</b> mit 2,3-dimethoxy-substituierten Arylbrückenköpfen
pC6-Phen <b>90</b>	monomakrocyclisches 2,9-bisarylsubstituiertes Phenanthrolin <b>90</b> mit 4-substituierten Arylbrückenköpfen, ausgehend von 5-Hexen-1-ol ( <b>47</b> ) synthetisiert
pC8-Phen <b>91</b>	monomakrocyclisches 2,9-bisarylsubstituiertes Phenanthrolin <b>91</b> mit 4-substituierten Arylbrückenköpfen, ausgehend von 7-Octen-1-ol ( <b>94</b> ) synthetisiert
pC10-Phen <b>92</b>	monomakrocyclisches 2,9-bisarylsubstituiertes Phenanthrolin <b>92</b> mit 4-substituierten Arylbrückenköpfen, ausgehend von 9-Decen-1-ol ( <b>64</b> ) synthetisiert
opC10-Phen <b>76</b>	bimakrocyclisches 2,9-bisarylsubstituiertes Phenanthrolin <b>76</b> mit 2,4-disubstituierten Arylbrückenköpfen, ausgehend von 9-Decen-1-ol ( <b>64</b> ) synthetisiert
CuOTf	Kupfer(I)trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex
EDA	Diazoessigsäureethylester (Ethyl diazoacetat)
C <sub>16</sub>	<i>n</i> -Hexadecan

## 9.1 Durchführung der Cyclopropanierungen im analytischen Maßstab

Unter Argon-Atmosphäre wurden 0.9–4.0 mg Kupfer(I)trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex (auf 0.01 mg genau) in einem Schraubdeckelglas mit Septum und Magnetührstab eingewogen. Nach Zugabe von 350 Äquivalenten Inden (bezogen auf die Menge an Cu(I)-Ionen) wurden 1.2 Äquivalente des Liganden (bezogen auf die Menge an Cu(I)-Ionen), gelöst in 2 mL 1,2-Dichlorethan, zugefügt. Bei der folgenden Zugabe von 50 Äquivalenten Diazoessigsäureethylester konnte häufig eine starke Gasentwicklung beobachtet werden. Der Ansatz wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit Diethylether über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 5 mL Diethylether aufgenommen und mit einer definierten Menge *n*-Hexadecan (auf 0.1 mg genau eingewogen) als internem Standard versetzt. Diese Lösung wurde gaschromatographisch untersucht.

Tabelle 9.1: Verwendete Substanzmengen bei der Cyclopropanierung von Inden.

Ligand		Ligand	CuOTf	EDA	C <sub>16</sub>
		[mg (μmol)]	[mg (μmol)]	[μL (mmol)]	[mg (μmol)]
ohne			2.81 (11.1)	57 (0.56)	51.1 (226)
ohne			1.00 (3.86)	20 (0.20)	10.1 (44.7)
2,3-MeO-Phen	<b>100</b>	3.19 (7.04)	1.52 (5.87)	31 (0.30)	11.5 (50.9)
2,3-MeO-Phen	<b>100</b>	4.06 (8.98)	1.94 (7.49)	34 (0.38)	14.0 (62.0)
pC6-Phen	<b>90</b>	2.56 (5.1)	1.10 (4.25)	23 (0.21)	8.6 (38)
pC8-Phen	<b>91</b>	2.67 (4.78)	1.03 (3.98)	21 (0.20)	20.1 (88.9)
pC8-Phen	<b>91</b>	2.43 (4.36)	0.94 (3.63)	19 (0.19)	16.1 (71.2)
pC10-Phen	<b>92</b>	5.50 (8.95)	1.93 (7.46)	39 (0.38)	9.1 (40)
pC10-Phen	<b>92</b>	4.67 (7.61)	1.64 (6.34)	33 (0.32)	13.6 (60.2)
opC10-Phen	<b>76</b>	4.99 (5.57)	1.20 (4.64)	25 (0.24)	12.5 (55.3)
opC10-Phen	<b>76</b>	7.57 (8.44)	1.82 (7.03)	37 (0.36)	15.2 (67.3)
opC10-Phen	<b>76</b>	8.19 (9.13)	1.97 (7.61)	40 (0.39)	7.7 (34)

Für jeden Ligand-Cu(I)-Komplex wurden, soweit möglich, zwei Ansätze durchgeführt. Im Falle von pC6-Phen **90** wurde lediglich ein Ansatz, mit opC10-Phen **76** dagegen drei Ansätze durchgeführt. Für die Auswertung wurden jeweils die Mittelwerte der Ergebnisse gebildet.

