

Natürliche und synthetische Polyole als Template
in der dynamisch-kombinatorischen
Makrocyclensynthese



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Dennis Stoltenberg

Kiel 2010

Referent: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Korreferentin: Prof. Dr. Thisbe K. Lindhorst

Tag der mündlichen Prüfung: 09.02.2010

Zum Druck genehmigt: 09.02.2010

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von Oktober 2006 bis Dezember 2009 angefertigt.

Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning meinen allerherzlichsten Dank aussprechen. Er hat es immer gut verstanden, mich bei meinen Forschungen mit Rat und Tat zu unterstützen und mir dennoch jeden Freiraum zu lassen.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern meines Arbeitskreises und besonders meinem Labor danke ich für das nette Arbeitsklima und für die vielen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen. Speziell die Aktivitäten außerhalb der Uni machen den AK Lüning zu etwas ganz Besonderem.

Bei den Mitgliedern der anderen Arbeitskreise bedanke ich mich für den stets freundlichen Umgang miteinander und die ständige Hilfsbereitschaft bei chemischen und nichtchemischen Problemen.

Den Mitarbeitern des Instituts möchte ich für ihre bereitwillige Hilfe in jedweder Angelegenheit danken. Insbesondere danke ich auch den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung für die Anfertigung unzähliger Massen- und NMR-Spektren. Den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie sei für die Erstellung zahlreicher Elementaranalysen gedankt. Bei Herrn Dr. Christian Näther und seinem Team möchte ich mich für das Erstellen der Röntgenstrukturanalysen bedanken.

Für das Austreiben des Fehlerteufels danke ich Jens Eckelmann, Jens Kubitschke, Tim Reimers, Dr. Britta Hartkopf und Dr. Cornelia Renner.

Meinen F3-Praktikanten Katharina Bergmann, Mirja Oldefest und Grace Suana danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

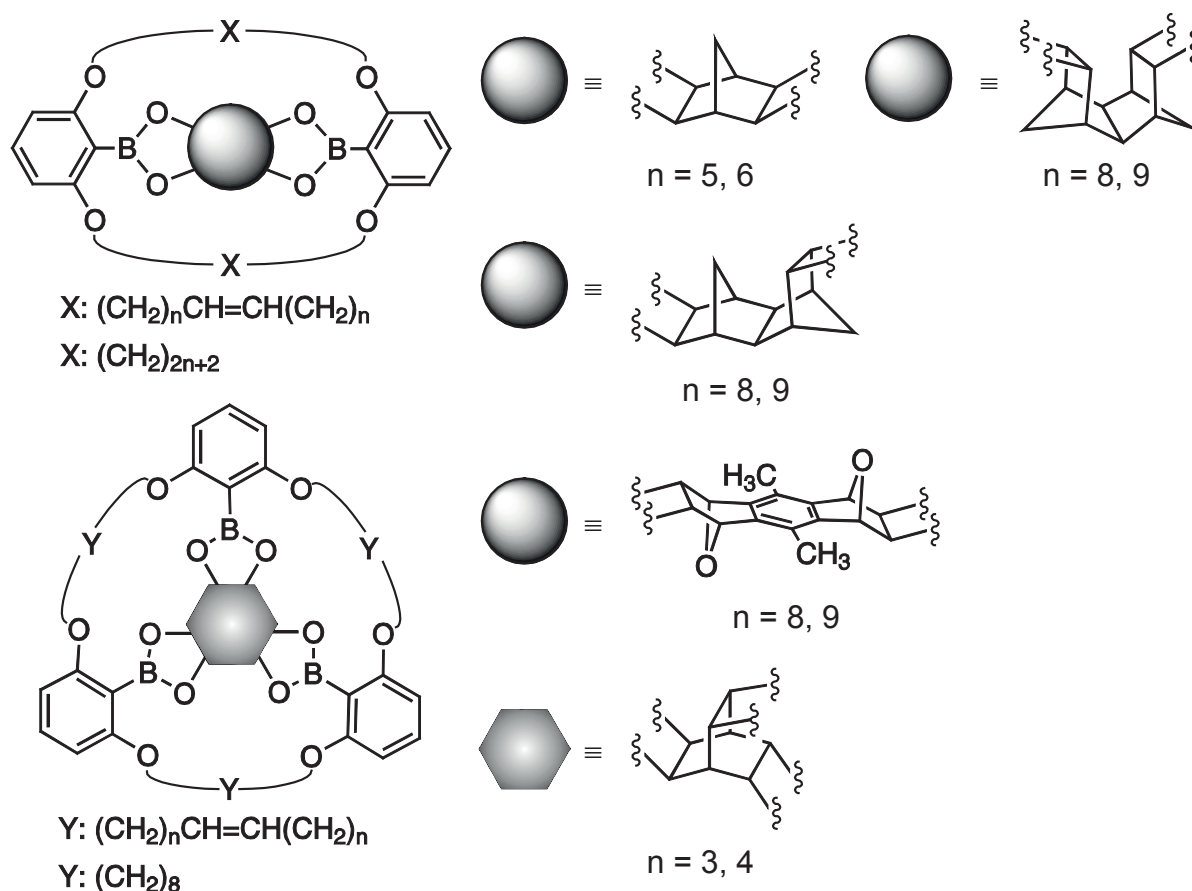
Meiner Freundin Jennifer Möller möchte ich meinen allergrößten Dank für ihre Geduld und ihre Liebe aussprechen.

Ganz besonders bin ich auch meiner Familie zu Dank verpflichtet. Sie haben mich während meines gesamten Studiums unterstützt und immer an mich geglaubt.

Allen weiteren, hier nicht speziell erwähnten Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für ihre Unterstützung.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden unterschiedliche Tetraole und ein Hexaol synthetisiert. Diese fanden als Template Anwendung bei der Herstellung von Makrocyclen unterschiedlicher Größe, indem sie zunächst mit verschiedenen 2,6-Bis(alkenyloxy)phenylboronsäuren verestert wurden und die Alkenylketten anschließend per Ringschlussmetathese cyclisiert wurden. Durch den Einsatz von bis zu fünf unterschiedlichen Phenylboronsäuren konnte jeweils die optimale Kettenlänge für den Ringschluss ermittelt werden. Auch verschiedene Kohlenhydrate und Inositate wurden auf ihre Eignung als Template getestet.

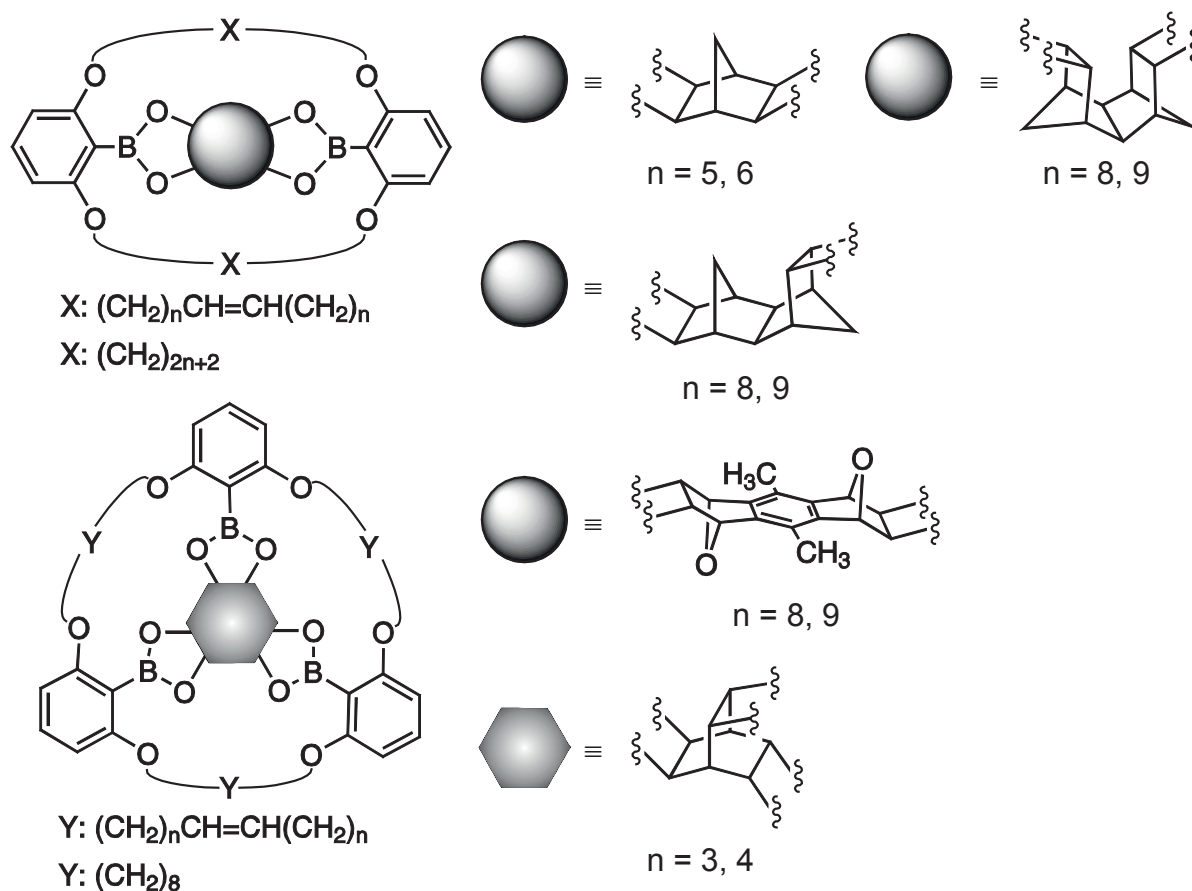


Weiterhin wurden Reaktionsbedingungen ermittelt, unter denen sowohl die Ringschlussmetathese als auch die Bildung von Boronsäureestern gleichzeitig und reversibel ablaufen, um Makrocyclen in dynamisch-kombinatorischen Synthesen herstellen zu können.

Durch die Entfernung der Template aus den Makrocyclen konnten cyclische Bis- und Trisboronsäuren erhalten werden. Diese wurden in Extraktionsexperimenten auf ihre Fähigkeit getestet, Kohlenhydrate zu erkennen und zu binden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch die Suzuki-Reaktion zur Funktionalisierung der Bimakrocyclen geeignet ist.

Abstract

Several tetraols and one hexaol were synthesized within this thesis. They have been used as templates for the preparation of macrocycles with different sizes. This was achieved by ring closing metathesis, following the esterification of the templates with 2,6-bis(alkenyloxy)phenylboronic acids. In each case up to five different phenylboronic acids have been applied in order to determine the best chain length for ring closing metathesis. The applicability of several carbohydrates and inositols as templates has also been investigated.



Furthermore, reaction conditions for dynamic combinatorial macrocycle syntheses have been determined, meaning ring closing metathesis and esterification of boronic acids with polyols being reversible and running simultaneously in one pot.

The cleavage of the templates from the bimaocycles led to macrocyclic bis- and trisboronic acids. These compounds have been tested for their ability to recognize carbohydrates and to bind them. In addition, the possibility of using the Suzuki-reaction to functionalize the bimaocycles has been shown.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------|--|
| aliph. | aliphatisch |
| arom. | aromatisch |
| Ausb. | Ausbeute |
| <i>n</i> BuLi | <i>n</i> -Butyllithium |
| bas. | basisch |
| ber. | berechnet |
| br. (NMR) | breit |
| BMC | Bimakrocyclus |
| CCA | 4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure |
| Cl-CCA | 4-Chlor- α -cyanozimtsäure |
| CI | Chemische Ionisation |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| Cy | Cyclohexyl |
| d (NMR) | Dublett |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCM | Dichlormethan |
| DEAD | Diethylazodicarboxylat |
| deion. | deionisiert |
| DIAD | Diisopropylazodicarboxylat |
| DME | 1,2-Dimethoxyethan |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| EI | Elektronenstoß Ionisation |
| ESI | Elektrospray Ionisation |
| et al. | und andere |
| 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. Vak. | im Vakuum |
| Innentemp. | Innentemperatur |
| IR | Infrarot |

| | |
|----------------------|---|
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| LASER | Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation |
| Lit. | Literatur |
| m (NMR) | Multiplett |
| m _c (NMR) | zentriertes Multiplett |
| M | molar |
| MALDI-TOF | Matrix Assisted LASER Desorption Ionisation |
| MC | (Mono)-Makrocyclus |
| MS | Massenspektrometrie / Massenspektrum |
| n/a | nicht verfügbar / vorhanden |
| n.d. | nicht bestimmt |
| N | normal |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NMMO | <i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid-Monohydrat |
| NOESY | Nuclear Overhauser Enhancement / Effect Spectroscopy |
| non (NMR) | Nonett |
| org. | organisch |
| q (NMR) | Quartett |
| quin (NMR) | Quintett |
| R _f | Retentionsfaktor |
| RCM | Ring Closing Metathesis |
| Rohausb. | Rohausb. |
| Raumtemp. | Raumtemperatur |
| s (NMR) | Singulett |
| Schmp. | Schmelzpunkt |
| Sdp. | Siedepunkt |
| sept (NMR) | Septett |
| t (NMR) | Triplett |
| Temp. | Temperatur |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMC | Trimakrocyclus |
| TMS | Tetramethylsilan |
| wässr. | wässrig |
| Δ (HR-MS) | Differenz |

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 1.1 | Allgemeiner Hintergrund | 1 |
| 1.2 | Dynamisch-kombinatorische Synthese organischer Makrocyclen mithilfe von Templaten..... | 2 |
| 1.2.1 | Katalysatoren und Templatmoleküle | 2 |
| 1.2.2 | Makrocyclen | 4 |
| 1.2.3 | Templatgestützte Synthese von Makrocyclen | 8 |
| 1.2.4 | Der Einsatz von Templaten in dynamisch-kombinatorischen Synthesen | 10 |
| 1.3 | Boronsäuren | 12 |
| 1.3.1 | Organische Borverbindungen und Boronsäuren | 12 |
| 1.3.2 | Boronsäuren für die Erkennung und den Transport von Kohlenhydraten | 15 |
| 1.4 | Ausgewählte, für diese Arbeit wichtige Reaktionen | 19 |
| 1.4.1 | Die Mitsunobu-Veretherung | 19 |
| 1.4.2 | Die Alken-Metathese | 21 |
| 2 | AUFGABENSTELLUNG | 26 |
| 3 | SYNTHESEN | 29 |
| 3.1 | Darstellung der Template | 29 |
| 3.1.1 | Das Norbornantetraol-Templat..... | 29 |
| 3.1.2 | Bisüberbrückte Decalin-Derivate als Template | 30 |
| 3.1.3 | Octahydroanthracen-Derivate als Template..... | 33 |
| 3.1.4 | Das Bishomoinositol-Templat..... | 36 |
| 3.2 | Darstellung der Boronsäurebausteine für die Makrocyclensynthese | 38 |
| 3.2.1 | Aufbau der Arylbromide | 38 |
| 3.2.1.1 | Synthese durch Williamson-Veretherung..... | 40 |
| 3.2.1.2 | Synthese durch Mitsunobu-Veretherung..... | 41 |
| 3.2.2 | Darstellung der Phenylboronsäuren | 43 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.3 | Bildung der Boronsäureester | 45 |
| 3.3.1 | Verwendung des Norbornantemplates 4 | 45 |
| 3.3.2 | Verwendung des <i>syn</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 21 | 47 |
| 3.3.3 | Verwendung des <i>anti</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 22 | 48 |
| 3.3.4 | Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates 44 | 49 |
| 3.3.5 | Verwendung des Bishomoinositols 54 | 52 |
| 3.4 | Darstellung von Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation | 53 |
| 3.5 | Darstellung der Makrocyclen | 56 |
| 3.5.1 | Verwendung des Norbornantemplates 4 | 57 |
| 3.5.2 | Verwendung des <i>syn</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 21 | 60 |
| 3.5.3 | Verwendung des <i>anti</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 22 | 62 |
| 3.5.4 | Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates 44 | 65 |
| 3.5.5 | Verwendung des Bishomoinositols 54 | 69 |
| 3.6 | Funktionalisierung der Makrocyclen | 72 |
| 3.7 | Kohlenhydrate und Inositole als Template | 77 |
| 3.7.1 | Verwendung von <i>myo</i> - (114) und <i>scyllo</i> -Inositol (115) | 77 |
| 3.7.2 | Verwendung von Mannose (116) und Fructose (117) | 78 |
| 3.8 | Extraktionsexperimente | 79 |
| 3.8.1 | Extraktion von Fructose (117) aus der festen Phase | 79 |
| 3.8.2 | Extraktion von Fructose (117) aus einer wässrigen Phase | 81 |
| 3.9 | Dynamisch-kombinatorische Experimente | 83 |
| 3.9.1 | Vergleich des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation 90 mit dem Nitro-Hoveyda-Grubbs-Katalysator 94 | 83 |
| 3.9.2 | Umesterung von Boronsäureestern und Durchführung der Ringschlussmetathese unter dynamisch-kombinatorischen Bedingungen | 86 |
| 3.9.3 | Untersuchung verschiedener Polyole als Template in dynamisch-kombinatorischen Synthesen | 87 |
| 3.9.4 | Kombination der zwei geschützten Template 75 und 82 in einer dynamisch-kombinatorischen Synthese | 88 |

EXPERIMENTELLER TEIL

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL | 103 |
| 5.1 | Verwendete Geräte..... | 103 |
| 5.1.1 | NMR-Spektren | 103 |
| 5.1.2 | Massenspektren..... | 103 |
| 5.1.3 | Elementaranalysen | 104 |
| 5.1.4 | IR-Spektren | 105 |
| 5.1.5 | Schmelzpunkte..... | 105 |
| 5.1.6 | Röntgenstrukturanalyse | 105 |
| 5.2 | Verwendete Chemikalien..... | 105 |
| 5.3 | Eingesetzte Lösungsmittel..... | 107 |
| 5.3.1 | Wasserfreie Lösungsmittel..... | 107 |
| 5.3.2 | Weitere Lösungsmittel..... | 108 |
| 5.4 | Adsorbentien für die Säulenchromatographie und zur Filtration | 109 |
| 5.5 | Trockenmittel | 109 |
| 6 | NOMENKLATUR | 110 |
| 6.1 | Das „von-Baeyer-System zur Benennung bi- oder polycyclischer Ringsysteme“ | 110 |
| 6.2 | Die Phannomenklatur | 111 |
| 7 | SYNTHESEN | 113 |
| 7.1 | Darstellung der Template | 113 |
| 7.1.1 | Darstellung des Norbornantetraols 4 | 113 |
| 7.1.1.1 | <i>all-exo</i> -2,3,5,6-Tetraacetoxybicyclo[2.2.1]heptan (6) | 113 |
| 7.1.1.2 | <i>all-exo</i> -Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetraol (4) | 114 |
| 7.1.2 | Darstellung des <i>syn</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 21 und des <i>anti</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 22 | 115 |
| 7.1.2.1 | (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>r</i> *,8 <i>S</i> *)-Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodeca-4,9-dien (17) und (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *)-Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodeca-4,9-dien (18) | 115 |

| | |
|---|-----|
| 7.1.2.2 (1 <i>R</i> *,2 <i>r</i> *,3 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>s</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetra-cyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan (19) und (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *, 10 <i>R</i> *)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan (20) | 116 |
| 7.1.2.3 Allgemeine Vorschrift A zur Entschützung der Tetraacetate 19 und 20 | 119 |
| 7.1.2.4 (1 <i>R</i> *,2 <i>r</i> *,3 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>s</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *)-Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan-4,5,9,10-tetraol (21) | 119 |
| 7.1.2.5 (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *)-Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan-4,5,9,10-tetraol (22) | 120 |
| 7.1.3 Darstellung der Octahydroanthracen-Derivate 43 und 44 | 122 |
| 7.1.3.1 1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-dimethylbenzol (38) | 122 |
| 7.1.3.2 (1 <i>R</i> *,5 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,12 <i>S</i> *)-3,10-Dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1 ^{5,8} .0 ^{2,11} .0 ^{4,9}]hexadeca-2(11),3,6,9,13-pentaen (39) und (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *)-3,10-Dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1 ^{5,8} .0 ^{2,11} .0 ^{4,9}]hexadeca-2(11),3,6,9,13-pentaen (40) | 123 |
| 7.1.3.3 Allgemeine Vorschrift B zur Bishydroxylierung der Diene 39 und 40 | 124 |
| 7.1.3.4 (1 <i>R</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>R</i> *,8 <i>R</i> *,12 <i>S</i> *,13 <i>S</i> *,14 <i>R</i> *)-6,7,13,14-Tetraacetoxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1 ^{5,8} .0 ^{2,11} .0 ^{4,9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (41) | 125 |
| 7.1.3.5 (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,13 <i>S</i> *,14 <i>R</i> *)-6,7,13,14-Tetraacetoxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1 ^{5,8} .0 ^{2,11} .0 ^{4,9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (42) | 126 |
| 7.1.3.6 Allgemeine Vorschrift C zur Entschützung der Tetraacetate 41 und 42 | 127 |
| 7.1.3.7 (1 <i>R</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,12 <i>S</i> *,13 <i>R</i> *,14 <i>S</i> *)-6,7,13,14-Tetrahydroxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1 ^{5,8} .0 ^{2,11} .0 ^{4,9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (43) | 127 |
| 7.1.3.8 (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,13 <i>R</i> *,14 <i>S</i> *)-6,7,13,14-Tetrahydroxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1 ^{5,8} .0 ^{2,11} .0 ^{4,9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (44) | 128 |
| 7.1.4 Darstellung des Bishomoinositols 54 | 130 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 7.1.4.1 | <i>rac</i> -1,2-O-Isopropyliden- <i>myo</i> -inositol (<i>rac</i>-46) | 130 |
| 7.1.4.2 | <i>rac</i> -1,2-O-Isopropyliden-3,4,5,6-tetra(methansulfonyl)- <i>myo</i> - inositol (<i>rac</i>-47)..... | 131 |
| 7.1.4.3 | Synthese eines Zink-Kupfer-Paares | 131 |
| 7.1.4.4 | <i>cis</i> -O-Isopropyliden-3,5-cyclohexadien-1,2-diol (48)..... | 132 |
| 7.1.4.5 | (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,12 <i>R</i> *)-10,10-Dimethyl-3,5,9,11- tetraoxatetracyclo[5.5.2.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tetradec-13-en-4-on (50)..... | 133 |
| 7.1.4.6 | (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>S</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *)-2,3,5,6-Tetraacetoxy- bicyclo[2.2.2]oct- 7-en (52) | 133 |
| 7.1.4.7 | (2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *)-2,3,5,6,7,8-Hexaacetoxy- bicyclo[2.2.2]- octan (53)..... | 134 |
| 7.1.4.8 | (2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *)-2,3,5,6,7,8-Hexahydroxy- bicyclo-[2.2.2]-octan (54) | 135 |
| 7.2 | Darstellung der Arylbromide | 137 |
| 7.2.1 | 2,4,6-Tribrom-1,3-dihydroxybenzol (56) | 137 |
| 7.2.2 | 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (57)..... | 138 |
| 7.2.3 | Oct-7-en-1-ol (59d) | 138 |
| 7.2.4 | 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (62)..... | 139 |
| 7.2.5 | Allgemeine Vorschrift D zur Mitsunobu-Veretherung von 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (57)..... | 140 |
| 7.2.6 | Allgemeine Vorschrift E zur Williamson-Veretherung von 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (57)..... | 140 |
| 7.2.7 | 2-Brom-1,3-bis(2-methylpropyloxy)benzol (64) | 141 |
| 7.2.8 | 2-Brom-1,3-bis(pentyloxy)benzol (66a) | 142 |
| 7.2.9 | 2-Brom-1,3-bis(hexyloxy)benzol (66b) | 143 |
| 7.2.10 | 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)benzol (61a)..... | 144 |
| 7.2.11 | 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)benzol (61b)..... | 145 |
| 7.2.12 | 2-Brom-1,3-bis(hept-6-enyloxy)benzol (61c)..... | 146 |
| 7.2.13 | 2-Brom-1,3-bis(oct-7-enyloxy)benzol (61d)..... | 146 |
| 7.2.14 | 2-Brom-1,3-bis(dec-9-enyloxy)benzol (61e)..... | 147 |
| 7.2.15 | 2-Brom-1,3-bis(undec-10-enyloxy)benzol (61f)..... | 148 |
| 7.3 | Darstellung der Phenylboronsäuren | 149 |
| 7.3.1 | Allgemeine Vorschrift F zur Darstellung der Phenylboronsäuren | 149 |
| 7.3.2 | 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure (68) | 149 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 7.3.3 | 2,6-Bis(2-methylpropyloxy)phenylboronsäure (69)..... | 150 |
| 7.3.4 | 2,6-Bis(pentyloxy)phenylboronsäure (70a) | 151 |
| 7.3.5 | 2,6-Bis(hexyloxy)phenylboronsäure (70b) | 152 |
| 7.3.6 | 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (67a) | 153 |
| 7.3.7 | 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (67b) | 154 |
| 7.3.8 | 2,6-Bis(hept-6-enyloxy)phenylboronsäure (67c) | 155 |
| 7.3.9 | 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d) | 155 |
| 7.3.10 | 2,6-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (67e) | 156 |
| 7.3.11 | 2,6-Bis(undec-10-enyloxy)phenylboronsäure (67f) | 157 |
| 7.4 | Darstellung des Metathese-Katalysators | 158 |
| 7.4.1 | 2-Isopropyloxybenzaldehyd (87) | 158 |
| 7.4.2 | 2-Isopropyloxystyrol (88)..... | 159 |
| 7.4.3 | (2-Isopropyloxyphenylmethylen)-(tricyclohexylphosphin)- dichlorruthenium (90) | 160 |
| 7.4.4 | 5-Nitrosalicylaldehyd (91)..... | 160 |
| 7.4.5 | 2-Isopropyloxy-5-nitrobenzaldehyd (92)..... | 161 |
| 7.4.6 | 2-Isopropyloxy-5-nitrostyrol (93)..... | 162 |
| 7.4.7 | (2-Isopropyloxy-5-nitrophenylmethylen)-(tricyclohexyl- phosphin)-dichlorruthenium (94) | 163 |
| 7.5 | Darstellung der Bisboronsäureester | 165 |
| 7.5.1 | Verwendung des Norbornantemplates 4 | 165 |
| 7.5.1.1 | <i>all-exo</i> -4,10-Diphenyl-3,5,9,11-tetraoxa-4,10- diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tridecan (73)..... | 165 |
| 7.5.1.2 | <i>all-exo</i> -4,10-Bis[2,6-bis(methoxy)phenyl]-3,5,9,11-tetraoxa- 4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tridecan (74) | 166 |
| 7.5.1.3 | <i>all-exo</i> -4,10-Bis[2,6-bis(2-methylpropyloxy)-phenyl]- 3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo- [5.5.1.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tridecan (75)..... | 167 |
| 7.5.1.4 | <i>all-exo</i> -4,10-Bis[2,6-bis(hept-6-enyloxy)phenyl]-3,5,9,11- tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tridecan (71c) | 168 |
| 7.5.1.5 | <i>all-exo</i> -4,10-Bis[2,6-bis(oct-7-enyloxy)phenyl]-3,5,9,11- tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tridecan (71d) | 169 |
| 7.5.2 | Verwendung des <i>syn</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 21 | 170 |

| | |
|--|-----|
| 7.5.2.1 Allgemeine Vorschrift G zur Synthese der Bisboronsäureester 78a,b,d,e,f | 170 |
| 7.5.2.2 (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,9 <i>R</i> *,10 <i>s</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14- Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo-[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (78a)..... | 170 |
| 7.5.2.3 (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,9 <i>R</i> *,10 <i>s</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14- Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo-[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (78b) | 171 |
| 7.5.2.4 (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,9 <i>R</i> *,10 <i>s</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14- Bis[2,6-bis(oct-7-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo-[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (78d) | 173 |
| 7.5.2.5 (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,9 <i>R</i> *,10 <i>s</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14- Bis[2,6-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo-[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (78e)..... | 174 |
| 7.5.2.6 (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,9 <i>R</i> *,10 <i>s</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14-Bis- [2,6-bis(undec-10-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo-[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (78f) | 175 |
| 7.5.3 Verwendung des <i>anti</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 22 | 177 |
| 7.5.3.1 Allgemeine Vorschrift H zur Synthese der Bisboronsäureester 79a,b,d,e,f | 177 |
| 7.5.3.2 (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14-Bis[2,6- bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (79a)..... | 177 |
| 7.5.3.3 (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14-Bis[2,6- bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (79b)..... | 179 |
| 7.5.3.4 (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14-Bis[2,6-bis(oct- 7-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (79d)..... | 180 |
| 7.5.3.5 (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14-Bis[2,6- bis(dec-9-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14- diborahexacyclo[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (79e)..... | 182 |

| | |
|--|-----|
| 7.5.3.6 (1 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,9 <i>S</i> *,11 <i>S</i> *,12 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *)-6,14-Bis[2,6-bis(undec-10-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diboraheptacyclo[9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecan (79f)..... | 183 |
| 7.5.4 Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates 44 | 185 |
| 7.5.4.1 (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *,11 <i>S</i> *,15 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *,20 <i>S</i> *)-8,18-Bis[2,6-bis(methoxy)-phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diborahepta-cyclo[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (81) | 185 |
| 7.5.4.2 (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *,11 <i>S</i> *,15 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *,20 <i>S</i> *)-8,18-Bis[2,6-bis(2-methylpropyloxy)-phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diborahepta-cyclo[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (82)..... | 186 |
| 7.5.4.3 Allgemeine Vorschrift J zur Synthese der Bisboronsäureester 80d,e,f | 187 |
| 7.5.4.4 (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *,11 <i>S</i> *,15 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *,20 <i>S</i> *)-8,18-Bis[2,6-bis(oct-7-enyloxy)phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (80d)..... | 188 |
| 7.5.4.5 (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *,11 <i>S</i> *,15 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *,20 <i>S</i> *)-8,18-Bis[2,6-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (80e)..... | 189 |
| 7.5.4.6 (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,10 <i>R</i> *,11 <i>S</i> *,15 <i>S</i> *,16 <i>R</i> *,20 <i>S</i> *)-8,18-Bis[2,6-bis(undec-10-enyloxy)phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (80f) | 190 |
| 7.5.5 Verwendung des Bishomoinositols 54 | 192 |
| 7.5.5.1 Allgemeine Vorschrift K zur Synthese der Triboronsäureester 85a,b,c,d | 192 |
| 7.5.5.2 (2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>R</i> *,12 <i>S</i> *,13 <i>S</i> *,17 <i>R</i> *)-4,10,15-Tri[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0 ^{2.6} .0 ^{8.12} .0 ^{13.17}]-heptadecan (85a)..... | 192 |

| | |
|---|-----|
| 7.5.5.3 (2 <i>R</i> [*] ,6 <i>S</i> [*] ,8 <i>R</i> [*] ,12 <i>S</i> [*] ,13 <i>S</i> [*] ,17 <i>R</i> [*])-4,10,15-Tri[2,6-bis(hex-5- enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15- triborapentacyclo[5.5.5.0 ^{2.6} .0 ^{8.12} .0 ^{13.17}]-heptadecan (85b) | 194 |
| 7.5.5.4 (2 <i>R</i> [*] ,6 <i>S</i> [*] ,8 <i>R</i> [*] ,12 <i>S</i> [*] ,13 <i>S</i> [*] ,17 <i>R</i> [*])-4,10,15-Tri[2,6-bis(hept-6- enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15- triborapentacyclo[5.5.5.0 ^{2.6} .0 ^{8.12} .0 ^{13.17}]-heptadecan (85c)..... | 195 |
| 7.5.5.5 (2 <i>R</i> [*] ,6 <i>S</i> [*] ,8 <i>R</i> [*] ,12 <i>S</i> [*] ,13 <i>S</i> [*] ,17 <i>R</i> [*])-4,10,15-Tri[2,6-bis(oct-7- enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15- triborapentacyclo[5.5.5.0 ^{2.6} .0 ^{8.12} .0 ^{13.17}]-heptadecan (85d) | 196 |
| 7.6 Darstellung der Makrocyclen | 198 |
| 7.6.1 Allgemeine Vorschrift L zur Ringschlussmetathese | 198 |
| 7.6.2 Allgemeine Vorschrift M zur Hydrierung der Makrocyclen..... | 198 |
| 7.6.3 Verwendung des Norbornantemplates 4 | 199 |
| 7.6.3.1 2,15,17,30-Tetraoxa-1,16(1,3,2)-dibenzena-31(4,10){ <i>all</i> - exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2.6} .0 ^{8.12}]- tridecana}bicyclo-[14.14.1]hentriacontaphan-8,23-dien (95c) | 199 |
| 7.6.3.2 2,15,17,30-Tetraoxa-1,16(1,3,2)-dibenzena-31(4,10){ <i>all</i> - exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2.6} .0 ^{8.12}]- tridecana}bicyclo-[14.14.1]hentriacontaphan (96c) | 201 |
| 7.6.3.3 2,17,19,34-Tetraoxa-1,18(1,3,2)-dibenzena-35(4,10){ <i>all</i> - exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2.6} .0 ^{8.12}]- tridecana}bicyclo-[16.16.1]pentatriacontaphan-9,26- dien (95d) | 202 |
| 7.6.3.4 2,17,19,34-Tetraoxa-1,18(1,3,2)-dibenzena-35(4,10){ <i>all</i> - exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0 ^{2.6} .0 ^{8.12}]- tridecana}bicyclo-[16.16.1]pentatriacontaphan (96d)..... | 203 |
| 7.6.4 Verwendung des <i>syn</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 21 | 205 |
| 7.6.4.1 (43 ¹ <i>R</i> [*] ,43 ² <i>r</i> [*] ,43 ³ <i>S</i> [*] ,43 ⁴ <i>S</i> [*] ,43 ⁸ <i>R</i> [*] ,43 ⁹ <i>R</i> [*] ,43 ¹⁰ <i>s</i> [*] ,43 ¹¹ <i>S</i> [*] , 43 ¹² <i>S</i> [*] ,43 ¹⁶ <i>R</i> [*])-2,21, 23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena- 43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien (97e)..... | 208 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 7.6.4.2 | (43 ¹ R*,43 ² r*,43 ³ S*,43 ⁴ S*,43 ⁸ R*,43 ⁹ R*,43 ¹⁰ s*,43 ¹¹ S*, 43 ¹² S*,43 ¹⁶ R*)-2,21, 23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena- 43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [20.20.1]tritetracontaphan (98e)..... | 209 |
| 7.6.4.3 | (47 ¹ R*,47 ² r*,47 ³ S*,47 ⁴ S*,47 ⁸ R*,47 ⁹ R*,47 ¹⁰ s*,47 ¹¹ S*, 47 ¹² S*,47 ¹⁶ R*)-2,23, 25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena- 47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [22.22.1]heptatetracontaphan-12,35-dien (97f) | 211 |
| 7.6.4.4 | (47 ¹ R*,47 ² r*,47 ³ S*,47 ⁴ S*,47 ⁸ R*,47 ⁹ R*,47 ¹⁰ s*,47 ¹¹ S*, 47 ¹² S*,47 ¹⁶ R*)-2,23, 25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena- 47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [22.22.1]heptatetracontaphan (98f)..... | 213 |
| 7.6.5 | Verwendung des <i>anti</i> -bisüberbrückten Decalin-Derivates 22 | 215 |
| 7.6.5.1 | (43 ¹ R*,43 ³ R*,43 ⁴ R*,43 ⁸ S*,43 ⁹ S*,43 ¹¹ S*,43 ¹² S*,43 ¹⁶ R*)- 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena- 43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien (99e)..... | 218 |
| 7.6.5.2 | (43 ¹ R*,43 ³ R*,43 ⁴ R*,43 ⁸ S*,43 ⁹ S*,43 ¹¹ S*,43 ¹² S*,43 ¹⁶ R*)- 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena- 43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [20.20.1]tritetracontaphan (100e)..... | 220 |
| 7.6.5.3 | (47 ¹ R*,47 ³ R*,47 ⁴ R*,47 ⁸ S*,47 ⁹ S*,47 ¹¹ S*,47 ¹² S*,47 ¹⁶ R*)- 2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena- 47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [22.22.1]heptatetracontaphan-12,35-dien (99f) | 222 |

| | |
|--|-----|
| 7.6.5.4 (47 ¹ R*,47 ³ R*,47 ⁴ R*,47 ⁸ S*,47 ⁹ S*,47 ¹¹ S*,47 ¹² S*,47 ¹⁶ R*)- 2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena- 47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo- [9.5.1.1 ^{3.9} .0 ^{2.10} .0 ^{4.8} .0 ^{12.16}]-octadecana}bicyclo- [22.22.1]heptatetracontaphan (100f)..... | 224 |
| 7.6.6 Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates 44 | 226 |
| 7.6.6.1 (43 ¹ R*,43 ⁵ R*,43 ⁶ S*,43 ¹⁰ R*,43 ¹¹ S*,43 ¹⁵ S*,43 ¹⁶ R*,43 ²⁰ S*)- 43 ³ ,43 ¹³ -Dimethyl-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3,2)- dibenzena-43(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18- diboraheptacyclo-[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa- 2(14),3,12-triena}-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan-11,32- dien (101e)..... | 228 |
| 7.6.6.2 (43 ¹ R*,43 ⁵ R*,43 ⁶ S*,43 ¹⁰ R*,43 ¹¹ S*,43 ¹⁵ S*,43 ¹⁶ R*,43 ²⁰ S*)- 43 ³ ,43 ¹³ -Dimethyl-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3,2)- dibenzena-43(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18- diboraheptacyclo-[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa- 2(14),3,12-triena}-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan (102e) | 230 |
| 7.6.6.3 (47 ¹ R*,47 ⁵ R*,47 ⁶ S*,47 ¹⁰ R*,47 ¹¹ S*,47 ¹⁵ S*,47 ¹⁶ R*,47 ²⁰ S*)- 47 ³ ,47 ¹³ -Dimethyl-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3,2)- dibenzena-47(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18- diboraheptacyclo-[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa- 2(14),3,12-triena}-bicyclo[22.22.1]heptatetracontaphan- 12,35-dien (101f) | 231 |
| 7.6.6.4 (47 ¹ R*,47 ⁵ R*,47 ⁶ S*,47 ¹⁰ R*,47 ¹¹ S*,47 ¹⁵ S*,47 ¹⁶ R*,47 ²⁰ S*)- 47 ³ ,47 ¹³ -Dimethyl-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3,2)- dibenzena-47(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18- diboraheptacyclo-[13.5.1.1 ^{5.11} .0 ^{2.14} .0 ^{4.12} .0 ^{6.10} .0 ^{16.20}]-docosa- 2(14),3,12-triena}-bicyclo[22.22.1]heptatetracontaphan (102f) | 233 |
| 7.6.7 Verwendung des Bishomoinositols 54 | 235 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 7.6.7.1 | (34 ² R*,34 ⁶ S*,34 ⁸ R*,34 ¹² S*,34 ¹³ S*,34 ¹⁷ R*)-2,11,13,22,24,33-Hexaoxa-1,12,23(1,3,2)-tribenzena-34(4,10,15){3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0 ^{2.6} .0 ^{8.12} .0 ^{13.17}]-heptadecana}tricyclo-[21.10.1.0 ^{1.34}]tetratriacontaphan-6,17,28-trien (103a) | 238 |
| 7.6.7.2 | (34 ² R*,34 ⁶ S*,34 ⁸ R*,34 ¹² S*,34 ¹³ S*,34 ¹⁷ R*)-2,11,13,22,24,33-Hexaoxa-1.12.23(1,3,2)-tribenzena-34(4,10,15){3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0 ^{2.6} .0 ^{8.12} .0 ^{13.17}]-heptadecana}tricyclo-[21.10.1.0 ^{1.34}]tetratriacontaphan (106a) | 239 |
| 7.6.7.3 | (40 ² R*,40 ⁶ S*,40 ⁸ R*,40 ¹² S*,40 ¹³ S*,40 ¹⁷ R*)-2,13,15,26,28,39-Hexaoxa-1,14,27(1,3,2)-tribenzena-40(4,10,15){3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0 ^{2.6} .0 ^{8.12} .0 ^{13.17}]-heptadecana}tricyclo-[25.12.1.0 ^{1.40}]tetracontaphan-7,20,33-trien (103b)..... | 241 |
| 7.7 | Abspaltung des Templates und Funktionalisierung der Makrocyclen | 243 |
| 7.7.1.1 | 1 ² ,18 ² -Bis(dihydroxybora)-2,17,19,34-tetraoxa-1,18(1,3)-dibenzena-cyclotetratriacontaphan (107d)..... | 243 |
| 7.7.1.2 | 1 ² ,22 ² -Bis(dihydroxyboro)-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3)-dibenzena-cyclodotetracontaphan (107e)..... | 244 |
| 7.7.1.3 | 1 ² ,24 ² -Bis(dihydroxyboro)-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3)-dibenzena-cyclohexatetracontaphan (107f)..... | 246 |
| 7.7.1.4 | 1 ² ,12 ² ,23 ² -Tri(dihydroxyboro)-2,11,13,22,24,33-hexaoxa-1,12,23(1,3)-tribenzena-cyclotritriacontaphan (108a) | 248 |
| 7.7.1.5 | 1 ² ,22 ² -Diphenyl-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3)-dibenzenacyclodotetra-contaphan (111e)..... | 249 |
| 7.7.1.6 | 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(2,6)-pyridina-bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan (113e)..... | 251 |
| 7.7.1.7 | 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3)-dibenzenacyclodotetracontaphan (109e) | 252 |
| 7.7.1.8 | 2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3)-dibenzenacyclohexatetracontaphan (109f)..... | 254 |
| 7.8 | Kohlenhydrate und Inositol als Template | 256 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7.8.1 | Boronsäureesterbildung mit <i>myo</i> - (114) und <i>scyllo</i> - Inositol (115)..... | 256 |
| 7.8.1.1 | Allgemeine Vorschriften N zur Bildung von Boronsäureestern mit Inositolen | 256 |
| 7.8.2 | Mannose (116) und Fructose (117) als Template | 257 |
| 7.8.2.1 | Allgemeine Vorschrift P zur Bildung von Boronsäureestern mit Kohlenhydraten | 257 |
| 7.8.2.2 | Veresterung von Fructose (117) mit 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (67a) | 258 |
| 7.8.2.3 | Veresterung von Mannose (116) mit 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d) | 259 |
| 7.8.2.4 | Veresterung von Fructose (117) mit 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d) | 260 |
| 7.8.2.5 | Ringschlussmetathese des Boronsäureesters aus Fructose (117) und 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d)..... | 261 |
| 7.9 | Extraktionsexperimente | 262 |
| 7.9.1 | Vorschriften zum Transport von Fructose (117) aus der wässrigen Phase in die organische Phase..... | 262 |
| 7.9.1.1 | Extraktion bei neutralem pH-Wert | 262 |
| 7.9.1.2 | Extraktion im Basischen und mit quartärem Ammoniumsalz | 262 |
| 7.9.1.3 | Extraktion im Basischen ohne quartäres Ammoniumsalz | 262 |
| 7.10 | Dynamisch-kombinatorische Experimente..... | 263 |
| 7.10.1 | Vergleich des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation 90 mit dem Nitro-Hoveyda-Grubbs-Katalysator 94 | 263 |
| 7.10.2 | Umesterung von Boronsäureestern und Durchführung der Ringschlussmetathese unter dynamisch-kombinatorischen Bedingungen | 265 |
| 7.10.3 | Untersuchung verschiedener Polyole als Template in dynamisch-kombinatorischen Synthesen | 266 |
| 7.10.4 | Kombination zweier geschützter Template in einer dynamisch-kombinatorischen Synthese | 267 |
| 8 | KRISTALLSTRUKTURDATEN | 270 |
| 8.1 | Gewinnung der Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie | 270 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 8.2 | Einkristallstruktur von ($1R^*, 2r^*, 3S^*, 4S^*, 5R^*, 6R^*, 7s^*, 8S^*, 9S^*, 10R^*$)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan (19) | 271 |
| 8.3 | Einkristallstruktur von ($47^1R^*, 47^5R^*, 47^6S^*, 47^{10}R^*, 47^{11}S^*, 47^{15}S^*, 47^{16}R^*, 47^{20}S^*$)-47 ³ ,47 ¹³ -Dimethyl-2,23,25, 46-tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(8,18)-{7,9,17,19, 21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo-[13.5.1.1 ^{5,11} .0 ^{2,14} .0 ^{4,12} .0 ^{6,10} .0 ^{16,20}]-docosa-2(14),3,12-triena}-bicyclo-[22.22.1]heptatetracontaphan (102f) | 277 |
| 8.4 | Einkristallstruktur von ($43^1R^*, 43^3R^*, 43^4R^*, 43^8S^*, 43^9S^*, 43^{11}S^*, 43^{12}S^*, 43^{16}R^*$)-2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexa-cyclo-[9.5.1.1 ^{3,9} .0 ^{2,10} .0 ^{4,8} .0 ^{12,16}]-octadecana}bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan (100e) | 293 |

9 LITERATURVERZEICHNIS

294

Theoretischer Teil

1 Einleitung

1.1 Allgemeiner Hintergrund

Komplexe, dynamische Systeme begegnen uns im täglichen Leben überall, ohne dass wir lange nach ihnen suchen müssen, sei es der Straßen- und Güterverkehr, das Ökosystem, das „world wide web“ oder der Aktienmarkt.^[1-4] Auch auf mikroskopischer Ebene finden sich ungeahnt komplexe und dynamische Systeme. So beschrieb PROSS beispielsweise eine prokaryotische Zelle als „eine wässrige Lösung tausender Chemikalien mit einigen wohl organisierten, molekularen Strukturen, die in einer Membran eingeschlossen sind“.^[5]

Chemisch gesehen ist ein System dann dynamisch, wenn sich alle seine Mitglieder kontinuierlich ineinander umwandeln. Dies ist natürlich nur möglich, wenn die stattfindenden chemischen Reaktionen reversibel sind.

Oftmals ist die Dynamik eines solchen Systems auf der makroskopischen Betrachtungsebene nicht erkennbar, besonders wenn es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Mikroskopisch jedoch reagieren die eingesetzten Edukte ständig zu Produktverbindungen und umgekehrt. Die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion ist dabei gleich groß und somit ändert sich nichts an der Gesamtzusammensetzung des Systems – makroskopisch erscheint es statisch.

Besteht ein chemisches System nicht nur aus zwei Edukten, die mit hoher Ausbeute zu einem Produkt reagieren, sondern ist aus einem oder mehreren Ausgangsstoffen in reversiblen Reaktionen die Bildung einer ganzen Reihe an Produkten möglich, dann bezeichnet man dieses System als dynamisch-kombinatorisch. Seine Komplexität hängt von der Anzahl der eingesetzten Edukte, von der Anzahl ihrer reaktiven Stellen und von den beteiligten chemischen Reaktionen ab.

Die Anfänge der dynamisch-kombinatorischen Chemie wurden von SANDERS, LEHN und HUC begründet und liegen gerade einmal gute 15 Jahre zurück.^[6, 7] Dennoch hat sie sich inzwischen zu einem etablierten Teilgebiet der supramolekularen Chemie entwickelt.^[8-11] Die gezielte Ausnutzung molekularer Erkennung und der Einsatz von Templaten ermöglichen beispielsweise das Design und die Synthese maßgeschneiderter

Rezeptoren und Liganden für Enzyme und Proteine, ohne dass ein komplizierter, vielstufiger Syntheseweg entwickelt werden muss.^[12-14]

In den folgenden Abschnitten wird ein genauerer Blick auf die templatgesteuerte, dynamisch-kombinatorische Synthese – besonders von organischen Makrocyclen – geworfen.

1.2 Dynamisch-kombinatorische Synthese organischer Makrocyclen mithilfe von Templaten

1.2.1 Katalysatoren und Templatmoleküle

Katalysatoren werden in der organischen Synthese eingesetzt, um Reaktionen zu beschleunigen oder überhaupt erst zu ermöglichen. Ihre Verwendung beruht auf dem Bestreben, die Umsetzung zweier oder mehrerer Reaktionspartner möglichst vollständig und selektiv durchzuführen, sodass keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Katalysatoren beeinflussen eine Reaktion dahingehend, dass sie deren Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger herabsetzen. Das thermodynamische Gleichgewicht bleibt hingegen unverändert, da die Hin- und die Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt werden.

Neben der Verwendung von Katalysatoren besteht in der organischen Synthese eine weitere Möglichkeit, Reaktionen gezielt zu beeinflussen: Die Nutzung der sogenannten Template.

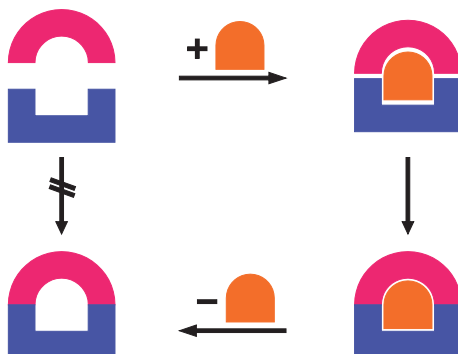


Abb. 1.1: Schematische Darstellung einer kinetisch kontrollierten, templatunterstützten Synthese.

Template vermögen es, das thermodynamische Gleichgewicht sowie die Kinetik eines bestehenden Systems zu verändern. Sie dienen als molekulare Schablonen für das eigentliche Reaktionsprodukt, indem sie durch ihre chemische Struktur beziehungsweise durch ihre Morphologie die Form des herzustellenden Moleküls vorgeben. An dieser Schablone können sich die umzusetzenden Reaktionspartner anordnen beziehungsweise ausrichten.^[15]

Auf diese Art und Weise wird eine Präorganisation erreicht und die Ausgangsmoleküle können zum gewünschten Zielmolekül reagieren. Idealerweise ist das Addukt aus Templat und Zielmolekül auch noch thermodynamisch stabilisiert und wird daher, sofern es sich bei den beteiligten Reaktionen um reversible handelt, auf Kosten anderer Spezies bevorzugt gebildet. Nach erfolgter Reaktion ist es in den meisten Fällen möglich, das Templat wieder zurückzugewinnen und in weiteren Reaktionen einzusetzen.