## 9.2 Gaschromatographische Auswertung

Die gaschromatographische Auswertung erfolgte für jeden Ansatz durch Doppelbestimmung, um fehlerhafte Messungen erkennen und ausschließen zu können. Die Chromatogramme wurden jeweils einzeln ausgewertet und anschließend von allen Ergebnissen ein Mittelwert gebildet. Die Injektion der Proben erfolgte durch einen Autosampler, welcher im verwendeten Gaschromatograph von Agilent integriert ist. Die Messungen wurden unter folgenden Geräteeinstellungen durchgeführt:

- Injektortemperatur: 240 °C
- Injektion: 1 µL mittels Autosampler
- Splitverhältnis: 1 : 11.6
- Trägergas: Stickstoff, Flussrate (vor Split) = 80 mL/min
- Verwendetes Temperaturprogramm: 80<sub>5</sub>  $\xrightarrow{10}$  140<sub>1</sub>  $\xrightarrow{2}$  160<sub>1</sub>  $\xrightarrow{20}$  240<sub>20</sub>
- GC-Säule: HP-5 (5 % Phenylmethylsiloxan), 30.0 m × 320 µm × 0.25 µm
- Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)
- Detektortemperatur: 250 °C
- GC-Standard: *n*-Hexadecan, GC (HP-5, 30 m),  $t_{\text{Ret}} = 13.34$  min

Der verwendete Detektor, ein Flammenionisationsdetektor, ermöglicht es, aus den Integralen der Signale Rückschlüsse auf die Mengenflüsse der Ionen zu ziehen. Da jedoch nicht alle Verbindungen bei der Verbrennung im gleichen Maß Ionen erzeugen, muss dieser Effekt durch Flächenkorrekturfaktoren für eine quantitative Auswertung berücksichtigt werden. Dazu wird ein interner Standard  $St$ , in diesem Fall *n*-Hexadecan, auf 0.1 mg genau eingewogen und zu der Probe gegeben, bevor diese gaschromatographisch untersucht wird. Mit dieser Menge  $m_{St}$ , dem Integral  $F_{St}$  des dazugehörigen Signals im Gaschromatogramm sowie des Integrals  $F_i$  der zu analysierenden Substanz kann nach Gleichung 9.1 die vorliegende Menge  $m_i$  der Substanz bestimmt werden.

$$m_i = f_i \cdot \frac{F_i}{F_{St}} \cdot m_{St} \quad (9.1)$$

$m_i$  Menge der analysierten Substanz

$f_i$  Flächenkorrekturfaktor der analysierten Substanz

$F_i$  Fläche des Signals der analysierten Substanz

$F_{St}$  Fläche des Signals des GC-Standards

$m_{St}$  Menge des GC-Standards

Die Menge an Ionen, welche bei der Verbrennung einer Verbindung entstehen, und damit auch der Flächenkorrekturfaktor hängen von der Anzahl und Art der Atome, die in der Verbindung enthalten sind, ab. Die Flächenkorrekturfaktoren lassen sich mit Hilfe der Methode nach STERNBERG über die sogenannten Effective Carbon Number (ECAN) abschätzen.<sup>[201,202]</sup> Bei dieser Methode bekommt jedes Atom ein ECAN-Inkrement zugeordnet, die Werte für Wasserstoffatome sind in den Inkrementen für andere Atome bereits berücksichtigt. Die ECAN des Moleküls setzt sich aus diesen einzelnen Inkrementen zusammen und wird zur Berechnung des Flächenkorrekturfaktors nach Gleichung 9.2 einer Substanz benötigt.

$$f_i = \frac{\text{ECAN}_{St} \cdot M_i}{\text{ECAN}_i \cdot M_{St}} \quad (9.2)$$

$\text{ECAN}_{St}$  Effective Carbon Number des GC-Standards

$\text{ECAN}_i$  Effective Carbon Number der analysierten Substanz

$M_{St}$  Molmasse des GC-Standards

$M_i$  Molmasse der analysierten Substanz

Anhand dieses Systems lässt sich nun der Flächenkorrekturfaktor für die beiden stereoisomeren Cyclopropanierungsprodukte von Inden berechnen. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass diese Werte lediglich eine Abschätzung darstellen, was für die qualitative Auswertung eine untergeordnete Rolle spielt, jedoch für die quantitative Auswertung einen größeren Einfluss haben könnte. Die benötigten ECAN-Inkmente können Tab. 9.2 entnommen werden. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass zwei Diastereomere, wie z. B. das Cyclopropanierungsprodukt *endo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäureethylester (*endo*-**143**) und das Produkt *exo*-Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäureethylester (*exo*-**143**), bei der Verbrennung die gleichen Ionen liefern und somit auch den gleichen Flächenkorrekturfaktor haben.

Tabelle 9.2: ECAN-Inkrementen für den FID.

Atom	Typ	ECAN-Inkrement
C	aromatisch	1.0
C	aliphatisch	1.0
C	Carbonyl	0.0
O	Carbonyl	0.0
O	Ester	-0.25

Mit diesen Werten ergibt sich nach Gleichung 9.2 für die Flächenkorrekturfaktoren  $f_i$  der Cyclopropanierungsprodukte von Inden *endo*- und *exo*-**143** ein Wert von  $f_i = 1.22$ . Die Flächenkorrekturfaktoren der Dimerisierungsprodukte Fumarsäurediethylester (**144**) und Maleinsäurediethylester (**145**) sind nach HAGEN nicht konzentrationsunabhängig.<sup>[41,186]</sup> Für diese Flächenkorrekturfaktoren gilt ein Zusammenhang mit der Konzentration nach Gleichung 9.3. Dieser Zusammenhang wurde exemplarisch für Diethylfumarat (**144**) überprüft und im Rahmen der Abschätzungsgenauigkeit bestätigt.

$$f_i = 2.27 + 0.172 \cdot \frac{m_{St}}{m_i} \quad (9.3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 9.1 in Gleichung 9.3 und Lösen der entstehenden quadratischen Gleichung kann der Flächenkorrekturfaktor  $f_i$  in Beziehung zu den Integralen im Chromatogramm gesetzt werden (s. Gleichung 9.4). Mit dieser Gleichung müssen für jedes Chromatogramm die Flächenkorrekturfaktoren für Diethylmaleat (**145**) und Diethylfumarat (**144**) berechnet werden.

$$f_i = 1.135 + \sqrt{1.288 + 0.172 \cdot \frac{F_{St}}{F_i}} \quad (9.4)$$

Die Ergebnisse der Cyclopropanierungen bezüglich der Ausbeuten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt, die Verhältnisse der gebildeten *endo*-/*exo*-Produkte von Inden, *endo*-**143** und *exo*-**143**, sowie die entstandenen Verhältnisse von Diethylmaleat (**145**) zu Diethylfumarat (**144**) wurden bereits in Kap. 4, Tab. 4.1 dargestellt.