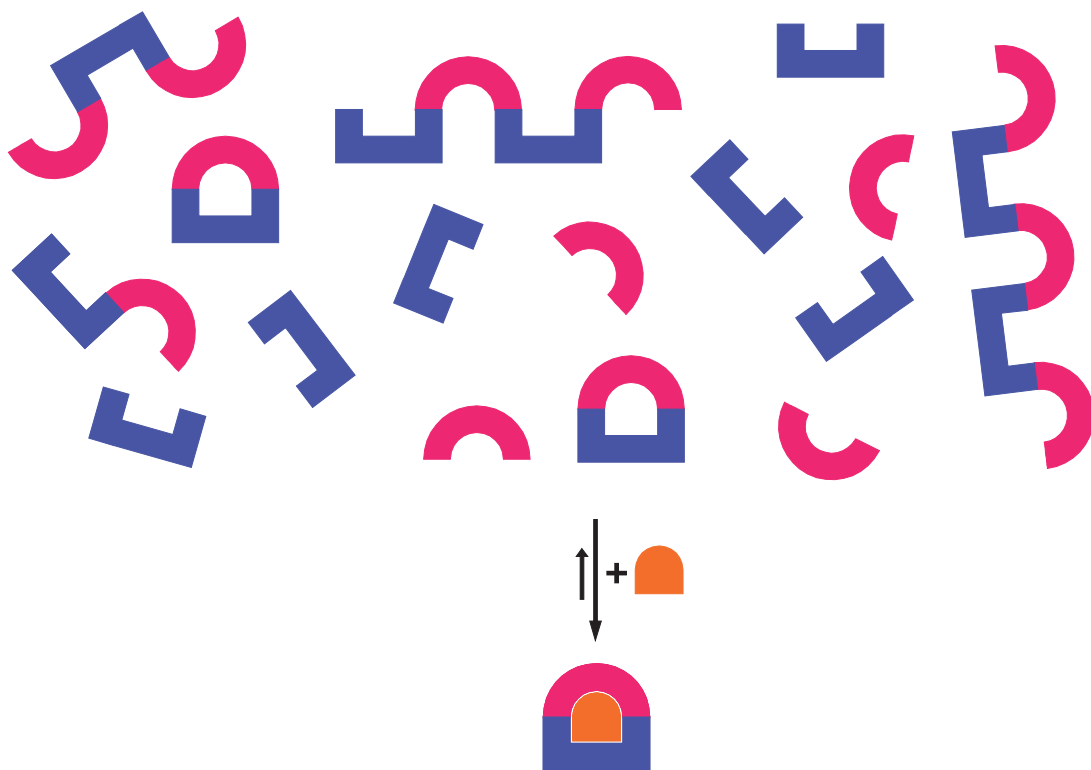


Abb. 1.2: Schematische Darstellung einer thermodynamisch kontrollierten, templat-unterstützten Synthese.

Die Bindungsarten zwischen Templaten und Reaktanden sind vielfältig. Es können zum einen kovalente Bindungen auftreten, zum anderen werden aber auch Ion-Ion-,

Ion-Dipol-, Kation- π - und π - π -Stapel-Wechselwirkungen, sowie Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen beobachtet.^[16]

1.2.2 Makrocyclen

Zur Gruppe der Makrocyclen gehören Ringstrukturen mit einem zwölf- oder mehrgliedrigen Grundgerüst. Sie können neben Kohlenstoffatomen auch Heteroatome enthalten und die unterschiedlichsten Substituenten tragen.^[17]

Viele natürliche Makrocyclen erfüllen für die Organismen, in denen sie vorkommen wichtige biologische Funktionen. Als prominente Vertreter makrocyclischer Naturstoffe seien hier Porphyrine,^[18] cyclische Oligopeptide^[19] und Makrolide^[20] (Makrolactone) genannt.

Ein Vertreter der Porphyrine ist unter anderem das Häm *b*, der Farbstoff der roten Blutkörperchen.^[21] Das Häm bildet zusammen mit dem in den Erythrozyten vorkommendem Globin (einem Eiweiß) Hämoglobin und sorgt so für den Sauerstofftransport im Körper, indem der Sauerstoff an das Eisenzentrum des Porphyrins gebunden, transportiert und wieder freigesetzt wird.

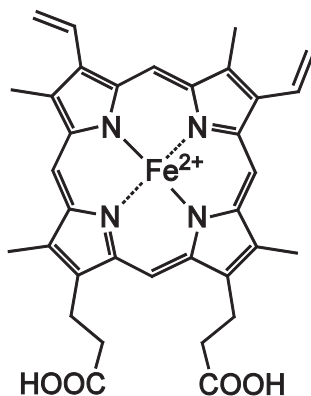


Abb. 1.3: Struktur des Häm *b*, welches ein Porphyringrundgerüst besitzt.

Cyclische Peptide werden von zahlreichen Bakterien, Actinomyceten oder Streptomyceten synthetisiert.^[22-24] Diese Peptide sind oftmals toxisch für andere Lebewesen und zeichnen sich durch das Vorkommen von Aminosäuren aus, die normalerweise nicht in Proteinen enthalten sind, wie D- und β -Aminosäuren. Dies erhöht die Stabilität der cyclischen Peptide gegenüber Proteasen und macht sie zu

interessanten Wirkstoffen für die Humanmedizin. Das Peptid-Antibiotikum Vancomycin hat sich beispielsweise als wirksames Medikament gegen multiresistente Staphylokokken erwiesen.^[25-27]

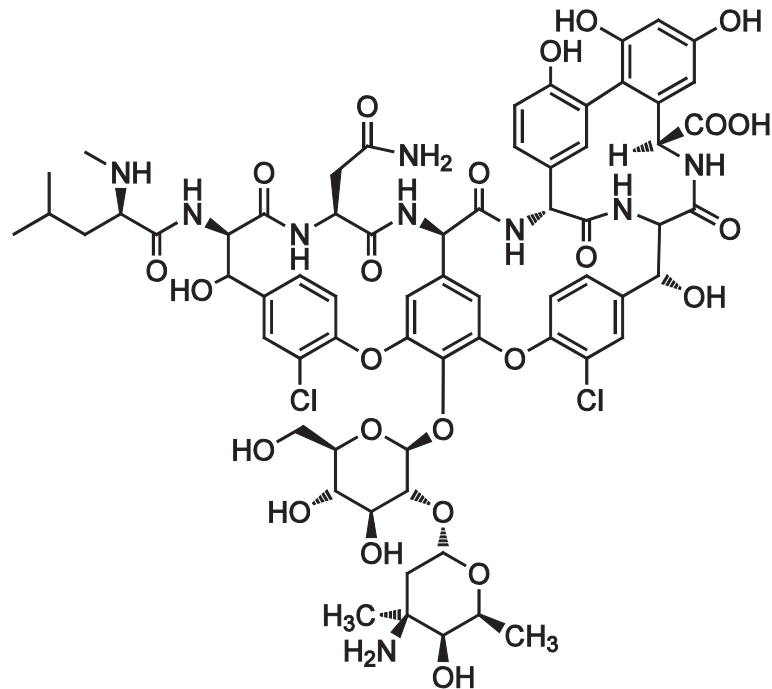


Abb. 1.4: Vancomycin, ein makrocyclisches Glykopeptid-Antibiotikum.

In der Klasse der Makrolide finden sich ebenfalls viele Substanzen, die als Antibiotika Anwendung in der Human- und Tiermedizin finden. Genannt sei hier Erythromycin, welches 1952 entdeckt wurde und dessen Totalsynthese WOODWARD et al. 1981 gelang.^[28]

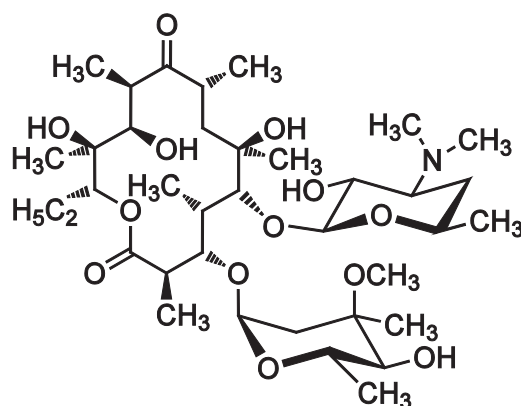


Abb. 1.5: Erythromycin A, ein Makrolid-Antibiotikum.

Erythromycin ist ein Stoffwechselprodukt von *Saccharopolyspora erythraea* (einem Bodenbakterium) und besteht aus einem Gemisch von strukturell sehr ähnlichen Verbindungen. Seine Hauptkomponente ist das Erythromycin A, daneben können bis zu 5 % Erythromycin B und in geringerer Menge Erythromycin C vorkommen. Es wird zur Behandlung von Infektionen mit grampositiven Keimen verwendet.^[27, 29, 30]

Die hier besprochenen Verbindungen geben nur einen sehr kleinen Einblick in die strukturelle Vielfalt natürlich vorkommender Makrocyclen. Sie vermitteln aber einen Eindruck vom Potential makrocyclischer Strukturen, sowohl was ihre unterschiedlichen Funktionen betrifft, als auch was ihren chemischen Aufbau anbelangt.

Eine wesentliche Eigenschaft makrocyclischer Naturstoffe macht diese interessant für die chemische Industrie und für aktuelle Forschungsarbeiten: Das Vorhandensein eines Hohlraums, in dem Moleküle oder Ionen eingeschlossen und transportiert werden können. Nicht nur die Nachempfindung und Nachsynthese natürlicher Vorbilder sind von Interesse, sondern auch das Design und die Synthese neuer makrocyclischer Substanzen.

Sehr einfache Vertreter synthetisch hergestellter Makrocyclen sind die sogenannten Kronenether.^[31] Sie wurden in der 1960er Jahren zufällig von PEDERSEN als ein Synthesenebenprodukt bei der Herstellung von Bisphenolderivaten entdeckt. PEDERSEN erkannte und erforschte daraufhin ihre vielseitigen, aber sehr selektiven Bindungseigenschaften für Kationen und ungeladene Moleküle.^[32, 33] Nicht zuletzt die Verleihung des Chemienobelpreises 1987 an PEDERSEN, neben LEHN und CRAM, spricht für das enorme Potential dieser Klasse von Molekülen.^[34-36]

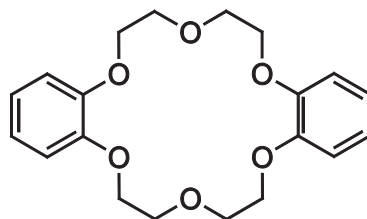


Abb. 1.6: Dibenzo[18]krone-6, der erste von PEDERSEN hergestellte Kronenether, bindet selektiv Kaliumionen.^[32]

Neben den Kronenethern sind weitere Molekülklassen bekannt, die als Wirte ein oder mehrere Gastmoleküle komplexieren können. Dazu zählen die Cryptanden genauso wie die Podanden und die Sphäranden.^[37-39]

Als zweite Klasse synthetisch hergestellter Makrocyclen sollen hier die Cyclophane erwähnt werden. Hierbei handelt es sich um Makrocyclen mit mehreren aromatischen Untereinheiten, die oftmals neutrale oder positiv geladene Moleküle in ihre hydrophoben Innenräume einlagern können. Neutrale Gäste werden dabei im Wesentlichen über π - π -Wechselwirkungen und disperse Wechselwirkungen gebunden. Für die Bindung organischer Kationen sind hauptsächlich Kation- π -Wechselwirkungen verantwortlich.^[40-43]

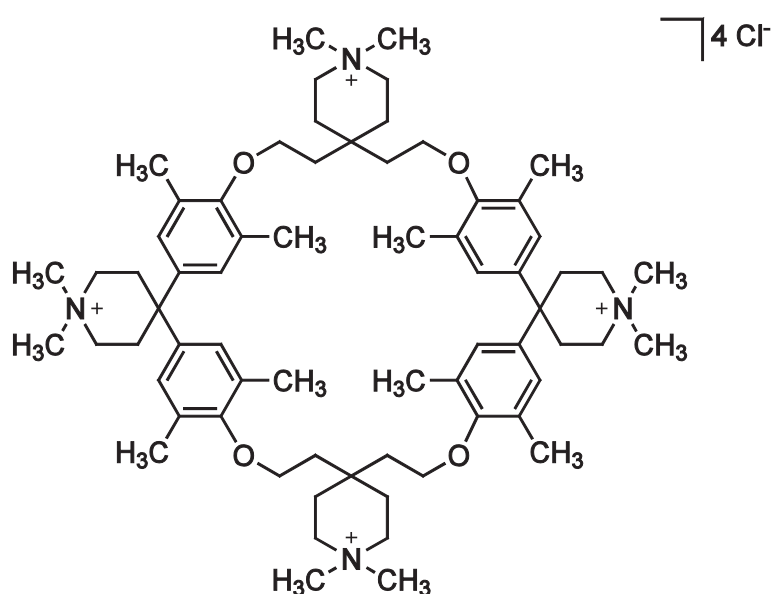


Abb. 1.7: Das gezeigte, von DIEDERICH hergestellte Cyclophan (eine Spiro-Verbindung) ist in der Lage, schwerlösliche polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Pyren in die wässrige Phase zu transportieren.^[43, 44]

Kronenether und Cyclophane sind nur zwei Molekülklassen aus dem großen Pool von synthetisch hergestellten Makrocyclen. Neben dem ursprünglichen Ziel der molekularen Erkennung werden makrocyclische Strukturen heutzutage für die unterschiedlichsten Anwendungen dargestellt, unter anderem Katalyse, Transport und Replikation.^[45-51]

1.2.3 Templatgestützte Synthese von Makrocyclen

Makrocyclisierungen laufen entweder kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert ab. Produkte, die unter kinetischer Kontrolle gebildet wurden, sind stabil, ganz gleich, ob es sich um cyclische oder um acyclische Verbindungen handelt. Das Zielmolekül muss daher nach der Reaktion oftmals von sehr ähnlichen Nebenprodukten abgetrennt werden, was sich nicht selten schwierig gestaltet.

In einer thermodynamischen Reaktionsmischung hingegen stehen alle Produkte in einem ständigen Gleichgewicht miteinander. Das bedeutet natürlich, dass die weniger stabilen Produkte nur dann in die thermodynamisch stabilsten umgewandelt werden können, wenn jede mögliche Reaktion innerhalb des Systems reversibel ist. In der Praxis wird hierbei die Reaktionszeit oftmals zum limitierenden Faktor. Sie muss lang genug gewählt werden, damit sich das gewünschte Gleichgewicht auch einstellen und das Zielmolekül als Hauptprodukt gebildet werden kann.

Bei der Darstellung von cyclischen organischen Molekülen hängt die Vorgehensweise vor allem von der Ringgröße des Zielmoleküls ab. Fünf- und sechsgliedrige Ringe lassen sich besonders leicht realisieren.

Sollen hingegen drei- oder viergliedrige beziehungsweise acht- bis zwölfgliedrige cyclische Moleküle synthetisiert werden, so stellt die auftretende Ringspannung ein Problem dar. Diese Spannung entsteht, weil sich die Atome durch die vorgegebene Geometrie in Bindungswinkeln anordnen müssen, die kleiner beziehungsweise größer als der normale Bindungswinkel einer Kohlenstoffkette von etwa 109° sind. Bei acht- bis zwölfgliedrigen Ringen erschweren außerdem transannulare Wechselwirkungen der Wasserstoffatome die Synthese.

Die Bildung noch größerer Ringe wird aufgrund der vielen Rotationsfreiheitsgrade und damit Anordnungsmöglichkeiten der zu verknüpfenden Ketten immer unwahrscheinlicher. Hier wird also ein entropisches Problem vorgefunden, bei dem die Kettenenden erst „zueinander finden“ müssen, um miteinander reagieren zu können. Meistens stehen intermolekulare Reaktionen wie Oligo- oder Polymerisation in Konkurrenz zur Makrocyclisierung. Einige Beispiele zeigen jedoch, dass sich Makrocyclen hin und wieder auch in „Ein-Topf-Synthesen“ mit erstaunlich guten Ausbeuten darstellen lassen.^[52-54]

Im Normalfall müssen allerdings die oben genannten Hindernisse bei der Makrocyclensynthese umgangen werden. Dazu können verschiedene Methoden angewendet werden, die inzwischen standardmäßig zum Handwerk des supramolekularen Chemikers gehören.

Beim sogenannten Verdünnungsprinzip wird die intramolekulare Reaktion (eine Reaktion erster Ordnung) in eine bevorzugte Position gegenüber einer intermolekularen Reaktion (eine Reaktion zweiter Ordnung) gebracht, indem die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier Moleküle durch eine hohe Verdünnung in der Reaktionsmischung stark herabgesetzt wird.^[55, 56]

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Rotationsfreiheitsgrade der Ausgangsstoffe soweit einzuschränken, dass vorwiegend das gewünschte Produkt gebildet wird.^[57] Dazu müssen sie vor der Reaktion in einer produktnahen Konformation angeordnet sein.

Auch Template, ganz gleich ob ionisch oder ungeladen, sind dazu geeignet, einen Makrocyclus gegenüber unerwünschten Nebenprodukten wie Oligo- und Polymeren zu begünstigen.^[58] Wenn sich das Addukt aus Templat und Zielmolekül als thermodynamisch stabilste Verbindung herausstellt, kann diese bestenfalls zum weit überwiegenden Produkt einer Reaktion werden.^[16] In der Regel lassen sich Template nach der Reaktion wieder vom Produkt trennen und sogar erneut verwenden.

Im Falle kinetisch kontrollierter Reaktionen bewirken Template spezielle geometrische Anordnungen der umzusetzenden Moleküle zueinander, die diese ohne Templat nicht einnehmen würden. Durch Verknüpfung der reaktiven Stellen können die koordinierten Reaktanden dann zum Makrocyclus reagieren.^[59, 60] In vielen Fällen setzen Template auch die Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger einer Reaktion herab und beschleunigen diese somit.

Mit Hilfe der templatgestützten Synthese wurden bereits „verflochtene“ Strukturen wie Catenane, Rotaxane und Knoten,^[41, 61-66] aber auch helicale Strukturen, Rosetten, Käfige und Kapseln,^[67-71] sowie viele weitere makrocyclische Strukturen hergestellt.^[59, 72-82]

1.2.4 Der Einsatz von Templaten in dynamisch-kombinatorischen Synthesen

Je nachdem, ob ein dynamisch-kombinatorisches Molekülgemisch aus identischen Substanzen mit zwei Bindestellen, oder aus einer unbestimmten Anzahl an verschiedenen Grundbausteinen mit zwei oder mehr Verknüpfungsstellen besteht, kann es sich als mehr oder weniger komplex erweisen.^[8, 83]

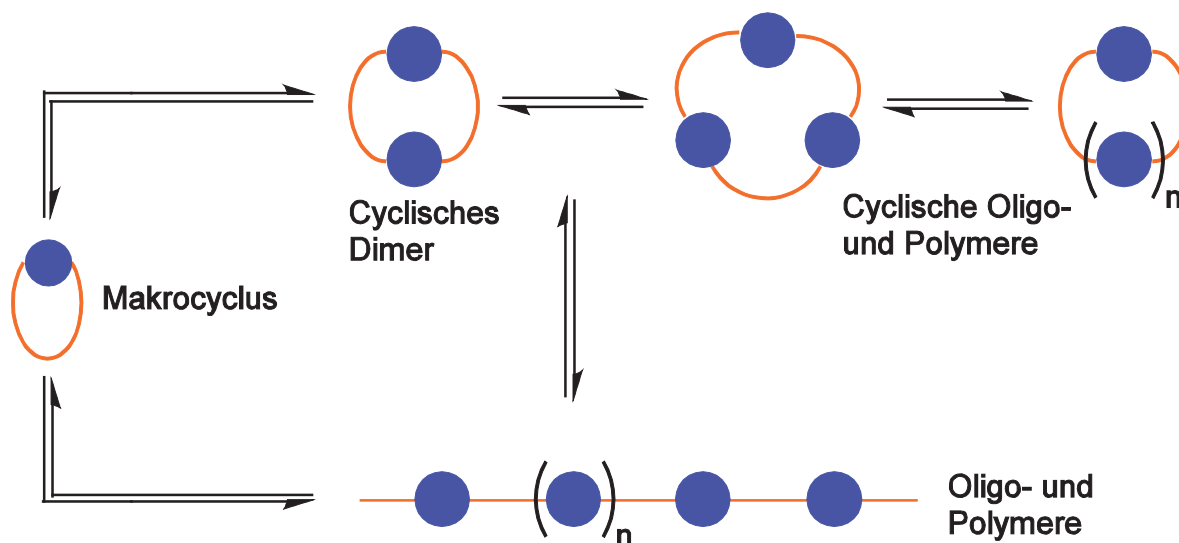


Abb. 1.8: Schema eines thermodynamisch kontrollierten, dynamisch-kombinatorischen Molekülgemisches. Alle vorhandenen Spezies stehen im Gleichgewicht.

In einem solchen Gemisch können sowohl offenkettige als auch cyclische mono-, oligo- oder polymere Strukturen gefunden werden. Die endgültige Zusammensetzung des Systems hängt davon ab, ob thermodynamisch kontrollierte, kinetisch kontrollierte oder beide Arten von Reaktionen ablaufen. Unter thermodynamischer Kontrolle entstehen die Endprodukte gemäß ihrer relativen Stabilitäten. Weniger stabile Moleküle können zugunsten stabilerer wieder verschwinden. Je ähnlicher dabei die relativen Stabilitäten der Produkte sind, desto vielfältiger wird die Mischung. Unter kinetischer Kontrolle spielen die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten die entscheidende Rolle, einmal gebildete Produkte bleiben bestehen.

Will man aus einer thermodynamischen Mischung eine spezielle Verbindung isolieren, dann bietet der Einsatz von komplementären Templaten eine

vielversprechende Möglichkeit. Je selektiver dabei die Bindung einer Komponente an das Templat ist, desto mehr wird sich von dieser auf Kosten der restlichen Bestandteile des Systems bilden. Damit das dynamische Gleichgewicht erhalten bleibt, muss auch die Bindung an das Templat reversibel sein.

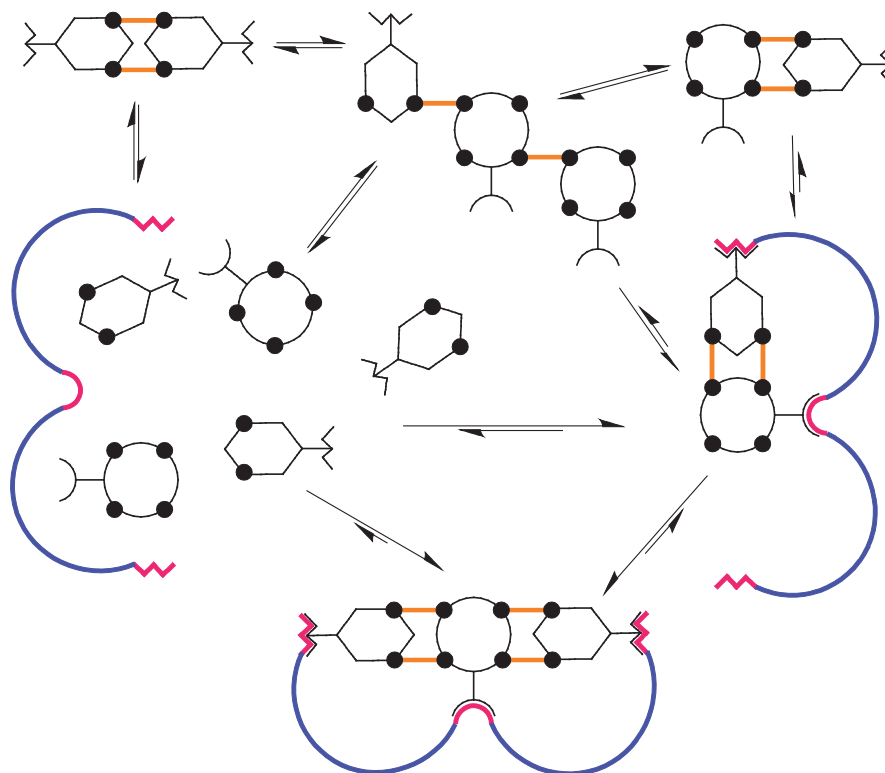


Abb. 1.9: Schematisches Beispiel eines dynamisch-kombinatorischen Systems mit zwei unterschiedlichen Grundbausteinen, die zwei beziehungsweise vier Verknüpfungsstellen besitzen (schwarze Punkte). Das Templat ist in diesem Fall ein Wirtsmolekül (lila) mit drei Koordinationsstellen (rosa). Ein Addukt mit dem passenden Gast bildet sich als stabilste Komponente bevorzugt.

Nach genügend langer Reaktionszeit sollte das Gleichgewicht eines dynamisch-kombinatorischen Systems eingefroren werden können. Hierfür hat sich eine oxidative oder reduktive Aufarbeitung als praktikabel erwiesen. Sind katalysierte Reaktionen beteiligt, so können diese durch Abfangen des Katalysators beendet werden. Auch Methoden wie pH-Wert- oder Temperaturänderung zum Beenden von Reaktionen sind denkbar. Abschließend muss dann das Produkt noch isoliert werden, was oftmals die größte Schwierigkeit darstellt.

Mitte der 90er Jahre erschienen die ersten Veröffentlichungen zu templatgesteuerten, dynamisch-kombinatorischen Synthesen. SANDERS berichtete über eine thermodynamisch kontrollierte Makrolactonisierung von Cholsäurederivaten. Diese wurde durch eine Mischung aus Kaliummethanolat und Dicyclohexyl[18]krone-6 katalysiert. Der Kronenether fungierte in diesem Gemisch als Templat und stabilisierte ein trimeres Lacton, welches ihn komplexieren konnte.^[6] Das Lacton wird in diesem Fall als Wirt bezeichnet, das Templat stellt den komplementären Gast dar.

Unabhängig von SANDERS konnten LEHN und HUC ein dynamisch-kombinatorisches System aus verschiedenen Aminen und Aldehyden publizieren, dessen Gleichgewicht durch das Enzym Kohlensäure-Anhydrase verschoben werden konnte. In diesem Fall fungierte das Enzym als Templat und es bildete sich vorwiegend das Kondensationsprodukt, das am besten an das aktive Katalysator-Zentrum koordinierte.^[7] Hier hat sich das Templat als Wirt also den am besten passenden Gast selektiert.

Beim Aufbau eines dynamisch-kombinatorischen Systems ist das Auffinden von Reaktionsbedingungen, unter denen sich das System komplett reversibel verhält eine große Herausforderung. Die Auswahl an zur Verfügung stehenden Reaktionen ist begrenzt, denn nur wenige sind reversibel.^[8] Zu den am meisten verwendeten Reaktionen für dynamisch-kombinatorische Synthesen zählen Boronsäureesterbildungen, die Alkenmetathese, Umesterungen, Iminbildungen, Komplexbildungen mit Metallionen, Diels-Alder-Reaktionen, Acetalbildungen, Hydrazonbildungen, Oximbildungen, Aldolreaktionen, Michael-Reaktionen und Disulfidbildungen. Dessen ungeachtet finden sich in der neueren Literatur viele Beispiele für die gezielte und maßgeschneiderte dynamisch-kombinatorische Molekülsynthese.^[8, 84-86]

1.3 Boronsäuren

1.3.1 Organische Borverbindungen und Boronsäuren

Bei organischen Borverbindungen handelt es sich normalerweise um Elektronenmangelverbindungen, da Bor in der 13. Gruppe des Periodensystems steht und damit die Valenzelektronenschale lediglich mit drei Elektronen besetzt ist.^[87] Aus

diesem Grund liegen einige organische Borverbindungen wie beispielsweise Boran als Dimer vor. Somit erfüllen sie formal die Oktett-Regel durch Ausbildung einer Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung.

Borsäure wiederum liegt nicht als Dimer vor. Sie besitzt ein sp^2 -hybridisiertes Boratom und ihre drei Hydroxyl-Gruppen sind trigonal planar angeordnet. Durch das Vorhandensein von nur sechs Valenzelektronen herrscht ein permanenter Elektronenmangel. Das unbesetzte p-Orbital steht jedoch orthogonal zu den bindenden Orbitalen und damit in Konjugation mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome, wodurch der Elektronenmangel teilweise ausgeglichen wird.

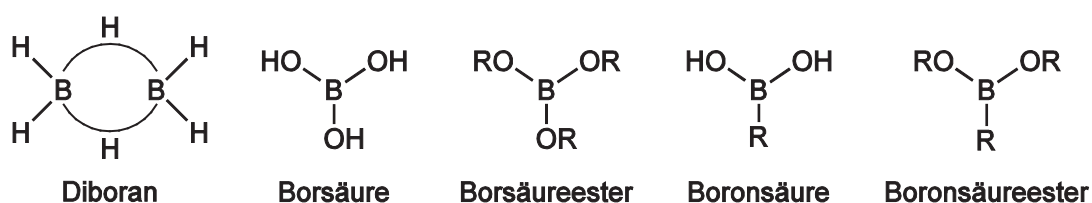


Abb. 1.10: Allgemeine Beispiele anorganischer und organischer Borverbindungen. Ihre Eigenschaften können je nach organischem Rest stark variieren.

Borsäureester tragen an den Sauerstoffatomen organische Reste, Boronsäuren besitzen zwei Hydroxyl-Gruppen und einen organischen Rest, der direkt an das Bor gebunden ist. Boronsäureester wiederum tragen noch zusätzlich organische Reste an den Sauerstoffatomen.

Die Boronsäuren lassen sich, je nach organischem Rest, in Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylboronsäuren unterteilen. Sie haben die Eigenschaft oligomere Anhydride zu bilden.^[88-93]

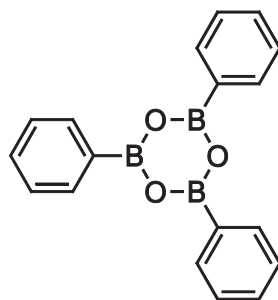


Abb. 1.11: Phenylboronsäure liegt in fester Form zum großen Teil als cyclisches Trimer vor.

Das Auftreten dieser Oligomere hängt jedoch stark vom organischen Rest ab. Je sperriger und voluminöser dieser ist, desto unwahrscheinlicher ist die Bildung von Boronsäureanhydriden.

In vielen Fällen sind Boronsäuren relativ stabil und lassen sich leicht aus Borsäureestern herstellen. Sie reagieren meist als schwache bis sehr schwache Säuren, ihre pK_a -Werte liegen zwischen 4 und 10.^[94, 95] Der saure Charakter gleicht allerdings eher dem einer Lewis-Säure, als dem einer Brønsted-Säure. So können Boronsäuren durch die Koordination zweier Elektronen einer Base aus der planaren sp^2 -Struktur in die tetraedrische sp^3 -Struktur übergehen.



Abb. 1.12: Boronsäuren und deren Ester reagieren im Basischen zu sogenannten Boronaten.

Mit 1,2-Diolen oder 1,3-Diolen lassen sich Boronsäuren zu fünf- beziehungsweise sechsgliedrigen Ringen verestern. Die gebildeten Boronsäureester sind oftmals sehr stabil, ihre Bildung ist jedoch reversibel.^[96, 97] Daher werden Boronsäuren häufig als Chemosensoren, besonders für Kohlenhydrate,^[98-109] und als Membrantransporter eingesetzt.^[110-112]

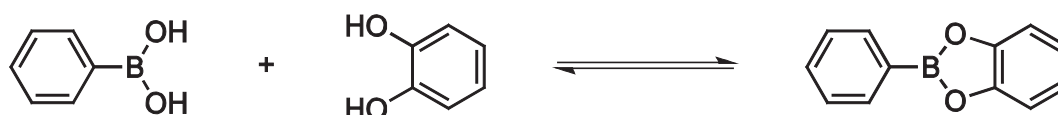


Abb. 1.13: Phenylboronsäure und Catechol reagieren zum Boronsäureester. Die Gleichgewichtskonstante liegt bei $\text{pH} = 7.4$ bei 830 M^{-1} , bei $\text{pH} = 8.5$ sogar bei 3300 M^{-1} .^[97]

In der organischen Synthese setzt man Boronsäuren unter anderem als Schutzgruppen für Diole oder Polyole ein. Dies wird besonders in der Kohlenhydrat- und Naturstoffchemie genutzt.^[113-116] Zudem finden sie bei sauer katalysierten Reaktionen,^[117] Cyclisierungsreaktionen, *o*-Alkylierungen von Phenolen, Decarboxylierungen, der Öffnung von Epoxiden und bei Dihydroxylierungen ihre Anwendung.^[118, 119] Zu den wichtigsten Einsatzgebieten gehört jedoch immer noch die Suzuki-Miyaura-Kupplung, eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung, beispielsweise mit Arylhalogeniden.^[120-124]

1.3.2 Boronsäuren für die Erkennung und den Transport von Kohlenhydraten

Die Fähigkeit von Boronsäuren, mit Diolen fünf- oder sechsgliedrige Boronsäureester zu bilden, wird seit über 50 Jahren ausgenutzt, um Kohlenhydrate mehr oder weniger selektiv zu erkennen.

KUIVILA et al. berichteten bereits 1954 von der Bildung cyclischer Ester zwischen Kohlenhydraten und Phenylboronsäure.^[125] 1959 veröffentlichten LORAND et al. Untersuchungen zur Struktur des Phenylboronsäureanions und dessen Komplexbildungskonstanten mit diversen Polyolen.^[96] GILHAM et al. immobilisierten 1970 Boronsäuren auf Cellulosederivaten und konnten damit verschiedene Kohlenhydrate und Nucleoside chromatographisch trennen.^[126] Auch die Arbeitsgruppe um WULFF konnte 1982 demonstrieren, dass polymergebundene Boronsäurederivate in der Lage sind, Saccharide selektiv zu erkennen.^[127]

In den letzten Jahren ist eine große Anzahl weiterer Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der selektiven Erkennung und dem Transport von Kohlenhydraten befassen.^[95, 97, 111, 112, 128-137] Außerdem erfreut sich die Modifikation von Boronsäuren mit Chromophoren und Fluorophoren zur photometrischen oder fluoreszenzspektroskopischen Analyse wachsender Beliebtheit.^[138-143]

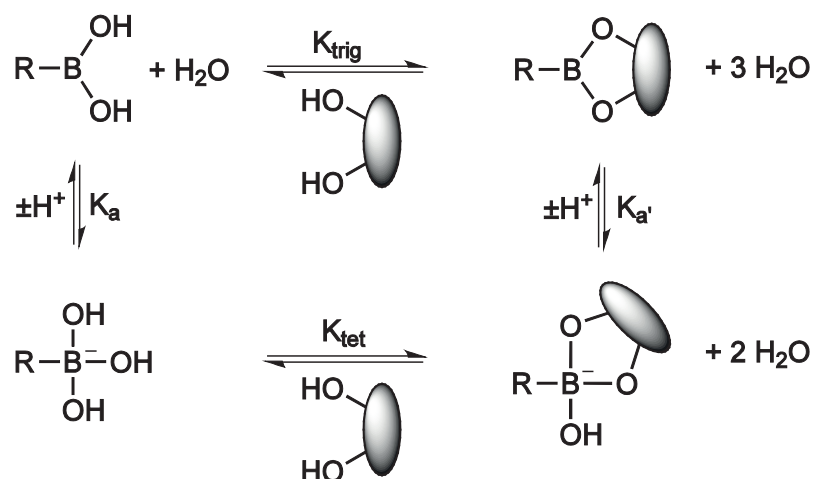


Abb. 1.14: Das Gleichgewicht der Boronsäureesterbildung im wässrigen Milieu.

Befasst man sich mit der Struktur von cyclischen Boronsäureestern in der Wasserphase, so werden zwei Fälle unterschieden: Die Bildung trigonal planarer

Strukturen und die Bildung tetragonaler Strukturen.^[97, 111, 112, 129, 134, 135] Alle vier in Abb. 1.14 gezeigten Boronsäurespezies stehen dabei in gekoppelten Gleichgewichten, die von den Gleichgewichtskonstanten K_a , $K_{a'}$, K_{trig} und K_{tet} abhängen. Das Gesamtgleichgewicht ist natürlich überbestimmt, da sich jeweils eine Gleichgewichtskonstante durch die drei anderen ausdrücken lässt. Außerdem variiert es stark mit dem pH-Wert. Im Neutralen werden trigonale Ester gebildet, die leicht wieder hydrolysieren. Im Alkalischen hingegen bilden sich stabile, tetragonale Boronate.

Bei der Betrachtung des Kohlenhydrat-Transports mittels Boronsäure-Carrier wird ebenfalls zwischen einem trigonalen und einem tetragonalen Mechanismus unterschieden. Dabei wird der trigonale Mechanismus wiederum für neutrale Lösungen angenommen. Die dort gebildeten Boronsäureester sind, wie bereits erwähnt, wenig stabil und hydrolysieren schnell. Daher lassen sich auf diese Weise mit einfachen Boronsäuren nur schlechte Transportraten erzielen.

Die Bildung stabiler Boronate in basischen Lösungen hingegen wurde von SHINBO et al. zum Transport von Kohlenhydraten mit einem Phenylboronsäure-Carrier und Methyltrioctylammoniumchlorid entgegen einen pH-Gradienten genutzt.^[144]

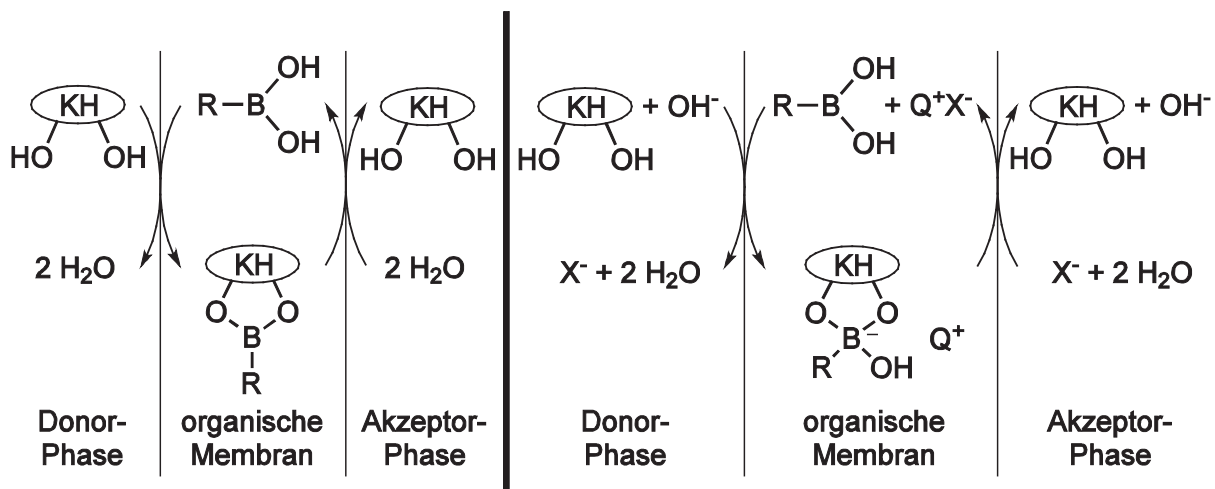


Abb. 1.15: Mechanismen des Kohlenhydrat-Transports mit Boronsäure-Carrier in neutralem Milieu (links) und im basischen Milieu (rechts). Q^+ : quartäres Ammoniumkation. X^- : Halogenid. KH: Kohlenhydrat.

Die Arbeitsgruppe zeigte, dass dabei die Transportrate von Fructose höher ist als die von Glucose oder Galactose. Außerdem wurde ein tetragonaler Mechanismus für

den Transport vorgeschlagen: Zwischen basischer Donor-Phase und organischer Phase bilden sich tetragonale Kohlenhydrat-Boronate. Diese werden dann, mit einem quartären Ammoniumkation als Gegenion, durch die organische Phase transportiert und an der sauren Akzeptor-Phase wieder hydrolysiert (siehe Abb. 1.15).

Die Problematik des Systems von SHINBO et al. bestand lediglich darin, dass Phenylboronsäure sehr gut in Wasser löslich ist und die organische Transportphase somit nach und nach „ausblutete“. SHINKAI et al. lösten das Problem durch die Verwendung von sehr lipophilen Phenylboronsäurederivaten.^[145]

SMITH et al. gelangen 1999 gar die Synthese eines Phenylboronsäurederivates **I**, dass eine 18fach höhere Fructose- als Glucose-Transportrate zeigte und somit für die Anreicherung von Fructose aus einem Kohlenhydratgemisch geeignet war.^[146]

Weiterhin publizierten SMITH et al. die Synthese einer Diboronsäure **II**, die zwar bei Transportuntersuchungen einen geringfügig niedrigeren Kohlenhydratfluss aufwies als die oben erwähnte Monoboronsäure **I**, deren Fructose- zu Glucose-Selektivität aber im Gegensatz zur Monoboronsäure **I** noch weiter gesteigert war.^[112]

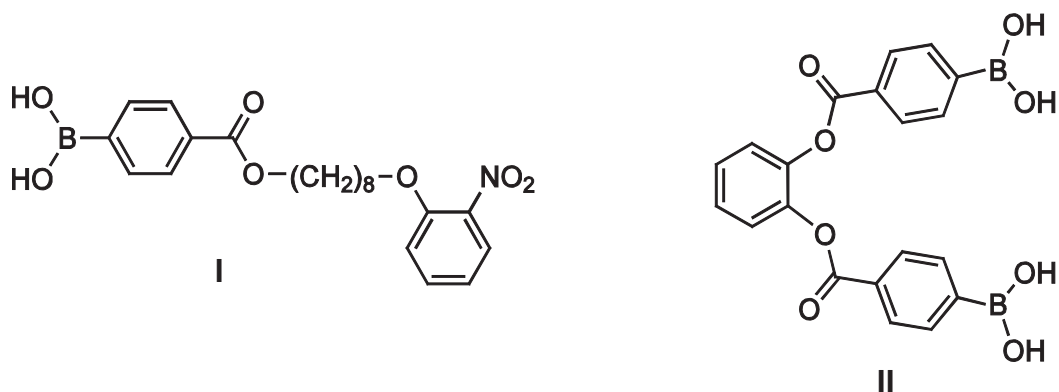


Abb. 1.16: Von SMITH et al. entwickelte, lipophile Monoboronsäure **I**^[146] und ebenfalls von SMITH et al. synthetisierte Diboronsäure **II**^[112] für die selektive Erkennung von Fructose gegenüber Glucose.

Auch über die Struktur von Kohlenhydrat-Boronsäureestern im Alkalischen gibt es inzwischen einige Veröffentlichungen,^[147, 148] die sich auf NMR-Studien und molecular modelling stützen. Im Folgenden sollen kurz einige Komplexe aus 4-Methylphenylboronsäure und Fructose vorgestellt werden, da dieser Zucker bei der

Erkennung durch Boronsäuren mitunter die meiste Beachtung gefunden hat und auch in dieser Arbeit Verwendung fand.

Prinzipiell muss bei den möglichen Strukturen zunächst zwischen Monoboronsäureestern und Diboronsäureestern unterschieden werden. Ihr Verhältnis hängt entscheidend von der Stöchiometrie aus Zucker und Boronsäure ab. Je höher der Anteil an Boronsäure ist, desto mehr Diboronsäureester liegt vor.

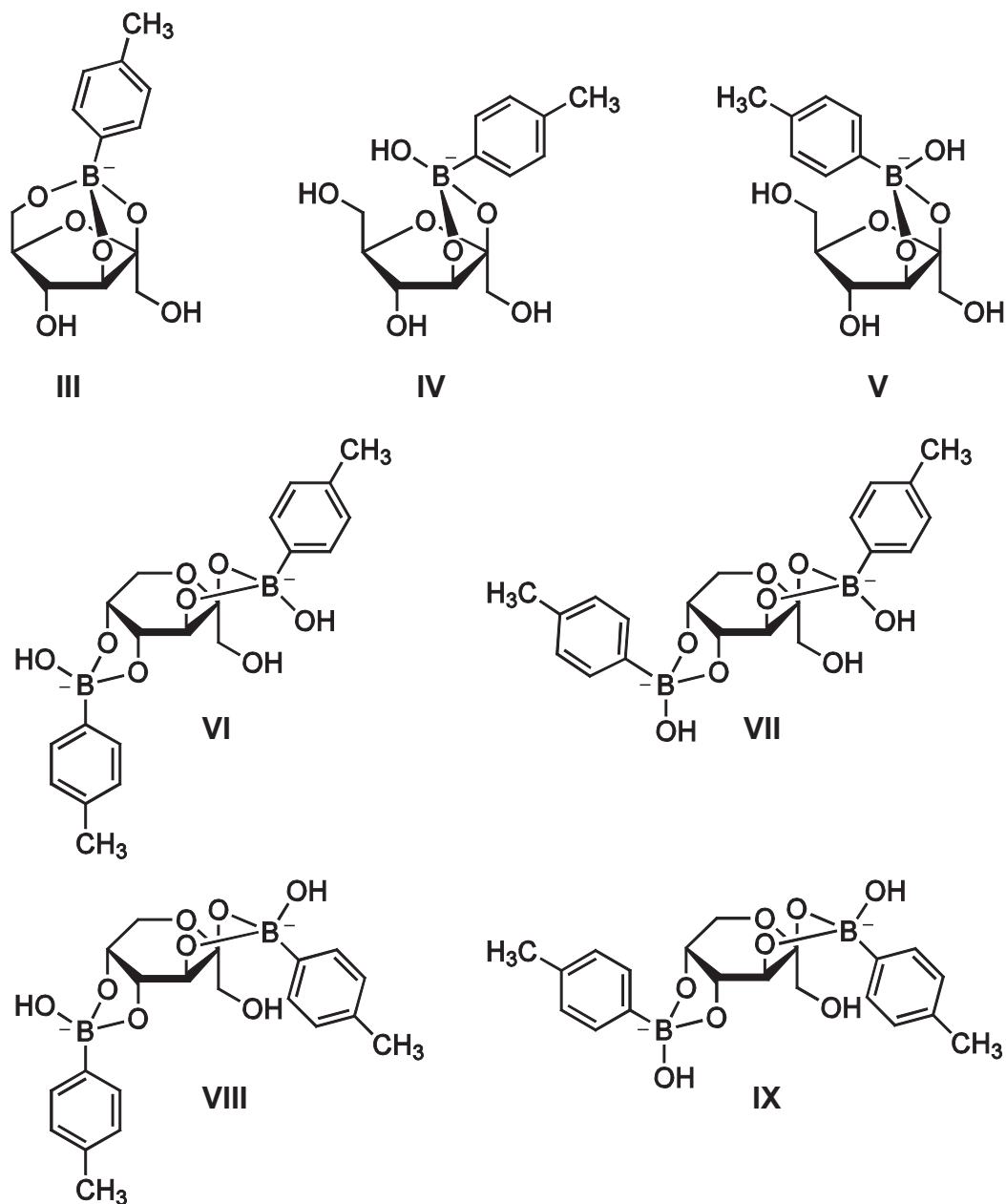


Abb. 1.17: Postulierte Strukturen der Mono- und Diboronsäureester aus 4-Methylphenylboronsäure und Fructose.

Bei den Monoboronsäureestern wird davon ausgegangen, dass sie in der Furanoseform vorliegen. Dabei kommen der tridentate Ester **III** sowie die beiden bidentaten Ester **IV** („*exo*“-Isomer) und **V** („*endo*“-Isomer) vor.

Die Diboronsäureester hingegen sollen in der Pyranoseform vorliegen. Hier werden die vier „*endo/exo*“-Isomere **VI** bis **IX** als mögliche Strukturen vorgeschlagen.

Die Untersuchungen zur Struktur von Kohlenhydrat-Boronsäureestern geben einen Eindruck vom sehr komplexen Gleichgewicht zwischen beispielsweise Fructose und 4-Methylphenylboronsäure. Sie stützen sich jedoch nur auf NMR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen. Ein endgültiger Beweis wie z. B. eine Einkristallstruktur wurde bisher nicht erbracht, was allerdings im Hinblick auf die vielen möglichen Strukturen auch schwer bis unmöglich erscheint.

1.4 Ausgewählte, für diese Arbeit wichtige Reaktionen

1.4.1 Die Mitsunobu-Veretherung

MITSUNOBU veröffentlichte 1967 eine Reaktion,^[149] die zur Verknüpfung von Alkoholen mit Phenolen verwendet werden kann. Sie soll an dieser Stelle vorgestellt werden,^[150, 151] da sie für die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten 2,6-Bis(alkenyloxy)phenylboronsäuren eine Alternative zur bekannten Williamson-Veretherung darstellt.

Die Mitsunobu-Reaktion fand nach ihrer Entdeckung zunächst wenig Beachtung. Erst 14 Jahre später erschien eine erste Übersicht zum Potential dieser Reaktion, die besonders in der Naturstoffsynthese Anwendung findet.^[152] In Abb. 1.18 ist der allgemeine Ablauf der Mitsunobu-Reaktion gezeigt: Ein Alkohol und ein Nukleophil werden mit Hilfe von Triphenylphosphin und Diethylazodicarboxylat (DEAD) oder Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) verknüpft. Neben dem gewünschten Produkt entstehen auch Triphenylphosphinoxid und ein Hydrazinderivat. Letzteres wird aus der Azoverbindung gebildet. Die Bildung von Triphenylphosphinoxid, das durch die Oxophilie des Phosphors stabilisiert ist, gilt als Triebkraft der Reaktion. Die eingesetzte Alkoholkomponente kann entweder primärer oder sekundärer Natur sein. Als Nukleophil finden Carbonsäuren oder Phenole Verwendung.^[152]

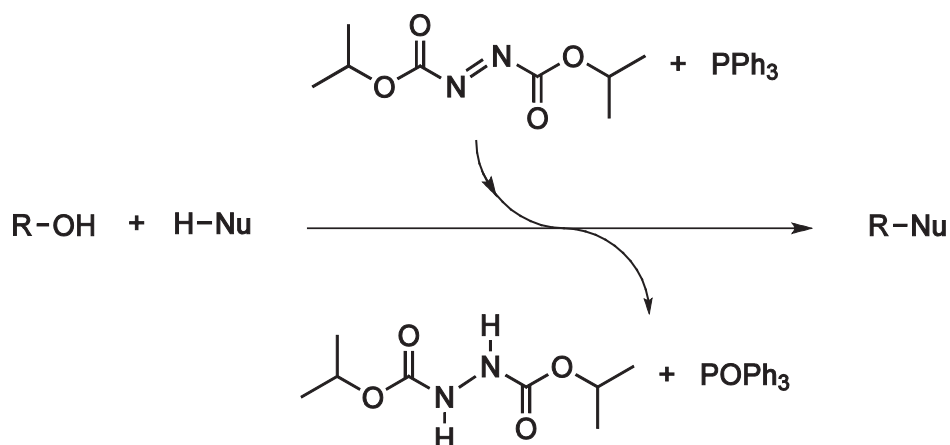


Abb. 1.18: Allgemeines Reaktionsschema der Mitsunobu-Reaktion.