Tabelle 9.3: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA ohne Liganden, 1. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.07	362	3.35	6
2	Diethylfumarat	5.46	580	3.01	9
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.36	3099	1.22	20
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.93	7822	1.22	51
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.34	7662	1	–

Tabelle 9.4: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA ohne Liganden, 2. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.06	460	2.87	6
2	Diethylfumarat	5.45	776	2.65	10
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.35	2514	1.22	15
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.92	7154	1.22	43
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.32	4658	1	–

Tabelle 9.5: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und *o*-MeO-Phen **100** als Ligand, 1. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.08	1052	2.69	7
2	Diethylfumarat	5.48	1407	2.60	9
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.37	3921	1.22	11
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.99	12929	1.22	37
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.34	6914	1	–

Tabelle 9.6: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und *om*-MeO-Phen **100** als Ligand, 2. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.06	22	7.48	0.6
2	Diethylfumarat	5.45	43	5.74	0.8
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.32	51	1.22	0.2
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.93	1289	1.22	5
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.32	5000	1	—

Tabelle 9.7: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und *p*C6-Phen **90** als Ligand.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.06	122	4.31	1.5
2	Diethylfumarat	5.45	91	4.75	1.2
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.34	1913	1.22	7
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.86	2232	1.22	8
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.33	6239	1	—

Tabelle 9.8: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und *p*C8-Phen **91** als Ligand, 1. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.06	354	3.44	2
2	Diethylfumarat	5.46	707	2.95	3
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.36	3397	1.22	10
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.93	7467	1.22	26
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.36	8301	1	—

Tabelle 9.9: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und pC8-Phen **91** als Ligand, 2. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.06	53	5.92	6
2	Diethylfumarat	5.45	129	4.30	10
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.34	1422	1.22	22
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.88	3624	1.22	48
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.34	6570	1	–

Tabelle 9.10: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und pC10-Phen **92** als Ligand, 1. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.07	584	2.32	4
2	Diethylfumarat	5.47	1218	2.50	8
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.38	4769	1.22	15
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.99	13566	1.22	44
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.32	4018	1	–

Tabelle 9.11: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und pC10-Phen **92** als Ligand, 2. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.06	487	2.97	5
2	Diethylfumarat	5.46	988	2.66	8
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.37	4549	1.22	17
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.98	12746	1.22	49
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.33	5907	1	–



Tabelle 9.12: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und opC10-Phen **76** als Ligand, 1. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.06	440	3.06	5
2	Diethylfumarat	5.45	634	2.86	7
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.35	2653	1.22	12
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.90	5486	1.22	25
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.34	6203	1	—

Tabelle 9.13: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und opC10-Phen **76** als Ligand, 2. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.08	935	2.72	3
2	Diethylfumarat	5.47	1264	2.61	4
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.39	5905	1.22	10
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.99	13612	1.22	22
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.34	6601	1	—

Tabelle 9.14: GC-Analyse auf Säule HP-5/30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und opC10-Phen **76** als Ligand, 3. Ansatz.

Peak #	Substanz	$t_{\text{Ret}}$ [min]	Peakfläche	Flächenkorr. $f_i$	Ausbeute [%]
1	Diethylmaleat	5.08	953	2.77	6
2	Diethylfumarat	5.47	1147	2.70	8
3	<i>endo</i> - <b>143</b>	12.38	5011	1.22	14
4	<i>exo</i> - <b>143</b>	13.97	10676	1.22	32
5	<i>n</i> -Hexadecan	13.35	7684	1	—



# Literaturverzeichnis

- [1] C. Mattheck, *Design in der Natur – Der Baum als Lehrmeister*, Rombach GmbH Druck- und Verlagshaus, Freiburg im Breisgau, **1997**.
- [2] W. Barthlott, Z. Cerman, A. K. Stosch, *Biol. Unserer Zeit* **2004**, *34*, 290–296.
- [3] J. Graßmann, R. Spitzenberger, S. Hippeli, R. Vollmann, E. F. Elstner, *Naturwissenschaftl. Rundschau* **2005**, *58*, 127–133.
- [4] G. Buchbauer, L. Jirovetz, W. Jäger, C. Plank, H. Dietrich, *J. Pharm. Sci.* **2006**, *82*, 660–664.
- [5] C.-J. Estler, *Pharmakologie und Toxikologie*, 5. Aufl., Schattauer, Stuttgart, New York, **2000**.
- [6] K. Krupinska, *Biol. Unserer Zeit* **1997**, 123–129.
- [7] F.-X. Reichl, *Taschenatlas der Toxikologie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2002**.
- [8] P. Karlson, D. Doenecke, J. Koolmann, *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*, 14. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1994**.
- [9] L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1996**.
- [10] J. D. E. Koshland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1958**, *44*, 98–104.
- [11] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985–2993.
- [12] J. Lehmann, *Kohlenhydrate – Chemie und Biochemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.
- [13] U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949–955.
- [14] U. Lüning, *Top. Curr. Chem.* **1995**, *175*, 57–99.
- [15] U. Lüning, *GIT Fachz. Labor* **1996**, *40*, 1174–1175.

- [16] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934–955, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 884–905.
- [17] M. Abbass, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2002**.
- [18] H. Baumgartner, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **1996**.
- [19] U. Lüning, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 175–182.
- [20] U. Lüning, In *Molecular Recognition and Inclusion*, A. W. Coleman, Herausg., Kluwer Publishers, Dordrecht, **1998**, 203–208.
- [21] U. Lüning, H. Baumgartner, C. Manthey, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 119–178.
- [22] U. Lüning, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 367–374.
- [23] U. Lüning, M. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 643–645.
- [24] H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4539–4542.
- [25] U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3294–3303.
- [26] U. Lüning, H. Baumgartner, *Synlett* **1993**, 571–572.
- [27] U. Lüning, Marcel Dekker, New York, **2004**, chapter Concave Reagents, 311–318.
- [28] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1992**.
- [29] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**.
- [30] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [31] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021–1027.
- [32] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009–1020.
- [33] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–114, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.
- [34] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [35] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16–26, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 16–26.
- [36] D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 8–14.

- [37] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1041–1060, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1039–1058.
- [38] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [39] K. Ariga, T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications*, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [40] U. Lüning, M. Müller, M. Gelbert, K. Peters, H. G. von Schnering, M. Keller, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2297–2306.
- [41] M. Hagen, U. Lüning, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, *130*, 231–234.
- [42] F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826–1828.
- [43] U. Lüning, F. Löffler, T. Marquardt, B. Meynhardt, *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.* **1999**, *35*, 381–387.
- [44] B. Meynhardt, U. Lüning, C. Wolff, C. Näther, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2327–2335.
- [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] J. A. Weitgenant, J. D. Mortison, D. J. O'Neill, B. Mowery, A. Puranen, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2809–2815.
- [47] B. König, T. Fricke, U. Lüning, M. Hagen, M. Müller, M. Bahadir, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 218–221.
- [48] G. B. Bates, D. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 267–270.
- [49] R. Cacciapaglia, S. D. Stefano, F. Fahrenkrug, U. Lüning, L. Mandolini, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 350–355.
- [50] M. Schmittel, V. Kalsani, D. Fenske, A. Wiegrefe, *Chem. Commun.* **2004**, 490–491.
- [51] V. Kalsani, H. Bodenstedt, D. Fenske, M. Schmittel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1841–1849.
- [52] M. Schmittel, U. Lüning, M. Meder, A. Ganz, C. Michel, M. Herderich, *Heterocycl. Commun.* **1997**, *3*, 493–498.
- [53] O. Haß, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2006**.
- [54] F. van der Wende, *Manufacturer and Builder* **1893**, *25*, 146.
- [55] W. M. Schoyen, *Teknisk Ugeblad* **1893**, *11*, 63–66.