Neben dem in dieser Arbeit verwendeten Tetrahydrofuran werden auch zahlreiche andere Lösungsmittel für die Mitsunobu-Reaktion benutzt.^[153] Außerdem sind Alternativen zum Triphenylphosphin bekannt,^[154, 155] genauso wie für die beiden hier genannten Azoverbindungen DEAD und DIAD.^[156, 157]

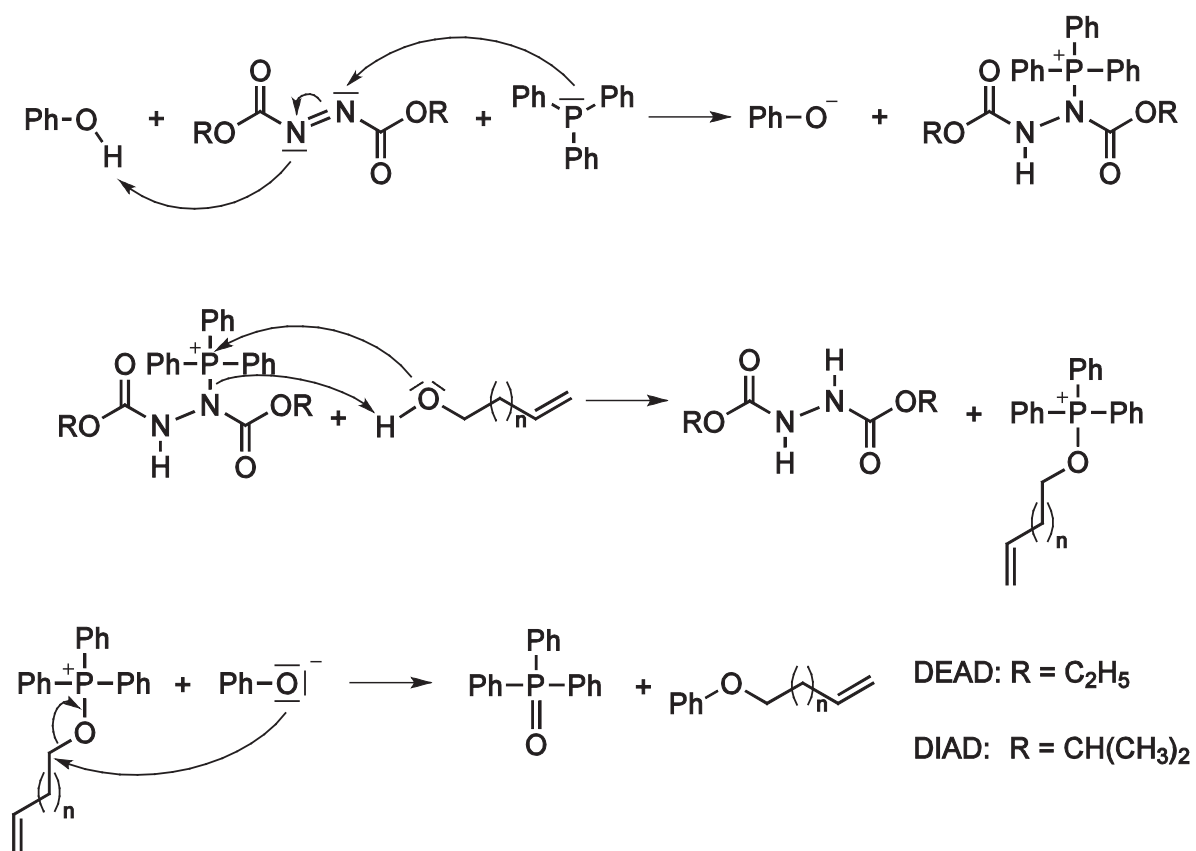


Abb. 1.19: Reaktionsmechanismus der Mitsunobu-Reaktion. Als Beispiel wird Phenol mit einem ω-Hydroxy-1-alken verethert.

Der Reaktionsmechanismus kann Abb. 1.19 entnommen werden. Zunächst wird aus Triphenylphosphin und der Azokomponente ein Addukt gebildet, indem das freie Elektronenpaar des Phosphors am Stickstoff angreift. Die entstehende negative Ladung wird durch Deprotonierung des umzusetzenden Nukleophils neutralisiert. Als nächstes erfolgt der Angriff der Alkoholkomponente am Phosphor des soeben gebildeten Adduktes. Das aus der ehemaligen Azoverbindung entstandene Hydrazinderivat wird dabei freigesetzt und ein Oxophosphoniumsalz entsteht. Dieses kann im letzten Reaktionsschritt vom deprotonierten, negativ geladenen Nukleophil angegriffen werden und man erhält das gewünschte Zielmolekül und Triphenylphosphinoxid.

1.4.2 Die Alken-Metathese

Der metallkatalysierte, wechselseitige Austausch der Alkylideneinheiten zweier Olefine ist seit 1967 als Olefinmetathese bekannt.^[158, 159] Zu den wichtigsten heute bekannten Metathesearten zählen die Ringschlussmetathese (RCM, ring closing metathesis), die Ringöffnungsmetathese (ROM, ring opening metathesis), die Kreuzmetathese (CM oder XMET, cross metathesis), die Ringöffnungspolymerisation (ROMP, ring opening metathesis polymerization) und die acyclische Dien-Metathesepolymerisation (ADMET, acyclic diene metathesis polymerization).^[160]

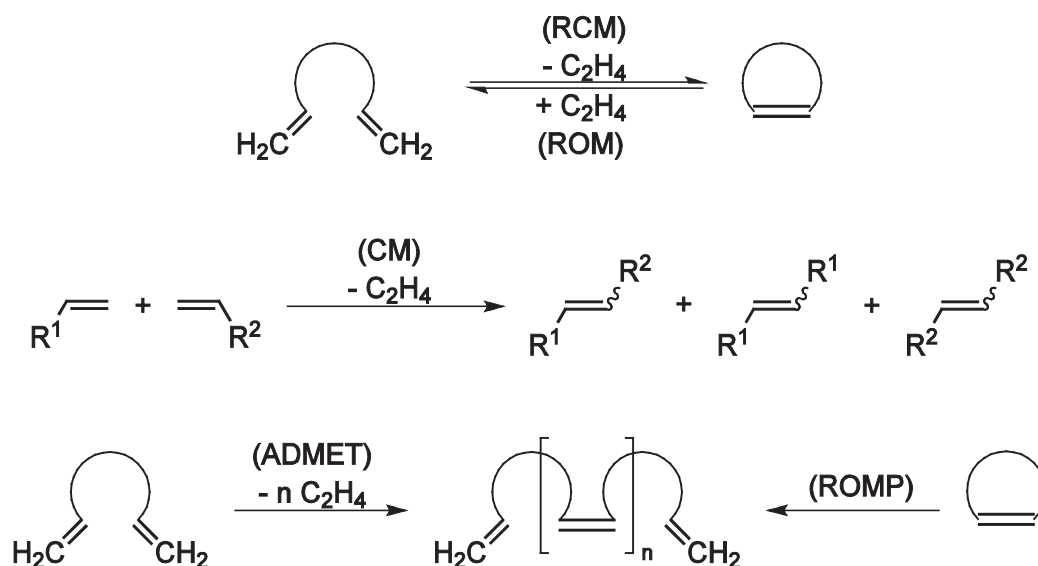


Abb. 1.20: Ausgewählte Metathesereaktionen.

Die am weitesten verbreitete und entwickelte Metathesemethode ist die Ringschlussmetathese. Sie ist auch eine der Schlüsselreaktionen dieser Arbeit, denn sie ermöglicht die Synthese von Makrocyclen unter milden Bedingungen und toleriert viele funktionelle Gruppen.^[161-165]

CHAUVIN postulierte 1970 den bis heute allgemein anerkannten Mechanismus zur Umwandlung von nicht konjugierten, endständigen Dienen in Cycloalkene mittels Ringschlussmetathese (siehe Abb. 1.21).^[159, 166]

In einem ersten Metathesecyclus wird die aktive Katalysatorspezies **A** aus dem eingesetzten Präkatalysator gebildet. Sie reagiert anschließend unter [2+2]-Cycloaddition mit einem endständigen Alken **B** zum Metallacyclobutan **C**. Danach wird in einer [2+2]-Cycloreversion Ethen abgespalten und das Metallcarben **D** gebildet. In einer erneuten, diesmal intramolekularen [2+2]-Cycloaddition wird das Metallacyclobutan **E** gebildet, aus dem letztlich in einer abschließenden [2+2]-Cycloreversion das Produkt **F** und die aktive Katalysatorspezies **A** freigesetzt werden.

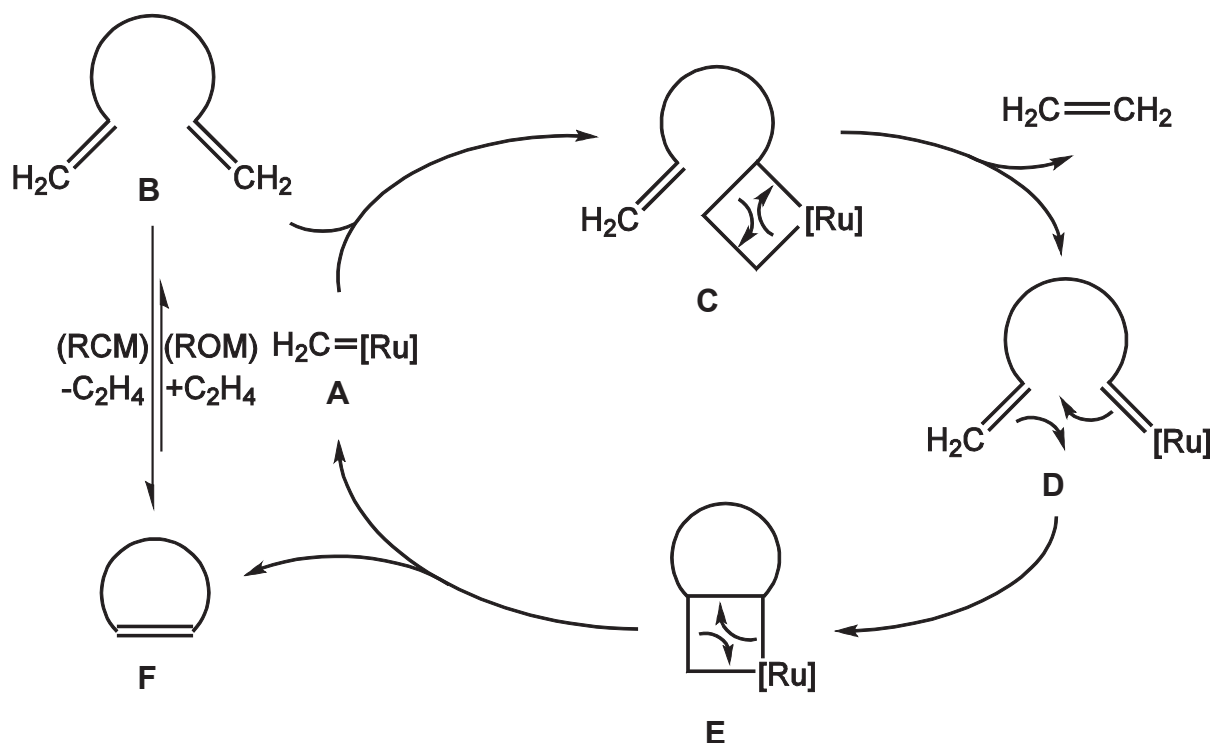


Abb. 1.21: Von CHAUVIN formulierter, allgemeiner Mechanismus der Ringschlussmetathese.^[159, 166] [Ru] bezeichnet den Metallkatalysator mit Liganden.

Solange noch aktiver Katalysator vorhanden ist, kann jeder Einzelschritt als reversibel angesehen werden.^[167] Somit stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Ausgangsstoffen und Produkten ein. Dieses kann, sofern gewünscht, durch Austreiben des Ethens aus der Reaktionslösung in Richtung der Produkte verlagert werden.

Die Ringschlussmetathese läuft normalerweise nicht stereoselektiv ab. Es werden Produktgemische erhalten, in denen die neu gebildeten Doppelbindungen sowohl *cis*- als auch *trans*-ständig angeordnet sein können. Inzwischen sind aber auch Katalysatoren beziehungsweise Methoden bekannt, um bevorzugt *cis*-^[168] oder *trans*-ständige^[169] Doppelbindungen zu erhalten.

Zu Beginn der Olefinmetathese wurde als Katalysatormischung Wolframhexachlorid, Ethanol und Ethylaluminiumdichlorid verwendet.^[170] Heutzutage sind eine Vielzahl an Katalysatoren kommerziell erhältlich oder auf relativ einfache Weise zu synthetisieren. Diese Entwicklung begann Ende der 80er Jahre. Damals entdeckte man Metallalkylen-Katalysatoren für die Metathese. SCHROCK publizierte 1990 einen der aktivsten Metathese-Katalysatoren **X** auf Molybdän-Basis.^[171] Nur zwei Jahre später beschrieb GRUBBS den ersten, wohl definierten Metathese-Katalysator auf Rutheniumbasis **XI**.^[172] Die zunächst verwendeten Triphenylphosphin-Liganden wurden nach kurzer Zeit durch Tricyclohexylphosphin-Liganden ersetzt.^[173] Der 1995 veröffentlichte Komplex **XII** gehört heute zu den am häufigsten verwendeten Metathese-Katalysatoren^[174] und ist als Grubbs-Katalysator der ersten Generation bekannt.

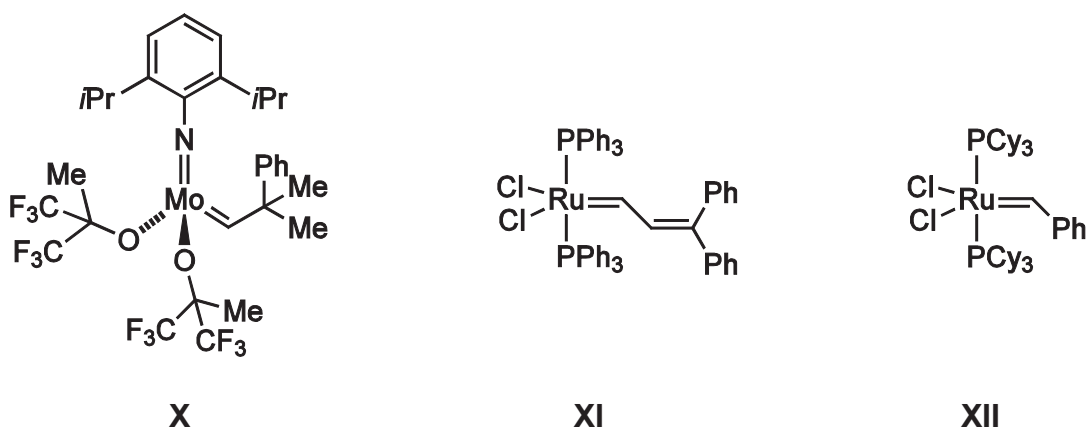


Abb. 1.22: Metathese-Katalysatoren auf Molybdän- und Ruthenium-Basis nach SCHROCK^[171] und GRUBBS.^[172-174]

Die Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis werden bevorzugt verwendet, da sie im Vergleich zu Katalysatoren auf Molybdänbasis weniger empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind. Dies wiegt ihren Nachteil der geringeren Reaktivität mehr als auf.

HERRMANN^[175] und NOLAN^[176] trugen Ende der 90er Jahre maßgeblich zur Entwicklung einer zweiten Generation von Grubbs-Katalysatoren bei, indem sie einen beziehungsweise beide Tricyclohexylphosphin-Liganden durch N-heterocyclische Carbene auf Imidazol-Basis ersetzten.^[177] Gleichzeitig mit ihnen entdeckte GRUBBS Rutheniumkomplexe mit N-heterocyclischen Carben-Liganden auf Imidazolin-Basis.^[178]

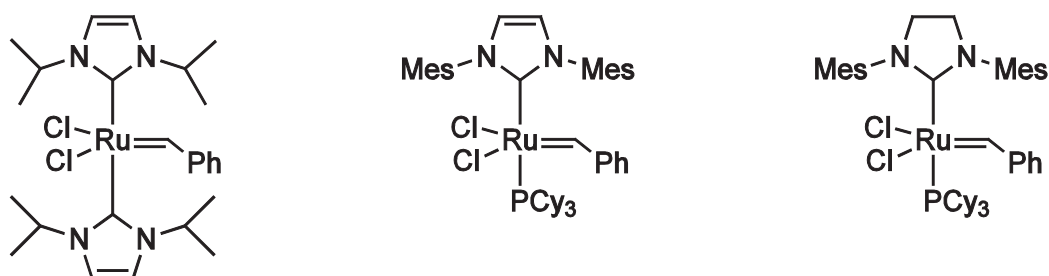


Abb. 1.23: Metathese-Katalysatoren der zweiten Generation nach HERRMANN,^[175] NOLAN^[176] und GRUBBS.^[178]

Metathese-Katalysatoren mit mehrfach koordinierenden Liganden wie 2-Isopropoxystyrol, die zeitgleich und unabhängig voneinander durch HOVEYDA^[179] und BLECHERT^[180] entdeckt wurden, zählen zur weiteren Entwicklung der Grubbs-Katalysatoren. Sie sind als Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren bekannt und zeichnen sich durch sehr große Stabilität und hohe Reaktivität aus.

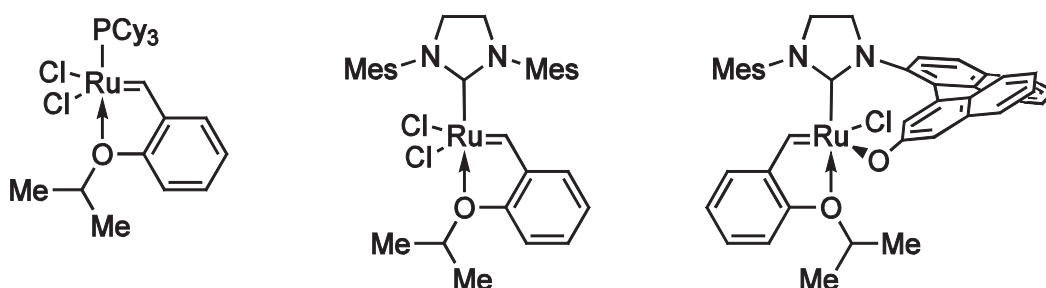


Abb. 1.24: Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren unterschiedlicher Generationen nach BLECHERT und HOVEYDA.^[179-181]

Neben den wenigen, hier erwähnten Modifikationen der ursprünglichen Metathese-Katalysatoren gibt es etliche weitere Beispiele für Katalysatoren, die häufig auf spezielle Problemstellungen wie beispielsweise Toleranz gegenüber Lösungsmitteln und funktionellen Gruppen, Selektivität, Reaktivität, Stabilität und Recycling optimiert wurden.^[165, 168, 182-191] Die Vergabe des Chemie-Nobelpreises an GRUBBS, SCHROCK und CHAUVIN im Jahr 2005^[159, 164, 192] ist ein kaum zu widerlegender Beweis für die herausragende Rolle der Metathesereaktion in der Organischen Chemie.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollte das von LÜNING und LÜTHJE entwickelte Konzept^[73, 74] zur templatgesteuerten, dynamisch-kombinatorischen Makrocyclensynthese aufgegriffen und erweitert werden.

In der Arbeit von LÜTHJE wurden Makrocyclen ausgehend von einem Norbornantetraol und verschiedenen Phenylboronsäurederivaten aufgebaut. Dazu wurden die Ausgangsstoffe zunächst verestert und dann in einer Ringschlussmetathese cyclisiert. LÜTHJE konnte zeigen, dass möglichst elektronenreiche Polyole mit definierter geometrischer Anordnung der Hydroxylgruppen am besten zur Ausbildung stabiler Boronsäureester geeignet sind.

Die Größe der herstellbaren Makrocyclen ist allerdings eng an das verwendete Polyol gekoppelt. Mit Norbornantetraol ließ sich beispielsweise ein 38-gliedriger Ring aufbauen. Um auch Makrocyclen anderer Größe und Form herstellen zu können, wurden weitere Template benötigt. Daher sollten in dieser Arbeit neue Tetraole und Hexaole mit den oben beschriebenen Eigenschaften synthetisiert werden.

Im Anschluss an die Synthese der neuen Template sollte getestet werden, ob sich mit ihrer Hilfe neue Makrocyclen darstellen ließen. Somit musste zunächst jedes hergestellte Polyol mit verschiedenen Phenylboronsäuren verestert werden, da die minimale bzw. maximale Größe der herstellbaren Makrocyclen nur grob vorhersehbar war. Die Synthese der benötigten Phenylboronsäurederivate war ebenfalls durchzuführen. Die hergestellten Boronsäureester mussten anschließend der Ringschlussmetathese unterzogen werden, wobei *cis*- und *trans*-ständige Doppelbindungen entstehen können. Daher sollten erfolgreich hergestellte Makrocyclen abschließend hydriert werden, um definierte Produkte zu erhalten.

Neben den eben beschriebenen, synthetischen Polyolen sollten auch natürliche Substanzen wie Inositol und Kohlenhydrate auf ihre Eignung als Template untersucht werden.

Nachdem ein Makrocyclus mithilfe eines Templates hergestellt wurde, kann dieses – sofern notwendig – in der Regel wieder entfernt werden. LÜTHJE konnte Reaktionsbedingungen aufzeigen, mit deren Hilfe die Abspaltung des Templates

möglich war und erhielt dabei makrocyclische Diboronsäuren. In Analogie dazu sollten die neu hergestellten Makrocyclen ebenfalls freigesetzt und somit makrocyclische Di- und Triboronsäuren hergestellt werden. Außerdem sollten neue Möglichkeiten zur *endo*-Funktionalisierung der Makrocyclen erforscht werden.

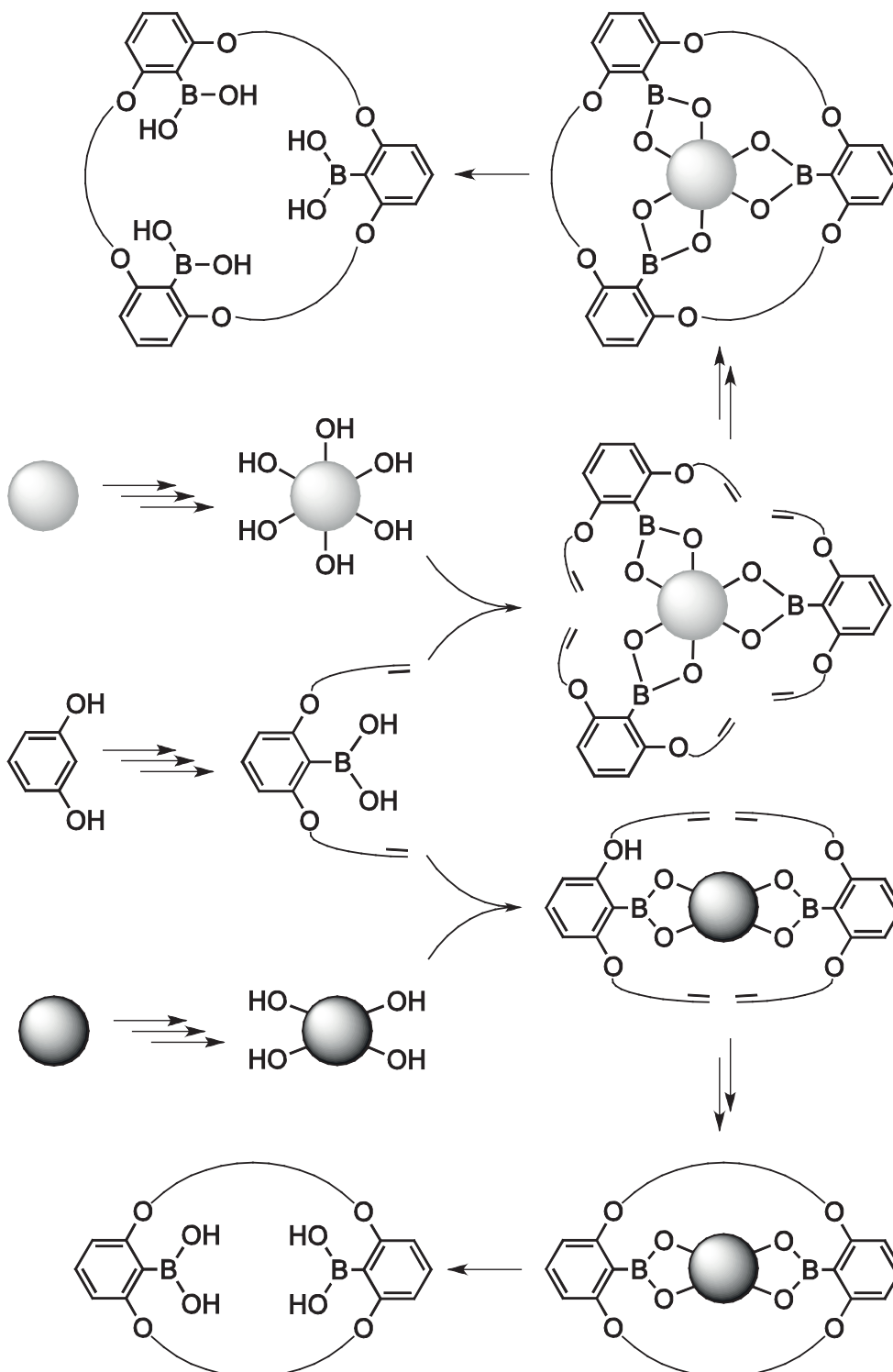


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der geplanten Synthesen.

Einige lipophile Mono- und Diboronsäuren sind in der Lage, Kohlenhydrate selektiv zu erkennen, zu binden und durch organische Membranen zu transportieren.^[112, 145, 146] Daher sollte untersucht werden, ob auch die in Abb. 2.1 gezeigten cyclischen Di- oder Triboronsäuren in der Lage sind, Kohlenhydrate aus der wässrigen Phase zu extrahieren und evtl. sogar durch eine lipophile Grenzschicht zu transportieren.

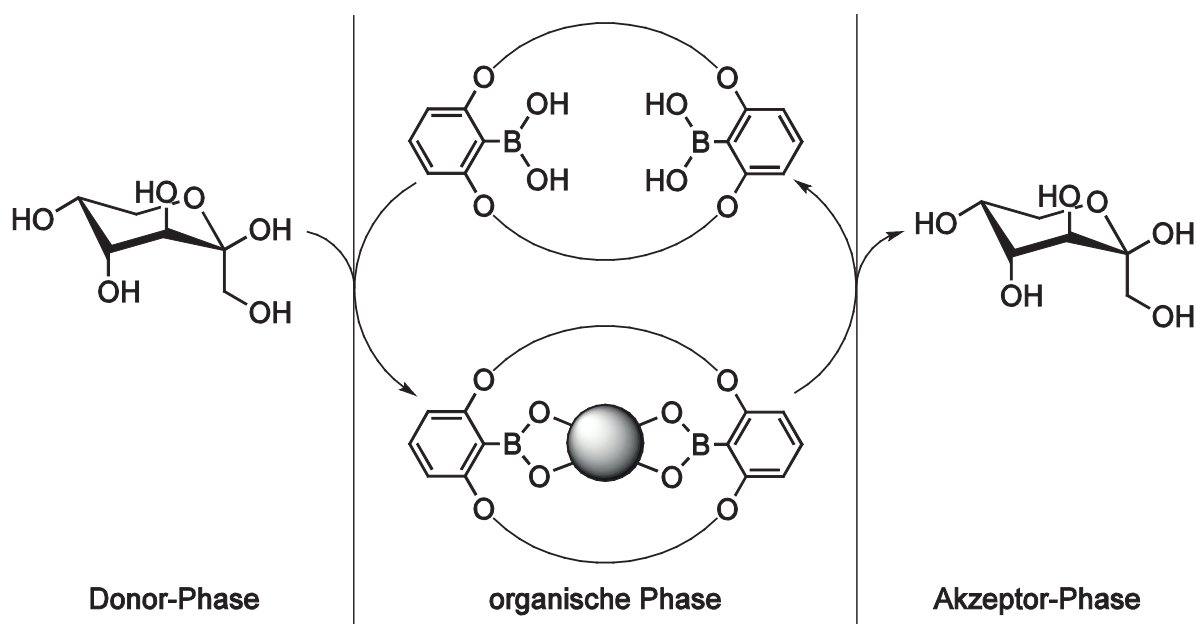


Abb. 2.2: Schematische Darstellung möglicher Extraktions- und Transportexperimente am Beispiel von β -D-Fructopyranose.

Die in dieser Arbeit zum Aufbau von Makrocyclen verwendeten Reaktionen, nämlich die Bildung von Boronsäureestern und die Ringschlussmetathese, sind reversibel. Sie sind damit prinzipiell geeignet, um in dynamisch-kombinatorischen Synthesen eingesetzt zu werden. Deshalb sollten Reaktionsbedingungen ermittelt werden, unter denen sowohl die Bildung von Boronsäureestern als auch die Metathese endständiger Olefine gleichzeitig ablaufen. Dazu mussten unterschiedliche Reaktionsbedingungen wie Konzentration, pH-Wert, verwendeter Katalysator und Lösungsmittelverhältnis variiert und ihr Einfluss auf die Bildung der Makrocyclen untersucht werden. Bestenfalls könnte dann – durch die Auswahl des Templates – die Größe und die Geometrie der entstehenden Makrocyclen gesteuert werden.

3 Synthesen

3.1 Darstellung der Template

LÜTHJE und LÜNING konnten zeigen, dass Polyole als Template für die Makrocyclensynthese geeignet sind.^[73, 74] Dazu wurden Tetraole mit Phenylboronsäure beziehungsweise deren Derivaten zu Boronsäureestern umgesetzt. Enthielt die Boronsäure Alkenylketten mit endständigen Doppelbindungen, so konnten durch Ringschlussmetathese Makrocyclen gebildet werden.

LÜTHJE untersuchte die Verbindungen Pentaerythrit (**1**), Tetrahydroxybenzoquinon (**2**), 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol (**3**) und Norbornantetraol **4** auf ihre Eignung als Template. Dabei stellte sich heraus, dass möglichst elektronenreiche Moleküle mit definierter geometrischer Anordnung der Hydroxyl-Gruppen am besten zur Ausbildung stabiler Boronsäureester geeignet sind. Diese Eigenschaften fanden sich im Norbornantetraol **4** vereint.

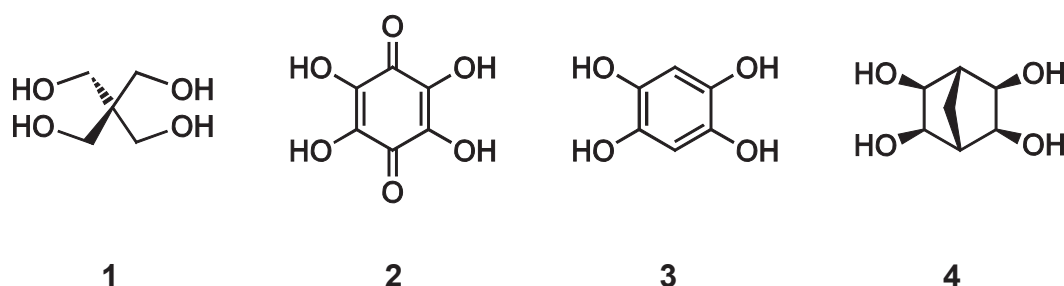


Abb. 3.1: Von LÜTHJE auf ihre Eignung als Tetraoltemplat untersuchte Moleküle.^[73, 74]

3.1.1 Das Norbornantetraol-Templat

2,5-Norbornadien (**5**) wurde durch Osmiumtetroxid, *tert*-Butylhydroperoxid und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat (NMMO) zu Norbornantetraol **4** umgesetzt. Es entsteht dabei nur ein einheitliches Produkt, da die Methylenbrücke des Norbornan-Bausteins eine *all-exo*-Anordnung der Hydroxyl-Gruppen bewirkt. Die Hydroxyl-Gruppen wurden anschließend mit Essigsäureanhydrid acetyliert und man erhielt *all-exo*-2,3,5,6-Tetraacetoxybicyclo[2.2.1]heptan (**6**) in einer Ausbeute von 73 %.^[73, 74] Der Syntheseweg über das Tetraacetat erleichtert die Isolierung und

Reinigung des gewünschten Zielmoleküls. Die Zemplén-Entschützung der acetylierten Verbindung **6** mit Natriummethanolat in Methanol liefert das gewünschte Produkt *all-exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetraol (**4**) in einer Ausbeute von 93 %.^[73, 74]

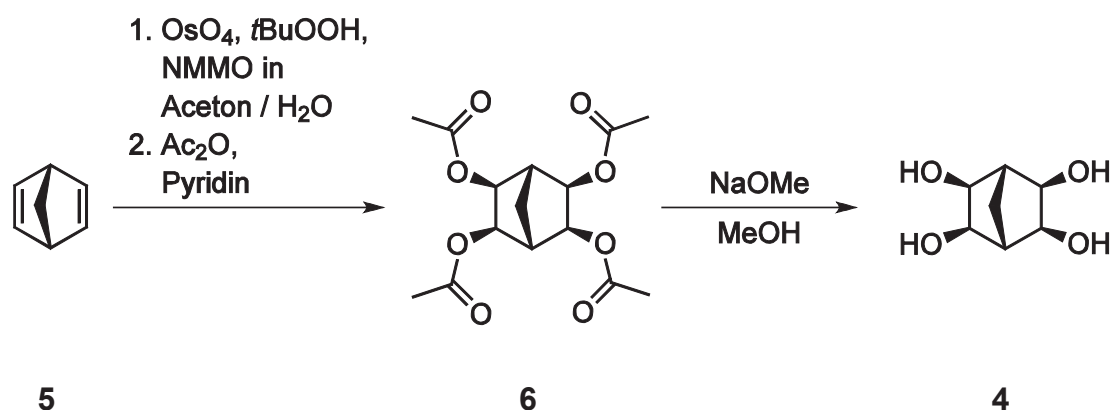


Abb. 3.2: Norbornadien (**5**) wird durch Osmiumtetroxid bishydroxyliert und anschließend mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Danach wird das Zielmolekül **4** durch eine Zemplén-Entschützung des Norbornantetraacetats **6** freigesetzt.

In Anlehnung an das Norbornantetraol **4** wurden nun weitere Polyole synthetisiert, die sich potentiell als Template für die dynamisch kombinatorische Makrocyclensynthese zu eignen schienen und damit gleichzeitig den Zugang zu größeren Makrocyclen ermöglichen sollten. Diese Polyole sollten dabei eine starre, unflexible Konformation besitzen, möglichst elektronenreich sein und vicinale Hydroxyl-Gruppen in *cis*-Konfiguration tragen, um dadurch im Boronsäureester eine Vororientierung der Alkenylketten zu ermöglichen.

3.1.2 Bisüberbrückte Decalin-Derivate als Template

Als naheliegende Möglichkeit zur Darstellung eines größeren Templates erschien zunächst die imaginäre Kondensation zweier Norbornan-Einheiten. In der Praxis wurde dazu versucht, eine von PATNEY et al. beschriebene vierstufige Synthese des tetracyclischen Diens **16** nachzuvollziehen.^[193] Dazu musste zuerst das als Ausgangssubstanz beschriebene Keton **12** in ebenfalls vier Synthesestufen hergestellt werden. Die Diels-Alder-Reaktion von frisch aus Dicyclopentadien hergestelltem Cyclopentadien (**7**) und Vinylacetat (**8**) konnte im Autoklaven bei

190 °C unter autogenem Druck (54 bar) mit 44 % Ausbeute durchgeführt werden.^[194] Anschließend erfolgte die Zemplén-Entschützung der acetylierten Verbindung **9** mit Natriummethanolat in Methanol, und man erhielt den Alkohol **10** in 57 % Ausbeute.^[195] Dieser wurde dann mit Chromtrioxid in Gegenwart von Pyridin oxidiert, und das Keton **11** konnte mit 36 % Ausbeute erhalten werden. Die im Anschluss durchgeführte Diels-Alder-Reaktion dieses Ketons mit Cyclopentadien (**7**) führte jedoch zu einem Produktgemisch, aus dem sich trotz Destillation und mehrerer Chromatographien nicht das gewünschte Produkt **12** isolieren ließ.^[196] Es blieb offen, ob die Verbindung **12** überhaupt entstand oder nur nicht isolierbar war, da sie weder NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch in einem der isolierten Rohprodukte nachzuweisen war. Daher wurde die Synthese des Diens **16** an dieser Stelle nicht weiter fortgeführt.

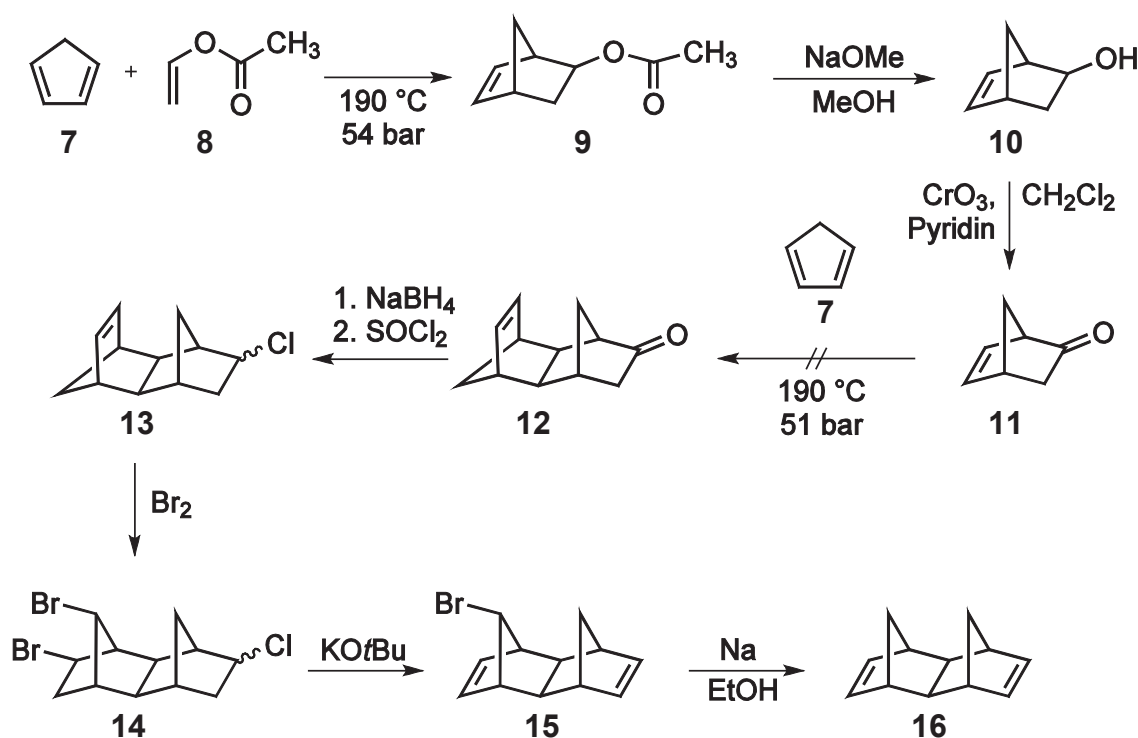


Abb. 3.3: Angestrebter Syntheseweg zur Darstellung des tetracyclischen Diens **16**.

Als gut durchführbare Alternative zur eben beschriebenen Syntheseroute erwies sich die Darstellung zweier Isomere des Diens **16**. Dazu ließ man Cyclopentadien (**7**) im Autoklaven mit Norbornadien (**5**) bei 190 °C unter autogenem Druck (14 bar) reagieren und erhielt die beiden Diene **17** und **18** im Verhältnis 1 : 4 mit 35 %

Ausbeute. Als nächstes schlossen sich zwei – der Darstellung des Norbornantetraols **4** analoge – Synthesestufen an.

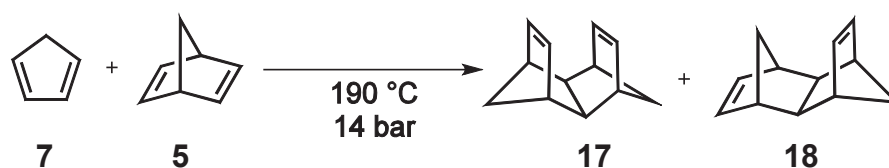


Abb. 3.4: Syntheseweg zur Darstellung der tetracyclischen Diene **17** und **18**.

Zunächst bishydroxylierte und acetylierte man das Gemisch der Verbindungen **17** und **18**, dann wurden die beiden Tetracetoxyverbindungen **19** und **20** chromatographisch mit 10 % beziehungsweise 47 % Ausbeute isoliert.

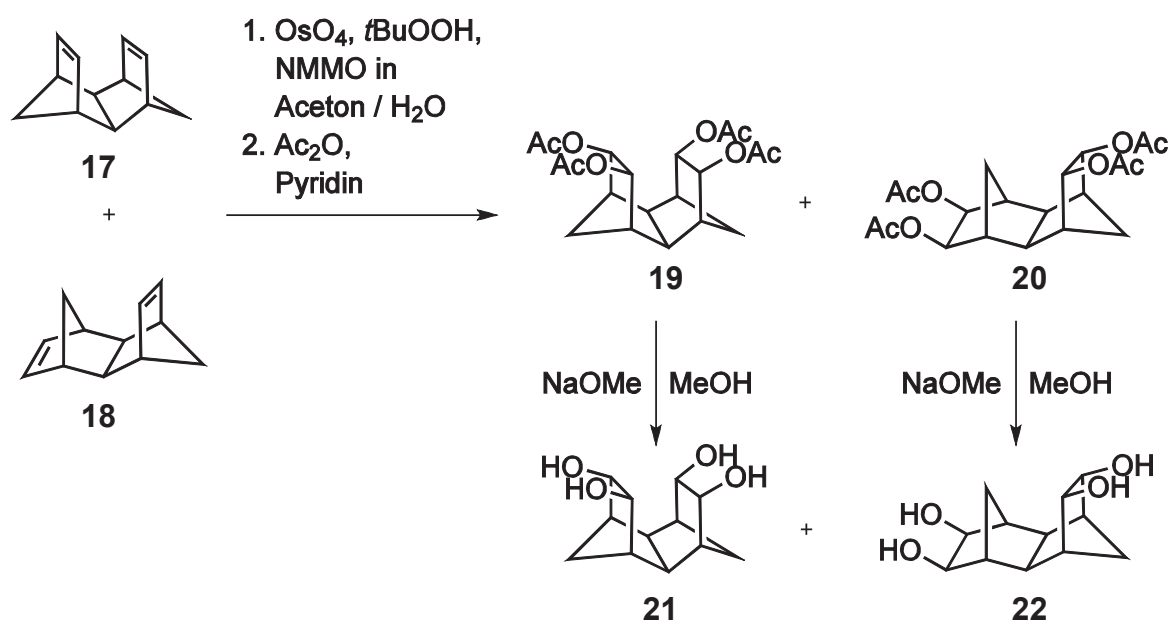


Abb. 3.5: Syntheseweg zur Darstellung der Tetraole **21** und **22**.

Die abschließende Zemplén-Entschützung der acetylierten Verbindungen **19** und **20** mit Natriummethanolat in Methanol lieferte die gewünschten Tetraole **21** und **22** in jeweils 95 % Ausbeute.

Von der peracetylierten Verbindung **19** konnten Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstruktur-Daten beweisen nicht nur die schon aus massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhaltene Struktur, sondern geben auch Auskunft über die räumliche Anordnung der Atome im Molekül.

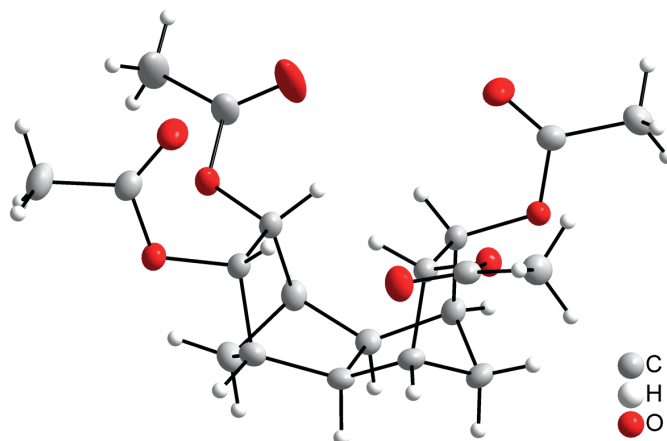


Abb. 3.6: Struktur der Tetracetoxyverbindung **19**. Das Molekül kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide dargestellt.

3.1.3 Octahydroanthracen-Derivate als Template

Ein weiteres, noch größeres Templatmolekül sollte aufbauend auf der schon 1909 von ALBRECHT beschriebenen Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien (**7**) und *p*-Benzochinon (**23**) hergestellt werden.^[197]

Dazu ließ man die beiden Edukte bei Raumtemperatur reagieren und konnte dann das Diels-Alder-Produkt **24** in 73 % Ausbeute isolieren. Der nächste, an anderen Systemen mehrfach erprobte Syntheseschritt aus Bishydroxylierung und Acetylierung schlug in diesem Fall fehl und das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden. Ob die beiden Ketogruppen einen störenden Einfluss auf die Reaktion haben, wurde nicht näher untersucht. Stattdessen wählte man ein anderes Dienophil zur Reaktion mit Cyclopentadien (**7**).

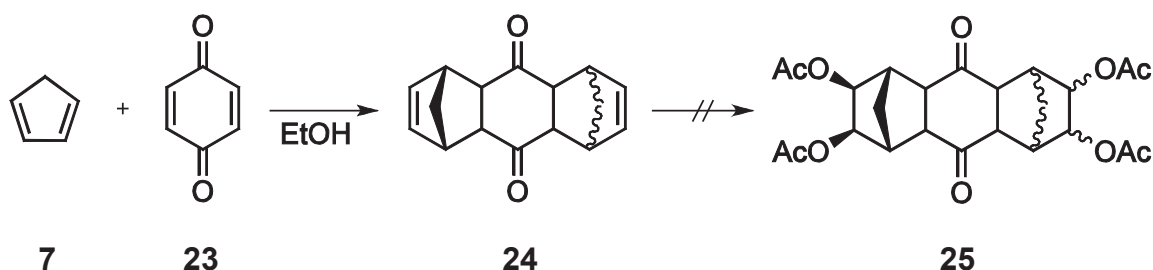


Abb. 3.7: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung eines neuen Tetraols. An die Bishydroxylierungs-Acetylierungs-Sequenz hätte sich eine Entschützung der Verbindung **25** anschließen sollen.

KLÄRNER et al. beschreiben die Reaktion von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**26**) mit *n*-Butyllithium unter Brom-Lithium-Austausch und anschließender Abspaltung von Lithiumbromid. Dabei entsteht ein Arin **28**, welches von Cyclopentadien (**7**) in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden kann.^[198]

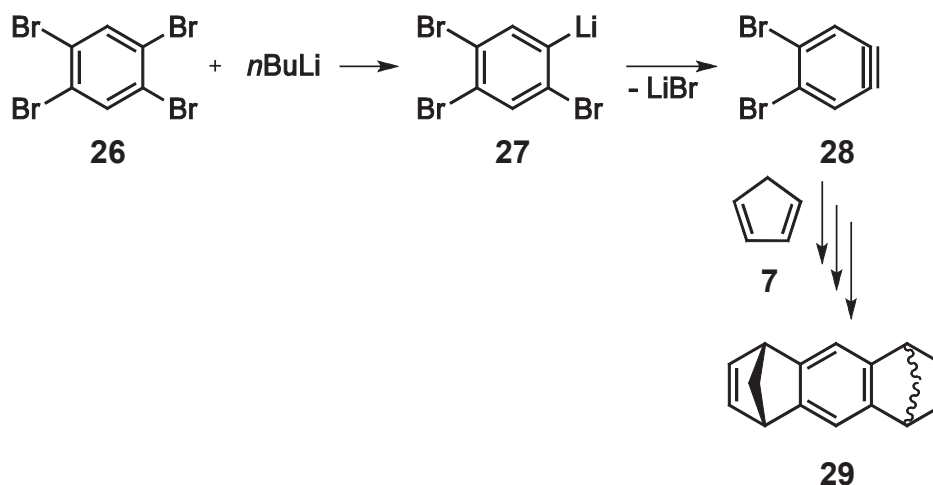


Abb. 3.8: Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (**7**) mit einem aus Tetrabrombenzol **26** hergestellten Arin **28**. Verbindung **29** hätte nach der Reaktion zum Tetraol als neues Templat dienen sollen.

Bei dieser Reaktion ist darauf zu achten, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches niedrig gehalten wird ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), und außerdem sollte die Konzentration des Arins **28** in der Lösung möglichst gering sein, da es sonst zu Nebenreaktionen der sehr reaktiven Spezies kommen kann. Als problematischer stellte sich letztlich aber die Entfernung des überschüssigen Cyclopentadiens (**7**) beziehungsweise seines Dimers aus dem Rohprodukt heraus, sodass die Zielverbindung **29** nicht isoliert werden konnte. Als Alternative findet sich bei HART et al. die Verwendung von Furan (**30**) anstatt von Cyclopentadien (**7**).^[199] Furan (**30**) bildet keine Dimere, muss also vor der Reaktion nicht gecrackt werden, und hat außerdem einen geringen Siedepunkt, sodass es sich nach der Reaktion am Rotationsverdampfer entfernen lässt. Auf diese Weise konnte nach der Reaktion von Furan mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**26**) und *n*-Butyllithium ein Gemisch aus zwei isomeren Diels-Alder-Produkten **31** und **32** mit 41 % Ausbeute isoliert werden. Die anschließende Bishydroxylierungs-Acetylierungs-Sequenz führte mit 42 % Ausbeute zu einem Gemisch der Tetraacetate **33** und **34**.

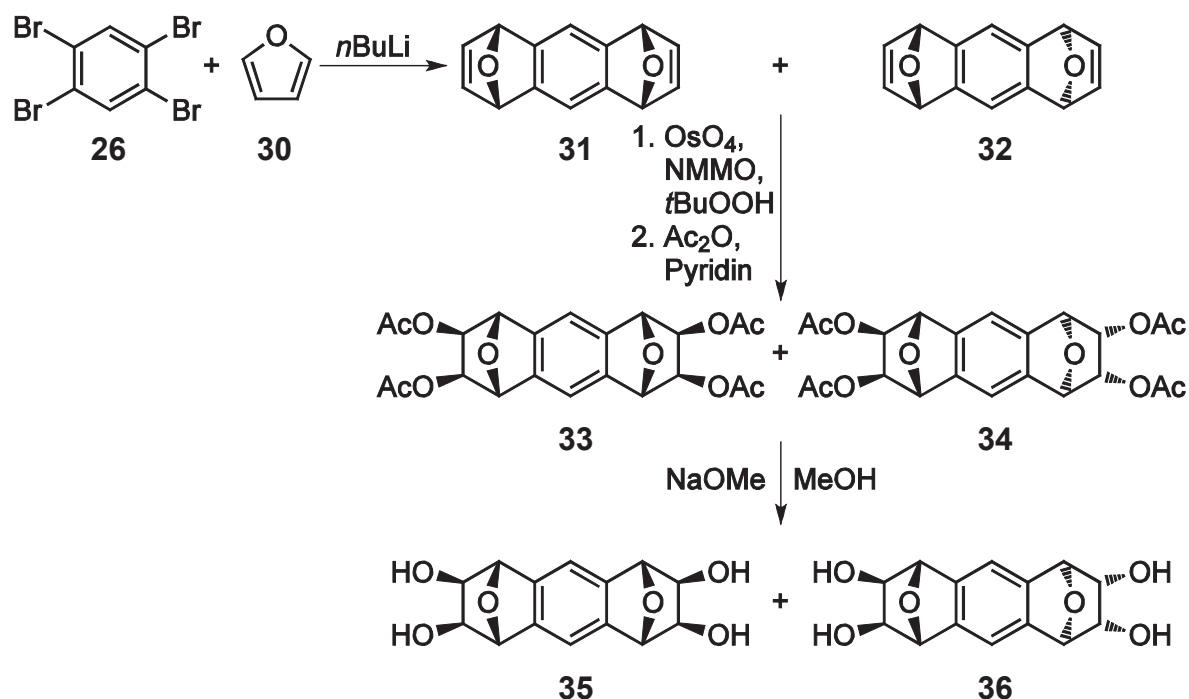


Abb. 3.9: Die Diels-Alder-Reaktion von Furan (**30**) mit Tetrabrombenzol **26** und *n*-Butyllithium führt zu den zwei Isomeren **31** und **32**. Durch Bishydroxylierung, Acetylierung und abschließende Entschützung nach der Aufreinigung wurden die Tetraole **35** und **36** erhalten.

Die Zemplén-Entschützung mit Natriummethanolat in Methanol ergab die Tetraole **35** und **36** als Mischung mit 35 % Ausbeute. Eine Trennung der Isomere war weder per Chromatographie noch durch Kristallisation auf einer der drei Stufen möglich. Der Einsatz der Tetraole als Gemisch kam für die Makrocyclensynthese nicht in Frage, da definierte Verbindungen hergestellt werden sollten.