- [56] J. Stetter, F. Lieb, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1792–1812, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1724–1744.
- [57] H. Staudinger, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **1924**, *7*, 177–235.
- [58] K. Naumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 255–262.
- [59] M. Beckmann, K.-J. Haack, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 88–97.
- [60] R. Faust, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2312–2314, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2251–2253.
- [61] W. A. Donaldson, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8589–8627.
- [62] K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 130–136.
- [63] K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 212–218.
- [64] A. Puglisi, M. Benaglia, R. Annunziata, A. Bologna, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2947–2951.
- [65] H. Werner, C. I. Herrerías, M. Glos, A. Gissibl, J. M. Fraile, I. Pérez, J. A. Mayoral, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 125–132.
- [66] L. Huang, Y. Chen, G.-Y. Gao, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8179–8184.
- [67] M. P. A. Lyle, P. D. Wilson, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 855–857.
- [68] G. Chelucci, S. Gladiali, M. G. Sanna, H. Brunner, *Tetrahedron Asymm.* **2000**, *11*, 3419–3426.
- [69] G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129–3170.
- [70] J. R. Wolf, C. G. Hamaker, J.-P. Djukic, T. Kodadek, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9194–9199.
- [71] J. L. Maxwell, S. O'Malley, K. C. Brown, T. Kodadek, *Organometallics* **1992**, *11*, 645–652.
- [72] H. J. Callot, C. Piechocki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3489–3492.
- [73] D. A. Smith, D. N. Reynolds, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2511–2513.
- [74] G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 183–190.
- [75] F. Estevan, P. Lahuerta, J. Lloret, M. Sanaú, M. A. Ubeda, J. Vila, *Chem. Commun.* **2004**, 2408–2409.

- [76] M. Barberis, J. Pérez-Prieto, K. Herbst, P. Lahuerta, *Organometallics* **2002**, *21*, 1667–1673.
- [77] T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1163–1165.
- [78] T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1793–1795.
- [79] T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3647–3651.
- [80] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002–18003.
- [81] T. Portada, M. Roje, Z. Raza, V. Čaplar, M. Žinić, V. Šunjić, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 838–856.
- [82] D. Janardanan, R. B. Sunoj, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 331–341.
- [83] A. Voituriez, A. B. Charette, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2363–2370.
- [84] J. D. Moore, K. T. Sprott, A. D. Wroblewski, P. R. Hanson, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2357–2360.
- [85] F. Löffler, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2001**.
- [86] S. Konrad, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2005**.
- [87] F. Löffler, U. Lüning, G. Gohar, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 935–938.
- [88] F. Fahrenkrug, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2003**.
- [89] M. J. Patrick, L. A. Ernst, A. S. Waggoner, D. Thai, D. Tai, G. Salama, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3347–3353.
- [90] T. Liebig, M. Abbass, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 972–980.
- [91] J. Lewis, T. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 736–742.
- [92] M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shimaō, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710–2712.
- [93] M. Ammann, *Dissertation*, Universität Ulm, **2004**.
- [94] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [95] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168.
- [96] O. Baudoin, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4223–4229.
- [97] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524.

- [98] T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815.
- [99] E. I. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340–348.
- [100] J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 776–779, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 754–757.
- [101] I. J. S. Fairlamb, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1036–1045.
- [102] R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146–151.
- [103] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379–2411.
- [104] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [105] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49.
- [106] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [107] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [108] P. Walla, C. O. Kappe, *Chem. Commun.* **2004**, 564–565.
- [109] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, 2419–2440.
- [110] L. N. Pridgen, G. K. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8421–8424.
- [111] A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2005**, 431–440.
- [112] T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwort-Reaktionen in der Organischen Chemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [113] M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 327–336.
- [114] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen – Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.
- [115] Z.-Y. Tang, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3058–3059.
- [116] T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207–210.
- [117] A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759–4763.
- [118] N. Kudo, M. Perseghini, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1304–1306, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1282–1284.
- [119] R. Kolodziuk, A. Penciu, M. Tollabi, E. Framery, C. Goux-Henry, A. Iourtchenko, D. Sinou, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 384–391.



- [120] A. L. Casado, P. Espinet, A. M. Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11771–11782.
- [121] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4808–4839, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704–4734.
- [122] T. Hamura, T. Hosoya, H. Yamaguchi, Y. Kuriyama, M. Tanabe, M. Miyamoto, Y. Yasui, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3589–3604.
- [123] T. L. Davis, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 493–504.
- [124] E. Kiehlmann, R. W. Lauener, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 335–344.
- [125] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28.
- [126] B. H. Lipshutz, D. W. Chung, B. Rich, R. Corral, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5069–5072.
- [127] U. Lüning, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3119–3127.
- [128] S. D. Lepore, Y. He, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8261–8263.
- [129] F. Bellouard, F. Chuburu, J.-J. Yaouanc, H. Handel, Y. LeMest, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3257–3261.
- [130] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824–3831, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740–3747.
- [131] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [132] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748 – 3759.
- [133] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944–1968, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900–1923.
- [134] Z. Xu, C. W. Johannes, S. S. Salman, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10926–10927.
- [135] J. S. Clark, J. G. Kettle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 123–126.
- [136] R. L. Pederson, I. M. Fellows, T. A. Ung, H. Ishihara, S. P. Hajela, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 728–735.
- [137] C. S. Poulsen, R. Madsen, *Synthesis* **2003**, 1–18.
- [138] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [139] O. Arjona, A. G. Csáky, J. Plumet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 611–622.

- [140] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564–4601, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490–4527.
- [141] A. F. Kilbinger, S. J. Cantrill, A. W. Waltman, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3404–3407, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3281–3285.
- [142] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740–4782, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592–4633.
- [143] S. Maechling, M. Zaja, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1413–1422.
- [144] M. A. Gallardo, M. C. López, J. S. Urieta, C. G. Losa, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 809–811.
- [145] M. A. Sánchez, A. M. Mainar, J. I. Pardo, M. C. López, J. S. Urieta, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1460–1465.
- [146] J. C. Conrad, M. D. Eelman, J. A. D. Silva, S. Monfette, H. H. Parnas, J. L. Snelgrove, D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1024–1025.
- [147] K. Ziegler, H. G. Gellert, W. Pfahl, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [148] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [149] P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, 2479–2491.
- [150] B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6127–6132, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5974–5978.
- [151] M. Bieniek, R. Bujok, M. Cabaj, N. Lugan, G. Lavigne, D. Arlt, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13652–13653.
- [152] F. Blanc, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, C. Copéret, A. S. Hock, Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1044–1045.
- [153] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [154] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973–9976.
- [155] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- [156] M. H. Gianni, E. L. Stogryn, C. M. Orlando, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1385–1386.

- [157] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [158] F. Eggers, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2004**.
- [159] K. Hiroya, N. Suzuki, A. Yahuhara, Y. Egawa, A. Kasano, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 4339–4346.
- [160] *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)*, Vol. V/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1960**.
- [161] G. L. Lange, C. Gottardo, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1473–1479.
- [162] J. E. Baldwin, L. Bischoff, T. D. W. Claridge, F. A. Heupel, D. R. Spring, R. C. Whitehead, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2271–2290.
- [163] A. Lützen, M. Hapke, H. Staats, J. Bunzen, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3948–3957.
- [164] G. Vaidyanathan, S. Shankar, M. R. Zalutsky, *Bioconjugate Chem.* **2001**, *12*, 786–797.
- [165] R. Zong, D. Wang, R. Hammitt, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 167–175.
- [166] T. Takata, R. Tajima, W. Ando, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4764–4766.
- [167] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics* **2004**, *23*, 5493–5502.
- [168] G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275–286.
- [169] F.-X. Chen, A. Kina, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 341–344.
- [170] M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1956**, 959–1064.
- [171] D. B. Grotjahn, C. R. Larsen, J. L. Gustafson, R. Nair, A. Shama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9592–9593.
- [172] I. Prévot-Halter, T. J. Smith, J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2186–2192.
- [173] V. Snieckus, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2047–2056.
- [174] B. I. Alo, A. Kandil, P. A. Patil, M. J. Sharp, M. A. Siddiqui, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3763–3768.
- [175] P. A. Grieco, M. Nishizawa, T. Oguri, S. D. Burke, N. Marinovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5773–5780.
- [176] U. Lüning, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 916–923.
- [177] T. Liebig, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2006**.