Verwendet man 1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-dimethylbenzol (**38**) anstatt 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**26**),^[199] so gelingt die Isomerentrennung ohne größere Probleme. Das Xylolderivat **38** wurde durch eisenkatalysierte Bromierung von *p*-Xylol (**37**) in 44 % Ausbeute erhalten. Nach der Diels-Alder-Reaktion der Bromspezies **38** mit Furan (**30**) und *n*-Butyllithium ließen sich die Diene **39** und **40** mit 25 % beziehungsweise 33 % Ausbeute per Kristallisation und Chromatographie isolieren. Eine Trennung der Isomere ist per Chromatographie auch auf der Stufe der Tetraacetate möglich. Das *syn*-Produkt **41** und das *anti*-Produkt **42** konnten nach Bishydroxylierung und Acetylierung mit 85 % beziehungsweise 82 % Ausbeute erhalten werden. Wie bereits zuvor konnten die Tetraacetate durch Zemplén-

Entschützung in die entsprechenden Tetraole überführt werden. Dies gelang mit 95 % Ausbeute für die *syn*-Verbindung **43** und mit 97 % Ausbeute für die *anti*-Verbindung **44**.

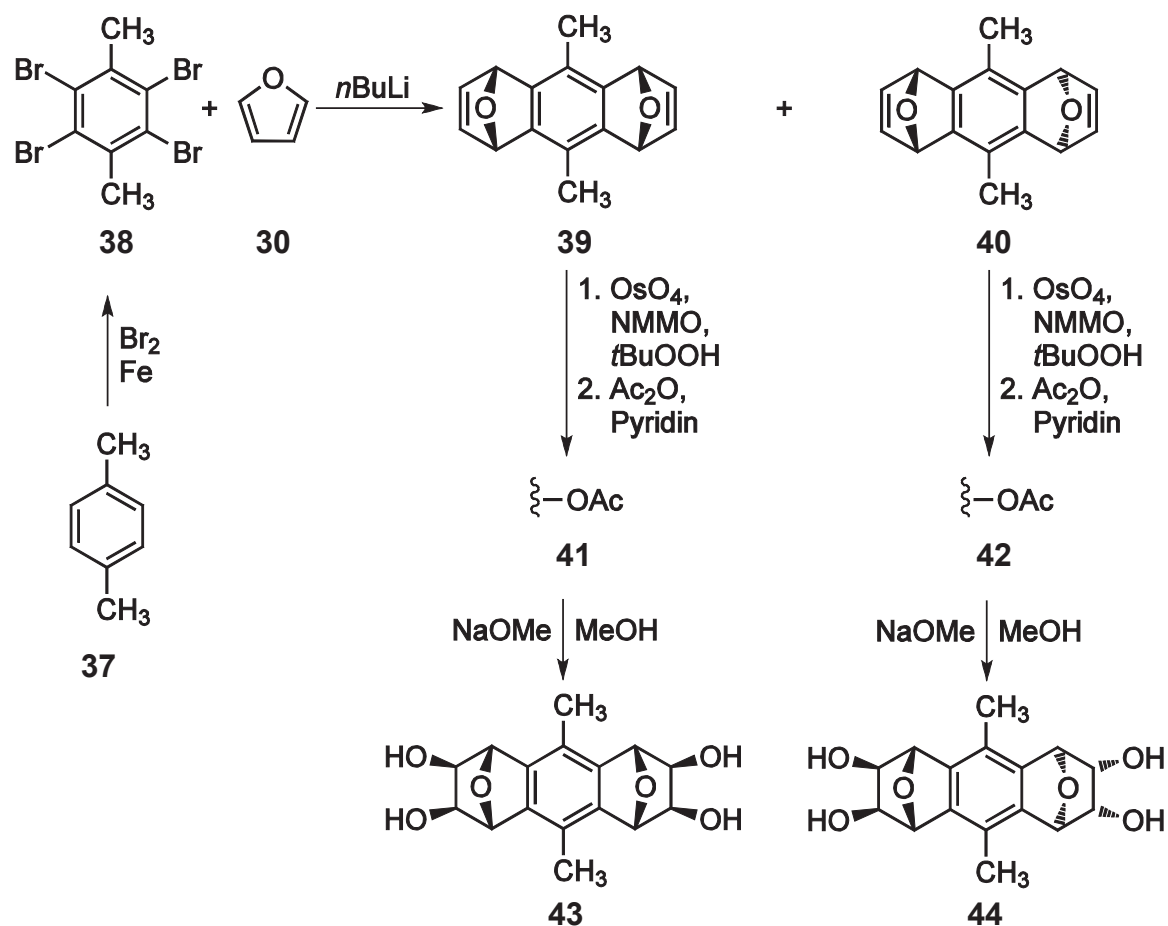


Abb. 3.10: Furan (**30**) reagiert mit einem aus Tetrabromxylol **38** und n -Butyllithium gebildeten Arin zu den zwei Isomeren **39** und **40**. Durch Bishydroxylierung, Acetylierung und abschließende Entschützung der jeweiligen Verbindungen wurden die Tetraole **43** und **44** erhalten.

3.1.4 Das Bishomoinositol-Templat

Um sich bei der Untersuchung von polyolischen Templaten den eigentlich interessanten Inositolen und Kohlenhydraten zu nähern, wurde ein weiteres Molekül **54** synthetisiert, welches nicht vier sondern sechs Hydroxyl-Gruppen trägt. Dieses Bishomoinositol^[200] **54** konnte 2008 von BALCI et al. als potentieller Glycosidase-inhibitor publiziert werden. Durch die Verwendung des Inositol- und Kohlenhydratmimetikums **54** sollte ein neuer, dreifach boronsäurefunktionalisierter

Makrocyclus **108a** aufgebaut werden. Dieser verhielt eine – gegenüber den zweifach boronsäurefunktionalisierten Makrocyclen **107d,e,f** – verbesserte Erkennung und Bindung von Kohlenhydraten.

Zur Darstellung der Zielverbindung **54** wurde in der ersten Synthesestufe *myo*-Inositol (**45**) säurekatalysiert mit 2,2-Dimethoxypropan in 55 % Ausbeute zum Acetal **rac-46** umgesetzt.^[201] Eine Trennung der entstandenen Enantiomere war nicht notwendig, da die Hydroxyl-Gruppen später reaktiv zum Olefin umgesetzt werden sollten. Die verbliebenen freien Hydroxyl-Gruppen konnten anschließend mit Methansulfonylchlorid geschützt werden und Verbindung **rac-47** wurde mit 97 % Ausbeute erhalten.^[202] Für die Reduktion der mesylierten Verbindung **rac-47** wurde zunächst ein Zink-Kupfer-Paar frisch aus Zinkpulver und Kupfersulfat hergestellt.^[203, 204]

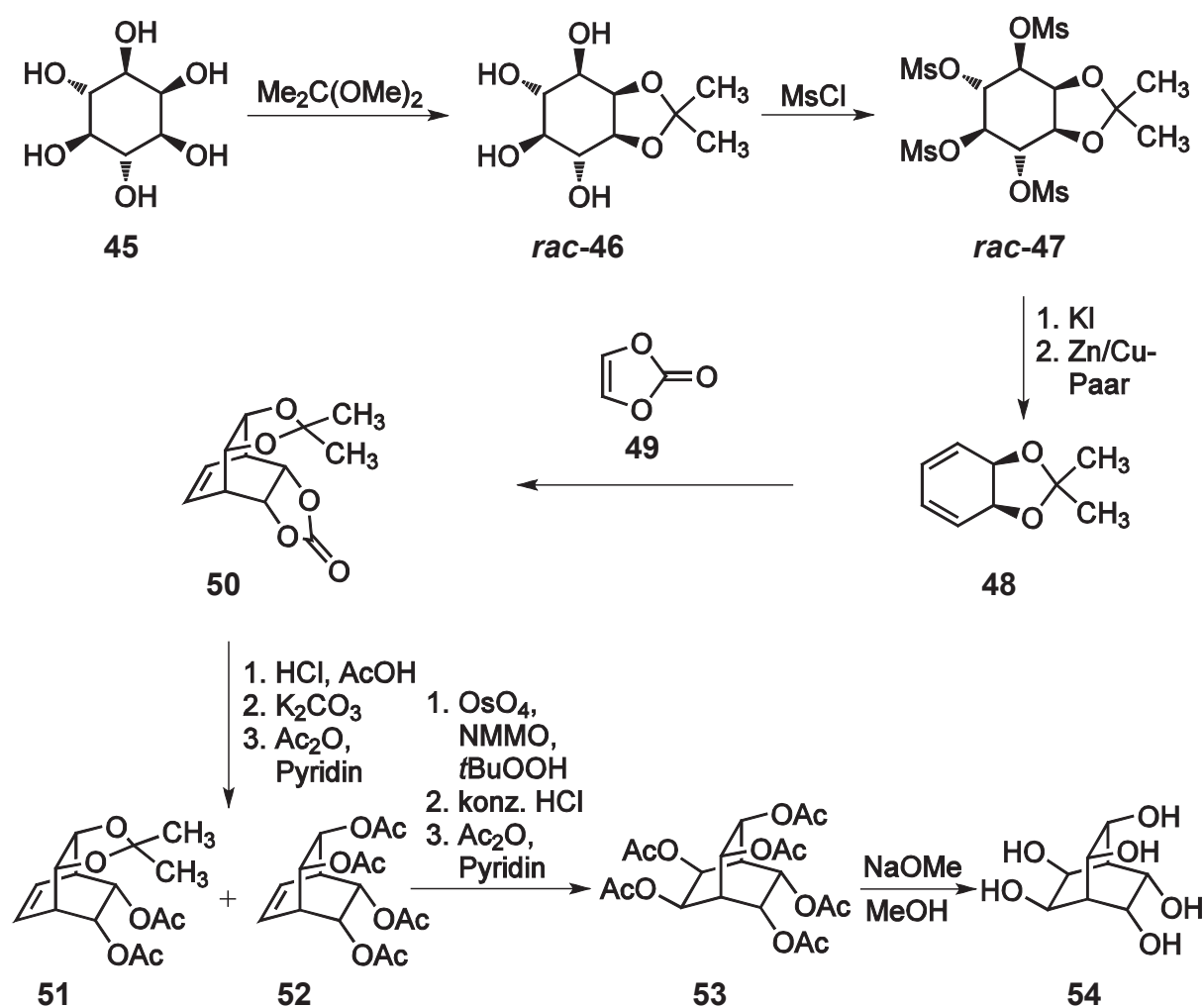


Abb. 3.11: Siebenstufige Synthese des Hexaols **54** ausgehend von *myo*-Inositol (**45**).

Mit diesem Reduktionsmittel konnte dann das isopropyliden-geschützte Cyclohexadiendiol **48** mit 49 % Ausbeute aus dem Inositolderivat **rac-47** erhalten werden.^[202] Eine direkte Reduktion des Tetraols **rac-46** führt laut FABRIS et al. nur zu teerartigen Rückständen, aus denen sich das gewünschte Molekül **48** nicht isolieren lässt.^[202] Als nächster Syntheseschritt schloss sich eine Diels-Alder-Reaktion des Diens **48** mit Vinylencarbonat **49** an. Das Zielmolekül **50** konnte trotz einiger Syntheseveruche in der Mikrowelle (mit und ohne Lösungsmittel), der Reaktion im Druckrohr^[200] und einfachem Erhitzen unter Rückfluss für 9 Tage^[205] nur mit 28 % Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Spaltung des Acetals und des Carbonats erfolgte in abgewandelter Form nach der von BALCI et al. publizierten Methode.^[200] Im Gegensatz zur beschriebenen Vorgehensweise langte es nicht, Chlorwasserstoffgas für zwei Stunden durch eine methanolische Lösung des Edukts **50** zu leiten, um das Isopropylidenacetal zu spalten. Das zweitägige Rühren in einem Gemisch aus Eisessig und 5 N Salzsäure erwies sich als erfolgreicher und man konnte mit 81 % Ausbeute ein Produktgemisch aus Zielmolekül **52** und nicht vollständig entschützter Verbindung **51** erhalten (85 : 15 lt. ¹H-NMR-Analytik).

Das erhaltene Gemisch wurde anschließend in einer abgewandelten Bishydroxylierungs-Acetylierungs-Sequenz in 56 % Ausbeute zum Hexaacetoxycyclooctan **53** umgewandelt. Dabei ließ man das Rohprodukt nach der Bishydroxylierung zunächst 4 Stunden lang in konzentrierter Salzsäure rühren, bevor man das dann vollständig entschützte Molekül **54** wieder nach der bekannten Methode acetylierte, um es anschließend reinigen zu können. Abschließend schloss sich eine Zemplén-Entschützung des Hexaacetats **53** zum entsprechenden Hexaol **54** mit 98 % Ausbeute an.

3.2 Darstellung der Boronsäurebausteine für die Makrocyclensynthese

3.2.1 Aufbau der Arylbromide

Zur Darstellung der Makrocyclen wurden geeignet substituierte Phenylboronsäuren benötigt. Diese können durch Veretherung von 2-Bromresorcin (**57**) zum

entsprechenden alkenyloxy-substituierten Arylbromid und dessen anschließende Umsetzung zur Boronsäure erhalten werden.

Da sich Resorcin (**55**) nicht selektiv in 2-Position bromieren lässt, musste zunächst 2,4,6-Tribrom-1,3-dihydroxybenzol (**56**) hergestellt werden. Dazu wurde Resorcin (**55**) erschöpfend bromiert und Tribromresorcin **56** konnte mit einer Ausbeute von 84 % erhalten werden.^[206, 207]

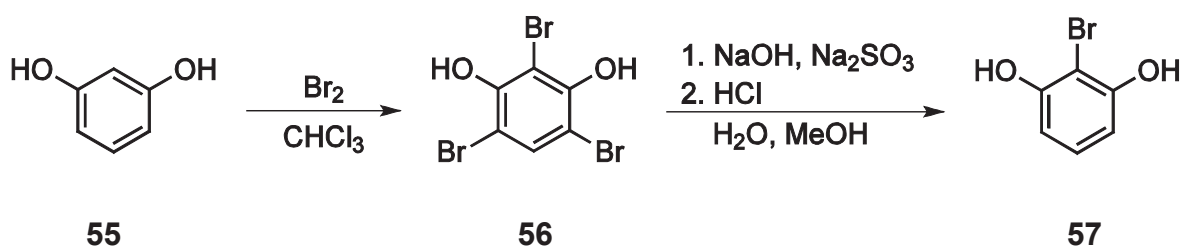


Abb. 3.12: Darstellung von Bromresorcin **57** durch Bromierung von Resorcin (**55**) und anschließende reduktive Abspaltung der Bromatome in 4- und 6-Position vom Tribromresorcin **56**.

Die Bromatome in 4- und 6-Position wurden anschließend durch Natriumsulfit und Natronlauge reduktiv entfernt und 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**) konnte mit 62 % Ausbeute gebildet werden.^[208, 209]

Für die Makrocyclensynthese unter Verwendung der neuen Template, die andere Größen und Geometrien als das bekannte Norbornantetraol **4** besitzen, wurden Boronsäuren mit unterschiedlich langen Alkenyl-Ketten benötigt. Dies war notwendig, da zunächst für jedes neue Templat ermittelt werden musste, welche Phenylboronsäure sich für die Metathesereaktion zum Makrocyclus am besten eignet. Deshalb wurde Bromresorcin **57** mit ω -Hydroxy-1-alkenen beziehungsweise ω -Brom-1-alkenen zu den entsprechenden Arylbromiden **61a-f** verethert. Diese enthalten 5 bis 8, 10 oder 11 Kohlenstoffatome pro Seitenkette.

ω -Hydroxy- und ω -Brom-1-alkene sind kommerziell erhältlich, lassen sich aber auch auf verschiedene Arten und Weisen darstellen. Dazu zählen insbesondere die Eliminierung von Bromwasserstoff aus 1, ω -Dibromalkanen und die Hydroborierung von endständigen Doppelbindungen in Dienen.^[210, 211]

Zur Darstellung von Oct-7-en-1-ol (**59d**) wurde 1,7-Octadien (**58**) mit Boran umgesetzt und anschließend mit Wasserstoffperoxid und Natronlauge oxidiert. Die Synthese gelang mit 32 % Ausbeute.^[211]

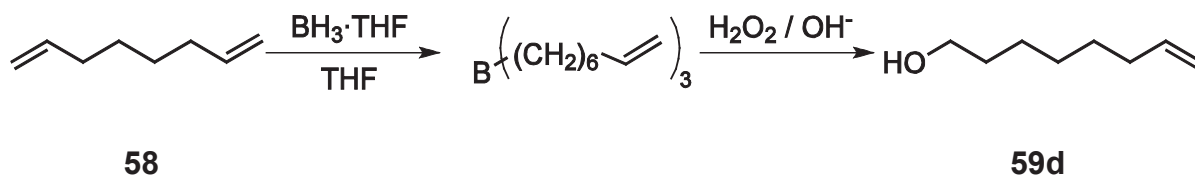


Abb. 3.13: Umsetzung von Octadien **58** zum Octenol **59d**.

Die Synthesen der Arylbromide **61a-f** sind alle literaturbekannt.^[73, 74, 207, 212, 213] Ihre Herstellung erfolgt entweder durch Williamson- oder durch Mitsunobu-Veretherung.

3.2.1.1 Synthese durch Williamson-Veretherung

2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**) wurde unter Verwendung von Kaliumcarbonat und Kaliumiodid mit den ω -Brom-1-alkenen (**60c,f**) zu den entsprechenden Alkenyloxy-Verbindungen **61c** und **61f** umgesetzt. Dies war mit Ausbeuten von 83 beziehungsweise 87 % möglich^[73, 74, 213] (siehe Tab. 3.1).

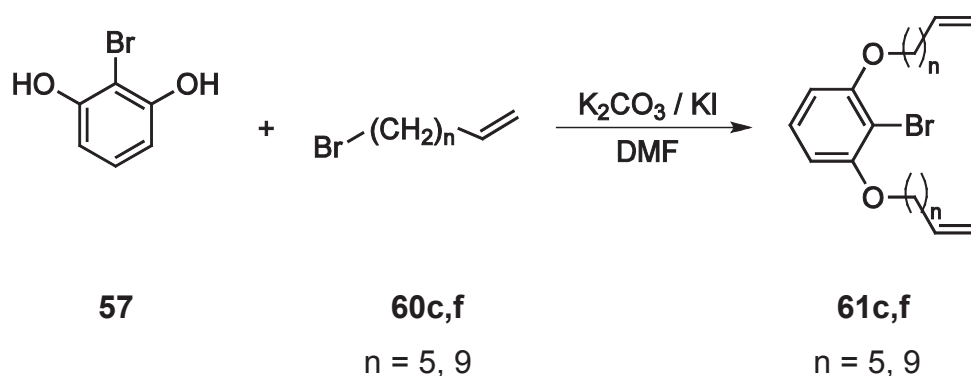


Abb. 3.14: Basische Veretherung von Bromresorcin **57** zum Arylbromid **61c,f**.

Tab. 3.1: Ausbeuten der Williamson-Veretherungen von Bromresorcin **57**.

| Verbindung | n | Ausbeute |
|--|---|----------|
| 2-Brom-1,3-bis(oct-7-enyloxy)benzol (61c) | 5 | 83 % |
| 2-Brom-1,3-bis(dec-9-enyloxy)benzol (61f) | 9 | 87 % |

3.2.1.2 Synthese durch Mitsunobu-Veretherung

Bromresorcin **57** konnte in einer Mitsunobu-Reaktion jeweils mit einem der Alkenole **59a,b,d,e** verethert werden. Dies geschah in Gegenwart von Diisopropylazodicarboxylat und Triphenylphosphin mit Ausbeuten von 67 bis 86 %^[73, 74] (siehe Tab. 3.2).

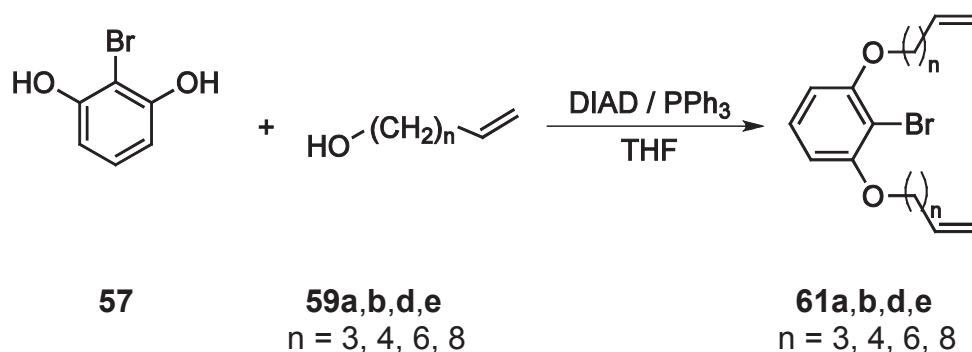


Abb. 3.15: Veretherung von Bromresorcin **57** mit dem jeweiligen Hydroxyalken **59a,b,d,e**.

Tab. 3.2: Ausbeuten der Mitsunobu-Veretherungen von Bromresorcin **57**.

| Verbindung | n | Ausbeute |
|---|---|----------|
| 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)benzol (61a) | 3 | 67 % |
| 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)benzol (61b) | 4 | 83 % |
| 2-Brom-1,3-bis(oct-7-enyloxy)benzol (61d) | 6 | 83 % |
| 2-Brom-1,3-bis(dec-9-enyloxy)benzol (61e) | 8 | 86 % |

In der eigenen Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Boronsäureestern und die Ringschlussmetathese parallel in einem Reaktionsansatz ablaufen können. Dazu wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und Dichlormethan verwendet und als Metathesekatalysator setzte man den Hoveyda-Grubbs-Katalysator der ersten Generation **90** ein.^[3] Die in dieser Arbeit als Template verwendeten Tetraole sind allerdings in THF und besonders in einem Gemisch aus THF und Dichlormethan schlecht bis gar nicht löslich, sodass die Reaktion zum Boronsäureester nur sehr langsam oder überhaupt nicht abläuft (siehe Abschnitt 3.3). Daher entschloss man sich, in den dynamisch-kombinatorischen Ansätzen nicht von den freien Templaten auszugehen, sondern diese geschützt als Boronsäureester einzusetzen und dann in situ säurekatalysiert umzuestern. Es wurden also Boronsäuren benötigt, die mit den Templaten zu stabilen Boronsäureestern

reagieren und diese damit ausreichend löslich machen, dabei jedoch nicht selbst in die Makrocyclensynthese eingreifen können. Diese neuen Boronsäuren sollten wie oben beschrieben aus den entsprechenden Bromverbindungen hergestellt werden.

Zunächst wurde 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**62**) aus 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**) in 74 % Ausbeute durch basische Methylierung mit Dimethylsulfat hergestellt.

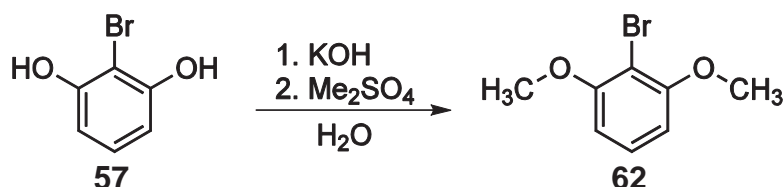


Abb. 3.16: Methylierung von Bromresorcin **57** mit Dimethylsulfat.

Weiterhin entschloss man sich, Bromresorcin **57** mit 2-Methylpropylalkohol (**63**), 1-Pentanol (**65a**) und 1-Hexanol (**65b**) zu verethern, da diese Synthesen analog zu den oben beschriebenen Mitsunobu-Reaktionen^[73, 74] durchgeführt werden konnten.

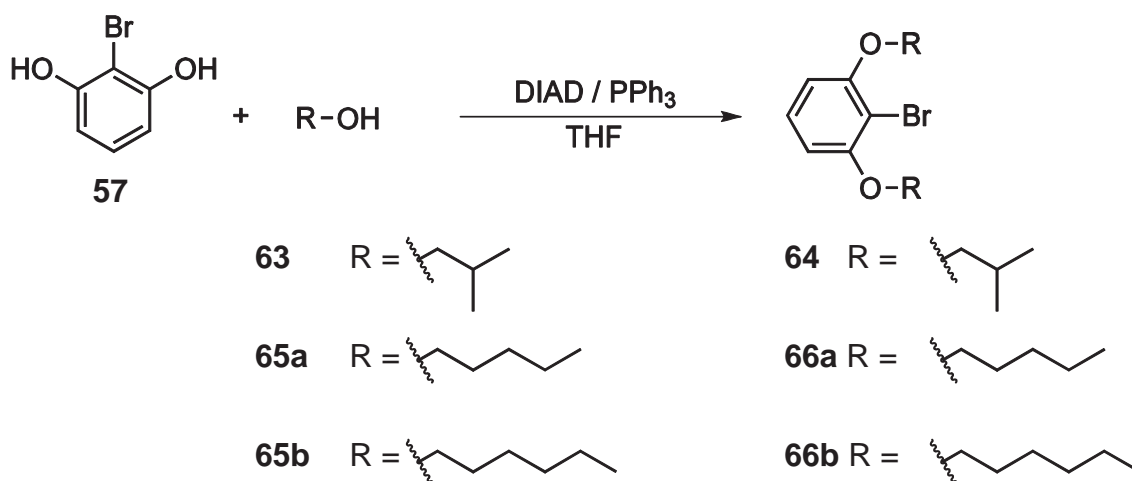


Abb. 3.17: Veretherung von Bromresorcin **57** mit dem jeweiligen Hydroxyalkan **63** und **65a,b**.

Die veretherten Verbindungen **64** und **66a,b** wurden in 64 bis 96 % Ausbeute erhalten (siehe Tab. 3.3).

Tab. 3.3: Ausbeuten der Mitsunobu-Veretherungen von Bromresorcin **57**.

| Verbindung | Ausbeute |
|---|----------|
| 2-Brom-1,3-bis(2-methylpropyloxy)benzol (64) | 64 % |
| 2-Brom-1,3-bis(pentyloxy)benzol (66a) | 67 % |
| 2-Brom-1,3-bis(hexyloxy)benzol (66b) | 96 % |

3.2.2 Darstellung der Phenylboronsäuren

Durch Brom-Lithium-Austausch und Reaktion der entstehenden Lithiumaromaten mit Trimethylborat können Boronsäuredimethylester erzeugt werden. Diese werden durch Hydrolyse in die entsprechenden Phenylboronsäuren **67a-f** überführt, wie bereits von FAHRENKRUG, LÜTHJE und WINKELMANN gezeigt werden konnte. [73, 74, 207, 212, 213] Die Boronsäuren **67a-f** ließen sich dabei mit 71 bis 85 % Ausbeute herstellen.

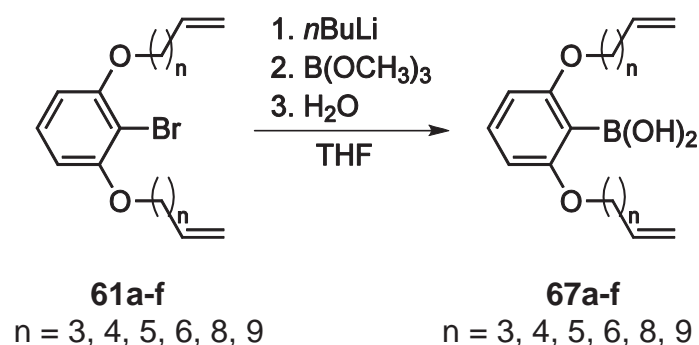


Abb. 3.18: Lithiierung und anschließende Reaktion der Arylbromide **61a-f** mit Trimethylborat, gefolgt von der abschließenden Hydrolyse zu den Phenylboronsäuren **67a-f**.

Tab. 3.4: Ausbeuten der Phenylboronsäuresynthesen.

| Verbindung | n | Ausbeute |
|--|---|----------|
| 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (67a) | 3 | 78 % |
| 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (67b) | 4 | 71 % |
| 2,6-Bis(hept-6-enyloxy)phenylboronsäure (67c) | 5 | 82 % |
| 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d) | 6 | 79 % |
| 2,6-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (67e) | 8 | 81 % |
| 2,6-Bis(undec-10-enyloxy)phenylboronsäure (67f) | 9 | 85 % |

Die Verbindungen **62**, **64** und **66a,b** wurden auf dieselbe Art und Weise in die entsprechenden Boronsäuren überführt. Dies gelang mit **66** bis 93 % Ausbeute.

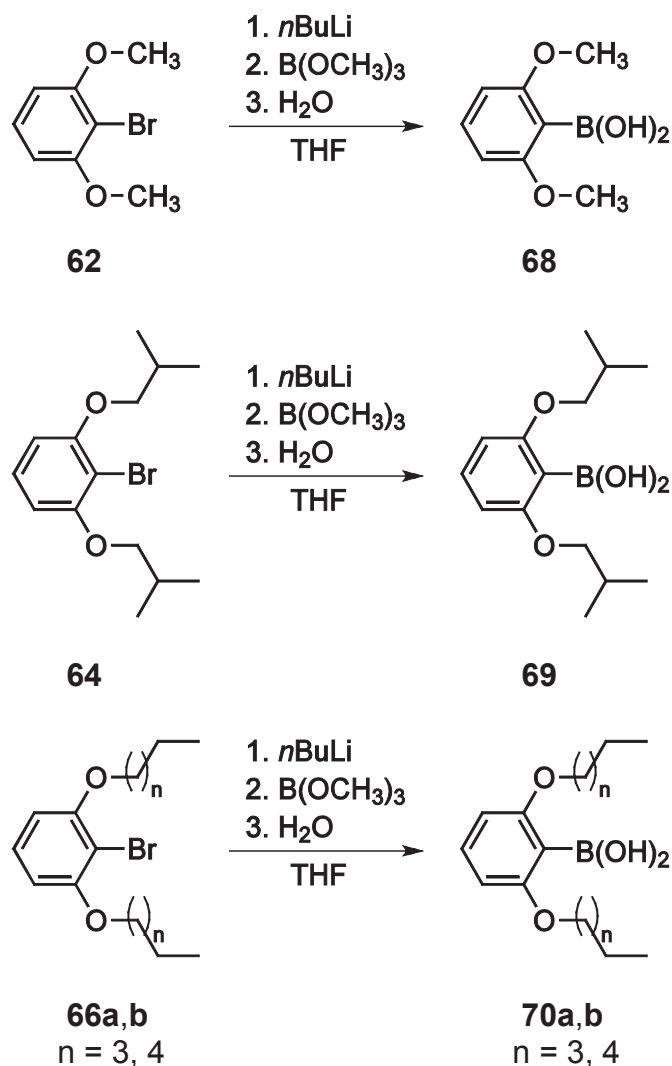


Abb. 3.19: Reaktion der Arylbromide **62**, **64** und **66a,b** mit *n*-Butyllithium führt zum Brom-Lithium-Austausch. Die anschließende Reaktion der Lithiumaromaten mit Trimethylborat gefolgt von wässriger Aufarbeitung ergibt die Phenylboronsäuren **68**, **69** und **70a,b**.

Tab. 3.5: Ausbeuten der Phenylboronsäuresynthesen.

| Verbindung | n | Ausbeute |
|--|---|----------|
| 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure (68) | | 89 % |
| 2,6-Bis(2-methylpropoxy)phenylboronsäure (69) | | 71 % |
| 2,6-Bis(pentyloxy)phenylboronsäure (70a) | 3 | 66 % |
| 2,6-Bis(hexyloxy)phenylboronsäure (70b) | 4 | 93 % |

3.3 Bildung der Boronsäureester

3.3.1 Verwendung des Norbornantemplates 4

In einer Umsetzung des Tetraol-Templates **4** mit zwei Äquivalenten 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (**67d**) in trockenem Tetrahydrofuran konnten die bereits durch LÜNING und LÜTHJE erzielten Ergebnisse bestätigt und der Bisboronsäureester **71d** erhalten werden.^[73, 74] Auch die Veresterung von 2,6-Bis(hept-6-enyloxy)-phenylboronsäure (**67c**) mit dem Tetraol **4** in einem Gemisch aus trockenem Methanol und trockenem Toluol führte zum entsprechenden Boronsäureester **71c**. Die Zielmoleküle **71c** und **71d** konnten als Rohprodukte in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Eine Aufarbeitung, etwa durch Chromatographie, ist aufgrund der nachgewiesenen Zersetzung der Boronsäureester nicht durchführbar.^[74]

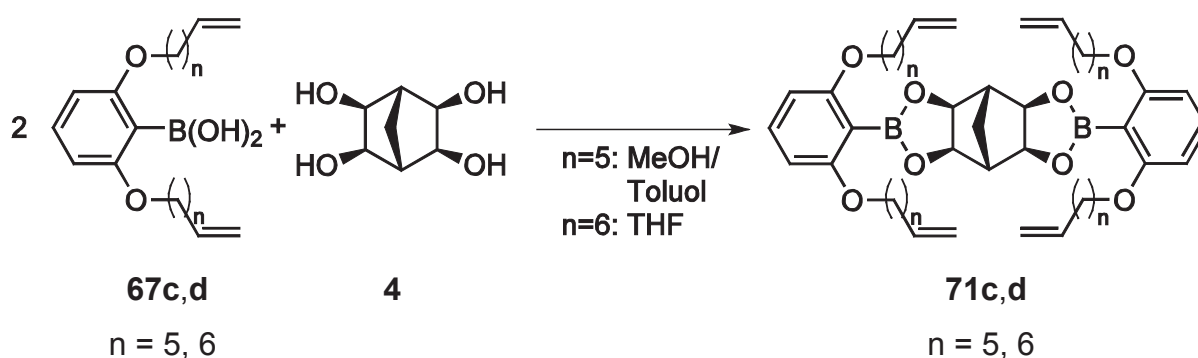


Abb. 3.20: Umsetzung von Norbornantetraol **4** mit zwei Phenylboronsäure-Bausteinen **67c,d**.

Die weiteren Phenylboronsäuren **67b**, **67e** und **67f** reagieren nach LÜTHJE ebenfalls quantitativ zum entsprechenden Boronsäureester.^[74] Daher wird davon ausgegangen, dass sich die Reaktion auch problemlos mit dem Pentenyl-Derivat **67a** durchführen lässt.

Für die dynamisch-kombinatorischen Synthesen sollte wie unter Abschnitt 3.2.1.2 beschrieben nicht das freie Tetraol **4** sondern ein Boronsäureester eingesetzt werden, der keine Doppelbindungen trägt. Deshalb veresterte man Norbornantetraol **4** mit Phenylboronsäure (**72**) und außerdem mit 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure (**68**), um einen eventuellen Einfluss der *ortho*-Substitution am Aromaten auf die Umesterung zu berücksichtigen. Die Boronsäureester **73** und **74** wurden ohne Aufreinigung in 96 % beziehungsweise quantitativer Ausbeute erhalten.

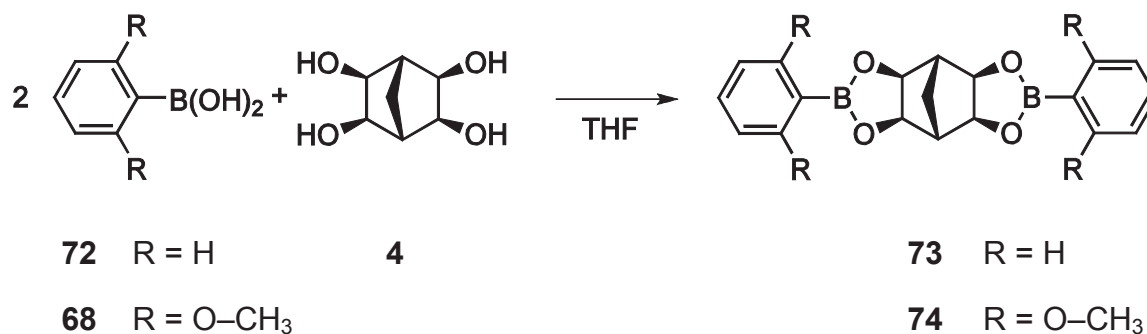


Abb. 3.21: Die Umsetzung von Norbornantetraol **4** mit zwei Phenylboronsäure-Bausteinen **68** oder **72** führt in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Boronsäureestern **73** und **74**.

Die Boronsäureester **73** und **74** sind zwar in Dichlormethan löslich, jedoch gilt dies nicht für den Boronsäureester **81**, bei dem als Tetraolkomponente das Octahydroanthracen-Derivat **44** verwendet wurde (siehe Abschnitt 3.3.4). Da aber die beiden Template **4** und **44** als Ester geschützt in Konkurrenz zueinander reagieren sollten, mussten beide mit der gleichen Boronsäure geschützt werden, damit nicht eventuell die Schutzgruppe das Gleichgewicht beeinflusste. Daher setzte man Norbornantetraol **4** mit den Boronsäuren **69**, **70a** und **70b** um.

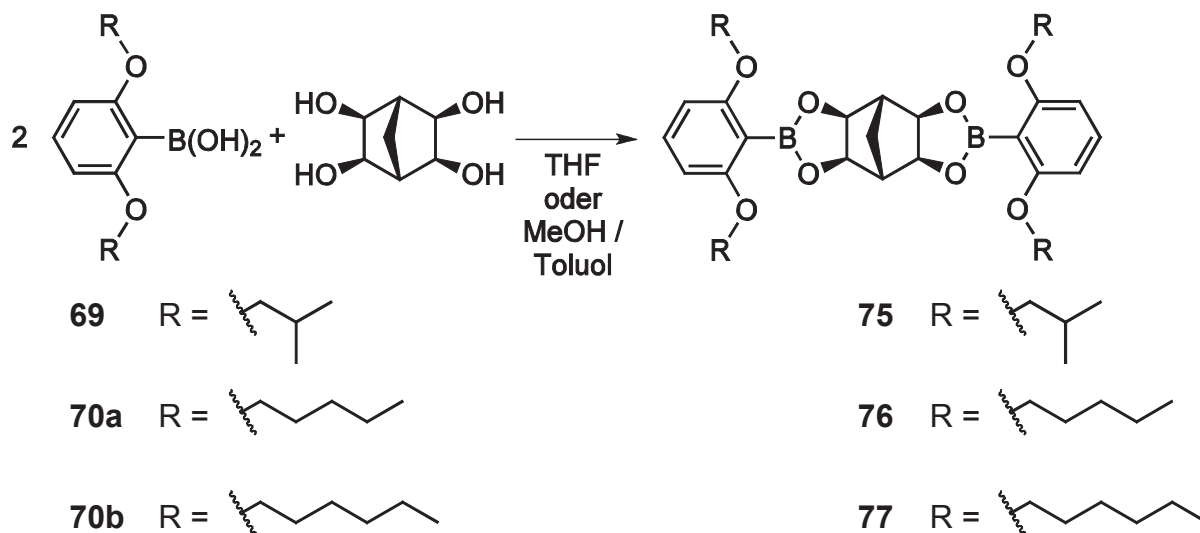


Abb. 3.22: Norbornantetraol **4** wird mit je zwei Phenylboronsäure-Bausteinen **69**, **70a** oder **70b** geschützt, um später in dynamisch-kombinatorischen Reaktionen umgesetzt werden zu können.

Die Reaktionen konnten in trockenem Tetrahydrofuran oder einem Gemisch aus trockenem Methanol und trockenem Toluol durchgeführt werden. Auch hier konnten

die Rohprodukte in quantitativen Ausbeuten isoliert werden, Reinigungsversuche wurden nicht unternommen.

Alle drei Boronsäureester weisen sehr gute Löslichkeiten in Dichlormethan auf, jedoch besitzt das Isobutyl-Derivat **75** den Vorteil der besseren Identifizierbarkeit, da es im ^1H -NMR-Spektrum ein charakteristisches Nonett des tertiären Alkyl-Protons bei ca. 2.1 ppm zeigt und auch die OCH_2 -Gruppe bei etwa 3.7 ppm außerhalb des schon „belegten“ Bereiches liegt (siehe Abschnitt 7.5.1.3). Somit wurde allein die Boronsäure **69** zur Schützung des Tetraols **4** weiter verwendet und nur der neue Boronsäureester **75** vollständig charakterisiert.

3.3.2 Verwendung des *syn*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **21**

Das Tetraol-Templat **21** ist bisher nicht literaturbekannt. Um es später zum Aufbau von Makrocyclen und in dynamisch-kombinatorischen Synthesen verwenden zu

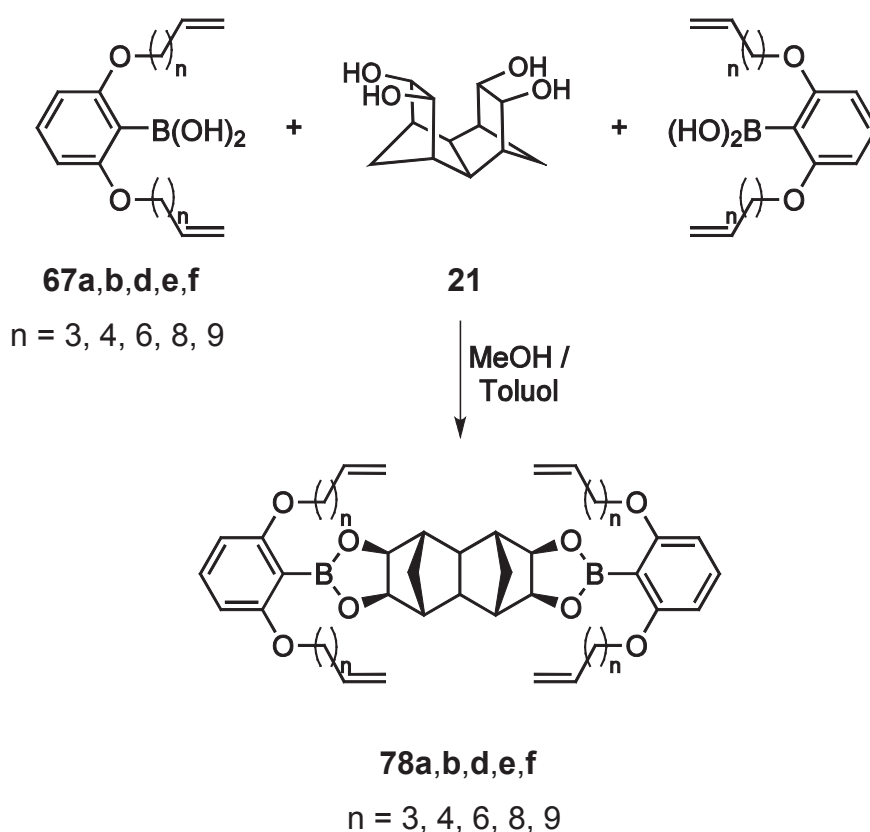


Abb. 3.23: Veresterung des Tetraol-Templates **21** mit verschiedenen Boronsäurebausteinen **67a,b,d,e,f** in einem Gemisch aus trockenem Methanol und Toluol.

können, musste zunächst die optimale Kettenlänge der Boronsäurebausteine für die Makrocyclensynthese bestimmt werden. Daher setzte man das Tetraol **21** mit jeweils zwei Äquivalenten der Boronsäure **67a,b,d,e,f** in einem Gemisch aus trockenem Methanol und Toluol zu den entsprechenden Boronsäureestern **78a,b,d,e,f** um. Die neuen Substanzen wurden als Rohprodukte in quantitativer Ausbeute erhalten. Auf Reinigungsversuche wurde verzichtet, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten,^[74] eine vollständige Charakterisierung war dennoch möglich.

3.3.3 Verwendung des *anti*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **22**

Genau wie das neue Templat **21** ist auch das Tetraol **22** nicht literaturbeschrieben und musste daher ebenfalls mit den verschiedenen Boronsäuren **67a,b,d,e,f** verestert werden.

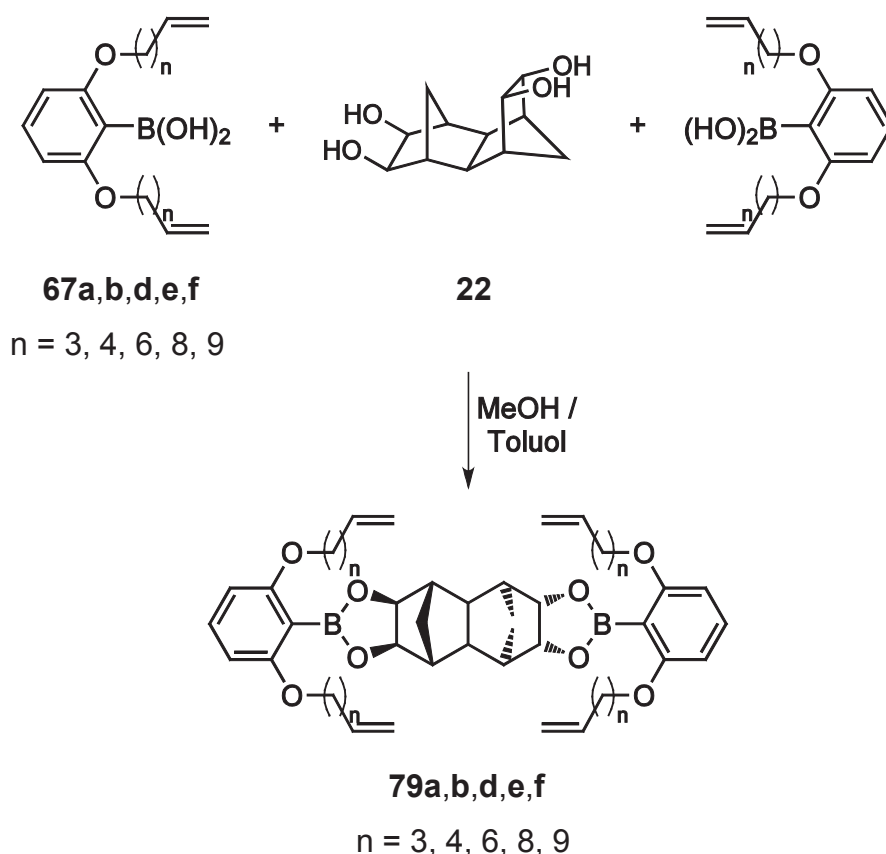


Abb. 3.24: Veresterung des Tetraol-Templates **22** mit unterschiedlichen Boronsäuren **67a,b,d,e,f** in einem Gemisch aus trockenem Methanol und Toluol.

Dies geschah wie oben beschrieben in einem Gemisch aus trockenem Methanol und Toluol. Wiederum wurden die neuen Verbindungen **79a,b,d,e,f** als Rohprodukte in quantitativer Ausbeute erhalten und aus den schon genannten Gründen nicht gereinigt aber dennoch vollständig charakterisiert.

3.3.4 Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates **44**

Auch das im Vergleich zu den beiden eben besprochenen Templaten **21** und **22** noch größere Tetraol **44** ist bisher nicht literaturbekannt. Es hatte sich jedoch schon herausgestellt, dass die Ketten der Boronsäuren **67a** und **67b** zu kurz für die Makrocyclensynthese unter Verwendung der Tetraole **21** und **22** sind (siehe Abschnitt 3.5.2 und 3.5.3). Sie schieden damit für die Verwendung mit noch größeren Templatmolekülen aus. Daher wurde Verbindung **44** nur mit den Boronsäurebausteinen **67d,e,f** verestert, um darauf folgend die Metathese zu den entsprechenden Makrocyclen zu testen.

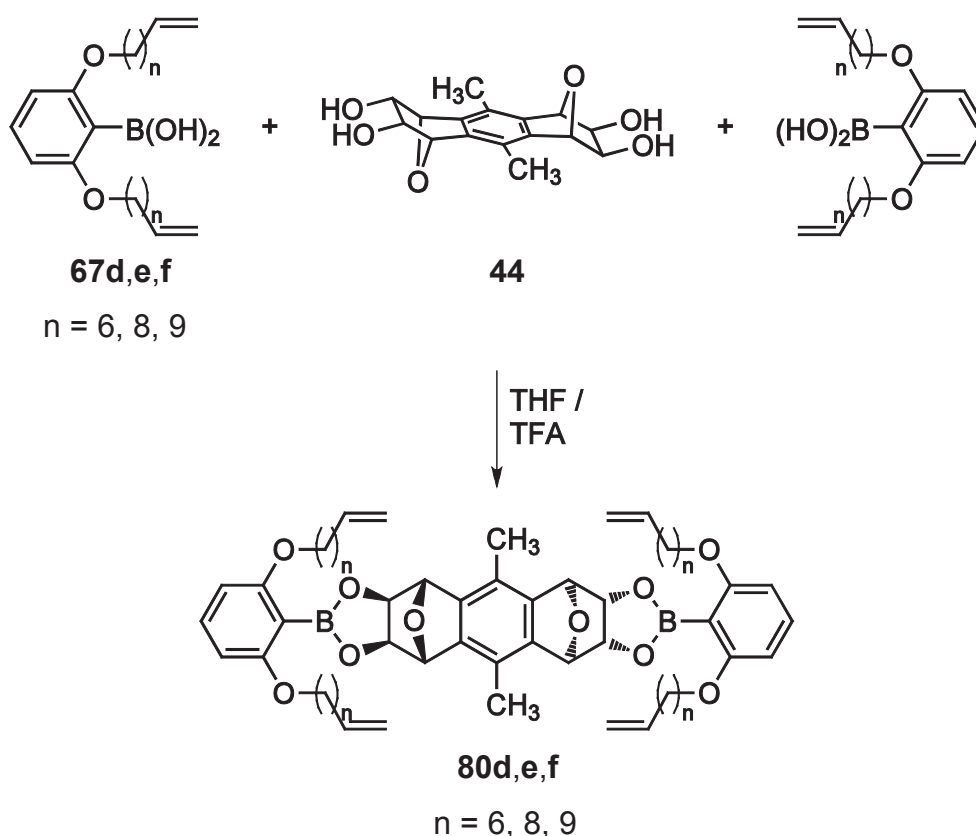


Abb. 3.25: Säurekatalysierte Veresterung des Tetraol-Templates **44** mit den drei Boronsäuren **67d,e,f** in trockenem Tetrahydrofuran ergibt die Boronsäureester **80d,e,f**.

Das Templat **44** ließ sich, vermutlich aufgrund seiner schlechteren Löslichkeit, nicht wie alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Tetraole in einem Methanol-Toluol-Gemisch mit Boronsäuren verestern. Stattdessen musste man die Veresterung in 40 bis 60 °C warmem Tetrahydrofuran durchführen und Trifluoressigsäure zur Katalyse hinzugeben. Teilweise verfärbten sich dadurch die Proben beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. orange, was aber keine spürbar negativen Auswirkungen auf weitere Synthesen hatte. Um dem Löslichkeitsproblem aus dem Weg zu gehen entschied man sich jedoch dazu, das Tetraol **44** in den geplanten dynamisch-kombinatorischen Synthesen (siehe Abschnitt 3.9) schon als Boronsäureester einzusetzen und dann säurekatalysiert umzuestern. Das Templat **44** wurde also mit 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure (**68**) in Tetrahydrofuran umgesetzt. Obwohl sich die von Beginn an trübe Lösung bis zum Ende der Reaktion nicht klärte, konnte der aus dem Reaktionsansatz abfiltrierte farblose Feststoff durch ^1H -NMR-Spektroskopie als das gewünschte Produkt **81** identifiziert werden. Es stellte sich jedoch als in Dichlormethan zu unlöslich heraus, sodass es für weitere Synthesen nicht zu gebrauchen war.

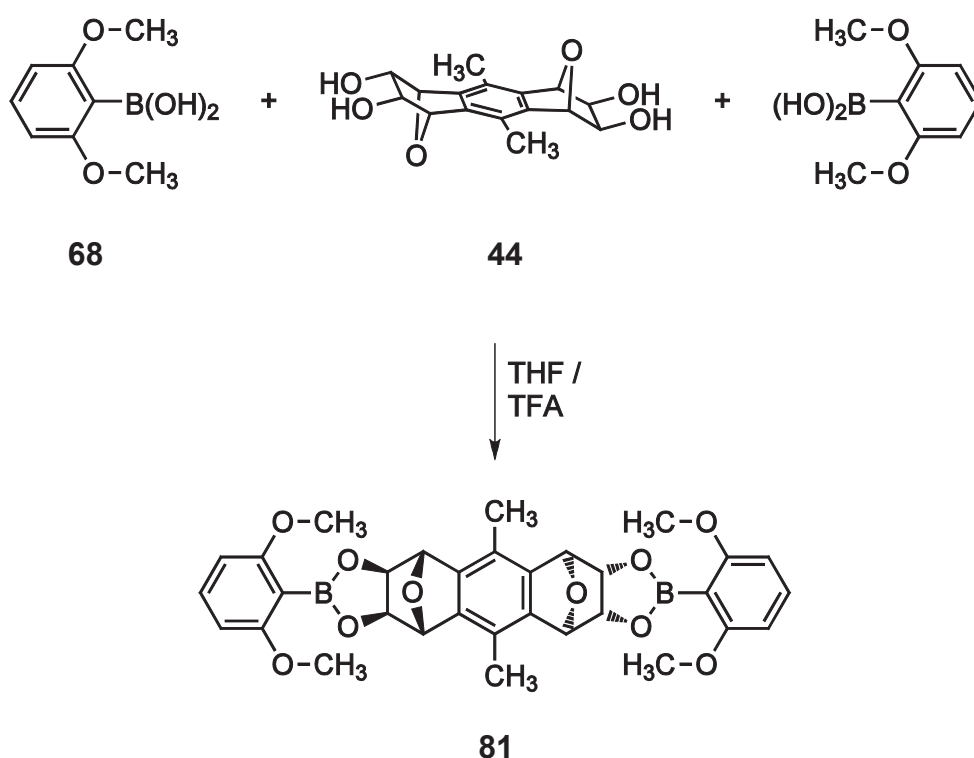


Abb. 3.26: Die säurekatalysierte Veresterung des Tetraol-Templates **44** mit Dimethoxyphenyl-boronsäure **68** in trockenem Tetrahydrofuran ergibt den schlecht löslichen Boronsäureester **81**.

Einen Ausweg brachte die Verwendung der schon erfolgreich erprobten alkylsubstituierten Boronsäuren **69**, **70a** und **70b**. Sie ließen sich ebenfalls säurekatalysiert in trockenem Tetrahydrofuran mit dem Templat **44** zu den entsprechenden Boronsäureestern **82**, **83** und **84** umsetzen. Die orangefarbenen Rohprodukte wurden in quantitativer Ausbeute isoliert und nicht gereinigt, um ihre Zersetzung zu vermeiden. Alle drei Verbindungen sind in Dichlormethan sehr gut löslich. Auch hier entschied man sich, nur Verbindung **69** zum Schützen des Tetraols **44** weiter zu verwenden, da der bei der Reaktion gebildete Boronsäureester **82** im Vergleich zu den beiden anderen Verbindungen **83** und **84** im ^1H -NMR-Spektrum besser zu identifizieren ist. Aus diesem Grund wurde nur der Ester **82** vollständig charakterisiert.

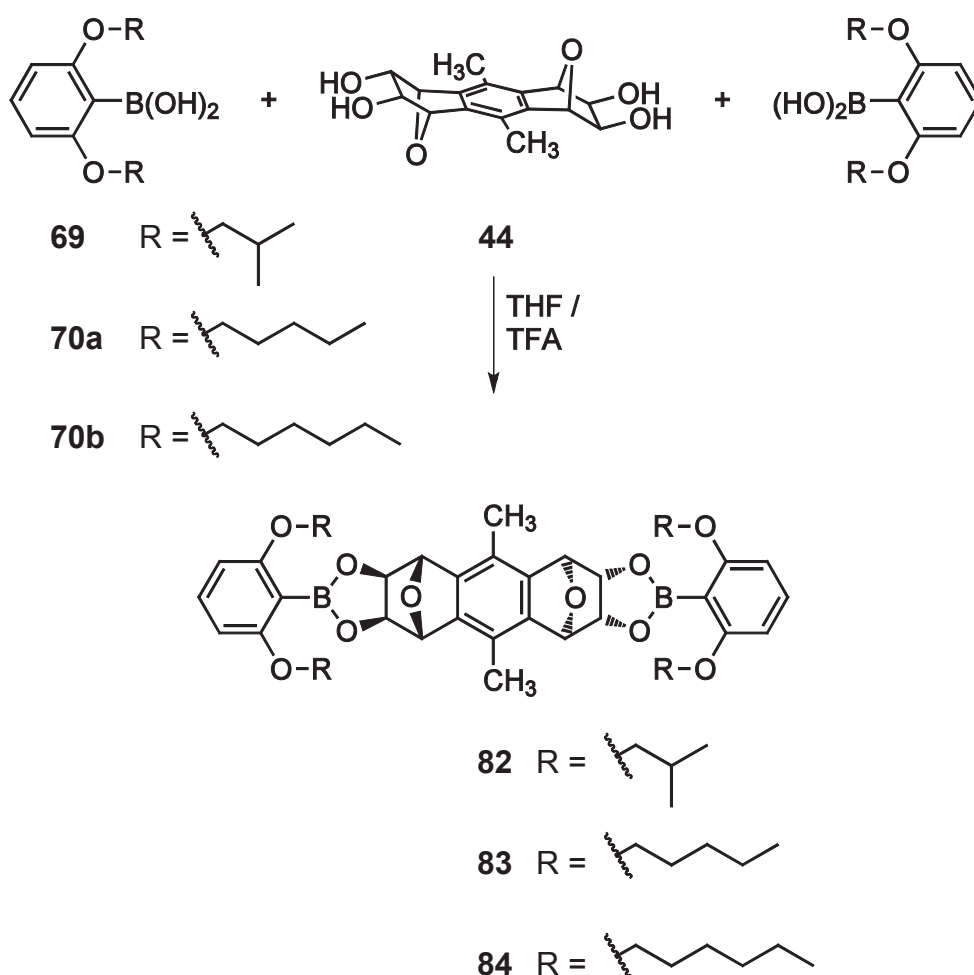


Abb. 3.27: Veresterung des Tetraols **44** mit den Boronsäuren **69**, **70a** und **70b** führt quantitativ zu den sehr gut löslichen Boronsäureestern **82**, **83** und **84**.

3.3.5 Verwendung des Bishomoinositols **54**

Das hergestellte Hexaol-Templat **54** ermöglicht im Vergleich zu den bisher behandelten Tetraolen **4**, **21**, **22**, und **44** eine Veresterung mit drei anstatt nur zwei Boronsäuren. Es ist zwar literaturbekannt,^[200] wurde jedoch noch nicht als Templat für die Makrocyclensynthese verwendet. Um die für die geplante Ringschlussmetathese günstigste Kettenlänge zu ermitteln, wurde daher auch das neue Templat **54** mit verschiedenen Boronsäuren **67a,b,c,d** verestert. Diese Reaktion konnte wieder in einem Gemisch aus trockenem Methanol und Toluol durchgeführt werden und die Triboronsäureester **85a,b,c,d** wurden quantitativ als Rohprodukte erhalten. Versuche zur Aufreinigung der neuen Substanzen wurden nicht unternommen.

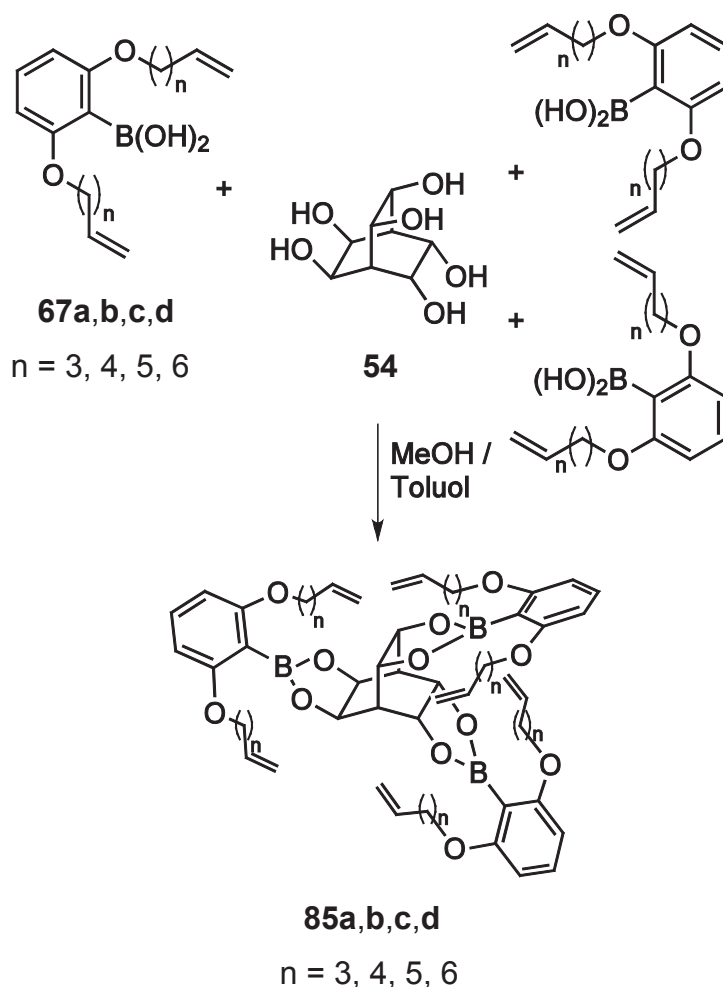


Abb. 3.28: Die Veresterung des Hexaol-Templates **54** mit den vier Boronsäuren **67a,b,c,d** in einem Gemisch aus trockenem Methanol und Toluol ergibt die Boronsäureester **85a,b,c,d**.

3.4 Darstellung von Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation

Sowohl die Bildung des Boronsäureesters **71** als auch die Ringschlussmetathese zum Bimakrocyclus **95** sind nachgewiesenermaßen dynamisch durchführbar.^[74] LÜTHJE konnte mit dem standardmäßig verwendeten Grubbs-Katalysator der ersten Generation **89** jedoch keine Erfolge bei der Kombination von Boronsäureesterbildung und Ringschlussmetathese zu einer dynamischen Makrocyclensynthese erzielen. Dies begründete sich zum einen darin, dass sich in Dichlormethan auch bei Zusatz katalytischer Mengen Säure aus zwei Bisboronsäureestern mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen kein gemischter Ester bildete. Auch der Zusatz von etwa 3 % Tetrahydrofuran zum Dichlormethan bewirkte keine Verbesserung.

Zum anderen führt lt. LÜTHJE die Metathesereaktion des Bisboronsäureesters **71d** in Tetrahydrofuran nur mit etwa 11 % Ausbeute zum Bimakrocyclus **95d**, zu ca. 39 % wird ein Monomakrocyclus gebildet. Die restlichen 50 % werden nicht umgesetzt.^[74]

Das größte Problem, das einer dynamischen Makrocyclenbildung in Dichlormethan im Weg steht, ist vermutlich die sehr langsame bis überhaupt nicht stattfindende Veresterung beziehungsweise Umesterung der Boronsäuren. Diese Tatsache resultiert aus den vier freien Hydroxyl-Gruppen des Templates **4**, welche ein Lösen der Substanz in Dichlormethan unmöglich machen. Auch die Boronsäuren **67a-f** lösen sich aufgrund ihrer zwei Hydroxyl-Gruppen nicht sehr gut. Weiterhin muss die Umesterung eines bereits gebildeten Boronsäureesters über ein schlechter lösliches Zwischenprodukt mit freien Hydroxyl-Gruppen ablaufen – sie ist somit ebenfalls gehindert.

Ein weiteres Problem besteht in der Inaktivität des Metathese-Katalysators **89** in Tetrahydrofuran. Diese resultiert vermutlich daraus, dass das Tetrahydrofuran an die freien Bindestellen des Rutheniums koordinieren kann und damit eine Anlagerung der Alkenketten verhindert.

Die Durchführung einer Ringschlussmetathese in Tetrahydrofuran wird durch einen 2002 von HOVEYDA vorgestellten Katalysator ermöglicht.^[181] Dessen Synthese ist allerdings sowohl aufwändig als auch teuer. In der eigenen Diplomarbeit wurde

gezeigt, dass auch die Verwendung des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation **90** in einem Gemisch aus Dichlormethan und Tetrahydrofuran möglich ist.^[3] Für die Toleranz des Katalysators gegenüber Tetrahydrofuran ist vermutlich vor allem der 2-Isopropoxystyrol-Ligand verantwortlich. Er erschwert womöglich die Koordination des Lösungsmittels an das Ruthenium und ermöglicht somit die Anlagerung der umzusetzenden Doppelbindungen.

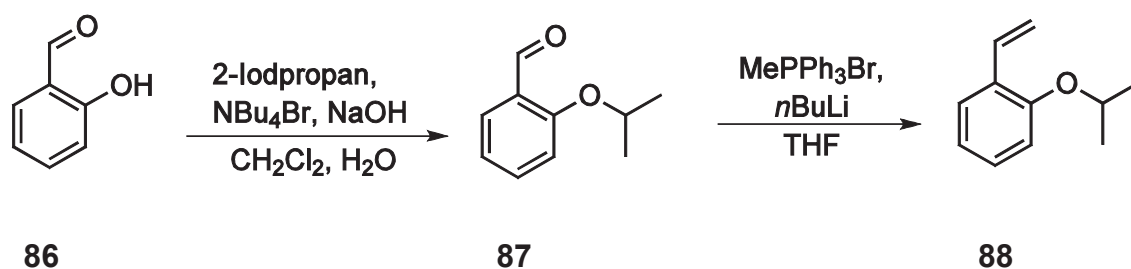


Abb. 3.29: Darstellung von 2-Isopropoxystyrol (**88**) aus Salicylaldehyd (**86**) durch Veretherung und anschließende Wittig-Reaktion.

Die Synthese des 2-Isopropoxystyrol-Liganden **88** erfolgte zweistufig ausgehend von Salicylaldehyd (**86**). Dieser wurde zunächst mit 2-Iodopropan unter Zuhilfenahme von Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator basisch verethert. 2-Isopropoxybenzaldehyd (**87**) konnte mit einer Ausbeute von 82 % erhalten werden.^[214] Anschließend wurde die Carbonylverbindung **87** durch Methyltriphenylphosphoniumbromid und *n*-Butyllithium in das Olefin **88** überführt, das mit 52 % Ausbeute erhalten werden konnte.^[214]

Die Herstellung des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation **90** gelang durch Reaktion von Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) mit vier Äquivalenten des Liganden **88** in einer Ausbeute von 72 %.^[179]

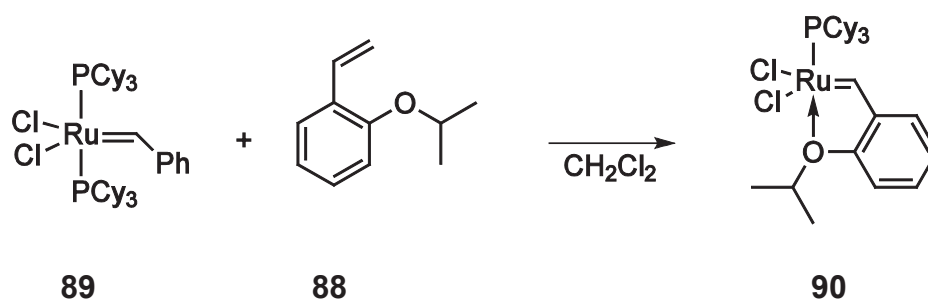


Abb. 3.30: Der gewünschte Katalysator **90** bildet sich durch einfaches Mischen der Ausgangsstoffe in trockenem Dichlormethan.

Neben der Verwendung des eben beschriebenen Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation **90** sollte ein weiterer Katalysator für die Metathesereaktionen verwendet werden. Bei diesem ist der 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol-Ligand zusätzlich in 5-Position mit einer Nitrogruppe versehen.^[187] Durch diese elektronenziehende Gruppe wird die Koordination des Sauerstoffatoms an das zentrale Rutheniumatom geschwächt, sodass der Styrol-Ligand zu einer besseren Abgangsgruppe wird. Somit kommt es zu einer Steigerung der Katalysatoraktivität.^[187, 215]

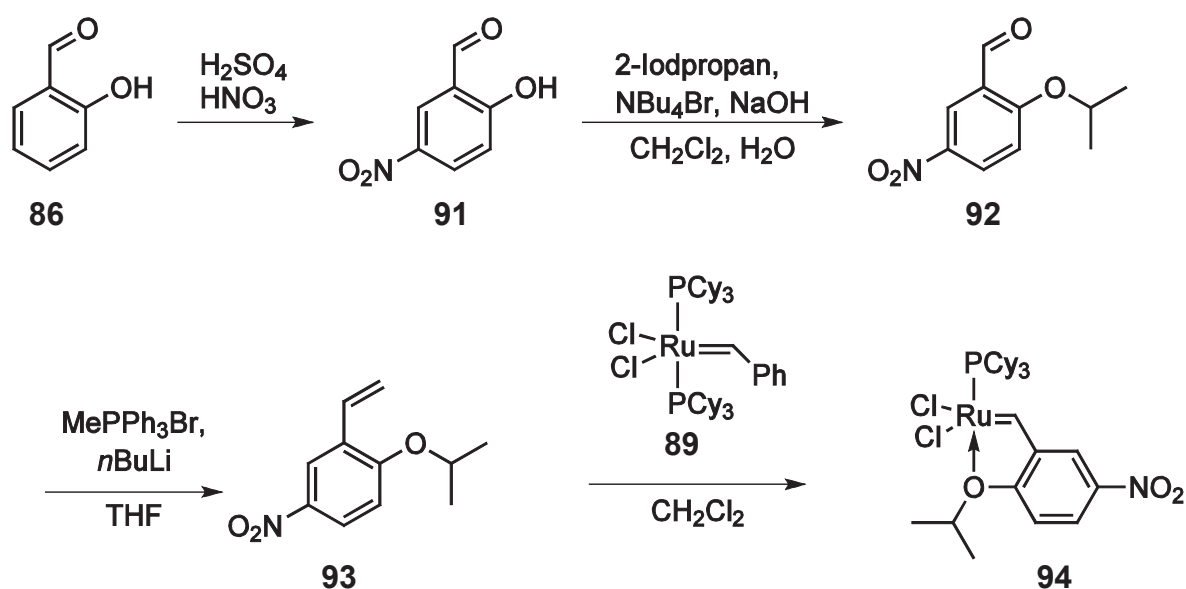


Abb. 3.31: Der Nitro-Hoveyda-Grubbs-Katalysator der ersten Generation **94** bildet sich in der Hitze durch einfaches Mischen der Edukte in trockenem Dichlormethan. Das dafür benötigte 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol (**93**) wird in drei Synthesestufen ausgehend von Salicylaldehyd (**86**) hergestellt.

Die Synthese des Katalysators **94** verlief analog der schon oben beschriebenen. Der verwendete Salicylaldehyd (**86**) musste lediglich zunächst nitriert werden. Dies geschah nach einer Standardvorschrift durch Verwendung von Nitriersäure. 5-Nitrosalicylaldehyd (**91**) konnte mit 28 % Ausbeute erhalten werden. Die niedrige Ausbeute erklärt sich durch die Bildung von Regioisomeren und mehrfach nitrierten Produkten, die vom Zielmolekül **91** getrennt werden mussten. Der nitrierte Aromat **91** wurde als nächstes mit 2-Iodopropan unter Zuhilfenahme von Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator basisch verethert und man erhielt 2-Isopropoxy-5-nitrobenzaldehyd (**92**) in 62 % Ausbeute. Anschließend

konnte die Carbonylverbindung **92** durch Methyltriphenylphosphoniumbromid und *n*-Butyllithium in das Olefin **93** mit 81 % Ausbeute überführt werden.

Die Herstellung des Nitro-Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation **94** wurde durch Reaktion von Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) mit einem Äquivalent des Liganden **93** in einer Ausbeute von 58 % erreicht.

3.5 Darstellung der Makrocyclen

Nachdem nun, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, diverse Boronsäureester hergestellt wurden, musste zunächst in Metathesereaktionen getestet werden, ob sich die offenkettigen Vorläufermoleküle zu den entsprechenden Makrocyclen umsetzen ließen, bevor man diese in größerem Maßstab herstellen konnte. Dazu ließ man die Boronsäureester etwa 2 Tage in Dichlormethan mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation **89** rühren und analysierte dann das erhaltene Produktgemisch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch.^[3, 74] Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt.

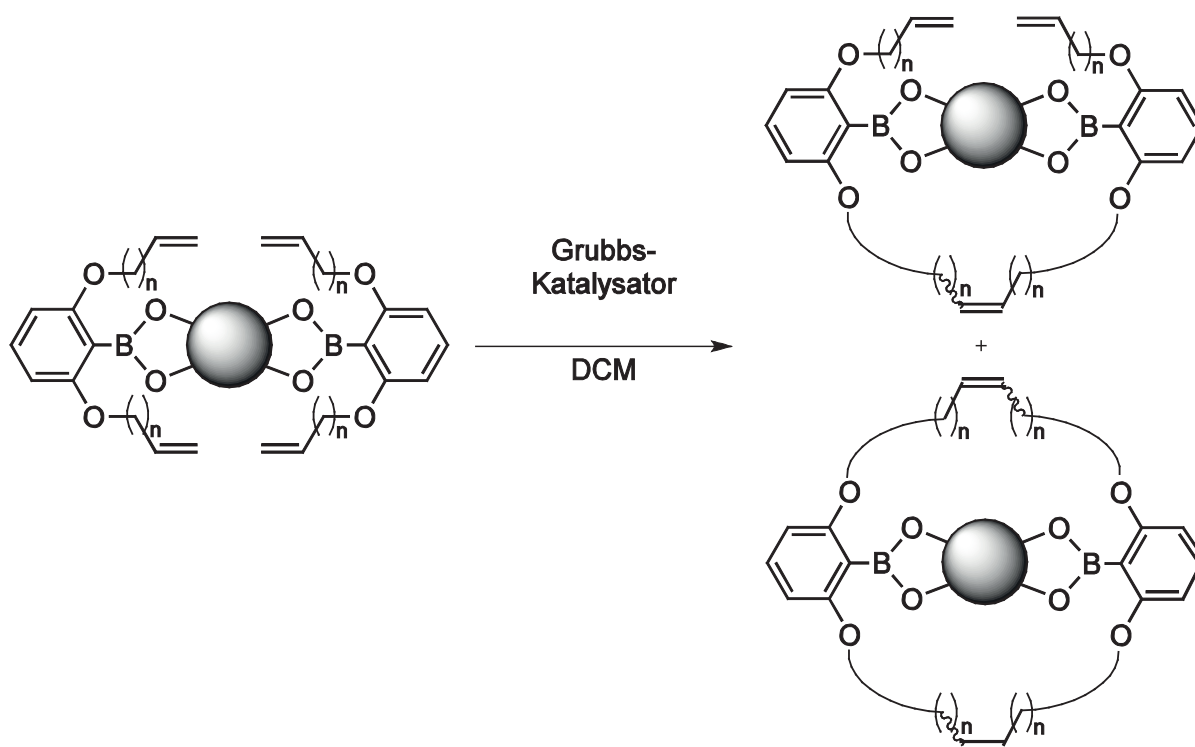


Abb. 3.32: Bei der Metathese der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Boronsäureester entstehen neben den gewünschten Bimakrocyclen auch Monomakrocyclen.

Allgemein ist festzustellen, dass in den analysierten Proben die gewünschten Bimakrocyclen sowie monomakrocyclische Strukturen vorgefunden wurden. Die als Edukte eingesetzten Boronsäureester wurden nicht gefunden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Proben zur Entfernung des Katalysators über Kieselgel filtriert wurden, wobei sich die verwendeten Ester in der Regel zersetzen.^[74] Sofern man in den ^1H -NMR-Spektren Signale von freier Boronsäure feststellte, wurden diese bei der Auswertung berücksichtigt. Da der Anteil an Boronsäure jedoch in allen Fällen eher gering war, wurde er der Einfachheit halber bei weiteren Betrachtungen vernachlässigt.

3.5.1 Verwendung des Norbornantemplates 4

Die Untersuchungen zur optimalen Alkenylkettenlänge der Phenylboronsäuren bei Verwendung des Norbornantetraols **4** wurden bereits von LÜTHJE durchgeführt. Sie konnte feststellen, dass sich die Boronsäureester **71c** und **71d** am besten cyclisieren ließen.^[74]

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurden die gut getrockneten Ester **71c** und **71d** mit etwa 4 Mol-% Hoveyda-Grubbs-Katalysator **90** pro neu entstehender Doppelbindung in Dichlormethan umgesetzt, da sich der Einsatz dieses Katalysators in der eigenen Diplomarbeit bewährt hatte.^[3] Die Bimakrocyclen **95c** und **95d** konnten in 34 % beziehungsweise 48 % Ausbeute erhalten werden.

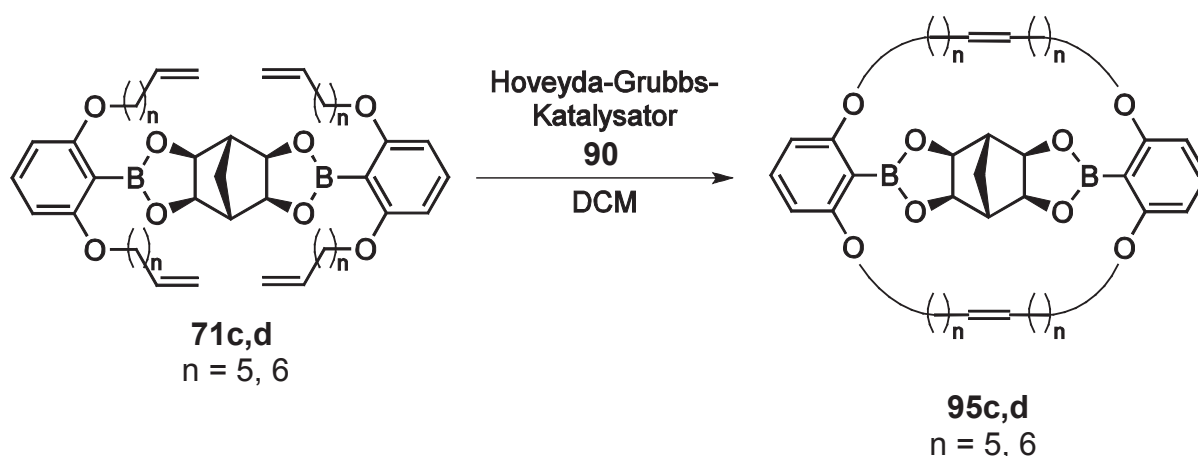


Abb. 3.33: Der Ringschluss der Verbindungen **71c** und **71d** führt zu den Bimakrocyclen **95c** und **95d**.

Die zwei vorhandenen Doppelbindungen der Bimakrocyclen **95c** und **95d** können entweder *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sein (in der Abbildung vernachlässigt). Damit ist die Bildung von drei verschiedenen Diastereomeren durch die Metathese möglich. Diese konnten jedoch anhand von ^1H -NMR-Spektren nicht unterschieden werden.

Um nur definierte Produkte zu erhalten, wurden die Doppelbindungen hydriert. Dies geschah in Essigsäureethylester mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre. Die hydrierten Bimakrocyclen **96c** und **96d** wurden in 96 % beziehungsweise quantitativer Ausbeute erhalten.^[3, 73, 74]

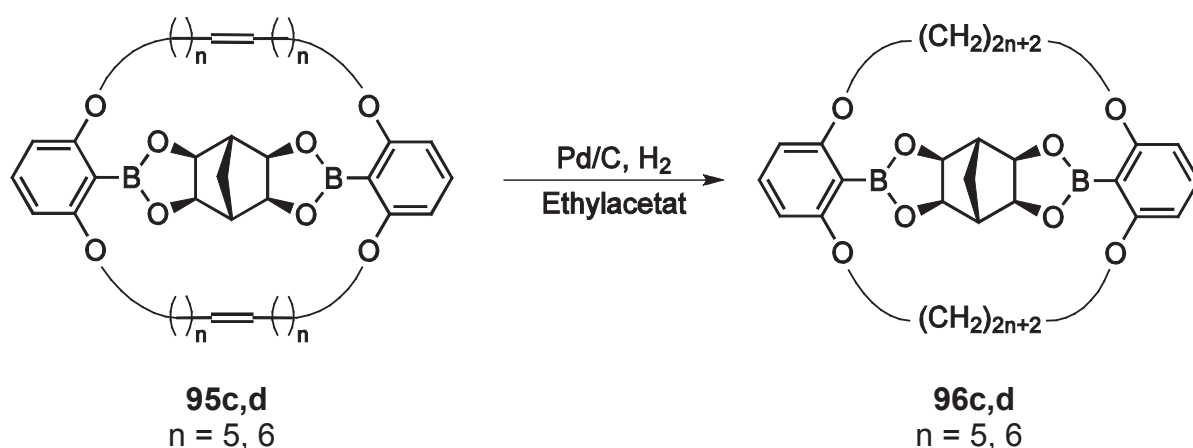


Abb. 3.34: Die Bimakrocyclen **95c** und **95d** werden mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre hydriert.

LÜTHJE war es gelungen, Einkristalle des Makrocyclus **96d** zu erhalten.^[74] Die Einkristallstrukturanalyse gilt als eines der besten analytischen Verfahren, um Informationen über die räumliche Anordnung von Molekülen im Festkörper zu erhalten. Sie ermöglicht die Bestimmung von Bindungslängen- und -winkeln und lässt exakte Aussagen über die Positionierung einzelner Atome im Molekül zu. Deshalb sollen an dieser Stelle sowie in den Abschnitten 3.5.3 und 3.5.4 die strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede dreier Makrocyclen mit unterschiedlichen Templaten und unterschiedlicher Größe kurz diskutiert werden.

Der Bimakrocyclus **96d** kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die *exo*-Stellung der vier Sauerstoffatome am Norbornangerüst ist gut erkennbar. Die beiden aromatischen Ringe sind leicht aus der Ebene der Norbornansauerstoffatome gedreht und gegeneinander verdrillt.

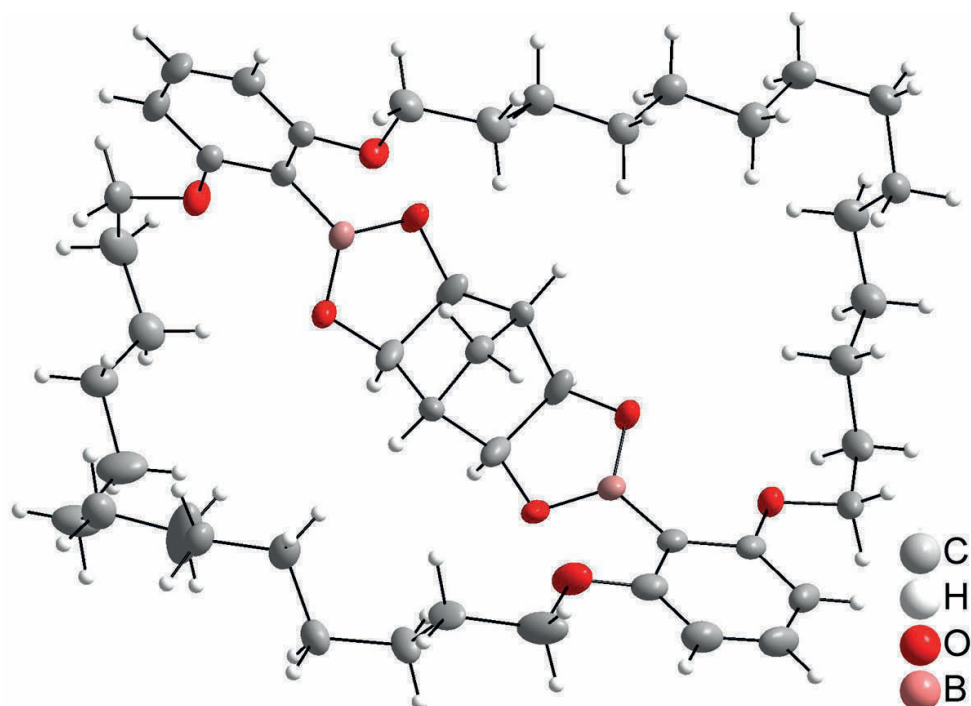


Abb. 3.35: Struktur des Bimakrocyclus **96d**. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide dargestellt.^[74]

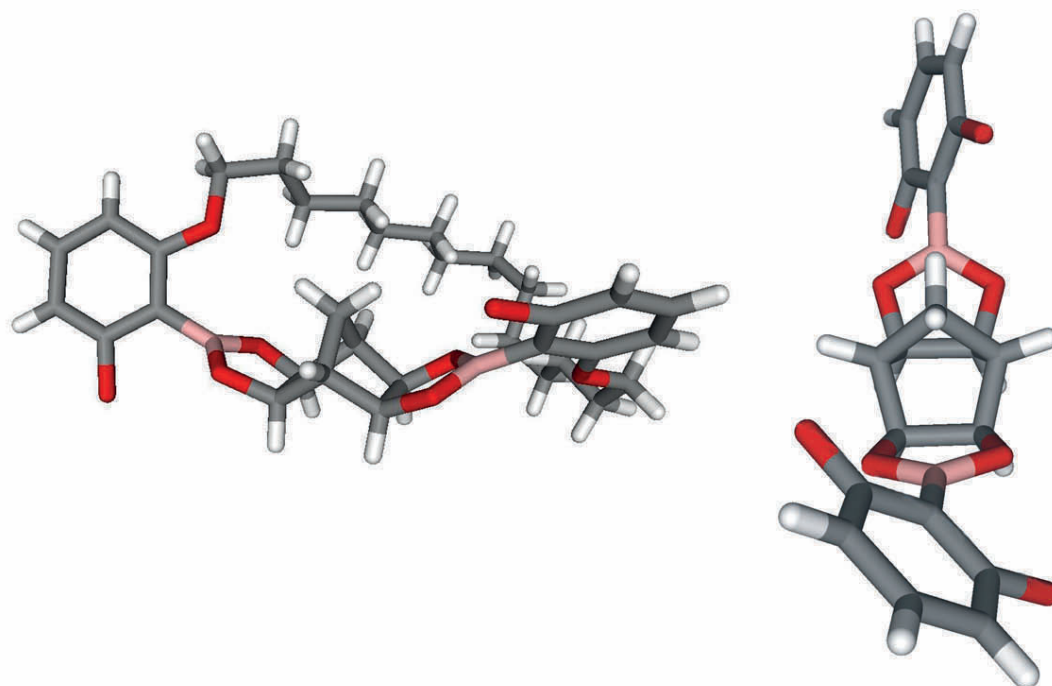


Abb. 3.36: In der seitlichen Darstellung (links) ist die Ausrichtung der Sauerstoffatome am Norbornangerüst gut zu erkennen. Das rechte Bild zeigt die Verdrillung der aromatischen Ringe. Aus Übersichtsgründen wurden die Alkylketten teilweise beziehungsweise komplett entfernt.^[74]

3.5.2 Verwendung des *syn*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **21**

Bei der Verbindung **21** handelt es sich um ein literaturunbekanntes Tetraol. Es konnte aber wie Norbornantetraol **4** mit verschiedenen Boronsäuren verestert werden (siehe Abschnitt 3.3.2). Diese Ester wurden nun in Metathesereaktionen eingesetzt, um den Boronsäureester mit dem besten Cyclisierungsvermögen zu ermitteln. Die Analytik der Produktgemische ist in Tab. 3.6 aufgeführt.

Die Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analysen zeigt, dass das Verhältnis der möglichen Produkte durch beide Methoden in etwa gleich wiedergegeben wird. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, dass es sich bei der Massenspektrometrie nicht um eine quantitative Analyseverfahren handelt und die Intensität der beobachteten Signale von diversen Faktoren, insbesondere aber von der Ionisierbarkeit der betrachteten Spezies abhängt.

Tab. 3.6: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **78a,b,d,e,f**, Ansatzgrößen, ¹H-NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse.

| Ester [mmol/l] | Grubbs-Kat. 89 [Mol-%] | Verhältnis (NMR) BMC ^{a)} : MC ^{b)} | Verhältnis (MALDI) BMC ^{a)} : MC ^{b)} |
|----------------------------|----------------------------------|--|--|
| 78a (n = 3) 5.48 | 8 | 0 : 100 | 0 : 100 |
| 78b (n = 4) 5.36 | 8 | 7 : 93 | 5 : 95 |
| 78d (n = 6) 4.99 | 8 | 51 : 49 | 68 : 32 |
| 78e (n = 8) 5.05 | 8 | 90 : 10 | 100 : 0 |
| 78f (n = 9) 5.19 | 8 | 81 : 19 | 98 : 2 |

a) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

b) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

Somit konnte festgestellt werden, dass die Boronsäureester **78e** und **78f** am besten in einer Ringschlussmetathese cyclisieren. In größeren Reaktionsansätzen konnten die Makrocyclen **97e** und **97f** in 64 % und 58 % Ausbeute erhalten werden.

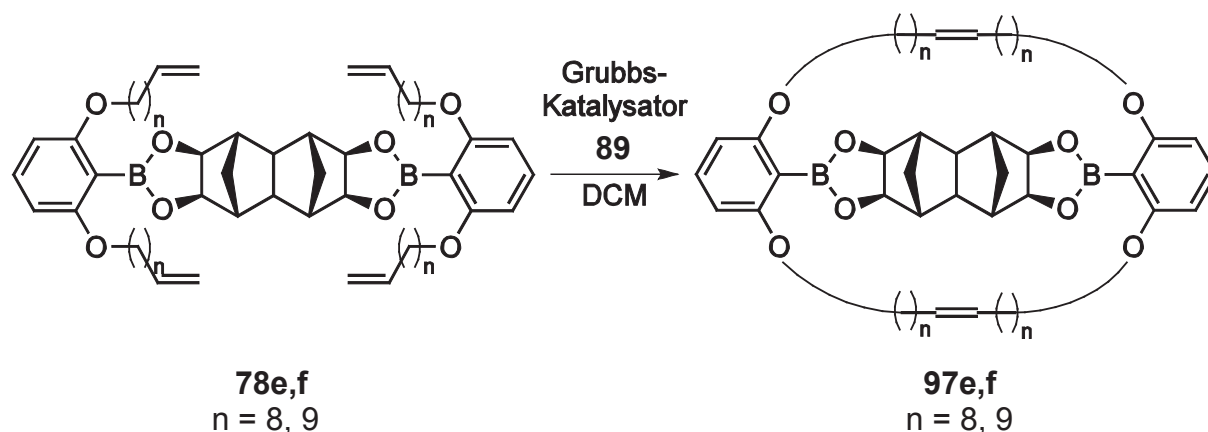


Abb. 3.37: Durch Ringschlussmetathese der Verbindungen **78e** und **78f** werden die Bimakrocyclen **97e** und **97f** in guten Ausbeuten erhalten.

Auch bei den Makrocyclen **97e** und **97f** können die vorhandenen Doppelbindungen *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sein (in der Abbildung vernachlässigt). Um nur definierte Produkte zu erhalten, wurden die Doppelbindungen mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre hydriert. Die hydrierten Bimakrocyclen **98e** und **98f** wurden in 94 % beziehungsweise 91 % Ausbeute erhalten.

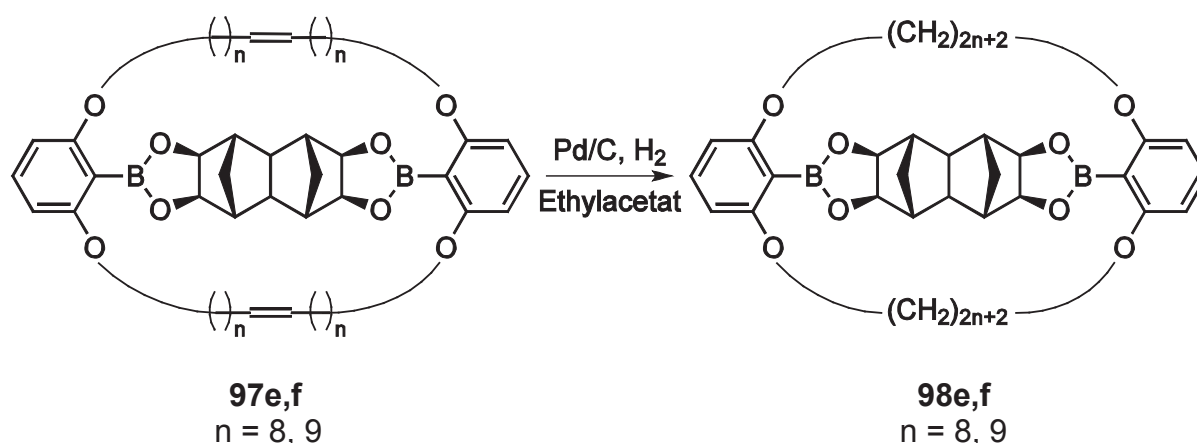


Abb. 3.38: Die Bimakrocyclen **97e** und **97f** werden mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre hydriert.

3.5.3 Verwendung des *anti*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **22**

Bei der Verwendung des Tetraols **22** gelten natürlich dieselben Überlegungen wie im vorhergehenden Kapitel, da auch diese Verbindung noch nicht in der Literatur beschrieben ist.

Allerdings zeigt die Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analysen bei den hier untersuchten Ringschlussmetathesen teilweise erhebliche Abweichungen. Hierbei ist wiederum zu bedenken, dass die massenspektrometrische Analyse für quantitative Untersuchungen nur eingeschränkt geeignet ist. Weiterhin ist ein weiterer Faktor, nämlich die Ausbeute an Rohprodukt, nicht in Tab. 3.7 aufgeführt. Wird dieser in die Betrachtungen mit einbezogen, so kommt man auch unter Verwendung des Templates **22** zu dem Schluss, dass die Boronsäureester **79e** und **79f** mit den beiden längsten Alkenylketten am besten für die Makrocyclisierung geeignet sind.

Tab. 3.7: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **79a,b,d,e,f**, Ansatzgrößen, ¹H-NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse.

| Ester [mmol/l] | Grubbs-Kat. 89 [Mol-%] | Verhältnis (NMR) BMC ^{a)} : MC ^{b)} | Verhältnis (MALDI) BMC ^{a)} : MC ^{b)} | Verhältnis (EI) BMC ^{a)} : MC ^{b)} |
|----------------------------|----------------------------------|--|--|---|
| 79a (n = 3) 5.04 | 8 | 0 : 100 | 0 : 100 | 0 : 100 |
| 79b (n = 4) 5.00 | 8 | 2 : 98 | 2 : 98 | 4 : 96 |
| 79d (n = 6) 5.63 | 8 | 51 : 49 | 91 : 9 | 79 : 21 |
| 79e (n = 8) 4.89 | 8 | 67 : 33 | 99 : 1 | 92 : 8 |
| 79f (n = 9) 4.70 | 8 | 43 : 57 | 98 : 2 | 65 : 35 |

a) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

b) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

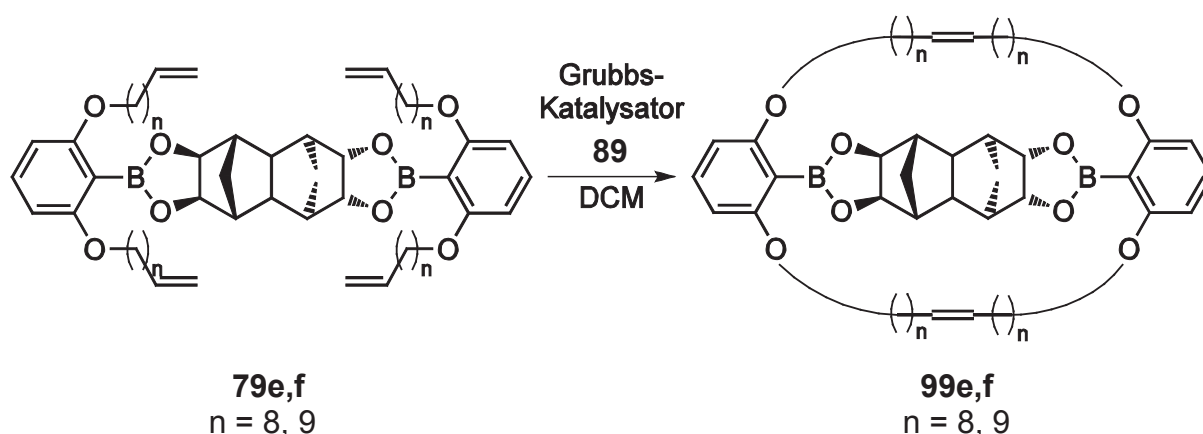


Abb. 3.39: Durch Ringschlussmetathese der Verbindungen **78e** und **78f** konnten die Bimakrocyclen **99e** und **99f** in guten Ausbeuten erhalten werden.

In vergrößerten Reaktionsansätzen wurden die Makrocyclen **99e** und **99f** mit 61 % beziehungsweise 62 % Ausbeute isoliert. Zur Darstellung einheitlicher Produkte schloss sich eine Hydrierung unter Wasserstoffatmosphäre mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator an. Die hydrierten Bimakrocyclen **100e** und **100f** wurden in quantitativer beziehungsweise 95 % Ausbeute erhalten.

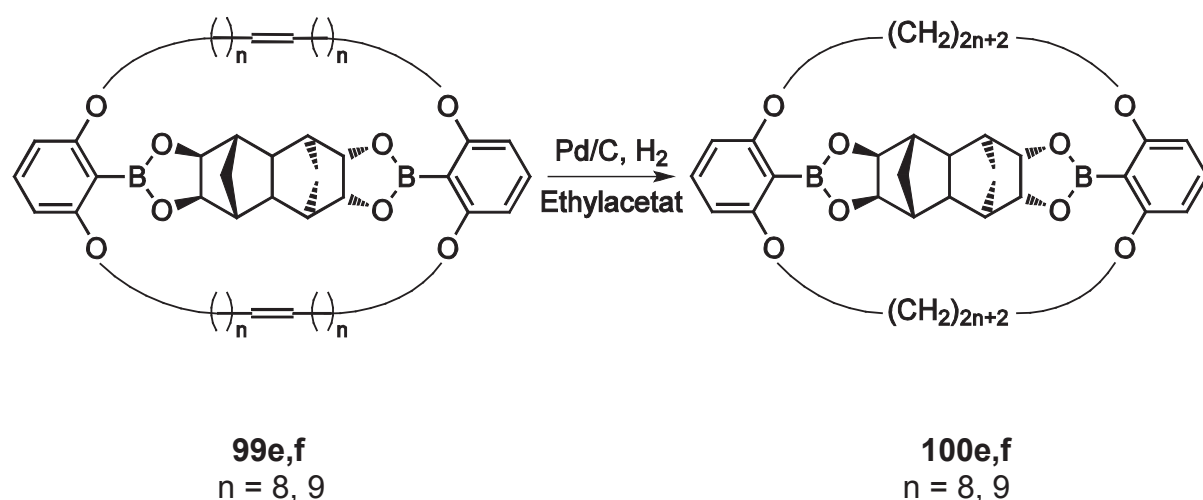


Abb. 3.40: Die Bimakrocyclen **100e** und **100f** wurden durch Hydrierung der Metatheseprodukte **99e** und **99f** erhalten.

Die vom Bimakrocyclus **100e** erhaltenen und röntgenographisch vermessenen Kristalle waren von eher schlechter Qualität, sodass kein sinnvolles Split-Modell gefunden werden konnte und die Standardabweichung extrem hoch war ($wR2 = 40\%$, $R1 = 16\%$). Dennoch ist mithilfe der erhaltenen Daten eine prinzipielle Aussage über die Struktur des Bimakrocyclus **100e** möglich. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

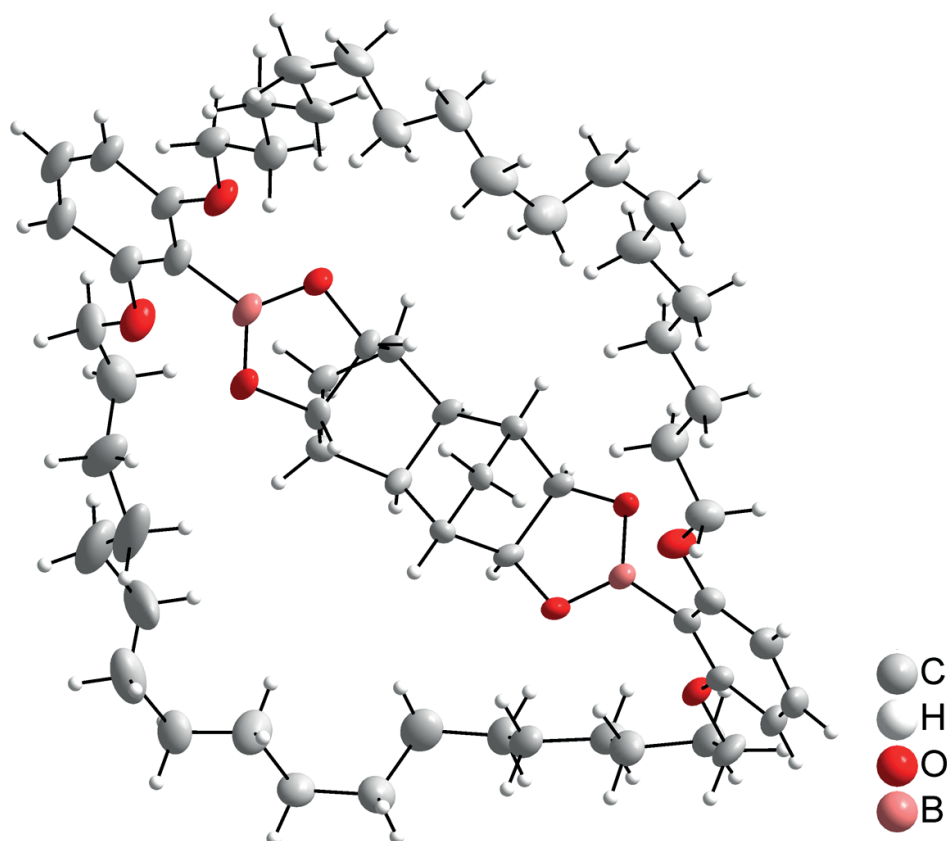


Abb. 3.41: Struktur des Bimakrocyclus **100e**. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide dargestellt. Es handelt sich um eine unvollständig gelöste Röntgenstruktur.