- [178] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3493–3496.
- [179] H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1028–1029, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1005–1006.
- [180] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. v. Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143–2156.
- [181] C. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728.
- [182] S. Iwasa, F. Takezawa, Y. Tuchiya, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2001**, 59–60.
- [183] A. D. Gupta, D. Bhuniya, V. K. Singh, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13725–13730.
- [184] M. P. Doyle, W. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 229–302.
- [185] V. K. Aggarwal, H. W. Smith, G. Hynd, R. V. H. Jones, R. Fieldhouse, S. E. Spey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 3267–3276.
- [186] M. Hagen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **1999**.
- [187] K. Hiroya, N. Suzuki, A. Yasuhara, Y. Egawa, A. Kasano, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4339–4346.
- [188] D. Pla, F. Albericio, M. Álvarez, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1921–1924.
- [189] T. Narioka, T. Ishikawa, *Heterocycles* **2002**, 413–419.
- [190] C. A. James, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8149–8152.
- [191] R. S. Coleman, E. B. Grant, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2225–2228.
- [192] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5091–5094.
- [193] M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *69*, 5463–5472.
- [194] B. E. Halcrow, W. O. Kermack, *J. Chem. Soc.* **1946**, 155–157.
- [195] S. Ogawa, T. Yamaguchi, N. Gotoh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 976–978.
- [196] L. A. Summers, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5433–5437.
- [197] F. D. Popp, D. K. Chesney, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, *9*, 1165–1167.
- [198] I. Thomsen, K. B. G. Torssell, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 539–542.
- [199] V. S. Raju, G. V. Subbaraju, M. S. Manhas, Z. Kaluza, A. K. Bose, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8327–8352.

- 
- [200] E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, P. Siret, G. E. Keck, J.-L. Gras, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8031–8034.
- [201] J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, **1962**.
- [202] A. D. Jorgensen, K. C. Picel, V. C. Stamoudis, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 683–689.





## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Friederike Eggers, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Es wurde bislang noch kein Promotionsversuch unternommen.

Kiel, den 23. Oktober 2007

---

Friederike Eggers





# Curriculum Vitae

## Persönliche Daten

Vor- und Zuname: Friederike Anne-Kathrin Eggers  
Anschrift: Hanssenstr. 8  
24106 Kiel  
Telefon: +49-431-6674405  
Email: friederike.eggers@web.de  
Geburtsort und -datum: 11.09.1979 in Tuebingen  
Nationalität: deutsch

## Schulbildung

08/ 1986 – 07/ 1990 Grundschohle Bodenteich  
08/ 1989 – 01/ 1990 Schwedische Grundschohle in Dalum (Schweden)  
09/ 1990 – 06/ 1992 Orientierungsstufe Bodenteich  
08/ 1992 – 06/ 1999 Herzog-Ernst-Gymnasium Uelzen, Abschluss: Abitur (Note: 1,7)  
08/ 1992 – 06/ 1996 Teilnahme an Austauschprogrammen mit Brüssel (Belgien), Rouen (Frankreich), Minsk (Weißrussland) and Jacksonville, Illinois (USA)

## Studium

10/ 1999 – 08/ 2004 Studium der Chemie an der Carl-von-Ossietszky-Universität Oldenburg und der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
10/ 2001 Vordiplomsprüfung  
12/ 2003 Hauptdiplomsprüfung  
12/ 2003 – 08/ 2004 Diplomarbeit mit dem Thema „ortho-/para-Substituierte Brückenköpfe für konkave 1,10-Phenanthroline“  
seit 10/ 2004 Promotionsstudium bei Prof. Dr. U. Lüning, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

## Sonstige Tätigkeiten

02/ 2004 – 04/ 2004 Industriepraktikum bei Aventis, R&D, Frankfurt/ Main  
09/ 2003 – 12/ 2003 Auslandsaufenthalt mit dem Erasmus-Programm an der University of Edinburgh (Schottland)  
seit 2004 wissenschaftliche Angestellte am Institut für Organische Chemie der CAU zu Kiel, Betreuung des Organisch-Chemischen Praktikums für Fortgeschrittene, des Ergänzungskurses

## Kenntnisse

Sprachen Englisch (fließend), Französisch (Grundkenntnisse)  
EDV MS Office, LaTeX, ChemDraw, Beilstein, CAS SciFinder

Kiel, 23.10.2007