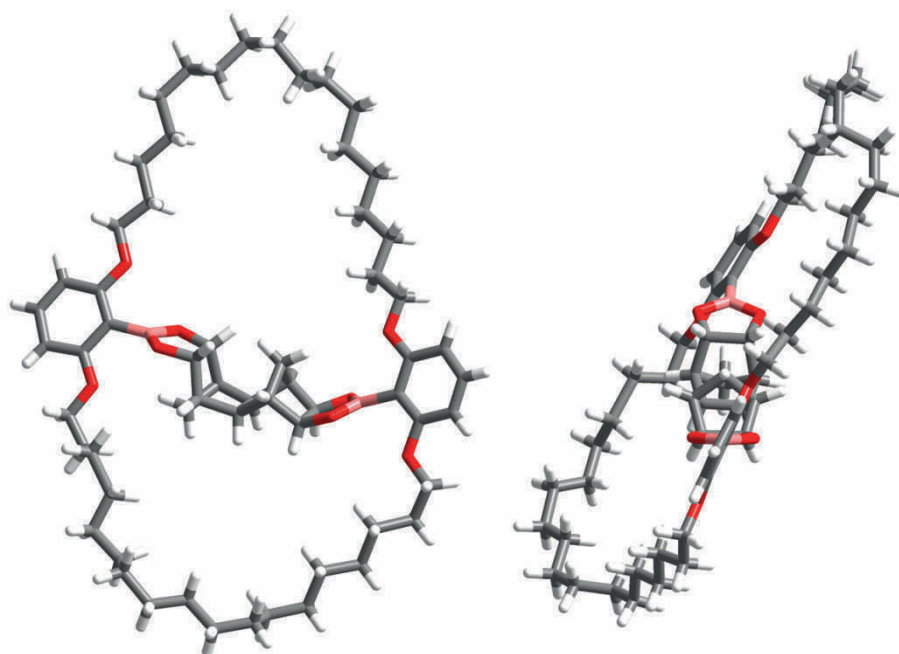


Abb. 3.42: Seitliche (links) und frontale (rechts) Darstellung des Bimakrocyclus **100e**. Die Stellung der Sauerstoffatome und die Verdrehung der aromatischen Ringe sind gut zu erkennen.

Die Sauerstoffatome am Templatgrundgerüst befinden sich wie erwartet in *exo*-Stellung. Die aromatischen Ringe sind mit ca. 70 ° deutlich stärker aus der Ebene der Templatsauerstoffatome gedreht, als es beim Bimakrocyclus **96d** der Fall ist. Außerdem sind sie nicht gegeneinander verdreht. Die Alkylketten scheinen auf den ersten Blick zu lang zu sein. Eine Verkürzung der Ketten um jeweils zwei Kohlenstoffatome ist jedoch nicht ohne weiteres zu realisieren. Bromresorcin **57** müsste dazu mit Non-8-en-1-ol oder 9-Brom-1-nonen verethert werden. Beide Substanzen sind jedoch weder kommerziell erhältlich noch ohne Probleme zu synthetisieren.

3.5.4 Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates **44**

Bei der Ringschlussmetathese von Boronsäureestern, die ausgehend von den Tetraolen **21** und **22** erhalten wurden, hatte sich gezeigt, dass Alkenylketten mit fünf beziehungsweise sechs Kohlenstoffatomen zu kurz für eine Reaktion zum Bimakrocyclus sind.

Tab. 3.8: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **80d,e,f**, Ansatzgrößen, ¹H-NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse.

| Ester (mmol/l) | Grubbs-Kat. 89 ^{a)} [Mol-%] | Verhältnis (NMR) BMC ^{b)} : MC ^{c)} | Verhältnis (MALDI) BMC ^{b)} : MC ^{c)} |
|----------------------------|--|--|--|
| 80d (n = 6) 10.0 | 2 x 8 | n/a ^{d)} | 55 : 45 |
| 80e (n = 8) 10.7 | 2 x 8 | 80 : 20 | 84 : 16 |
| 80f (n = 9) 7.83 | 2 x 8 | 78 : 22 | 74 : 26 |

a) Die Zugabe des Katalysators erfolgte in zwei Schritten.

b) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

c) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

d) Das ¹H-NMR-Spektrum ließ keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung der Probe zu, da sie eine Vielzahl an unbekannten Verbindungen enthielt. Die Probe enthält schätzungsweise über 70 % nicht veresterte Boronsäure.

Somit wurde bei der Verwendung des noch größeren Octahydroanthracen-Derivates **44** als Templat von Beginn an darauf verzichtet, dieses mit den Boronsäuren **67a** und **67b** zu verestern. In der Tat zeigte die Analytik der Metatheseprodukte, dass selbst der Boronsäureester **80d** mit acht Kohlenstoffatomen in der Alkenylkette nur sehr schlecht cyclisiert werden konnte. Die beiden anderen Boronsäureester **80e** und **80f** waren dafür sehr gut für die Makrocyclisierung geeignet. Die massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Produktzusammensetzungen stimmten gut überein (siehe Tab. 3.8).

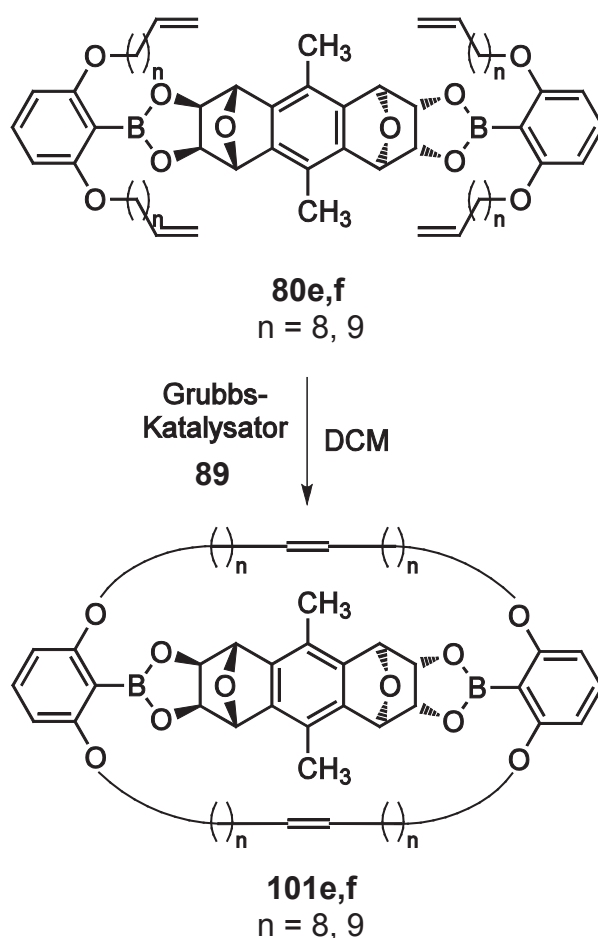


Abb. 3.43: Durch Ringschlussmetathese der Verbindungen **80e** und **80f** werden die Bimakrocyclen **101e** und **101f** in guten Ausbeuten erhalten.

In weiterführenden Untersuchungen konnten die Bimakrocyclen **101e** und **101f** mit 55 % beziehungsweise 53 % Ausbeute isoliert werden. Die abschließenden Hydrierungen zur Vereinheitlichung der Produkte wurden wie schon zuvor beschrieben durchgeführt. Die hydrierten Bimakrocyclen **102e** und **102f** wurden in 95 % und quantitativer Ausbeute erhalten.

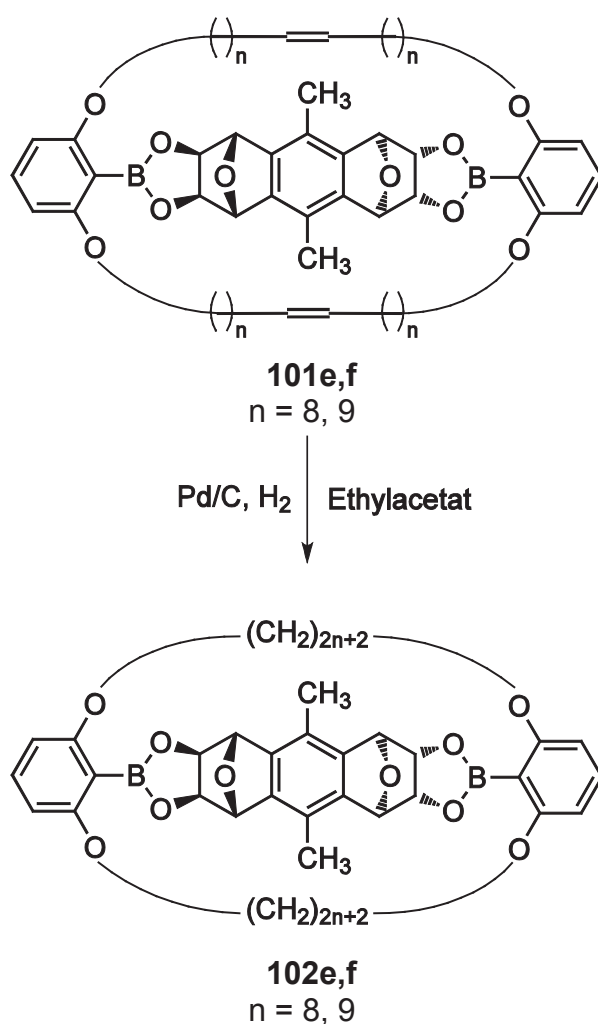


Abb. 3.44: Die Bimakrocyclen **101e** und **101f** wurden mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre hydriert und man erhielt die Produkte **102e** und **102f** in sehr guten Ausbeuten.

Vom Bimakrocyclus **102f** konnten Einkristalle erhalten und eine Röntgenstruktur angefertigt werden. Er kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Sauerstoffatome am Templatgrundgerüst befinden sich, wie bei den beiden anderen Bimakrocyclen auch, in *exo*-Stellung. Die aromatischen Ringe sind mit etwa 90° maximal aus der Ebene der Templat-sauerstoffatome gedreht. Auch hier scheinen die verwendeten Alkylketten etwas zu lang zu sein und in der Tat konnte wie oben beschrieben ausgehend von 2,6-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**67e**) und dem Tetraol **44** ebenso ein Bimakrocyclus **102e** erhalten werden.

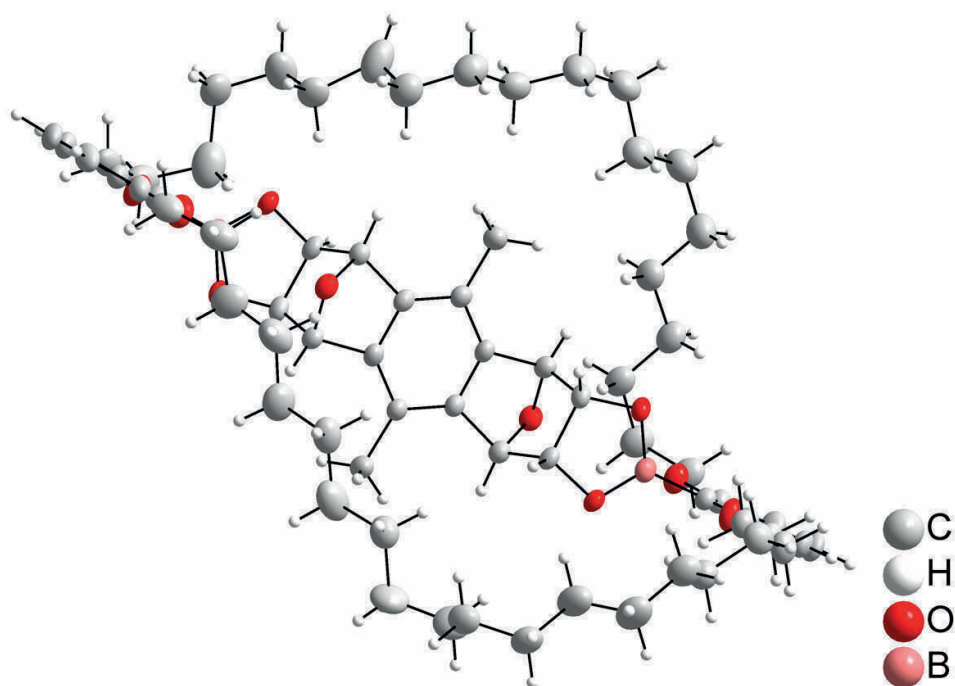


Abb. 3.45: Struktur des Bimakrocyclus **102f**. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide dargestellt.

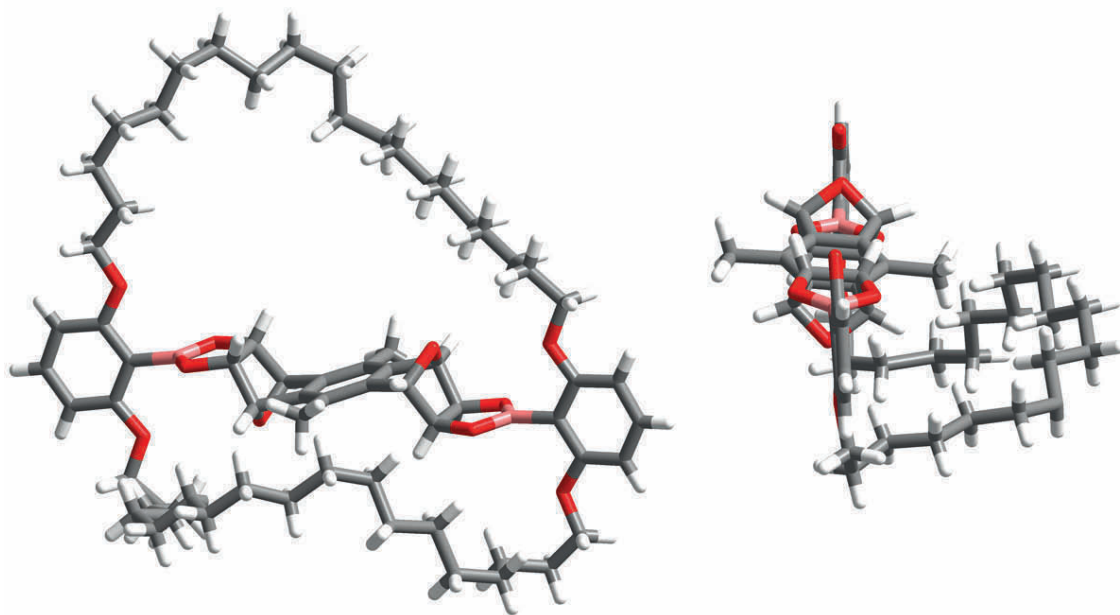


Abb. 3.46: Seitliche (links) und frontale (rechts) Darstellung des Bimakrocyclus **102f**. Die Stellung der Sauerstoffatome am Templatgerüst und die um 90 ° verdrehten aromatischen Ringe sind gut zu erkennen. Aus Übersichtsgründen wurden die Alkylketten teilweise entfernt.

3.5.5 Verwendung des Bishomoinositols **54**

Im Vergleich zu den vier in den vorherigen Abschnitten besprochenen Templaten **4**, **21**, **22** und **44** weist das im Folgenden behandelte Bishomoinositol **54** eine Besonderheit auf: Es ist in der Lage, nicht nur mit zwei, sondern mit drei Boronsäuren zu reagieren, und kann somit Triboronsäureester bilden. Das Hexaol **54** ist zwar literaturbekannt, jedoch wurde es noch nicht in der hier behandelten Art und Weise für die Makrocyclensynthese verwendet. Somit musste auch dieses Templat mit verschiedenen Phenylboronsäuren verestert werden. Die erhaltenen Boronsäureester **85a,b,c,d** wurden dann der Ringschlussmetathese unterzogen und die erhaltenen Produktgemische analysiert.

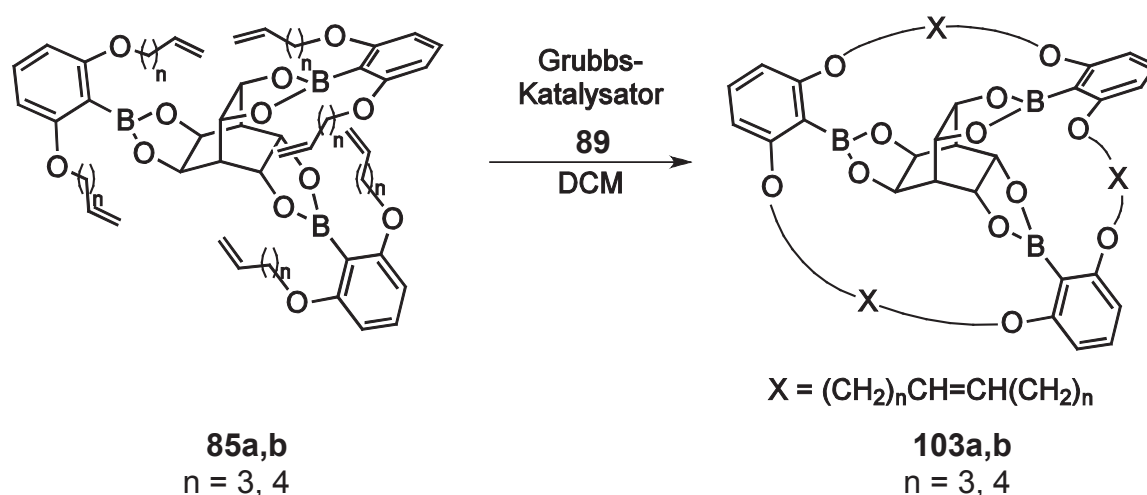


Abb. 3.47: Durch Ringschlussmetathese der Verbindungen **85a** und **85b** konnten die Trimakrocyclen **103a** und **103b** in guten Ausbeuten erhalten werden.

Interessanterweise zeigten die aufgenommenen Massenspektren keinerlei Spuren von Monomakrocyclen. Es konnten nur bimakrocyclische und trimakrocyclische Spezies gefunden werden. Somit wurden die Signale in den ^1H -NMR-Spektren auch nur diesen Substanzen zugeordnet.

Die Übereinstimmung von massenspektrometrischer und NMR-spektroskopischer Analyse ist bei den hier untersuchten Proben sehr gut. Obwohl die Daten in Tab. 3.9 dafür sprechen, dass auch die Boronsäureester **85c** und **85d** in guten Ausbeuten die gewünschten Trimakrocyclen ergeben, konnte dies nicht abschließend bestätigt werden.

Tab. 3.9: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **85a,b,c,d**, Ansatzgrößen, ^1H -NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse.

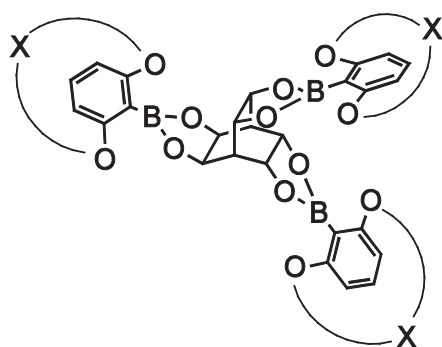
| Ester (mmol/l) | Grubbs-Kat. 89 ^{a)} [Mol-%] | Verhältnis (NMR) TMC ^{b)} : BMC ^{c)} | Verhältnis (MALDI) TMC ^{b)} : BMC ^{c)} |
|----------------------------|--|---|---|
| 85a (n = 3) 5.22 | 2 x 12 | 99 : 1 | 99 : 1 |
| 85b (n = 4) 5.37 | 2 x 11.9 | 96 : 4 | 94 : 6 |
| 85c (n = 5) 4.90 | 2 x 12.1 | 79 : 21 | 65 : 35 |
| 85d (n = 6) 4.82 | 2 x 12 | 94 : 6 | 87 : 13 |

a) Die Zugabe des Katalysators erfolgte in zwei Schritten.

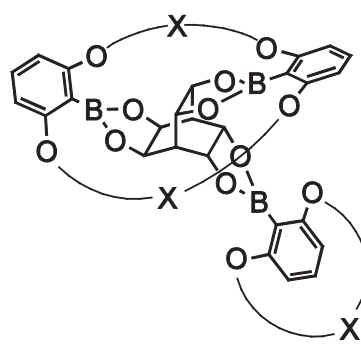
b) TMC: vollständig geschlossener Trimakrocyclus

c) BMC: zweifach geschlossener Bimakrocyclus

Möglich ist auch die Bildung anderer Strukturen, wie in Abb. 3.48 gezeigt. Gerade bei der Verwendung von Phenylboronsäuren mit zu langen Alkenylketten wird die Cyclisierung zweier Ketten von der selben Phenyleinheit immer wahrscheinlicher.^[213]



104



105

Abb. 3.48: Bei der Ringschlussmetathese der Boronsäureester **85c** und **85d** könnten auch cyclische Strukturen wie **104** oder **105** gebildet worden sein.

Dafür würde auch die Abnahme des prozentualen Anteils an tricyclischen Verbindungen bei der Metathese von **85c** (mit $n = 5$) sprechen, wohingegen bei der Metathese von **85d** (mit $n = 6$) der prozentuale Anteil an tricyclischen Verbindungen wieder zunimmt. Die hier gemachten Ausführungen sind natürlich nur theoretischer Natur, analytische Beweise liegen nicht vor.

Die gewünschten Trimakrocyclen **103a** und **103b** hingegen konnten in weiteren Reaktionsansätzen mit 72 % beziehungsweise 43 % Ausbeute isoliert werden.

Abschließend wurde die Verbindung **103a** nach dem schon beschriebenen Verfahren mit quantitativer Ausbeute hydriert und man erhielt den Trimakrocyclus **106a**.ⁱ

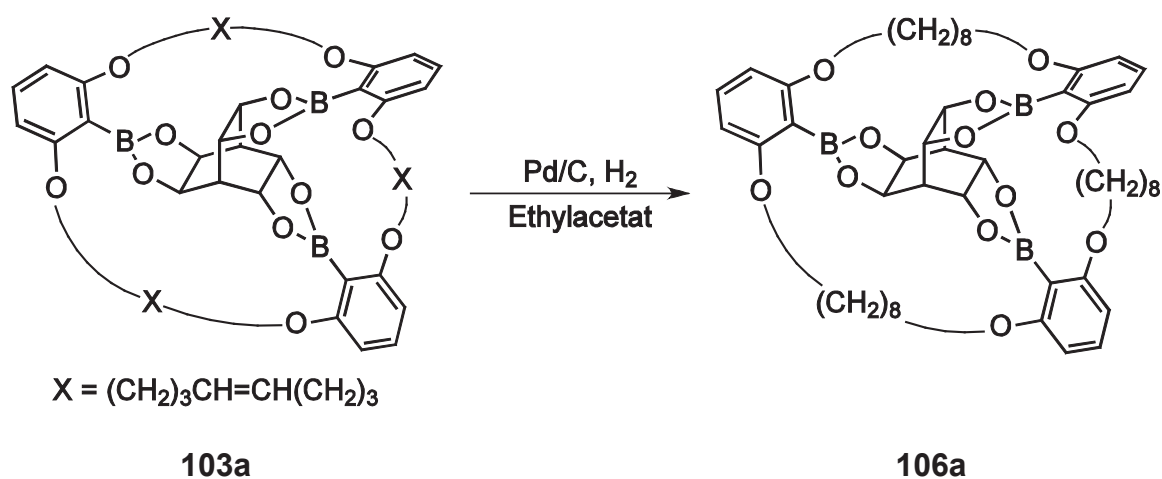


Abb. 3.49: Der Trimakrocyclus **106a** wurde durch Hydrierung des Metatheseproduktes **103a** in sehr guter Ausbeute erhalten.

ⁱ Für eine Hydrierung des Trimakrocyclus **103b** stand nach dessen kompletter Analytik leider nicht mehr genügend Substanz zur Verfügung. Das Produkt hätte anschließend nicht vollständig charakterisiert werden können, sodass man auf die Umsetzung verzichtete.

3.6 Funktionalisierung der Makrocyclen

Nachdem nun eine Vielzahl neuer Makrocyclen zur Verfügung stand, sollten diese durch Entfernung des Templates weiter funktionalisiert werden. Vor allem die von LÜTHJE entwickelte Synthese von Bisboronsäuremakrocyclen war von Interesse,^[73, 74] da sich diese Substanzklasse potentiell zur Komplexierung von Kohlenhydraten zu eignen schien.

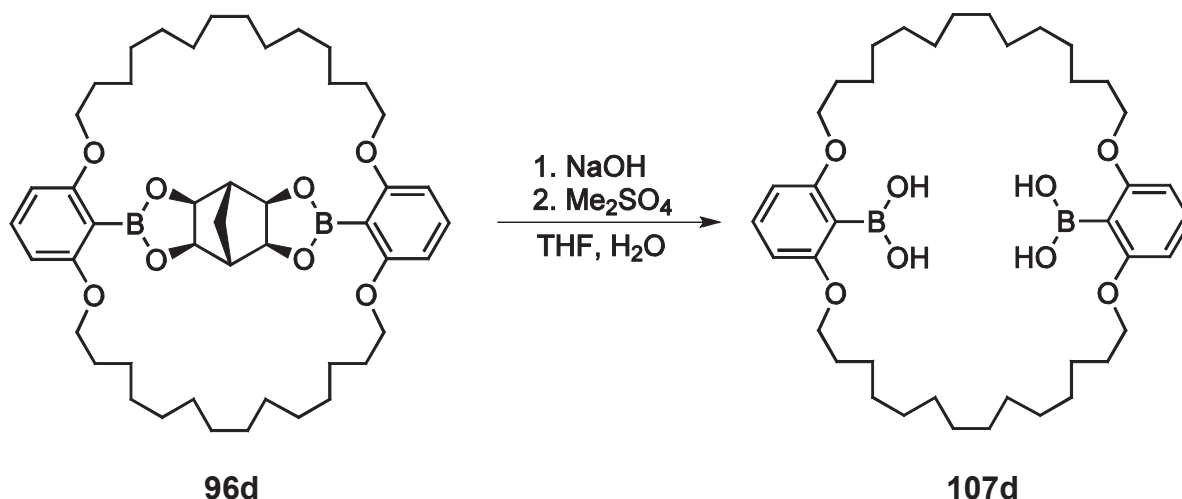


Abb. 3.50: Abspaltung des Templates und Freisetzung der Bisboronsäure **107d**.

Zunächst wurden die Ergebnisse von LÜTHJE bestätigt, indem man den Makrocyclus **96d** mit wässriger Natronlauge in Tetrahydrofuran behandelte und das abgespaltene Templat methylierte, sodass sich das Edukt **96d** nicht wieder zurückbilden konnte.^[73, 74] Das Zielmolekül **107d** konnte mit 49 % Ausbeute erhalten werden.

Diese Methode ließ sich auch zur Darstellung weiterer Bisboronsäuremakrocyclen verwenden. So konnten die Boronsäuren **107e** und **107f** mit 56 % beziehungsweise 51 % Ausbeute aus den Bimakrocyclen **100e** und **100f** erhalten werden.

Weiterhin wurde durch die basische Abspaltung und das anschließende Abfangen des Hexaoal-Templates aus dem Trimakrocyclus **106a** eine neue, makrocyclische Triboronsäure **108a** in 64 % Ausbeute erhalten.

Da sich die Trennung der Edukte von den gewünschten Produkten per Kristallisation^[74] in allen beschriebenen Fällen als schwierig erwies, entschied man sich für die Aufreinigung durch Säulenchromatographie.

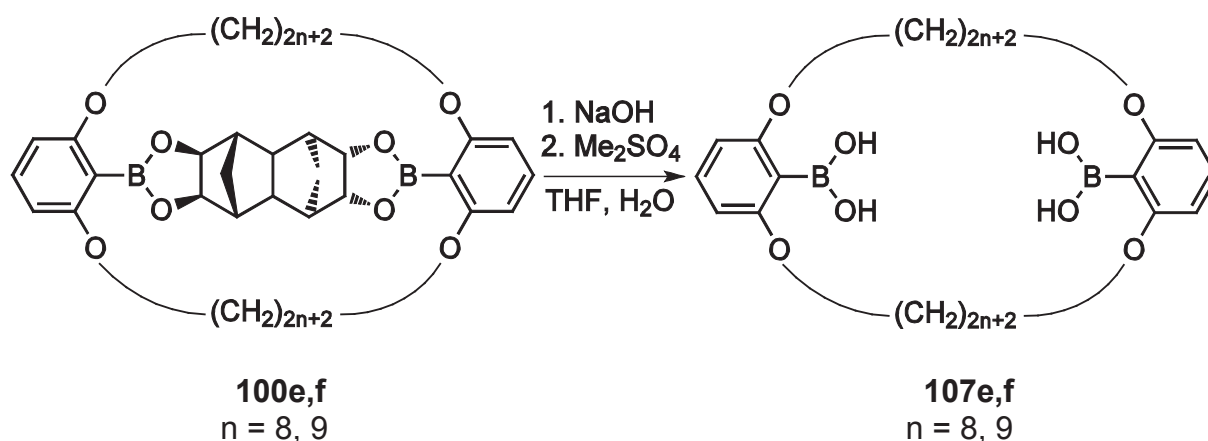


Abb. 3.51: Durch basische Entfernung des Templates aus den Makrocyclen **100e** und **100f** wurden die Bisboronsäuren **107e** und **107f** erhalten.

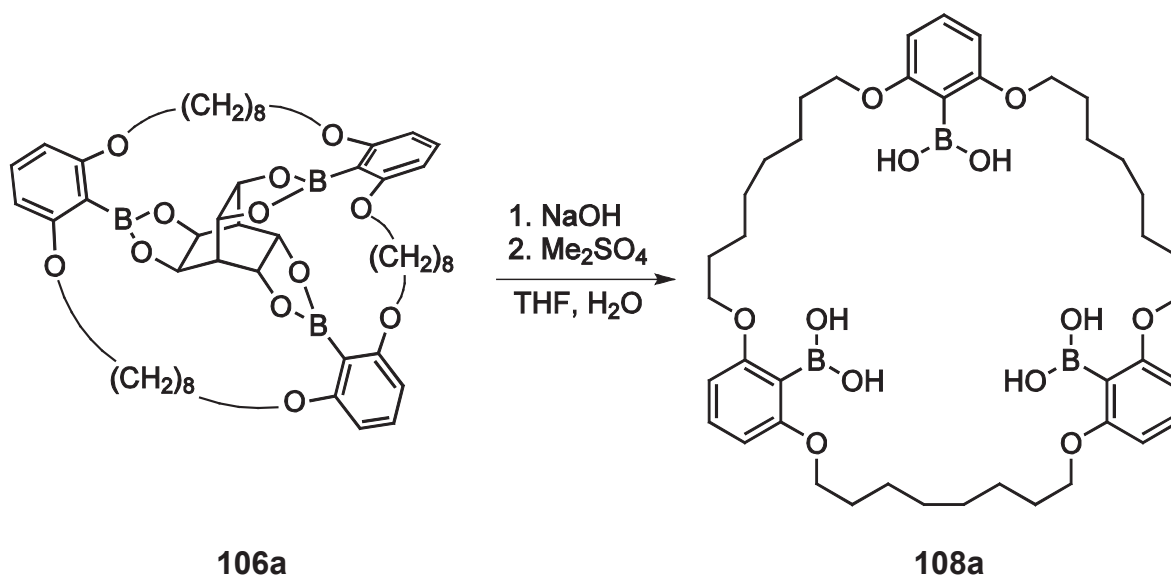


Abb. 3.52: Die makrocyclische Triboronsäure **108a** wurde aus dem Trimakrocyclus **106a** in guten Ausbeuten gewonnen.

Bei den soeben beschriebenen Synthesen ist darauf zu achten, dass die Reaktionsvorschrift und auch die angegebenen Zeiten exakt eingehalten werden. LÜTHJE konnte bereits beobachten, dass ein zu starkes Ansäuern des Reaktionsansatzes bei der Aufarbeitung zur Spaltung der Kohlenstoff-Bor-Bindung führt.^[74] In dieser Arbeit wurde nun festgestellt, dass auch eine Wiederholung der Reaktion zur Vervollständigung der Templatentfernung sowie eine Erhöhung der Reaktionszeit zur Defunktionalisierung der Makrocyclen führen kann.ⁱⁱ Somit wurden die beiden Makrocyclen **109e** und **109f** unbeabsichtigt in 80 % und 69 % Ausbeute erhalten.

ⁱⁱ Die Zersetzung von Organoborverbindungen im stark Alkalischen ist literaturbekannt.^[120, 122, 216]

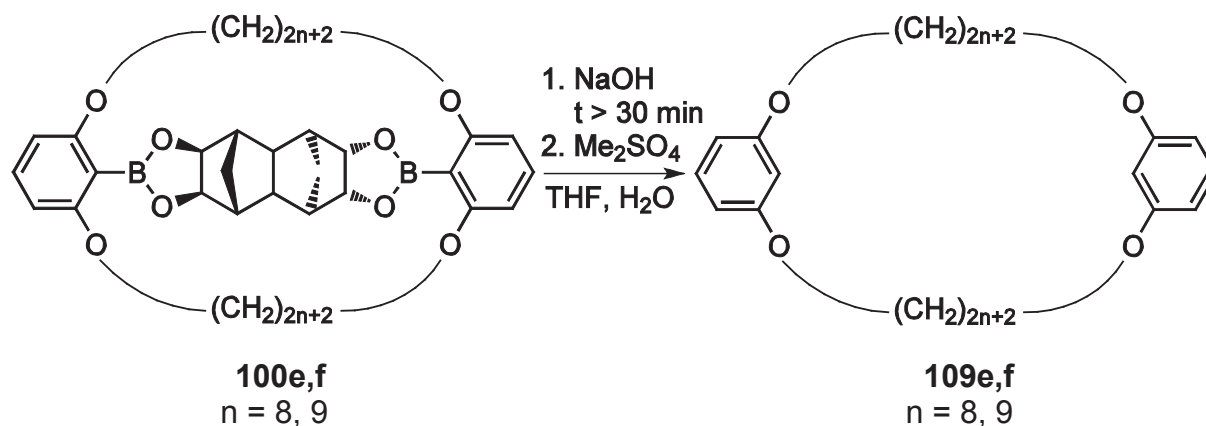


Abb. 3.53: Wird die Reaktionsdauer zu lange gewählt oder wird die Reaktion zur Vervollständigung wiederholt, kann es zur Spaltung der Kohlenstoff-Bor-Bindung kommen. Aus den Bimakrocyclen **100e** und **100f** wurden so unbeabsichtigt die defunktionalisierten Produkte **109e** und **109f** erhalten.

Als weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Makrocyclen bot sich die Suzuki-Kupplung an.^[122, 217, 218] Hierbei handelt es sich um eine inzwischen gängige Methode zur metallkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplung. Das katalytisch wirksame Metall ist meistens Palladium, ein häufig eingesetzter Katalysator ist Tetrakis(triphenylphosphin)palladium. Bei den mittels Suzuki-Kupplung verknüpfbaren Edukten handelt es sich generell um Organoborverbindungen und Aryl-, Alkenyl oder Alkinylhalogenide beziehungsweise -sulfonate.

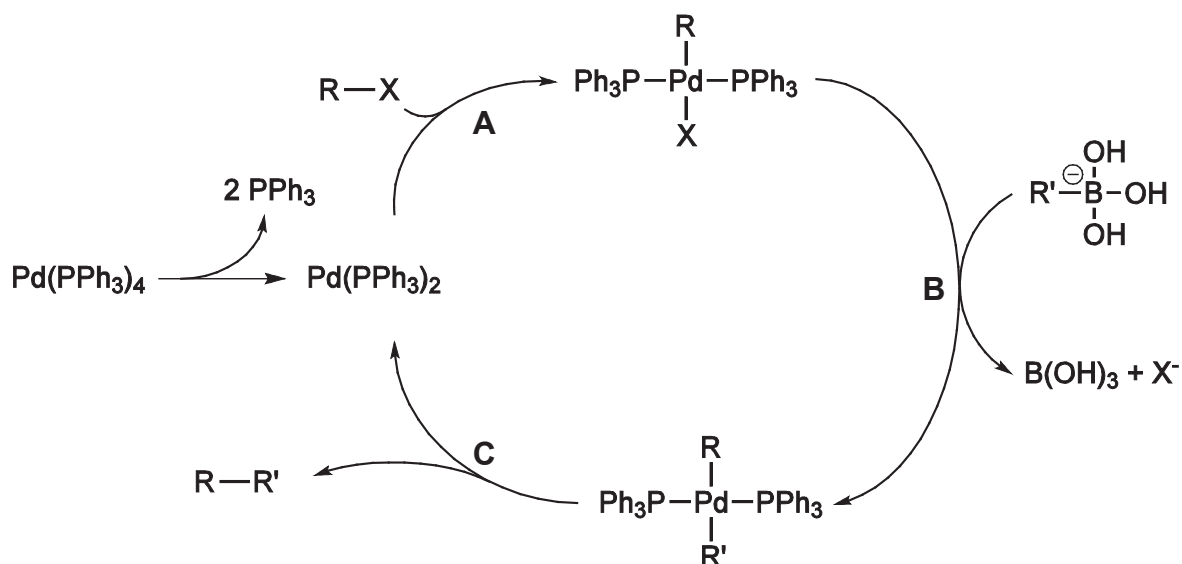


Abb. 3.54: Postulierter, allgemeiner Mechanismus der Suzuki-Kupplung, bestehend aus oxidativer Addition (**A**), Transmetallierung (**B**) und reduktiver Eliminierung (**C**).^[219]

Weiterhin ist der Einsatz einer Base wie Cäsium- oder Natriumcarbonat beziehungsweise Bariumhydroxid notwendig. Auf diese Weise kann die Borverbindung durch Bildung eines tetravalenten Boronates aktiviert werden. Wie bereits oben besprochen muss darauf geachtet werden, dass sich organische Borverbindungen in stark alkalischen Lösungen zersetzen.^[120, 122, 216]

Der Mechanismus der Suzuki-Reaktion ist in Abb. 3.54 gezeigt. Zunächst wird das Kohlenstoffhalogenid oxidativ an die Palladium(0)-Spezies addiert (**A**). Als nächstes erfolgt in einer Transmetallierung der Austausch des Restes R' der Organoborverbindung gegen das Halogenatom am Palladium(II)-Komplex (**B**). Das Palladium trägt nun neben zwei Triphenylphosphinliganden die zwei organischen Reste R und R'. Nach reduktiver Eliminierung des C-C-verknüpften Produktes R-R' bildet sich der Palladium(0)-Katalysator zurück (**C**).^[219]

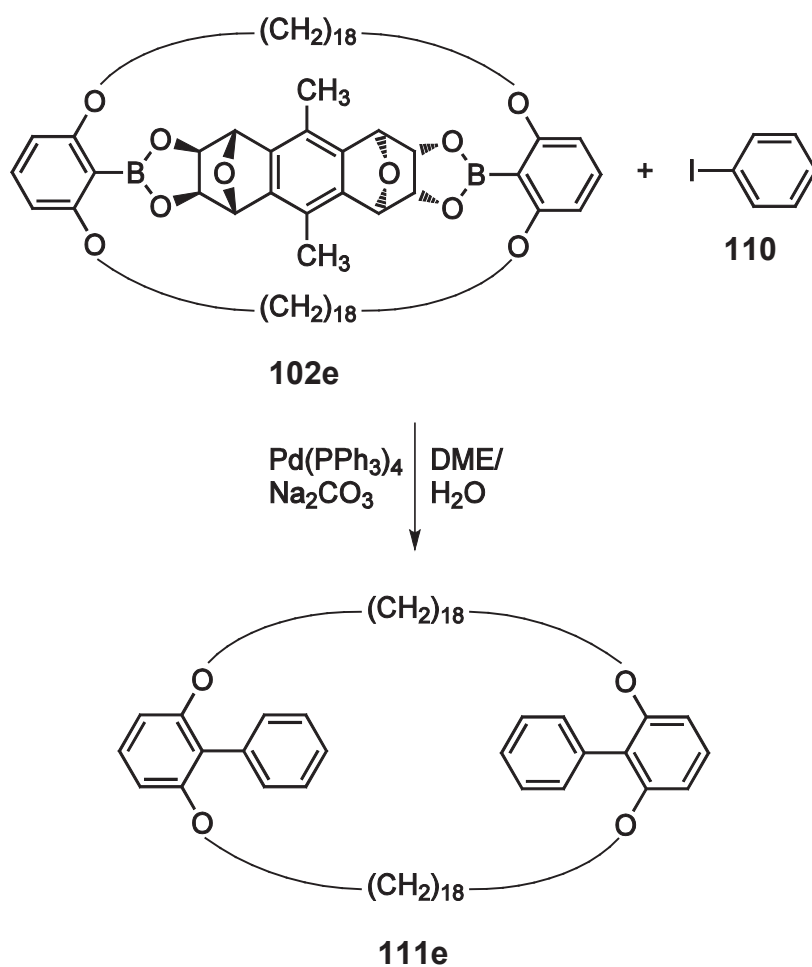


Abb. 3.55: Durch Suzuki-Kupplung des Bimakrocyclus **102e** mit Iodbenzol (**110**) konnte der bis-*endo*-funktionalisierte Makrocyclus **111e** erhalten werden.

Neben Boronsäuren können in der Suzuki-Kupplung auch Boronsäureester mit Arylhalogeniden gekuppelt werden. Versuche zur Kupplung des Bimakrocyclus **102e** mit Brombenzol unter Verwendung von Bariumhydroxid als Base scheiterten allerdings. MACHAY gelang es jedoch in ihrer „Chemischen Abschlussarbeit“ – aufbauend auf den bis dahin vorliegenden Ergebnissen dieser Arbeit – den Bimakrocyclus **102e** mit Iodbenzol (**110**) unter Verwendung von Natriumcarbonat als Base zu verknüpfen. Das Zielmolekül **111e** konnte von MACHAY zwar identifiziert, jedoch nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden.^[220]

Nach Wiederholung der von MACHAY beschriebenen Synthese gelang es, den *endo*-funktionalisierten Makrocyclus **111e** mittels mehrfacher Chromatographie zu reinigen und anschließend vollständig zu charakterisieren. Es wurde eine Ausbeute von 32 % erreicht.

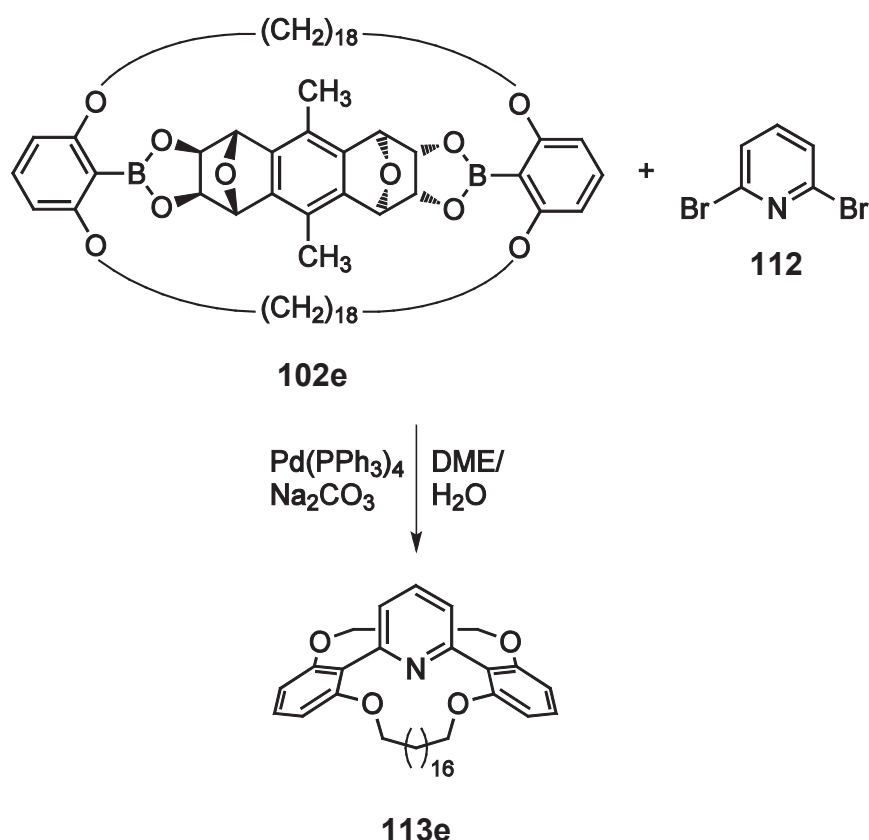


Abb. 3.56: Der Bimakrocyclus **102e** wurde in einer Suzuki-Kupplung mit 2,6-Dibrompyridin (**112**) umgesetzt. Das konkave N-heterocyclische Zielmolekül **113e** konnte jedoch nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Nachdem nun die prinzipielle Funktionalisierbarkeit eines Bimakrocyclus auf Boronsäureesterbasis per Suzuki-Kupplung gezeigt war, wurde versucht, die

Verbindung **102e** mit 2,6-Dibrompyridin (**112**) zu überbrücken und so einen neuen Zugang zu konkaven N-heterocyclischen Strukturen zu ermöglichen.^[220] Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu denen der Darstellung des eben beschriebenen Makrocyclus **111e** gewählt. Das gewünschte Zielmolekül **113e** konnte zwar per EI- und MALDI-Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden, jedoch gelang die Abtrennung von Reaktionsnebenprodukten trotz mehrerer Chromatographien nicht. Eventuell war ein Reaktionsansatz mit 20 mg Edukt **102e** zu klein gewählt, sodass bei ggf. geringer Ausbeute keine ausreichend großen Mengen an isolierbarem Produkt **113e** zur Verfügung standen.

3.7 Kohlenhydrate und Inositole als Template

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die Synthese von fünf Polyolen und deren Verwendung als Template beschrieben. Im folgenden Abschnitt soll nun die Eignung von Inositolen und Kohlenhydraten als Template diskutiert werden.

3.7.1 Verwendung von *myo*- (**114**) und *scyllo*-Inositol (**115**)

Wenn in der Literatur von Inosit oder Inositol gesprochen wird, ist in der Regel *myo*-Inositol, veraltet auch Muskelzucker, gemeint. Bei Inositolen handelt es sich generell um Cyclohexanhexaole, von denen neun Stereoisomere existieren. In dieser Arbeit wurden aber nur die Isomere *myo*- und *scyllo*-Inositol untersucht.

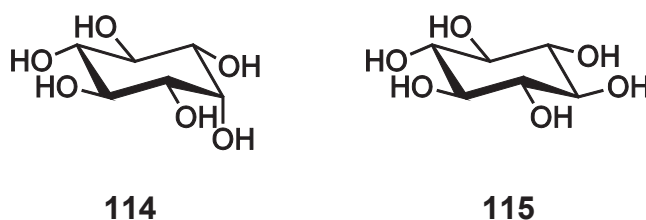


Abb. 3.57: *myo*-Inositol (**114**) und *scyllo*-Inositol (**115**).

Um als Templat in der Makrocyclensynthese Anwendung zu finden, müssen sich die Inositole **114** und **115** mit Boronsäuren verestern lassen. Daher wurden sie bei verschiedenen Reaktionsbedingungen mit unterschiedlichen Phenylboronsäurederivaten umgesetzt. Die Analytik der Reaktionsprodukte zeigte jedoch, dass es nur

in einem Fall, nämlich bei der Umsetzung von *myo*-Inositol (**114**) mit Phenylboronsäure (**72**), überhaupt zur Bildung eines Boronsäureesters kam.

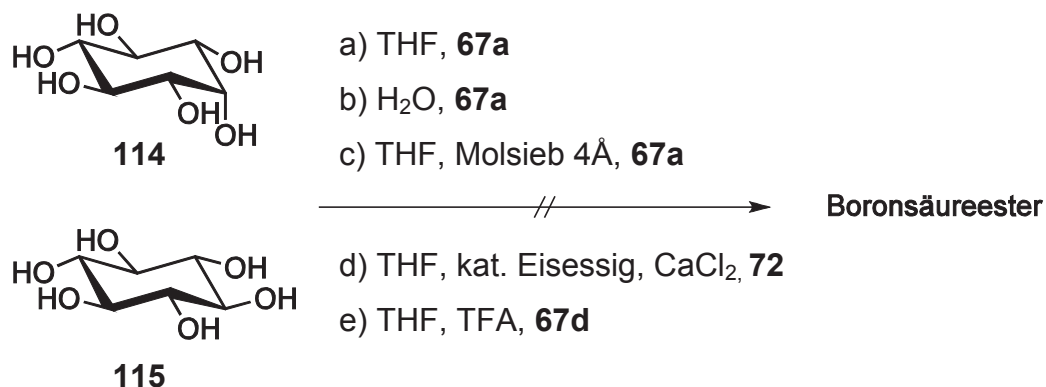


Abb. 3.58: Versuche zur Veresterung von *myo*-Inositol (**114**) und *scyllo*-Inositol (**115**). Bei Methode a) wurde nur *scyllo*-Inositol (**115**) verwendet, bei Methode c) nur *myo*-Inositol (**114**). Bei Methode d) konnte der Trisboronsäureester massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Somit kann festgestellt werden, dass *myo*-Inositol (**114**) und *scyllo*-Inositol (**115**) nicht ohne weiteres geeignet sind, um in den hier untersuchten Makrocyclisierungen als Template zu dienen.

3.7.2 Verwendung von Mannose (**116**) und Fructose (**117**)

Nachdem es nicht zufriedenstellend gelungen war, *myo*- (**114**) und *scyllo*-Inositol (**115**) zu Boronsäureestern umzusetzen, versuchte man nun, eine Veresterung von Mannose (**116**) und Fructose (**117**) mit Phenylboronsäurederivaten zu erreichen.

Inzwischen hatte sich herausgestellt, dass die Template **4**, **21**, **22**, **44** und **54** gut in Tetrahydrofuran unter Zusatz katalytischer Mengen Trifluoressigsäure beziehungsweise in einem Gemisch aus Methanol und Toluol mit Phenylboronsäurederivaten verestert werden konnten. Diese Reaktionsbedingungen wurden nun auf die Veresterung von Mannose (**116**) und Fructose (**117**) übertragen.

Es zeigte sich, dass ein Gemisch aus Methanol und Toluol nicht zur Veresterung der Kohlenhydrate geeignet war. In Tetrahydrofuran und in Gegenwart von Trifluoressigsäure allerdings konnte Fructose (**117**) mit den Phenylboronsäuren **67a** und **67d** und Mannose mit der Boronsäure **67d** zum Diester umgesetzt werden. Dies

wurde sowohl massenspektrometrisch als auch per NMR-Analytik nachgewiesen. Da es sich bei den erhaltenen Substanzen allerdings um nicht zu reinigende Rohprodukte handelte, konnten diese nicht vollständig charakterisiert werden.

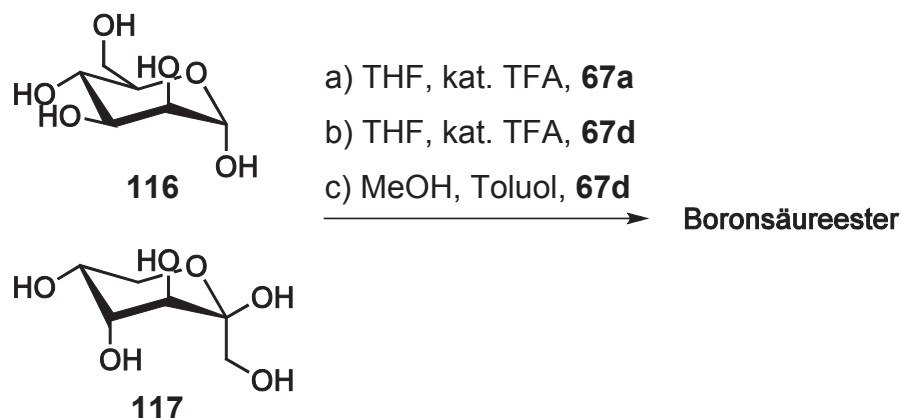


Abb. 3.59: Versuche zur Veresterung von Mannose (**116**) und Fructose (**117**). Bei Methode a) wurde nur Fructose (**117**) verwendet. Gezeigt sind α -D-Mannopyranose und β -D-Fructopyranose.

Die genaue Struktur der erhaltenen Boronsäureester konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Es bleibt nur zu spekulieren, dass die synthetisierten Substanzen ähnlich den in Abb. 1.17 gezeigten Diboronsäureestern aufgebaut sind.

Obwohl es sich bei den eben beschriebenen Diboronsäureestern um Rohprodukte handelte, wurde versucht diese mittels Ringschlussmetathese in Makrocyclen zu überführen. Dies wurde analog zur der im Abschnitt 7.6.3.1 beschriebenen Reaktion durchgeführt. Tatsächlich konnte ein Bimakrocyclus mit Fructose (**117**) als Templat und zwei Phenylboronsäureeinheiten **67d** massenspektrometrisch (MALDI) nachgewiesen werden, die aufgenommenen NMR-Spektren zeigten jedoch, dass es sich nur um Spuren handeln konnte. Im Wesentlichen waren die eingesetzten Diboronsäureester nur hydrolysiert worden.

3.8 Extraktionsexperimente

3.8.1 Extraktion von Fructose (**117**) aus der festen Phase

Nachdem es nicht gelungen war, Bimakrocyclen mit Kohlenhydraten als Templaten zu synthetisieren, wurde untersucht, ob die hergestellten cyclischen Boronsäuren

107d,e,f und **108a** in der Lage sind, Fructose (**117**) zu komplexieren und so aus der festen Phase in Lösung zu bringen.

Die ersten Experimente dazu wurden direkt im NMR-Röhrchen mit deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt. Zur Kontrolle bot man außerdem die jeweils zu den Boronsäuren passenden Template **4**, **21**, **44** und **54** an, die ebenfalls unlöslich in Chloroform sind. Von allen Proben wurde nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Nach vier beziehungsweise nach 18 und 20 Tagen ohne Rühren wurden weitere NMR-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.10 zusammengefasst.

Tab. 3.10: Ergebnisse der Extraktionsversuche aus der festen Phase. Neben Fructose (**117**) wurde Norbornantetraol **4**, das *syn*-bisüberbrückte Decalin-Derivat **21**, das Octahydroanthracen-Derivat **44** und das Bishomoinositol **54** als Feststoff in Chloroform vorgelegt.

| Nr. Edukte | Ester [%] nach 1 d | Ester [%] nach 4 d | Ester [%] nach 18 d / 20 d |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1 107d + 4 | 43 | 73 | 94 |
| 2 107d + 117 | 11 | 29 | 62 |
| 3 107e + 21 | 42 | n.d. | 84 |
| 4 107e + 117 | 31 | n.d. | 56 |
| 5 107f + 44 | 25 | n.d. | 40 |
| 6 107f + 117 | 26 | n.d. | 44 |
| 7 108a + 54 | 19 | 25 | 37 |
| 8 108a + 117 | 43 | 62 | 64 |

Beim Betrachten der Tabelle fällt auf, dass die Bildung der Boronsäureester recht langsam aber vor allem, je nach Boronsäuren, unterschiedlich schnell zu sein scheint. Selbst nach 18 beziehungsweise 20 Tagen ist die Umsetzung vermutlich noch nicht bei allen Proben vollständig abgeschlossen, obwohl Templat und Fructose jeweils im 1.5 fachen Überschuss angeboten wurden. Zur Bestätigung der NMR-Experimente wurden von den Proben 1, 2, 7 und 8 MALDI-Massenspektren aufgenommen. Sie zeigten, dass in allen Fällen die gewünschten Bimakrocyclen

entstanden waren. Das Massenspektrum der Probe 8 zeigte sogar Signale einer makrocyclischen Verbindung, bei der alle fünf Hydroxyl-Gruppen des Zuckers verestert waren. Eventuell führt diese Fähigkeit der makrocyclischen Triboronsäure **108a** dazu, dass sie in der Lage ist, Fructose (**117**) mit Abstand am schnellsten und auch am besten zu komplexieren.

Mit der hier aufgezeigten Synthesestrategie scheint es also möglich zu sein, Bimakrocyclen mit „Fructose-Kern“ herzustellen. Ob und unter welchen Reaktionsbedingungen sich die Umsetzung vervollständigen lässt und ob die Zielmoleküle sogar isoliert werden können, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

3.8.2 Extraktion von Fructose (**117**) aus einer wässrigen Phase

Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.8.1 zeigen, dass makrocyclische Bis- und Trisboronsäuren in der Lage sind, Fructose (**117**) zu erkennen und zu binden. Deshalb wurde nun versucht, Fructose (**117**) mithilfe der Boronsäuren aus einer wässrigen Phase zu extrahieren. Dies geschah im Hinblick auf mögliche Transportversuche durch lipophile Grenzschichten.

Da nur der Makrocyclus **107d** in ausreichenden Mengen vorhanden war, wurde dieser für die Experimente verwendet. Er wurde in Chloroform gelöst und mit Fructose (**117**), gelöst in Wasser, überschichtet. Insgesamt wurde neun Tage langsam gerührt, ohne dass eine Extraktion per NMR-Analytik nachgewiesen werden konnte.

Daher entschied man sich, wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben, die Extraktion unter basischen Bedingungen durchzuführen. Fructose (**117**) wurde dazu in Wasser gelöst und der pH-Wert mit Kaliumcarbonat auf ca. 11 eingestellt. Den Makrocyclus **107d** löste man wiederum in Chloroform und gab diesmal Methyltrioctylammoniumchlorid hinzu, welches die Gegenionen für die im Basischen entstehenden Boronate liefern sollte. Zum Vergleich wurde auch ein Experiment ohne quartäres Ammoniumsalz durchgeführt.

Die ersten Veränderungen wurden im NMR-Spektrum der organischen Phase nach 7 Tagen Rühren bei Raumtemperatur sichtbar, nach 15 Tagen waren zwei neue Signalsätze zu beobachten. Leider fehlten die zur Fructose (**117**) gehörigen Signale und auch massenspektrometrisch konnte der gewünschte Bimakrocyclus nicht nachgewiesen werden. Stattdessen scheint der Boronsäuremakrocyclus unter den gewählten Extraktionsbedingungen in zwei Schritten zum makrocyclischen Bisphenol **119d** oxidiert zu werden. Ein Vergleich der aufgenommenen NMR-Spektren mit einem in der Diplomarbeit erhaltenen Spektrum^[3] zeigt deutliche Übereinstimmungen (siehe Abb. 3.60). Auch massenspektrometrisch konnte das Bisphenol **119d** nachgewiesen werden. Beim Extraktionsversuch ohne quartäres Ammoniumsalz konnte die Oxidation hingegen nicht festgestellt werden.

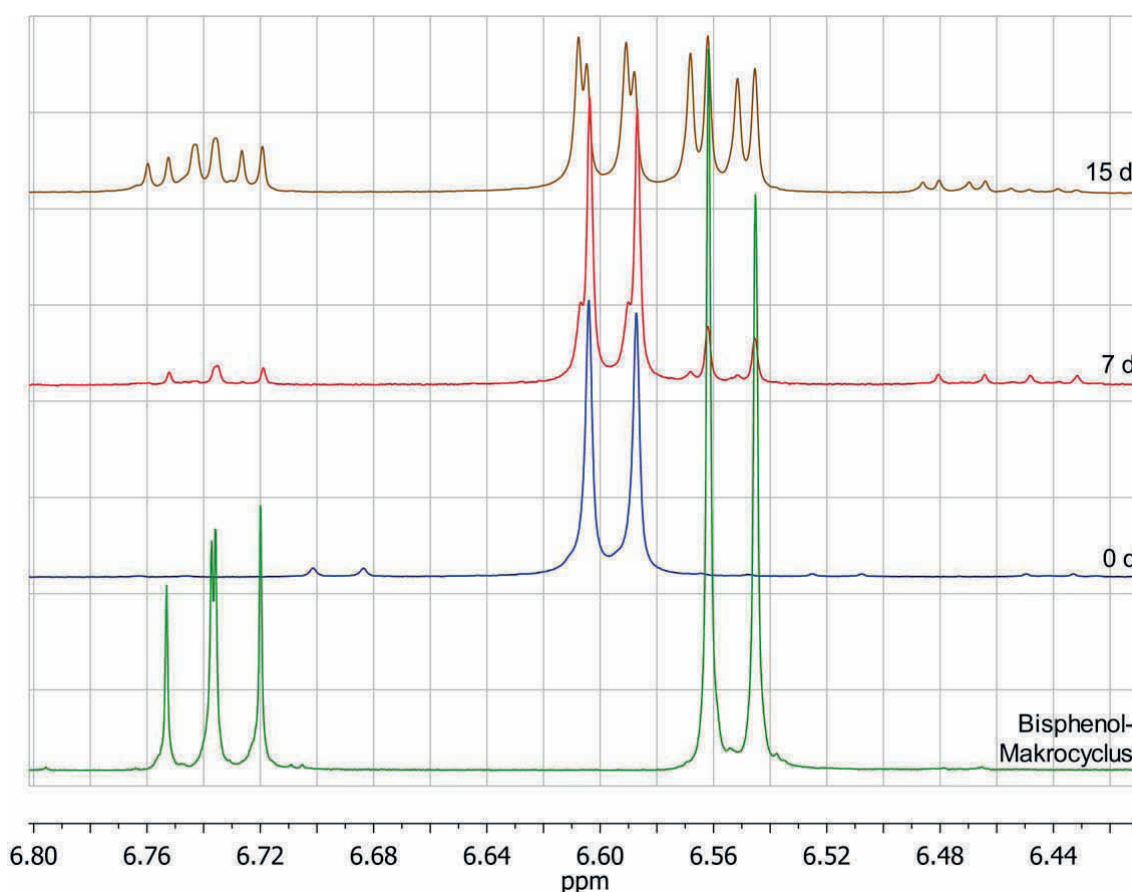


Abb. 3.60: ¹H-NMR-Spektren (Ausschnitt, CDCl₃) des Extraktionsversuchs nach 0, 7 und 15 Tagen und Vergleich mit dem Spektrum des makrocyclischen Bisphenols **119d**.

Um die Oxidation der Boronsäure zum Phenol näher zu untersuchen, wurde in einem weiteren Experiment die acyclische Monoboronsäure **70b** als Testsubstanz verwendet. Diese wurde ebenfalls oxidiert, nach 14 Tagen waren 56 % der

Boronsäure **70b** ins Phenol **120b** überführt worden. In Abwesenheit von Fructose (**117**) konnte die Oxidation so gut wie nicht beobachtet werden (ca. 6 % nach 14 Tagen). Auch der Versuch, Fructose (**117**) durch 1,3-Dihydroxyaceton zu ersetzen schlug fehl, nach 14 Tagen waren unter 15 % Boronsäure oxidiert worden. Die eigentliche Rolle der Fructose (**117**) während der Oxidation konnte bis zum Schluss nicht geklärt werden. Ebenso bleibt offen, ob sie die Umsetzung zum Phenol nur katalysiert oder selbst an der Reaktion teilnimmt.

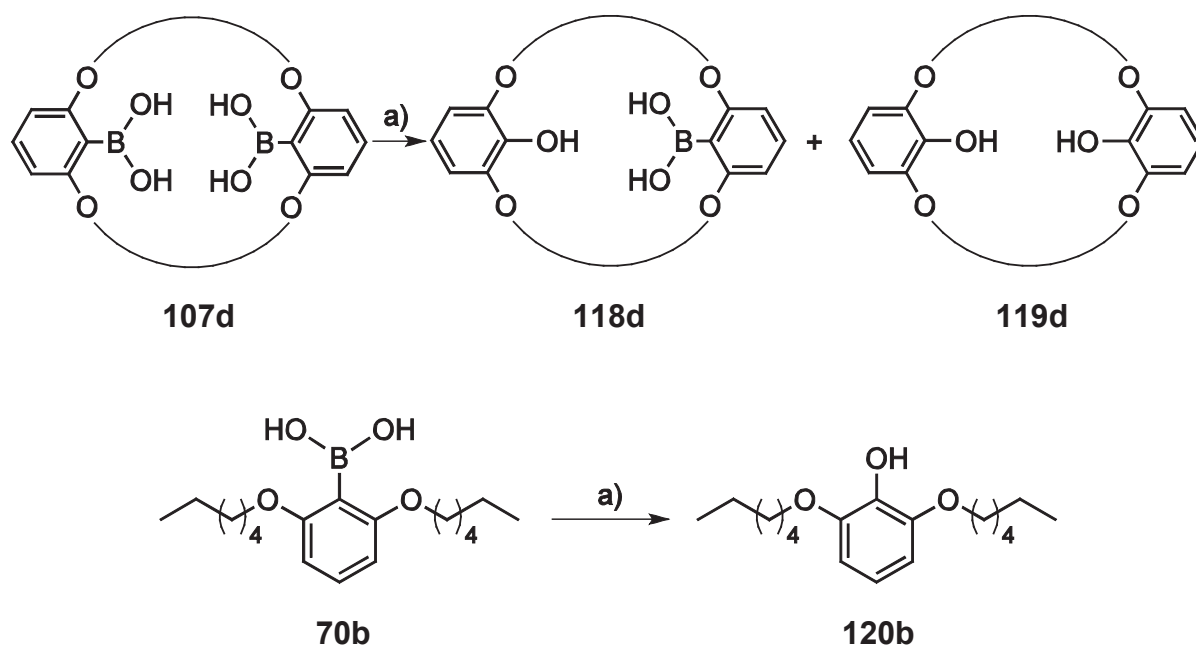


Abb. 3.61: Anstatt Fructose (**117**) aus der wässrigen Phase zu extrahieren, wurde der Makrocyclus **107d** oxidiert. Unter denselben Bedingungen ließ sich auch die Boronsäure **70b** zum Phenol **120b** oxidieren. a) CHCl_3 , Methyltrioctylammoniumchlorid, H_2O , Fructose (**117**), K_2CO_3 .

3.9 Dynamisch-kombinatorische Experimente

3.9.1 Vergleich des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation **90** mit dem Nitro-Hoveyda-Grubbs-Katalysator **94**

Im Abschnitt 3.3 wurde die Darstellung von Boronsäureestern und im Abschnitt 3.5 die Herstellung von Makrocyclen mittels Ringschlussmetathese besprochen. Beide Reaktionen wurden von LÜTHJE^[73, 74] gezielt für den Aufbau von Makrocyclen ausgewählt, da es sich um reversible Reaktionen handelt. Somit können sie

prinzipiell für dynamisch-kombinatorische Synthesen verwendet werden. Bei der Metathesereaktion ist allerdings zu beachten, dass sie nur reversibel ist, solange noch genügend aktiver Katalysator vorhanden ist.

LÜTHJE stieß bei ihren Untersuchungen zur Dynamik des oben beschriebenen Systems schnell auf die Problematik der Lösungsmittelverträglichkeit. Die Veresterung oder Umesterung von Boronsäuren wurde in Tetrahydrofuran durchgeführt, für die Metathese ist Dichlormethan notwendig. Leider sind die zu veresternden Polyole in der Regel nicht in Dichlormethan löslich. Auch die Umesterung geht in diesem Lösungsmittel so gut wie nicht von statten. Der Grubbs-Katalysator erster Generation **89** wiederum wird in Tetrahydrofuran schnell inaktiv. In der eigenen Diplomarbeit wurden die Arbeiten von LÜTHJE fortgeführt.^[3] Dort konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation **90** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Tetrahydrofuran beide Reaktionen vereint werden können.

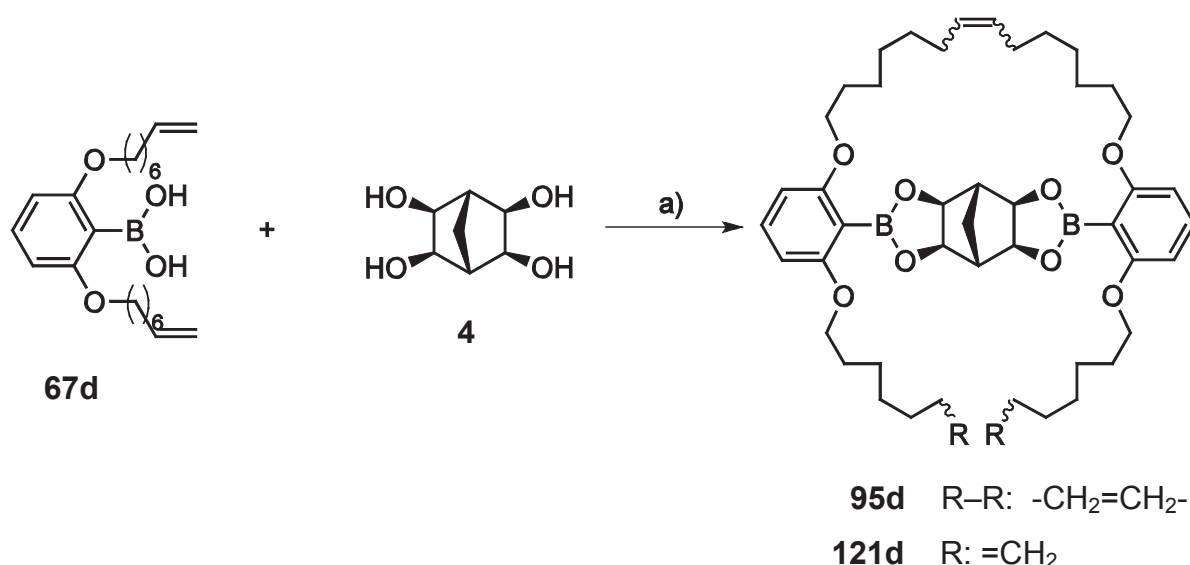


Abb. 3.62: Der Makrocyclus **95d** konnte unter dynamisch-kombinatorischen Reaktionsbedingungen hergestellt werden. a) THF / DCM, TFA, Katalysator **90**.

Diese Erkenntnisse sollten nun genutzt werden, um die dynamisch-kombinatorischen Reaktionsbedingungen noch weiter zu verbessern. Durch LÜTHJES Arbeiten war bekannt, dass Trifluoressigsäure in der Lage ist, die Umesterung von Boronsäuren zu beschleunigen. Daher wurden verschiedene Lösungsmittelverhältnisse und Säurekonzentrationen ausgewählt, unter denen Umsetzung von Norbornantetraol mit

2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure **67d** untersucht wurde. Neben dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator **90** wurde der Katalysator **94** verwendet, bei dem der 2-Isopropoxyloxytolyl-Ligand in 5-Position mit einer zusätzlichen Nitrogruppe versehen ist. Dadurch weist er eine höhere Katalysatoraktivität auf.^[187, 215]

Die Analyse der durchgeführten Reaktionen bestätigte, dass der Einsatz der richtigen Menge Trifluoressigsäure die Bildung von Boronsäureestern fördert. Weiterhin wird die Metathesereaktion durch die Säure nicht merklich beeinflusst. Die Ansätze 1 und 2 vereinigen die Veresterung am besten mit der Metathese (siehe Tab. 3.11). Hier liegen 75 % bis 80 % der Boronsäure verestert vor, außerdem ist nur noch gut die Hälfte aller Doppelbindungen endständig.

Die Verwendung des Metathesekatalysators **94** brachte allerdings keine weitere Verbesserung für das untersuchte System. Vermutlich ist nicht die Metathesereaktion, sondern die Geschwindigkeit der Boronsäureesterbildung beziehungsweise die Umesterungsgeschwindigkeit der limitierende Faktor.

Tab. 3.11: Auswertung der Reaktionsansätze zur Untersuchung des Einflusses von Lösungsmittelverhältnis und Katalysator. Die Konzentration an Norbornantetraol **4** betrug 3 mmol / l, die an Phenylboronsäurederivat **67d** 6 mmol / l.

| Nr. | Katalysator | TFA [mmol / l] | DCM / THF [ml] | Verhältnis 67d : BSE ^{a)} | Verhältnis eDB ^{b)} : mDB ^{c)} |
|-----|-------------|-------------------|-------------------|--|---|
| 1 | 90 | 32 | 15 / 1 | 27 : 73 | 54 : 46 |
| 2 | 90 | 32 | 14.5 / 1.5 | 17 : 83 | 49 : 51 |
| 3 | 90 | 32 | 14 / 2 | 66 : 34 | 15 : 85 |
| 4 | 90 | 32 | 12 / 4 | 56 : 44 | 43 : 57 |
| 5 | 94 | 0 | 16 / 0 | 70 : 30 | 94 : 6 |
| 6 | 94 | 32 | 16 / 0 | 13 : 87 | 97 : 3 |
| 7 | 94 | 32 | 15 / 1 | 57 : 43 | 70 : 30 |
| 8 | 94 | 32 | 14.5 / 1.5 | 47 : 53 | 94 : 6 |
| 9 | 94 | 32 | 14 / 2 | 42 : 58 | 67 : 33 |

a) BSE bezeichnet alle Boronsäureester, ganz gleich ob sie cyclisch oder acyclisch sind.

b) eDB: endständige Doppelbindung; c) mDB: durch Metathese entstandene Doppelbindung.

3.9.2 Umesterung von Boronsäureestern und Durchführung der Ringschlussmetathese unter dynamisch-kombinatorischen Bedingungen

Nach der Untersuchung der Veresterung von Norbornantetraol **4** in Kombination mit der Ringschlussmetathese sollte nun gezielt die Umesterung eines Phenylboronsäure-geschützten Norbornantetraols **73** untersucht werden. Die Reaktionen wurden analog zu den oben beschriebenen durchgeführt, allerdings verzichtete man auf die Verwendung des Katalysators **94** und setzte nur den Hoveyda-Grubbs-Katalysator **90** ein. Außerdem variierte man die Lösungsmittelzusammensetzung sowie die Konzentration der Trifluoressigsäure.

Tab. 3.12: Auswertung der Reaktionsansätze zur Untersuchung der Umesterung von Boronsäureestern in Kombination mit der Ringschlussmetathese. Die Konzentration an geschütztem Norbornantetraol **73** betrug 3 mmol / l, die an Phenylboronsäurederivat **67d** 6 mmol / l.

| Nr. | TFA [mmol / l] | DCM / THF [ml] | Verhältnis 67d : BSE ^{a)} | Verhältnis eDB ^{b)} : mDB ^{c)} |
|-----|-------------------|-------------------|--|---|
| 1 | 0 | 6 / 2 | 98 : 2 | 57 : 43 |
| 2 | 32 | 1.5 / 0.5 | 81 : 9 | 35 : 65 |
| 3 | 16 | 3 / 1 | 65 : 35 | 63 : 37 |
| 4 | 8 | 6 / 2 | 54 : 46 | 87 : 13 |
| 5 | 32 | 6 / 2 | 57 : 43 | 54 : 46 |
| 6 | 64 | 6 / 2 | 65 : 35 | 64 : 36 |
| 7 | 32 | 12 / 4 | 71 : 29 | 49 : 51 |

a) BSE bezeichnet alle Boronsäureester, die mit Verbindung **67d** gebildet wurden. Das Edukt **73** ist in der Summe nicht enthalten.

b) eDB: endständige Doppelbindung.

c) mDB: durch Metathese entstandene Doppelbindung.

Die Auswertung der aufgenommenen NMR-Spektren zeigt, dass die Umesterung von Boronsäureestern mit der Ringschlussmetathese kombiniert werden kann. Diesmal waren die Reaktionsbedingungen von Ansatz 5 am besten geeignet, um die

gewünschten makrocyclischen Zielprodukte zu erhalten (siehe Tab. 3.12). Etwa 45 % der alkenyloxy-Boronsäure liegen verestert vor, außerdem ist nur noch gut die Hälfte aller Doppelbindungen endständig (siehe Abb. 3.62).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Synthese des Bimakrocyclus **95d** ausgehend von Norbornantetraol **4** und von Phenylboronsäure-geschütztem Norbornantetraol **73** unter dynamisch-kombinatorischen Reaktionsbedingungen gelang. Dies konnte auch durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden. Neben dem gewünschten Bimakrocyclus **95d** enthielten die untersuchten Proben oftmals auch eine monomakrocyclische Verbindung **121d**.

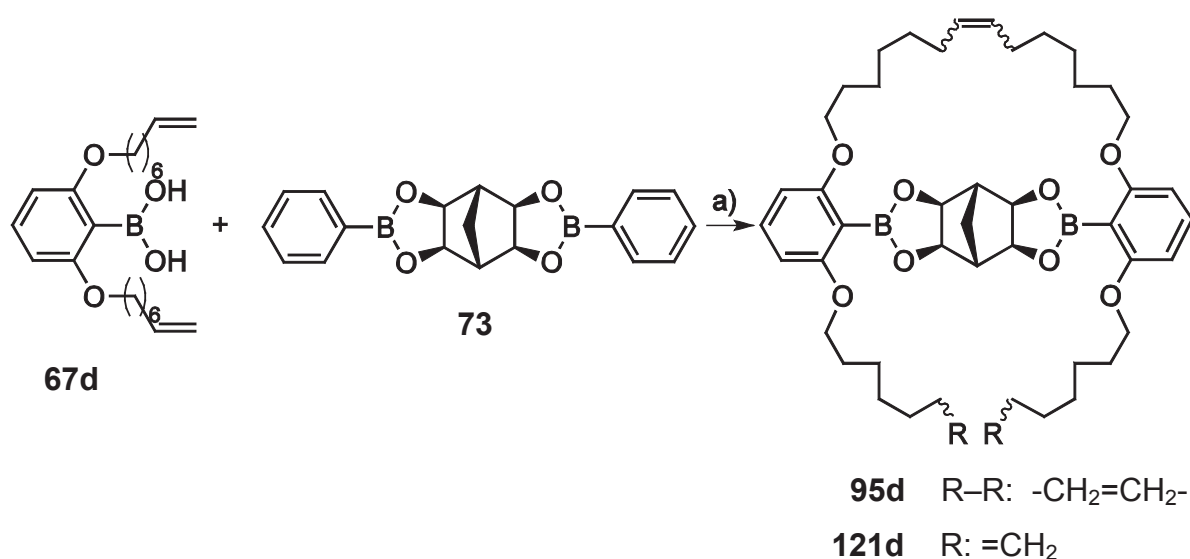


Abb. 3.62: Der Makrocyclus **95d** konnte unter dynamisch-kombinatorischen Reaktionsbedingungen hergestellt werden. a) THF / DCM, TFA, Katalysator **90**.

3.9.3 Untersuchung verschiedener Polyole als Template in dynamisch-kombinatorischen Synthesen

In weiteren Synthesen wurde versucht, die dynamisch-kombinatorische Makrocyclensynthese mithilfe anderer Polyol-Template als Norbornantetraol **4** durchzuführen. Dazu wurden die in dieser Arbeit hergestellten Template **21**, **22**, **44** und **54** sowie *myo*-Inositol (**114**), *scyllo*-Inositol (**115**), Mannose (**116**), Glucose und Fructose (**117**) unter trifluoressigsäuren Bedingungen und unter Verwendung des Katalysators **90** mit den Phenylboronsäurederivaten **67a** beziehungsweise **67d** umgesetzt.

Leider zeigten die NMR- und massenspektrometrischen Analysen der erhaltenen Produkte, dass lediglich die zu Vergleichszwecken durchgeführten Reaktion von **67d** mit Norbornantetraol **4** in akzeptablen Ausbeuten zu veresterten Produkten geführt hatte. Alle anderen Proben wiesen lediglich Signale der eingesetzten Phenylboronsäurederivate **67a** beziehungsweise **67d** auf.

3.9.4 Kombination der zwei geschützten Template 75 und 82 in einer dynamisch-kombinatorischen Synthese

Im Abschnitt 3.9.2 wurde gezeigt, das Phenylboronsäureester eines Polyols während einer Synthese zuerst mit geeigneten Phenylboronsäurederivaten umgeestert und danach zum Makrocyclus umgesetzt werden können. Daher sollte nun untersucht werden, ob bei der Kombination zweier Template in einer Synthese die Größe des bevorzugt gebildeten Makrocyclus durch die eingesetzte alkenyloxy-substituierte Phenylboronsäure festgelegt werden kann.

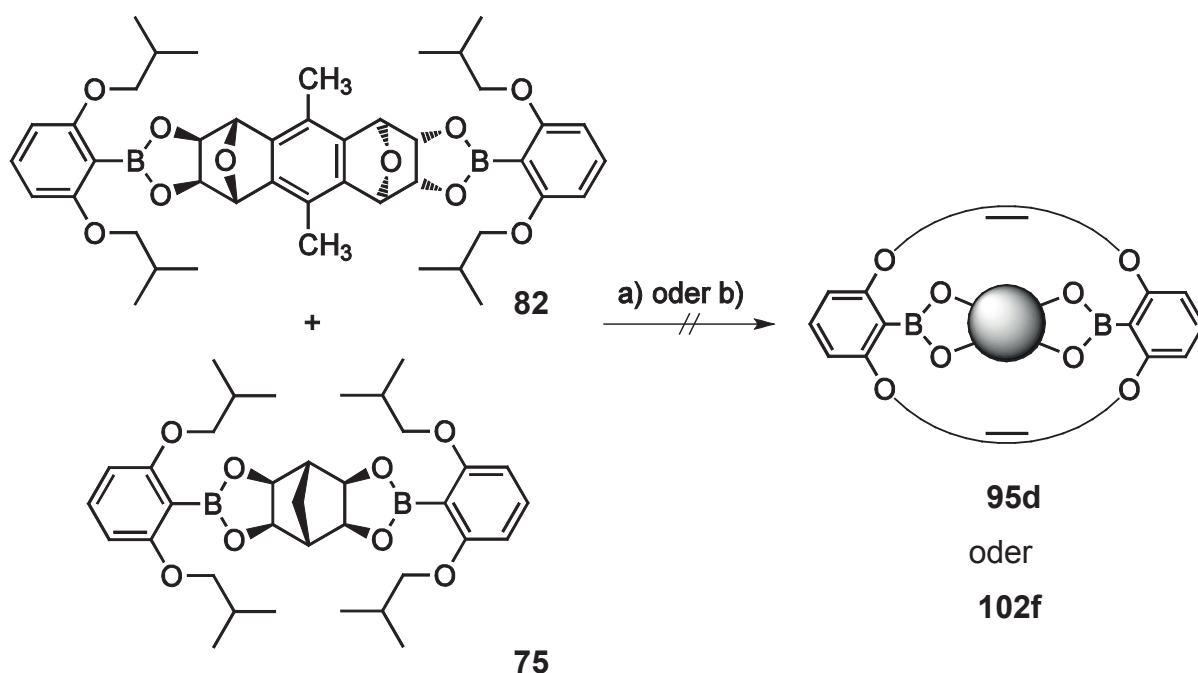


Abb. 3.63: Die Makrocyclen-Darstellung gelang durch eine Kombination von Umesterung und Ringschlussmetathese leider nicht. a) THF / DCM, TFA, Katalysator **90**, Boronsäure **67d**; b) THF / DCM, TFA, Katalysator **90**, Boronsäure **67f**.

Zu diesem Zweck wurden die alkyloxy-geschützten Template **75** und **82** mit den alkenyloxy-substituierten Phenylboronsäuren **67d** beziehungsweise **67f** unter dynamisch-kombinatorischen Bedingungen umgesetzt. Leider war es nicht möglich, die Entstehung einer akzeptabler Menge an Makrocyclus **95d** oder **102f** nachzuweisen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch den gezielten Einsatz von polyolischen Templaten unterschiedliche Makrocyclen synthetisiert werden. Neben der Synthese einiger literaturbekannter Phenylboronsäurederivate **67a-f** wurden dazu zunächst fünf unterschiedliche Polyole **21**, **22**, **43**, **44** und **54** synthetisiert. Die peracetylierte Vorstufe **19** des Tetraols **21** konnte auch durch eine Röntgenstruktur charakterisiert werden.

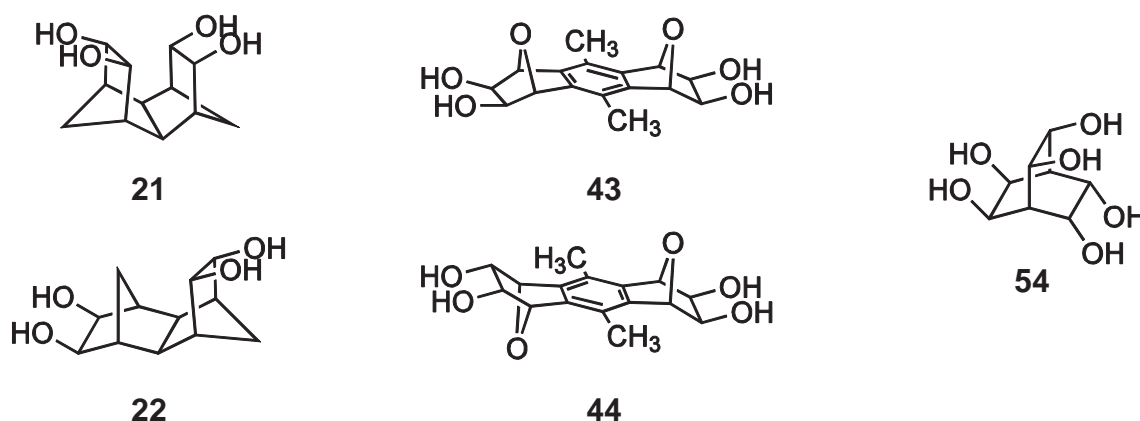


Abb. 4.1: Übersicht über die hergestellten Polyole.

Da die minimale und maximale Größe der mit den einzelnen Polyolen herzustellenden Makrocyclen nur schwer abzuschätzen war, wurde zunächst jedes Polyol – bis auf **43** – mit drei bis fünf verschiedenen Phenylboronsäuren verestert und 17 Bisboronsäureester **78a,b,d,e,f**, **79a,b,d,e,f**, **80d,e,f** und **85a,b,c,d** wurden erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Veresterung in Tetrahydrofuran unter Zusatz von Trifluoressigsäure meistens besser abläuft als in reinem Tetrahydrofuran. Außerdem wurden einige Boronsäureester in einem Gemisch aus Methanol und Toluol in quantitativer Ausbeute synthetisiert.

Anschließend wurden die hergestellten Bisboronsäureester der Ringschlussmetathese unterzogen und die Vollständigkeit der Cyclisierung durch ^1H -NMR-Untersuchungen überprüft.

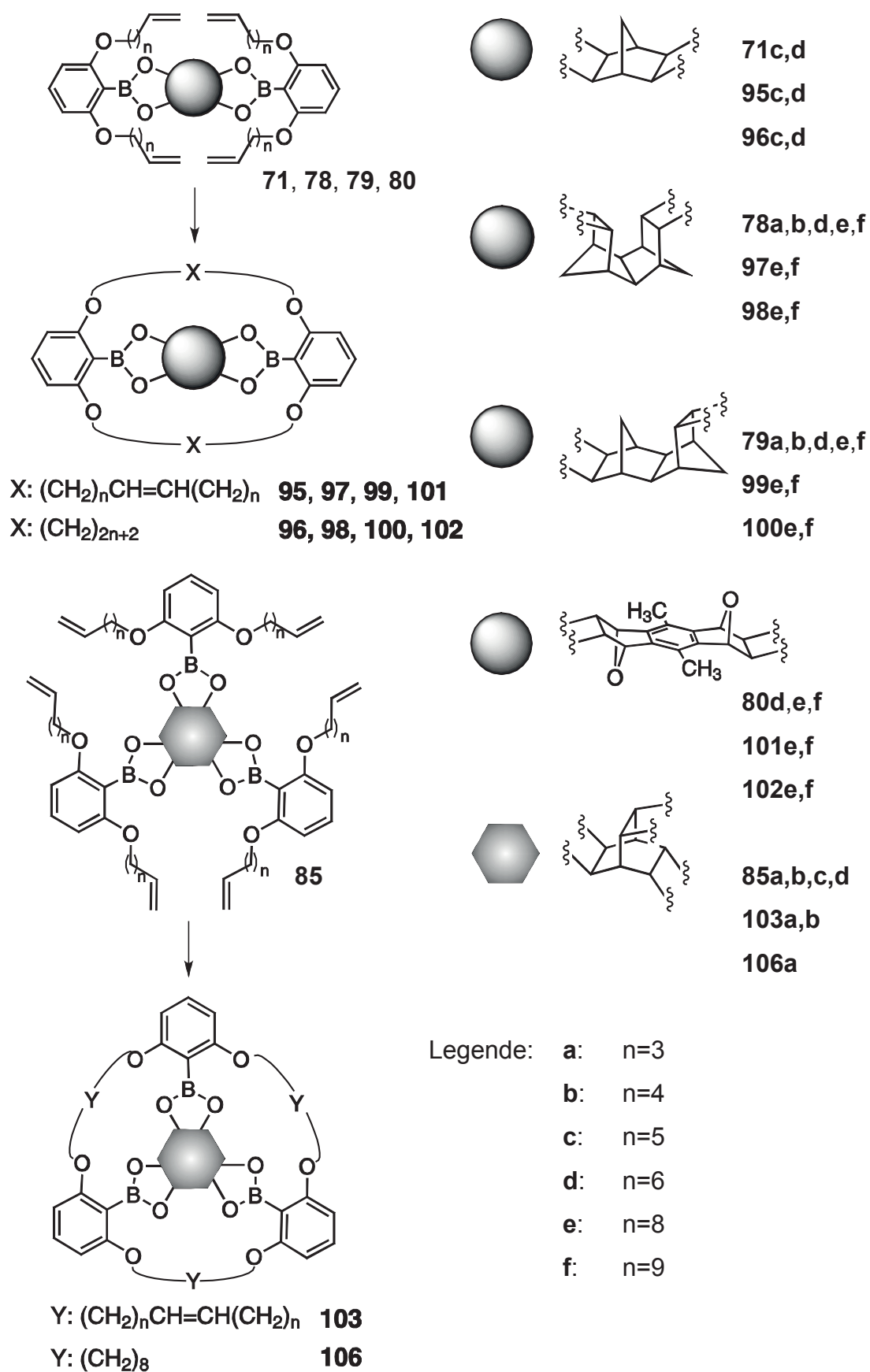


Abb. 4.2: Übersicht über die hergestellten Boronsäureester und Bi- sowie Trimakrocyclen.

Die Boronsäureester **78e,f**, **79e,f**, **80e,f** und **85a,b** mit den besten Metathese-Ergebnissen wurden daraufhin im präparativen Maßstab zu den entsprechenden Makrocyclen **97e,f**, **99e,f**, **101e,f** und **103a,b** umgesetzt und diese isoliert. Weiterhin wurden die schon von LÜTHJE beschriebenen Makrocyclen **95c** und **95d** ausgehend von den Boronsäureestern **71c** und **71d** hergestellt. Da bei der Metathese *cis*- und *trans*-ständige Doppelbindungen entstehen, wurden die Makrocyclen schließlich hydriert, um nur definierte Produkte **96c,d**, **98e,f**, **100e,f**, **102e,f** und **106a** zu erhalten. Von den Bimakrocyclen **100e** und **102f** wurden Einkristalle erhalten und durch Röntgenstrukturanalytik charakterisiert.

Die zur Darstellung der Makrocyclen verwendeten Reaktionen, namentlich Boronsäureesterbildung und Ringschlussmetathese, sind für sich genommen reversibel. Dabei gilt für die Metathese die Einschränkung, dass zu jeder Zeit genügend aktiver Katalysator vorhanden sein muss. In der eigenen Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl eines geeigneten Katalysators **90** und durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Dichlormethan und Tetrahydrofuran beide Reaktionen in „einem Topf“ durchgeführt werden können.^[3]

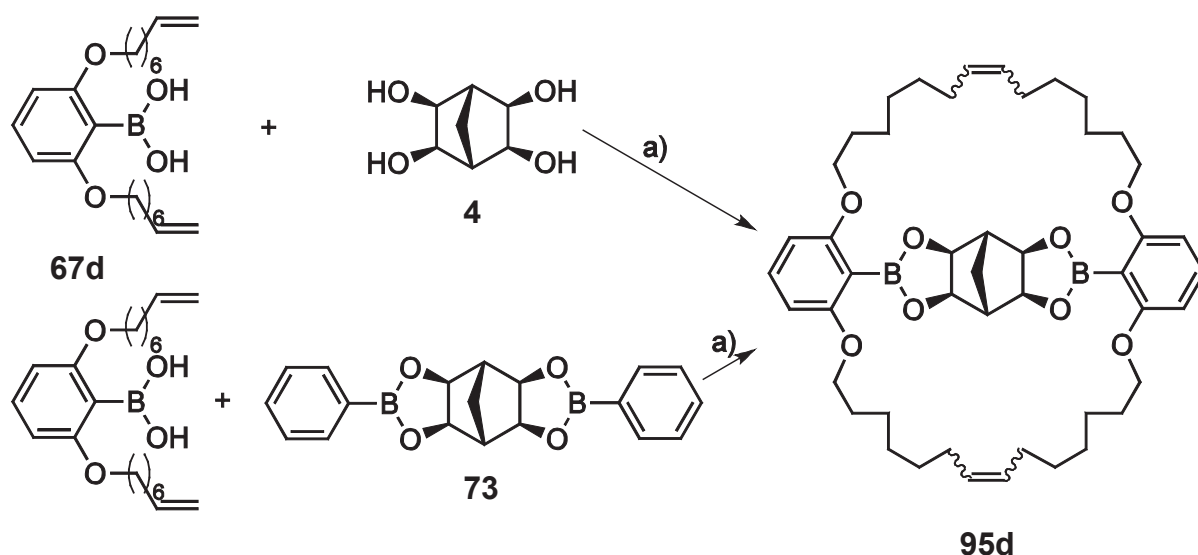


Abb. 4.3: Der Makrocyclus **95d** konnte unter dynamisch-kombinatorischen Reaktionsbedingungen hergestellt werden. a) THF / DCM, TFA, Katalysator **90**

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde versucht, die dynamisch-kombinatorischen Reaktionsbedingungen weiter zu verbessern. Dabei wurde festgestellt, dass der Einsatz der richtigen Menge Trifluoressigsäure die Bildung von Boronsäureestern

fördert und die Metathesereaktion nicht merklich beeinflusst. Somit gelang die Synthese des Bimakrocyclus **95d** ausgehend von Norbornantetraol **4** und von Phenylboronsäure-geschütztem Norbornantetraol **73**.

Die Verwendung eines literaturbeschriebenen, noch aktiveren Metathesekatalysators **94** brachte keine weitere Verbesserung für das untersuchte System. Anscheinend ist nicht die Metathesereaktion, sondern die Bildung der Boronsäureester beziehungsweise deren Umesterung der limitierende Faktor.

Die Ausweitung der dynamisch-kombinatorischen Makrocyclensynthese auf die in dieser Arbeit hergestellten Template **21**, **22**, **44** und **54** sowie auf *myo*-Inositol (**114**), *scyllo*-Inositol (**115**), Mannose (**116**), Glucose und Fructose (**117**) gelang unter trifluoressigsäuren Bedingungen und unter Verwendung des Katalysators **90** leider nicht.

Die oben beschriebenen Tetraole **4** und **44** sind in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Tetrahydrofuran nicht löslich. Daher wurden sie vergleichend zu den oben beschriebenen Synthesen zunächst mit einer alkyloxy-substituierten Phenylboronsäure **69** geschützt und damit löslich gemacht. Dann wurden die geschützten Tetraole gemeinsam in dynamisch-kombinatorischen Synthesen mit den alkenyloxy-substituierten Phenylboronsäuren **67d** beziehungsweise **67f** umgeestert und anschließend cyclisiert zu werden. So sollte durch die Wahl der eingesetzten Boronsäure die Größe des entstehenden Makrocyclus festgelegt werden. Leider wiesen die erhaltenen Produkte im Wesentlichen die Phenylboronsäuren **67d** und **67f** sowie **69** auf. Außerdem waren die als Edukt eingesetzten geschützten Template **75** und **82** enthalten. Der gesuchte Bimakrocyclus **95d** konnte nur in Spuren per MALDI-Massenspektrometrie detektiert werden.

In weiteren Reaktionen wurden in Analogie zu einem von LÜTHJE^[73, 74] entwickelten Verfahren die Template aus den synthetisierten Makrocyclen **96d**, **100e,f** und **106a** entfernt und somit die cyclischen Bis- und Trisboronsäureester **107d,e,f** und **108a** erhalten. Außerdem konnte in Zusammenarbeit mit MACHAY^[220] eine Möglichkeit aufgezeigt werden, die erhaltenen Makrocyclen durch Anwendung der Suzuki-Kupplung *endo* zu funktionalisieren. Auf diese Weise wurde ein *endo*-

Bisphenylmakrocyclus **111e** sowie ein mit Pyridin überbrückter Bimakrocyclus **113e** erhalten.

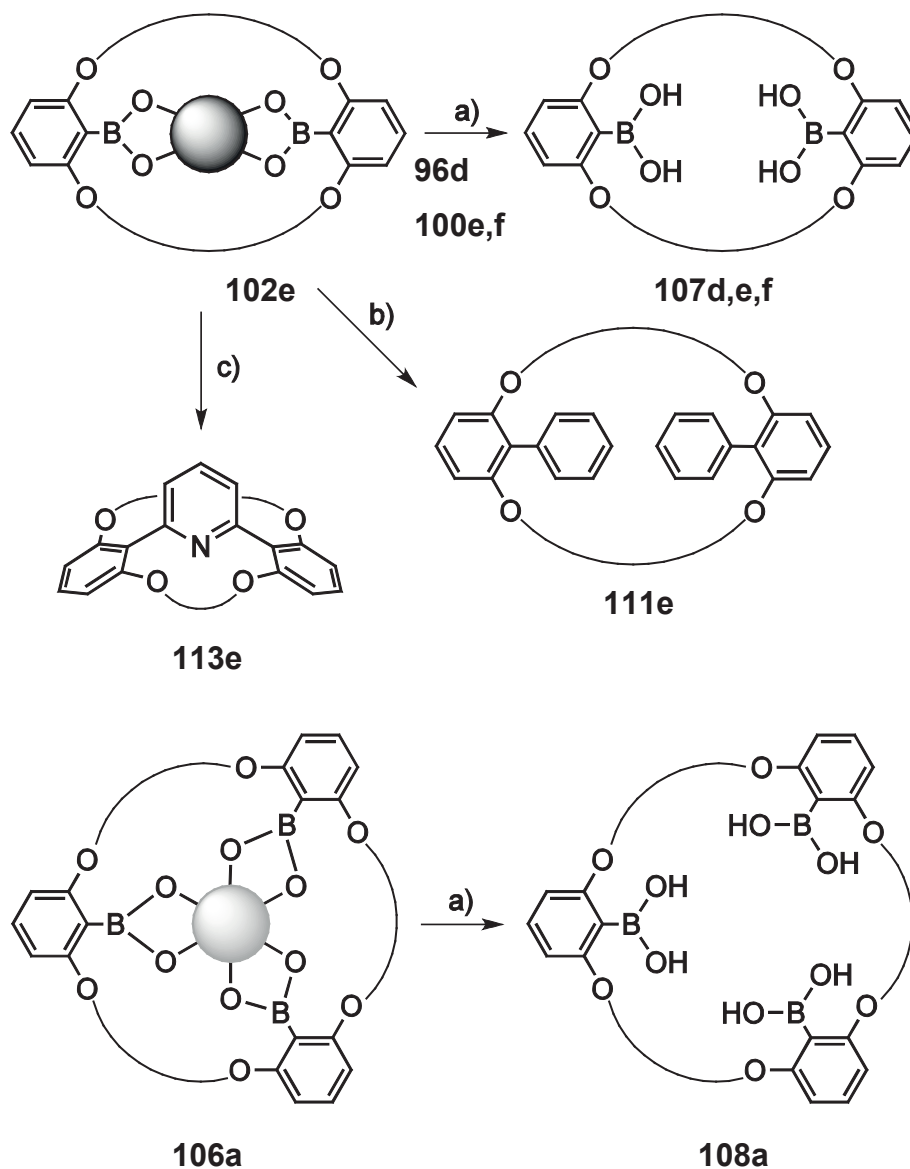


Abb. 4.5: Möglichkeiten zur Funktionalisierung der Makrocyclen. a) 1. NaOH, 2. Me₂SO₄, THF, H₂O; b) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Iodbenzol (**110**), DME, H₂O; c) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, 2,6-Dibrompyridin (**112**), DME, H₂O.

Als Alternative zu den synthetisch hergestellten Polyolen wurden auch natürliche Substanzen zur Bildung von Boronsäureestern eingesetzt. *myo*- (**114**) und *scyllo*-Inositol (**115**) ließen sich zwar nicht verestern, Mannose (**116**) und Fructose (**117**) aber konnten erfolgreich zu Bisboronsäureestern umgesetzt werden. Leider war es nicht möglich, die erhaltenen Ester per Ringschlussmetathese zu cyclisieren.

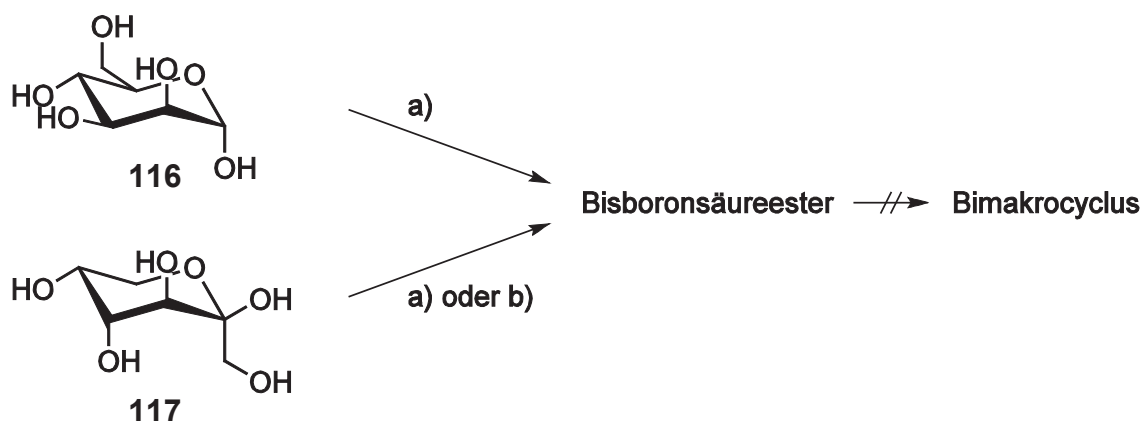


Abb. 4.6: Mannose (**116**) und Fructose (**117**) können zu Bisboronsäureestern umgesetzt werden. Beispielfhaft gezeigt sind α -D-Mannopyranose und β -D-Fructopyranose. Die Struktur der Produkte ist nicht vollständig geklärt. a) **67d**, THF, TFA; b) **67a**, THF, TFA.

Weiterhin wurde untersucht, ob die hergestellten Makrocyclen **107d,e,f** und **108a** in der Lage sind, Fructose (**117**) zu komplexieren. Sie wurden dazu in Chloroform gelöst und – in diesem Lösungsmittel unlösliche – Fructose (**117**) hinzugefügt. Das Experiment wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch verfolgt. Nach etwa 20 Tagen Reaktionszeit ohne Rühren hatten sich, je nach Boronsäuremakrocyclus, zwischen 44 % und 64 % der Zielverbindungen gebildet. Die cyclische Triboronsäure **108a** war den anderen Makrocyclen dabei deutlich überlegen. Sie hatte den gewünschten Komplex schon nach 4 Tagen mit 62 % Ausbeute gebildet. Weiterhin konnte bei diesen Experimenten gezeigt werden, dass alle Makrocyclen in der Lage sind, das passende Templat wieder einzufangen. Die Ausbeuten dabei lagen nach 20 Tagen Reaktionsdauer ohne Rühren zwischen 37 % und 94 %.

Damit war gezeigt, dass die hergestellten makrocyclischen Boronsäuren **107d,e,f** und **108a** in der Lage sind, Fructose (**117**) zu erkennen und zu binden. Nun wurde versucht, Fructose (**117**) mithilfe der makrocyclischen Bisboronsäure **107d** aus der wässrigen in die organische Phase zu transportieren. Extraktionsexperimente bei neutralem pH-Wert blieben allerdings erfolglos. Also wechselte man zu höheren pH-Werten und setzte außerdem ein quartäres Ammoniumsalz hinzu, das als Gegenion für die im Basischen gebildeten Boronate dienen sollte. Die NMR-Analytik ergab jedoch, dass nicht der Komplex aus Boronsäure **107d** und Zucker **117** entstanden war, sondern

dass die eingesetzte Boronsäure **107d** in zwei Schritten zum Bisphenol **119d** oxidiert worden war. Dieser lag neben dem gemischt-substituierten Makrocyclus **118d** vor.

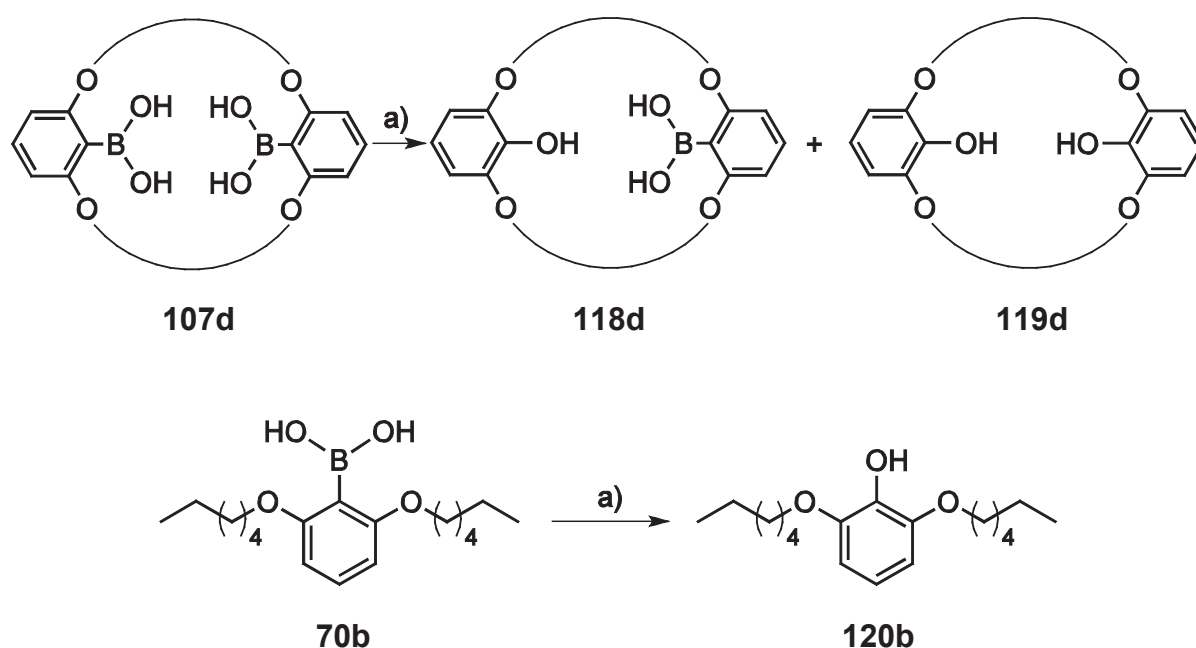


Abb. 4.7: Bei Extraktionsversuchen wurden die eingesetzten Boronsäuren oxidiert, anstatt dass sie den Zucker komplexierten und in die organische Phase transportierten.
a) CHCl_3 , Methyltrioctylammoniumchlorid, H_2O , Fructose (**117**), K_2CO_3 .

Weiterführende Experimente zeigten, dass auch die acyclische Monoboronsäure **70b** oxidiert werden konnte. Ohne quartäres Ammoniumsalz oder ohne Fructose (**117**) wurden aber so gut wie keine oxidierten Produkte gebildet. Weiterhin konnte die Funktion des Zuckers nicht von 1,3-Dihydroxyaceton übernommen werden. Die Rolle der Fructose (**117**) konnte bis zum Ende dieser Arbeit nicht abschließend abgeklärt werden und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Das größte Problem bei der Herstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Makrocyclen ist die schlechte bis sehr schlechte Löslichkeit der verwendeten Template in aprotischen Lösungsmitteln. Ziel weiterführender Untersuchungen sollte es also sein, die Polyole im Hinblick auf eine bessere Löslichkeit zu modifizieren. Dies muss vermutlich schon bei der Auswahl der zur Templatsynthese verwendeten Edukte bedacht werden, da sich eine spätere Modifikation am Gerüst als schwierig darstellt. Gerade bei der Synthese der Octahydroanthracen-Derivate **43** und **44** bietet sich an, nicht von Tetrabrom-*p*-xylol **38** auszugehen, sondern beispielsweise einen Aromaten mit längeren Alkylketten zu wählen.

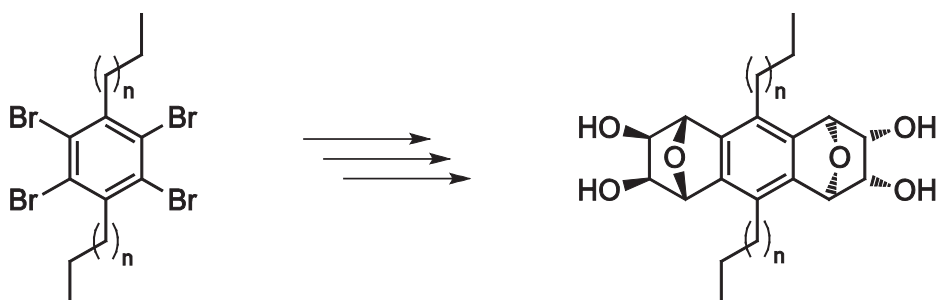


Abb. 4.8: Die Einführung löslichkeitsfördernder Gruppen sollte schon bei der Wahl der Edukte bedacht werden.

Bei der Extraktion von Fructose (**117**) aus der festen Phase zeigte die makrocyclische Trisboronsäure **108a** großes Potential. Sie konnte bisher jedoch nicht in genügend großem Maßstab hergestellt werden, um auch die Extraktion aus einer wässrigen Phase zu untersuchen. Daher sollte an dieser Stelle angeknüpft und weitere Forschungsarbeit geleistet werden. Eventuell ist unter Verwendung des Makrocyclus **108a** sogar der Transport eines Zuckers durch eine lipophile Grenzschicht zu erreichen.

Im Hinblick auf die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen den makrocyclischen Boronsäuren **107d,e,f** und **108a** und Kohlenhydraten sollte auch die Fluoreszenz-Spektroskopie nicht unbeachtet bleiben.

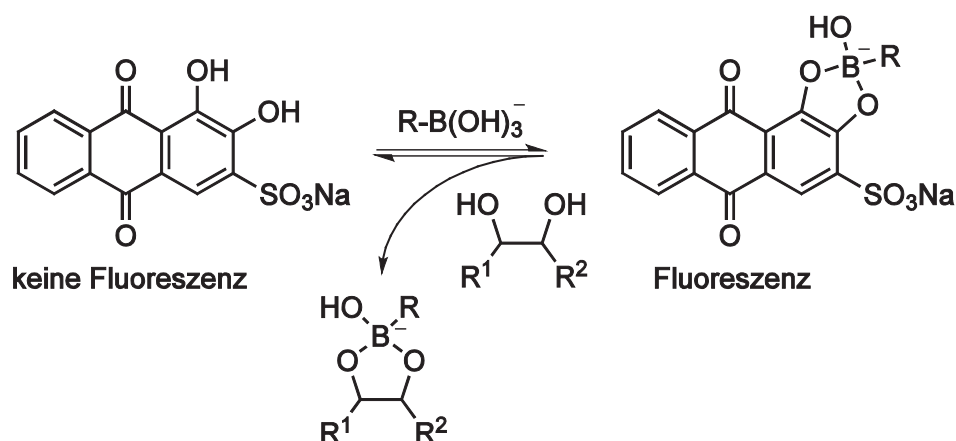


Abb. 4.9: Von WANG et al.^[97] entwickeltes System zur Bestimmungen von Assoziationskonstanten zwischen Phenylboronsäure und Kohlenhydraten mittels Fluoreszenz-Spektroskopie.

WANG et al. beschrieben beispielsweise ein System, bei dem Phenylboronsäure (**72**) mit Alizarin Rot S verestert wurde.^[97] Anschließend wurden unterschiedliche Kohlenhydrat-Lösungen hinzu titriert und die Änderung der Fluoreszenz gemessen. Anhand der erhaltenen Daten konnten Assoziationskonstanten zwischen Phenylboronsäure (**72**) und verschiedenen Kohlenhydraten bestimmt werden. Fraglich bleibt, ob dieses System ohne Weiteres auf die hier vorgestellten makrocyclischen Boronsäuren übertragen werden kann.

Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten Templaten ist die Anordnung der Hydroxyl-Gruppen in Kohlenhydraten in der Regel nicht sehr symmetrisch. Aus diesem Grund sollte in Erwägung gezogen werden, unsymmetrische makrocyclische Boronsäuren darzustellen. Die könnten für die Erkennung und Komplexierung von Kohlenhydraten besser geeignet sein als entsprechend symmetrische Boronsäuren.

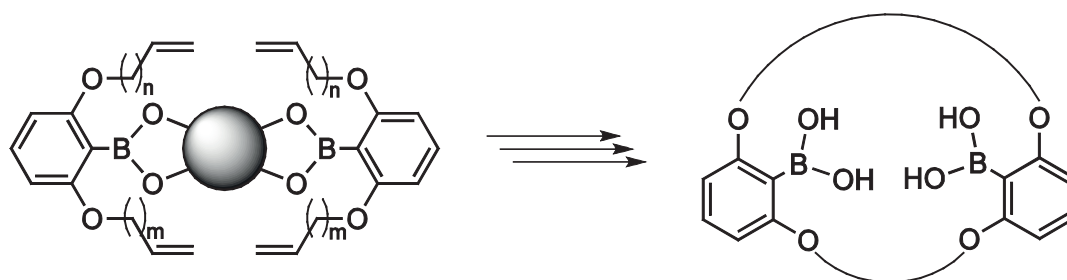


Abb. 4.10: Ausgehend von unsymmetrischen Phenylboronsäurederivaten könnten entsprechende Makrocyclen aufgebaut werden. Diese sind unter Umständen besser zur Komplexierung von Zuckern geeignet als symmetrische Makrocyclen.

Neben der Suzuki-Kupplung existiert eine weitere, interessante Möglichkeit zur Derivatisierung organischer Boronsäureester: Die Carboxylierung mithilfe

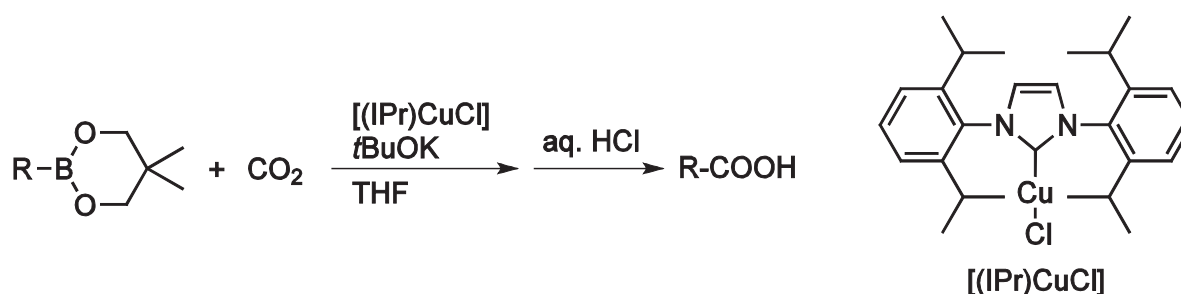


Abb. 4.11: Boronsäureester können mit CO₂ unter Einsatz von N-heterocyclischen Carben-Kupfer(I)-Komplexen in die Carbonsäure überführt werden.

N-heterocyclischer Carben-Kupfer(I)-Komplexe. Diese Methode wurde von Hou et al. 2008 vorgestellt^[221] und an einer Reihe von Alkyl- und Arylboronsäureestern getestet. Möglicherweise kann mit dieser Reaktion ein weiteres Verfahren zur *endo*-Funktionalisierung der hier behandelten Bimakrocyclen etabliert werden.

Experimenteller Teil

5 Hinweise zum experimentellen Teil

5.1 Verwendete Geräte

5.1.1 NMR-Spektren

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

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

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

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

Als interner Standard für die chemischen Verschiebungen wurde bei Messungen in Chloroform- d_1 für das ^1H -NMR Tetramethylsilan, für das ^{13}C -NMR das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels (^1H : 0.000 ppm, ^{13}C : 77.230 ppm) verwendet. Bei Messungen in Deuteriumoxid (^1H : 4.800 ppm), Dimethylsulfoxid- d_6 (^1H : 2.500 ppm, ^{13}C : 39.510 ppm) und Methanol- d_4 (^1H : 3.310 ppm, ^{13}C : 49.150 ppm) wurde das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als Referenz genutzt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Soweit nicht anders gekennzeichnet, sind alle Kopplungen 3J -Kopplungen. Die Auswertung der Spektren geschah bei bekannten Substanzen unter Zuhilfenahme der Literaturspektren. Bei unbekannten Substanzen wurden zweidimensionale Methoden (COSY, HSQC, HMBC und NOESY) verwendet.

In Verbindungen, die Boratome enthalten, ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ^{11}B -Isotop das Signal des benachbarten Kohlenstoffatoms von so geringer Intensität, dass es im ^{13}C -Spektrum nicht erkennbar ist.^[222]

5.1.2 Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

Elektrospray-Massenspektrometer MarinerTM 5280, Fa. Applied Biosystems.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics (Beschleunigungsspannung: 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm).

Bei der Auswertung der Massenspektren treten teilweise ungerade Massenpeaks auf, obwohl es sich um symmetrische Moleküle handelt. Dies liegt an der großen Anzahl an Atomen, sodass beispielsweise das Molekül mit der Summenformel $C_{68}H_{100}B_2O_{10}$ eine exakte Masse von 1098.7503 Dalton besitzt und gerundet mit 1099 angegeben wird.

5.1.3 Elementaranalysen

EuroEA3000, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector.

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

Es ist bekannt, dass es bei borhaltigen Verbindungen zu Problemen bei der Elementaranalyse kommen kann, da das Bor unter Umständen die vollständige Verbrennung der Substanz beeinträchtigt (siehe Tab. 5.1).^[223]

Tab. 5.1: Prozent-Statistik des Sulfanilamid-Standards während einer Messreihe.

| Messung Nr. | Stickstoff [%] | Kohlenstoff [%] | Wasserstoff [%] | Schwefel [%] |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| 1 | 16.2700 | 41.8400 | 4.6800 | 18.6200 |
| 2 | 16.3550 | 41.7180 | 4.7840 | 18.2980 |
| 3 | 16.1750 | 41.7580 | 4.7140 | 18.8200 |
| 4 | 15.9800 | 41.8080 | 4.6550 | 18.7120 |
| 5 ^{a)} | 16.5440 | 43.2140 | 4.7930 | 18.8520 |
| 6 | 16.1670 | 42.0100 | 4.8130 | 18.5760 |
| 7 | 16.7370 | 42.1220 | 4.5370 | 18.9140 |
| 8 | 16.4980 | 41.3520 | 4.4740 | 17.3150 |

a) Messung Nummer 5 (43.2140 % Kohlenstoff) wurde nach 14 Analysen mit Bor bestimmt. Der Sollwert liegt bei 41.8400 % Kohlenstoff, woraus sich eine Abweichung des Standards von 1.374 % ergibt.

5.1.4 IR-Spektren

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

Spectrum 100 FT-IR-Spektrometer, Fa. Perkin Elmer.

MKII Golden Gate™ Single Reflection ATR System, Fa. Specac.

5.1.5 Schmelzpunkte

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

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

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.1.6 Röntgenstrukturanalyse

STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS). Die Strukturverfeinerung wurde von Herrn Dr. Christian Näther am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel durchgeführt.

5.2 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden von den angegebenen Firmen bezogen:

| | |
|--|--|
| Amberlite IR-120; Saurer Ionentauscher | Fa. Merck, H ⁺ -Form |
| Methyltrioctylammoniumchlorid | Fa. Merck |
| Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)di-chlorruthenium; Grubbs-Katalysator erster Generation | Fa. Aldrich |
| Borantetrahydrofurankomplex | Fa. Alfa Aesar, 1 M in Tetrahydrofuran |
| Brom | Fa. Aldrich, ≥ 99% |
| 7-Brom-1-hepten | Fa. Aldrich, 97+ % |
| 11-Brom-1-undecen | Fa. Aldrich, 95 % |
| <i>tert</i> -Butylhydroperoxid-Lösung | Fa. Fluka, ~70 % in Wasser |
| <i>n</i> -Butyllithium | Fa. Aldrich, 2.5 M in <i>n</i> -Hexan |
| Calciumhydrid | Fa. Alfa Aesar, 95 % |

| | |
|--|--------------------------------|
| 9-Decen-1-ol | Fa. Aldrich, 97 % |
| Dicyclopentadien | Fa. Merck, 93 % |
| Diisopropylazodicarboxylat | Fa. Fluka, ≥ 94 %, techn. |
| 1,2-Dimethoxyethan | Fa. Acros, 99.5 % |
| 2,2-Dimethoxypropan | Fa. Fluka, 98 % |
| 4-Dimethylaminopyridin | Fa. Fluka, ≥ 98 % |
| Dimethylsulfat | Fa. Merck, ≥ 99 % |
| Eisenpulver | Fa. Merck, 99 % |
| Essigsäureanhydrid | Fa. Acros, ≥ 99 % |
| Ethylvinylether | Fa. Aldrich, 99 % |
| D-Fructose | Fa. Riedel-de Haën, puriss. |
| Furan | Fa. Fluka, ≥ 99 % |
| Galactose | Fa. Aldrich, 97 % |
| Glucose | Fa. Aldrich, 96 % |
| 1-Hexanol | Fa. Merck, 98 % |
| 5-Hexen-1-ol | Fa. Merck, ≥ 90 % |
| Hydrochinon | Fa. Merck, 99.5 % |
| <i>myo</i> -Inositol | Fa. Fluka, ≥ 99 % |
| <i>scyllo</i> -Inositol | Fa. TCI, ≥ 98 % |
| Iodbenzol | Fa. Acros, 98 % |
| 2-Iodpropan | Fa. Fluka, ≥ 98 % (GC) |
| Isobutanol | Fa. Merck, 99 % |
| Kaliumcarbonat | Fa. Fluka, ≥ 99 % |
| Kaliumhydroxid | Fa. Merck, techn. |
| Kaliumiodid | Fa. Merck, ≥ 99 % |
| Kalium- <i>tert</i> -butylat | Fa. Acros, ≥ 98 % |
| Kupfer(I)chlorid | Fa. Fluka, ≥ 97 % |
| Kupfer(II)sulfat | Fa. Fluka, ≥ 99 % |
| Mannitol | Fa. Aldrich, 98 % |
| D-Mannose | Fa. Acros, 99 % |
| Methansulfonylchlorid | Fa. Fluka, 98 % |
| <i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid-Monohydrat | Fa. Alfa Aesar, ≥ 98 % |
| Methyltriphenylphosphoniumbromid | Fa. Fluka, ≥ 98 % |
| Natrium | Fa. Merck, ≥ 99 % |

| | |
|---------------------------------------|--|
| Natriumchlorid | Fa. Acros, p.a. |
| Natriumhydrogencarbonat | Fa. Fluka, $\geq 99\%$ |
| Natriumhydrogensulfit | Fa. Merck, $\geq 99\%$ |
| Natriumhydroxid | Fa. Merck, rein |
| Natriumsulfit | Fa. Riedel-de Haën, $\geq 96\%$ |
| 2,5-Norbornadien | Fa. Lancaster, 97% |
| 1,7-Octadien | Fa. Fluka, $\geq 97\%$ (GC) |
| Osmiumtetroxid-Lösung | Fa. Fluka, 2.5% in <i>tert</i> -Butanol |
| Palladium auf Aktivkohle | Fa. Fluka, 10% Pd, puriss. |
| 1-Pentanol | Fa. Merck, 99% |
| 4-Penten-1-ol | Fa. Alfa Aesar, $\geq 98\%$ |
| Phenylboronsäure | Fa. Acros, $98+\%$ |
| Resorcin | Fa. Riedel-de Haën, techn. |
| Salicylaldehyd | Fa. Acros, 99% (GC) |
| Salzsäure | Fa. Merck, $\geq 32\%$ |
| Tetrabutylammoniumbromid | Fa. Fluka, $\geq 98\%$ (Br) |
| Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium | Fa. Alfa Aesar, 99% |
| <i>p</i> -Toluolsulfonsäure | Fa. Merck, $\geq 98\%$ |
| Trifluoressigsäure | Fa. Riedel-de Haën, $\geq 98\%$ |
| Trimethylborat | Fa. Fluka, $\geq 99\%$ (GC) |
| Triphenylphosphin | Fa. BASF, $\geq 99.5\%$ (GC) |
| Vinylencarbonat | Fa. Acros, 98% |
| Wasserstoffperoxid-Lösung | Fa. Merck, 30% in Wasser |
| <i>p</i> -Xylol | Fa. Merck, 98% |
| Zinkpulver | Fa. Janssen Chimica |

5.3 Eingesetzte Lösungsmittel

5.3.1 Wasserfreie Lösungsmittel

Das jeweilige Lösungsmittel wurde mehrere Stunden über dem angegebenen Trockenmittel unter Rückfluss erhitzt, destilliert und soweit möglich direkt nach der Destillation eingesetzt. Andernfalls wurde das Lösungsmittel über Molekularsieb 4 \AA gelagert. Methanol wurde über Molekularsieb 3 \AA gelagert.

| | | |
|------------------|------------------------------------|---|
| Aceton | Fa. Biesterfeld, techn. | Phosphorpentoxid |
| Benzol | Fa. Fluka, $\geq 99\%$ (GC), purum | Natrium mit Benzophenon als Indikator (Blaufärbung) |
| Chloroform | Fa. Biesterfeld, reinst | Calciumchlorid |
| Dichlormethan | Fa. Biesterfeld, reinst | Calciumhydrid |
| Diethylether | Fa. Biesterfeld, 99% | Natrium mit Benzophenon als Indikator (Blaufärbung) |
| Ethanol | Fa. Walther, reinst | Natrium |
| Methanol | Fa. Merck, p.a. | Magnesium |
| <i>n</i> -Pentan | Fa. Biesterfeld, techn. | Calciumchlorid |
| Tetrahydrofuran | Fa. Merck, reinst | Lithiumaluminiumhydrid mit Triphenylmethan als Indikator (Rotfärbung) |
| Toluol | Fa. Biesterfeld, techn. | Natrium mit Benzophenon als Indikator (Blaufärbung) |

5.3.2 Weitere Lösungsmittel

Folgende Lösungsmittel wurden bei den angegebenen Firmen gekauft und ohne weitere Reinigung in den Synthesen eingesetzt.

| | |
|------------------------------|--|
| <i>tert</i> -Butanol | Fa. Lancaster, 99 % |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid | Fa. Fluka, $\geq 99.8\%$, $\leq 0.0075\%$ H ₂ O |
| Dimethylsulfoxid | Fa. Merck, 99.8 % |
| <i>n</i> -Hexan | Fa. Fluka, $\geq 95\%$ |
| 1,4-Dioxan | Fa. Grüssing GmbH, 99.5 % |
| 1-Methyl-2-pyrrolidon | Fa. Acros, 99 % |
| Pyridin | Fa. Riedel-de Haën, $\geq 99.5\%$, $\leq 0.01\%$ H ₂ O |
| Tetrachlorkohlenstoff | Fa. VWR, 99.98 % |

Folgende Lösungsmittel wurden bei vermindertem Druck durch Destillation gereinigt:

| | |
|------------|-------------------------|
| Cyclohexan | Fa. Biesterfeld, reinst |
|------------|-------------------------|

| | |
|----------------------|-------------------------|
| Essigsäureethylester | Fa. Biesterfeld, techn. |
| Isopropanol | Fa. Biesterfeld, techn. |

5.4 Adsorbentien für die Säulenchromatographie und zur Filtration

| | |
|--------------------|---|
| Aluminiumoxid | Fa. Fluka, Korngröße 0.05 – 0.15 mm, pH = 9.5 |
| DC-Aluminiumfolien | Fa. Merck, Kieselgel 60 F254 |
| Kieselgel | Fa. Macherey-Nagel, Korngröße 0.04 – 0.063 mm |

5.5 Trockenmittel

| | |
|------------------|----------------------------|
| Calciumchlorid | Fa. Merck, reinst |
| Magnesiumsulfat | Fa. Riedel-de Haën, reinst |
| Natriumsulfat | Fa. Merck, reinst |
| Phosphorpentoxid | Fa. Merck, 97 % |
| Sicapent | Fa. Merck |

6 Nomenklatur

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Zielmolekülen handelt es sich in vielen Fällen um polycyclische Strukturen, bei deren Benennung die Standard-Nomenklatur nach IUPAC^[224] schnell an ihre Grenzen stößt. Als Ergänzung empfiehlt sich daher die Verwendungen der Erweiterung des „von-Baeyer-Systems zur Benennung bi- oder polycyclischer Ringsysteme“^[225] in Kombination mit der Phannomenklatur.^[226, 227] Diese beiden Methoden zur Benennung komplexer, cyclischer Moleküle soll in den folgenden Abschnitten 6.1 und 6.2 kurz behandelt werden.

6.1 Das „von-Baeyer-System zur Benennung bi- oder polycyclischer Ringsysteme“

Das „von-Baeyer-System zur Benennung bi- oder polycyclischer Ringsysteme“ ist in der Regel R-2.4.2 der IUPAC-Empfehlungen zur Nomenklatur organischer Verbindungen von 1993 beschrieben.^[224] Es wurde 2002 für komplizierte Fälle erweitert.^[225]

Die generelle Vorgehensweise zur Benennung bi- oder polycyclischer Verbindungen besteht darin, diesen Verbindungen ein bicyclisches Grundsystem zuzuordnen, indem man den Hauptring und die Hauptbrücke einer Verbindung bestimmt. Als nächstes werden alle weiteren Brücken bestimmt. Ihre Kennzeichnung erfolgt durch die Angabe der zwei Brückenkopf-atome sowie durch die Nennung der Anzahl der in der Brücke enthaltenen Atome. Der vollständige Name der bi- oder polycyclischen Verbindung zeigt schließlich auch die Zahl der Ringe sowie die Gesamtzahl der Gerüst-atome im Ringsystem an. Hetero-atome, Substituenten und ungesättigte Atome und Bindungen werden nach den bekannten Regeln gekennzeichnet. Die Bezeichnung von Stereozentren erfolgt nach der CIP-Nomenklatur^[228-230] und wird dem Namen der polycyclischen Verbindung in runden Klammern vorangestellt.

Die komplette Aufzählung aller, in dieser IUPAC-Empfehlung vorgesehenen Vorgehensweisen würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Daher sei an dieser Stelle auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen.^[224, 225]

6.2 Die Phannomenklatur

Die Phannomenklatur, eine Empfehlungen zur Namensgebung für komplexe polymakrocyclische Verbindungen, wurde von der IUPAC 1998^[226] veröffentlicht und 2002^[227] erweitert.

Das Prinzip der Phannomenklatur beruht darauf, eine komplexe Struktur auf einen einfachen Ring, ein Ringsystem oder sogar eine Kette zu reduzieren. Dabei bedient man sich der bekannten Austausch- oder „a“-Nomenklatur, bei der ein Gerüstatom einer Verbindung durch ein anderes Atom ersetzt wird. Die Anzahl der daran gebundenen Wasserstoffatome wird entsprechend angepasst. In der Phannomenklatur wird nun kein einzelnes Atom ausgetauscht, sondern eine mehratomige, cyclische Struktureinheit. Das wird im neuen Verbindungsnamen durch die Endung -phan gekennzeichnet. Die weitere Vorgehensweise ist im Folgenden kurz zusammengefasst.

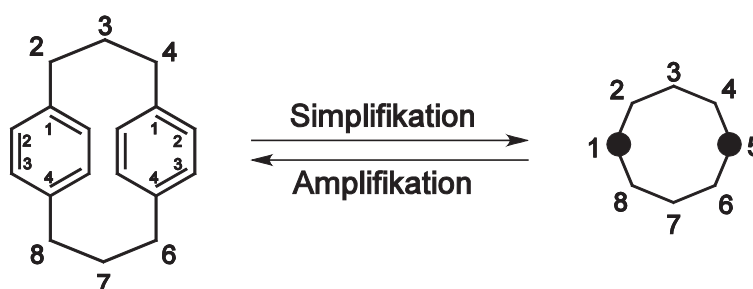


Abb. 6.1: Simplifikation und Amplifikation bei der Phannomenklatur am allgemeinen Beispiel. Superatome sind als schwarze Punkte dargestellt.

Der erste Schritt ist die auch als Simplifikation bezeichnete Vereinfachung der zu benennenden Struktur. Dabei werden Ringsysteme wie oben beschrieben durch sogenannte Superatome ersetzt. In den angegebenen Beispielen werden sie als dicke Punkte dargestellt. Damit hat man ein vereinfachtes mono-, bi- oder polymakrocyclisches Gerüst oder auch eine Spiroverbindung erhalten. Diese Struktur wird nach den geltenden Regeln nummeriert und benannt.

Der zweite Schritt ist die Erweiterung, auch Amplifikation genannt. Hierbei werden die durch Superatome ersetzen Ringsysteme wieder mit in den Namen einbezogen. Sie werden dann als Amplifikanten bezeichnet. In Anlehnung an die

Austauschnomenklatur wird an den Namen des jeweiligen Ringsystems die Endung -a angefügt, also zum Beispiel -benzena, -cyclobutana oder -pyrimidina.

Im dritten Schritt werden die Positionen der Superatome festgelegt. Dazu wird jedem Amplifikanten ein sogenannter Lokant vorangestellt, der die Position im vereinfachten Gerüst angibt. Die Verknüfungsposition der Amplifikanten wird in einem zweiten Lokantensatz festgelegt, der direkt hinter dem Positionslokanten in runden Klammern angefügt wird. Die Bezifferung soll stets so erfolgen, dass möglichst kleine Positionslokanten und Verknüfungslokantensätze entstehen. Außerdem wird immer zuerst der Verknüfungslokant genannt, der mit dem niedriger nummerierten Atom im vereinfachten Gerüst verbunden ist.

Die Reihenfolge der Amplifikanten im Phannamen richtet sich nach den gängigen Regeln, so dass Heterocyclen Vorrang vor reinen Carbocyclen haben. Stickstoffhaltige Amplifikanten werden vor sauerstoffhaltigen genannt, größere Ringsysteme vor kleineren, Ringsysteme mit mehr Heteroatomen vor denen mit weniger Heteroatomen und weniger hydrierte Systeme vor stärker hydrierten Systemen.

Falls das vereinfachte Gerüst noch Heteroatome enthält, so müssen diese nach der „a“-Nomenklatur benannt werden und dem vorher vollständig benannten System mit einem entsprechenden Positionslokanten vorangestellt werden. Wenn ein Amplifikant noch nicht abgedeckte Heteroatome enthält oder die Position seiner Substituenten anzugeben ist, so erfolgt dies ebenfalls nach der „a“-Nomenklatur. Dabei setzt sich der Positionslokant aus der Nummer des Amplifikanten und dem entsprechenden Verknüfungslokanten innerhalb des Amplifikanten zusammen. Letzterer wird als Exponent geschrieben.

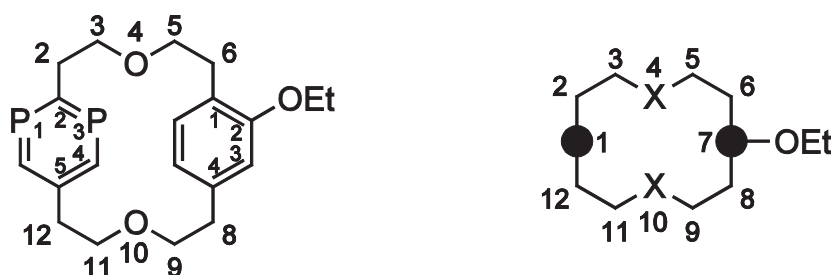


Abb. 6.2: Der Name der abgebildeten Verbindung lautet nach den beschriebenen Regeln 72-Ethoxy-4,10-dioxa-11,13-diphospha-1(2,5),7(1,4)-dibenzenacyclododecaphan.

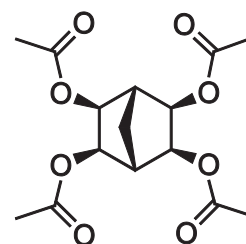
7 Synthesen

7.1 Darstellung der Template

7.1.1 Darstellung des Norbornantetraols 4

7.1.1.1 *all-exo-2,3,5,6-Tetraacetoxybicyclo[2.2.1]heptan (6)*

1.02 ml (0.923 g, 10.1 mmol) Norbornadien (**5**) wurden in 11.6 ml Aceton und 1.2 ml Wasser gelöst und anschließend 3.54 g (26.2 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat hinzugefügt. Im Anschluss wurde unter Stickstoffatmosphäre ein Gemisch aus 4.40 ml *tert*-Butylalkohol, 1.00 ml (80.0 μ mol) 2.5 % Osmiumtetroxid-Lösung (2.5 % in *tert*-Butylalkohol) und 22 μ l (0.16 mmol) 70 %, wässr. *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung hinzuge tropft. Nun wurde 2.5 h bei Raumtemp. gerührt und danach wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zum Rückstand gab man 5 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml Pyridin, um anschließend weitere 18 h bei Raumtemp. zu rühren. Nach Zugabe von 20 ml Essigsäureethylester, 45 ml Dichlormethan und 20 ml 1 M, wässr. Natriumsulfit-Lösung erfolgte die Phasentrennung. Die org. Phase wurde mit 20 ml ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 20 ml ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Extraktion der vereinigten wässr. Phasen mit 20 ml Dichlormethan folgte die Vereinigung der org. Phasen, welche daraufhin über Magnesiumsulfat getrocknet wurden. Dann entfernte man die Lösungsmittel i. Vak. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (1:1, R_f = 0.57). Abschließend wurde aus Cyclohexan/Essigsäureethylester umkristallisiert und man erhielt einen farblosen, kristallinen Feststoff **6**.



Ausb.: 2.43 g (7.40 mmol, 73 %),

Lit.^[73, 74]: 89 %.

Schmp.: 135 °C,

Lit.^[73, 74]: 135–136 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.93 (br. s, 2 H, CH_2), 2.04 (s, 12 H, CH_3), 2.40 (t, J = 1.4 Hz, 2 H, CH), 4.82 (s, 4 H, OCH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (< 1) $[\text{M}]^+$, 285 (26) $[\text{M} - \text{COCH}_3]^+$, 225 (63), 95 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 329 (15) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 269 (100) $[\text{M} - \text{OOCCH}_3]^+$.

7.1.1.2 *all-exo-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetraol* (**4**)

1.50 g (4.57 mmol) *all-exo*-2,3,5,6-Tetraacetylbicyclo[2.2.1]-heptan (**6**) wurden in 100 ml trockenem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 630 mg (27.4 mmol) Natrium in 50 ml trockenem



Methanol rührte man 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. und säuerte dann mit Amberlite IR-120 (H^+ -Form) bis auf pH = 4 an. Nach Entfernung des Ionentauschers durch Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Umkristallisieren aus Ethanol konnte ein leicht gelber, pulveriger Feststoff **4** erhalten werden.

Ausb.: 683 mg (4.26 mmol, 93 %),

Lit.^[73, 74]: 89 %.

Schmp.: 192 °C,

Lit.^[73, 74]: 191–194 °C.

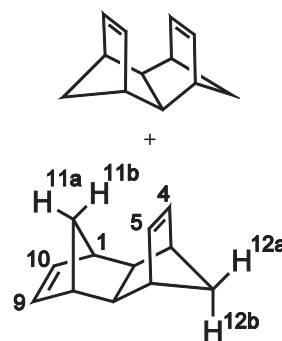
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOH-d_4 , 25 °C): δ = 1.64 (br. s, 2 H, CH_2), 2.00 (t, J = 1.4 Hz, 2 H, CH), 3.54 (s, 4 H, OCH) ppm.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 161 (44) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 125 (100) $[\text{M} - 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$, 107 (35) $[\text{M} - 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$.

7.1.2 Darstellung des *syn*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **21** und des *anti*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **22**

7.1.2.1 (1*R**,2*s**,3*S**,6*R**,7*r**,8*S**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien (**17**)ⁱⁱⁱ und (1*R**,3*R**,6*S**,8*S**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien (**18**)

72.3 ml (65.8 g, 714 mmol) Norbornadien (**5**), 62.3 ml (50.0 g, 758 mmol) Cyclopentadien (**7**) (frisch durch Destillation aus Dicyclopentadien hergestellt) und eine Mikrospatelspitze (ca. 10 mg) Hydrochinon wurden in einen 500 ml Autoklaven gegeben und dieser dreimal bei 8 bar Vordruck mit Stickstoff gespült. Im Anschluss hieran wurde unter Rühren 19 h bei 14 bar auf 190 °C erhitzt. Die erhaltene Mischung wurde durch fraktionierende Destillation gereinigt. Es wurde eine klare Flüssigkeit erhalten. Eine Trennung des Isomerengemisches konnte nicht erreicht werden.



Ausb.: 39.9 g (253 mmol, 35 %),

Lit.^[231]: 20 %.

Sdp.: 55 °C (0.10 mbar),

Lit.^[231]: 70 °C (2 Torr).

Isomerenverhältnis (NMR) von **17** und **18**: 1 : 4.

(1*R**,2*s**,3*S**,6*R**,7*r**,8*S**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien (**17**)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.46–1.54 (m, 4 H, 11a-*H*, 11b-*H*, 12a-*H*, 12b-*H*), 2.55–2.62 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 6-*H*, 8-*H*), 2.72–2.77 (m, 2 H, 2-*H*, 7-*H*), 5.29 (t, 4 H, *J* = 1.8 Hz, 4-*H*, 5-*H*, 9-*H*, 10-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 158 (100) [M]⁺, 143 (26) [M – CH₃]⁺, 128 (28) [M – 2 CH₃]⁺.

ⁱⁱⁱ Bei den Kohlenstoffatomen C-2 und C-7 handelt es sich um pseudoasymmetrische Zentren. Ihre Benennung erfolgt mit kleinen Deskriptoren *r* oder *s*. Bei der Bestimmung der Priorität ihrer Nachbarn bekommt der (*R*)-konfigurierte Substituent die höhere Priorität.^[228–230] Dies gilt für ähnliche Verbindungen analog.

MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 159 (100) $[M + H]^+$.

(1*R,3*R**,6*S**,8*S**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien (18)**

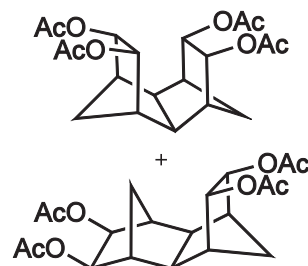
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.95 (m_c, 1 H, 12b-*H*), 1.46–1.54 (m, 1 H, 11b-*H*), 1.62 (m_c, 1 H, 11a-*H*), 2.19 (m_c, 2 H, 1-*H*, 8-*H*), 2.47 (m_c, 2 H, 3-*H*, 6-*H*), 2.51–2.60 (m, 1 H, 12a-*H*), 2.67 (m_c, 2 H, 2-*H*, 7-*H*), 6.03 (m_c, 2 H, 4-*H*, 5-*H*), 6.20 (m_c, 2 H, 9-*H*, 10-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 158 (100) $[M]^+$, 143 (26) $[M - CH_3]^+$, 128 (28) $[M - 2 CH_3]^+$.

MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 159 (100) $[M + H]^+$.

7.1.2.2 (1*R,2*r**,3*S**,4*S**,5*R**,6*R**,7*s**,8*S**,9*S**,10*R**)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (19) und (1*R**,3*R**,4*R**,5*S**,6*S**,8*S**,9*S**,10*R**)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (20)**

7.00 g (44.2 mmol) eines Gemisches aus (1*R**,3*R**,6*S**,8*S**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien (18) und (1*R**,2*s**,3*S**,6*R**,7*r**,8*S**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien (17) wurden in 90 ml Aceton und 10 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 15.0 g (111 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat gegeben. Unter Rühren wurde eine Lösung aus 200 μ l (1.55 mmol) *tert*-



Butylhydroperoxid, 30 ml *tert*-Butylalkohol und 2.33 ml (0.175 mmol) Osmiumtetroxid-Lösung (2.5 % in *tert*-Butylalkohol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 92 h bei Raumtemp. gerührt. Dann entfernte man die Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde mit 21.4 ml (226 mmol) Essigsäureanhydrid und 42.8 ml (530 mmol) Pyridin versetzt und 26 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 80 ml Essigsäureethylester, 200 ml Dichlormethan und 80 ml 1 M, wässr. Natriumsulfit-Lösung zugegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde je einmal mit 80 ml ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässr. Phasen wurden dreimal

mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dann filtrierte man mit Essigsäureethylester über wenig Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. reinigte man das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (4:1) und erhielt zwei farblose Substanzen.

Ausb.:

endo, endo-Produkt (**19**): 1.73 g (4.39 mmol, 10 %).

endo, exo-Produkt (**20**): 8.25 g (20.9 mmol, 47 %).

(1*R,2*r**,3*S**,4*S**,5*R**,6*R**,7*s**,8*S**,9*S**,10*R**)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo-[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (**19**):**

DC (Dichlormethan/Essigsäureethylester, 4:1): $R_f = 0.52$.

Schmp.: 192 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 1.48$ (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2 H, 11b-*H*, 12b-*H*), 2.02 (s, 12 H, OOC-CH₃), 2.16 (d, $^2J = 10.0$ Hz, 2 H, 11a-*H*, 12a-*H*), 2.33–2.36 (m, 2 H, 2-*H*, 7-*H*), 2.36–2.39 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 6-*H*, 8-*H*), 5.41 (d, $J = 2.2$ Hz, 4 H, 4-*H*, 5-*H*, 9-*H*, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 20.85$ (q, OOC-CH₃), 41.90 (t, 11-C, 12-C), 44.07 (d, 2-C, 7-C), 45.72 (d, 1-C, 3-C, 6-C, 8-C), 72.90 (d, 4-C, 5-C, 9-C, 10-C), 169.82 (s, OOC-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2969$ (m, aliph. CH), 1731 (s, C=O), 1368 (s, CH₃), 1224 (2 s, C-O) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 394 (4) [M]⁺, 351 (45) [M – COCH₃]⁺, 309 (49) [M – 2 COCH₃ + H]⁺, 249 (56) [M – (COCOCH₃)₂ + H]⁺.

MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 395 (33) $[M + H]^+$, 335 (100) $[M - OCOCH_3 + 2 H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{26}O_8$, ber. C 60.90, H 6.64; gef. C 60.86, H 6.86.

(1*R,3*R**,4*R**,5*S**,6*S**,8*S**,9*S**,10*R**)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo-[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (20):**

DC (Dichlormethan/Essigsäureethylester, 4:1): R_f = 0.65.

Schmp.: 171 °C.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.31 (d, 2J = 10.3 Hz, 1 H, 12b-*H*), 1.42 (d, 2J = 12.4 Hz, 1 H, 11b-*H*), 1.78 (d, 2J = 12.4 Hz, 1 H, 11a-*H*), 1.81 (m_c, 2 H, 2-*H*, 7-*H*), 1.97 (d, 2J = 10.3 Hz, 1 H, 12a-*H*), 2.01 (s, 6 H, OOC- CH_3), 2.02 (s, 6 H, OOC- CH_3), 2.34–2.38 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 6-*H*, 8-*H*), 4.58 (d, J = 2.0 Hz, 2 H, 9-*H*, 10-*H*), 5.13 (d, J = 1.9 Hz, 2 H, 4-*H*, 5-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 20.90 (q, OOC- CH_3), 31.31 (t, 12-C), 37.83 (t, 11-C), 41.46 (d, CH, 1-C, 8-C), 43.24 (d, 2-C, 7-C), 45.83 (d, 3-C, 6-C), 72.74 (d, 9-C, 10-C), 77.04 (d, 4-C, 5-C), 170.14 (s, OOC- CH_3), 170.31 (s, OOC- CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965 (m, aliph. CH), 1731 (s, C=O), 1371 (s, CH_3), 1229, 1215 (2 s, C-O) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 394 (18) $[M]^+$, 351 (67) $[M - COCH_3]^+$, 309 (56) $[M - 2 COCH_3 + H]^+$, 249 (100) $[M - (COCOCH_3)_2 + H]^+$.

MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 395 (52) $[M + H]^+$, 335 (100) $[M - OCOCH_3 + 2 H]^+$.

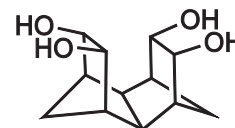
Elementaranalyse: $C_{20}H_{26}O_8$, ber. C 60.90, H 6.64; $C_{20}H_{26}O_8 \cdot 0.25 C_4H_8O_2$, ber. C 60.56, H 6.78, gef. C 60.59, H 6.84.

7.1.2.3 Allgemeine Vorschrift A zur Entschützung der Tetraacetate **19** und **20**

Das zu entschützende Tetraacetat wurde unter Stickstoffatmosphäre in der angegebenen Menge Methanol gelöst. Dann wurde eine frisch hergestellte Natriummethanolat-Lösung hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde solange Amberlite IR-120 (H⁺-Form) hinzugefügt, bis der pH-Wert ungefähr 4 betrug. Nach Entfernung des Ionentauschers durch Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Umkristallisieren aus Ethanol konnte ein leicht gelber, pulveriger Feststoff erhalten werden.

7.1.2.4 (1*R**,2*r**,3*S**,4*S**,5*R**,6*R**,7*s**,8*S**,9*S**,10*R**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]-dodecan-4,5,9,10-tetraol (**21**)

Allgemeine Vorschrift A (siehe Abschnitt 7.1.2.3), Ansatzgröße:
1.454 g (3.686 mmol) Tetraacetat **19** in 60 ml Methanol und
509 mg (22.1 mmol) Natrium in 40 ml Methanol.



Ausb.: 792 mg (3.50 mmol, 95 %).

Schmp.: 237 °C.

¹H-NMR (600 MHz, MeOH-d₄, 25 °C): δ = 1.33 (d, ²*J* = 9.9 Hz, 2 H, 11b-*H*, 12b-*H*), 2.08 (d, ²*J* = 9.9 Hz, 2 H, 11a-*H*, 12a-*H*), 2.18 (m_c, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 6-*H*, 8-*H*), 2.26 (m_c, 2 H, 2-*H*, 7-*H*), 4.26 (d, *J* = 2.0 Hz, 4 H, 4-*H*, 5-*H*, 9-*H*, 10-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeOH-d₄, 25 °C): δ = 41.01 (t, 11-C, 12-C), 46.03 (d, 2-C, 7-C), 49.58 (d, 1-C, 3-C, 6-C, 8-C), 71.53 (d, 4-C, 5-C, 9-C, 10-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3268 (s, OH), 2957, 2937, 2911 (3 s, aliph. CH), 1040 (s, C-OH) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 226 (8) [M]⁺, 208 (39) [M – H₂O]⁺, 190 (91) [M – 2 H₂O]⁺, 172 (33) [M – 3 H₂O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 227 (32) $[M + H]^+$, 209 (67) $[M - H_2O + H]^+$, 191 (100) $[M - 2 H_2O + H]^+$, 173 (36) $[M - 3 H_2O + H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{12}H_{18}O_4$, ber. C 63.70, H 8.02; $C_{12}H_{18}O_4 \cdot 0.25 C_2H_5OH$, ber. C 63.14, H 8.27, gef. C 63.32, H 8.22.

7.1.2.5 (1*R**,3*R**,4*R**,5*S**,6*S**,8*S**,9*S**,10*R**)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4,5,9,10-tetraol (**22**)

Allgemeine Vorschrift A (siehe Abschnitt 7.1.2.3),
Ansatzgröße: 1.454 g (3.686 mmol) Tetraacetat **20** in 60 ml
Methanol und 509 mg (22.1 mmol) Natrium in 40 ml
Methanol.



Ausb.: 796 mg (3.52 mmol, 95 %).

Schmp.: 238 °C.

¹H-NMR (600 MHz, MeOH- d_4 , 25 °C): δ = 1.11–1.15 (m, 2 H, 11b-*H*, 12b-*H*), 1.56–1.60 (m, 1 H, 11a-*H*), 1.58–1.60 (m, 2 H, 2-*H*, 7-*H*), 1.88 (dt, 2J = 10.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, 12a-*H*), 2.03–2.05 (m, 2 H, 1-*H*, 8-*H*), 2.15 (m_c, 2 H, 3-*H*, 6-*H*), 3.46 (d, J = 2.0 Hz, 2 H, 9-*H*, 10-*H*), 4.06 (d, J = 1.7 Hz, 2 H, 4-*H*, 5-*H*) ppm.

• **¹³C-NMR** (150 MHz, MeOH- d_4 , 25 °C): δ = 29.98 (t, 12-C), 36.80 (t, 11-C), 44.85 (d, CH, 1-C, 8-C), 45.10 (d, 2-C, 7-C), 49.54 (d, 3-C, 6-C), 71.29 (d, 9-C, 10-C), 76.41 (d, 4-C, 5-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3266 (s, OH), 2957, 2937, 2911 (3 s, aliph. CH), 1040 (s, C-OH) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (8) $[M]^+$, 208 (41) $[M - H_2O]^+$, 190 (85) $[M - 2 H_2O]^+$, 172 (34) $[M - 3 H_2O]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 227 (48) $[M + H]^+$, 209 (83) $[M - H_2O + H]^+$, 191 (100) $[M - 2 H_2O + H]^+$, 173 (29) $[M - 3 H_2O + H]^+$.

MS (MALDI-TOF, DHB): m/z = 249 $[M + Na]^+$.

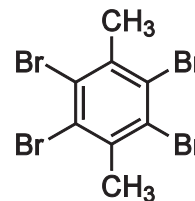
HR-MS (ESI, MeOH): $C_{12}H_{18}O_4$ (226.12), $C_{12}H_{18}O_4 + Na^+$, ber. 249.1097, gef. 249.1041 ($\Delta = -24$ ppm); $C_{11}^{13}CH_{18}O_4 + Na^+$, ber. 250.1136, gef. 250.1163 ($\Delta = 12$ ppm).

Elementaranalyse: $C_{12}H_{18}O_4$, ber. C 63.70, H 8.02; gef. C 63.46, H 8.26.

7.1.3 Darstellung der Octahydroanthracen-Derivate 43 und 44

7.1.3.1 1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-dimethylbenzol (38)

10.0 g (94.2 mmol) *p*-Xylol (**37**) und 1.0 g Eisenpulver wurden in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und bei Raumtemp. über 5 h 24.0 ml (440 mmol) Brom zugetropft. Danach wurde über 24 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluss gerührt, zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Dann wurde dreimal mit je 50 ml 10 % wässr.



Natriumhydrogensulfit-Lösung, dreimal mit je 100 ml 10 % Natriumhydroxid-Lösung und fünfmal mit je 100 ml deion. Wasser gewaschen. Nach Trocknung der vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Chloroform umkristallisiert und man erhielt farblose, nadelförmige Kristalle.

Ausb.: 17.6 g (41.7 mmol, 44 %),

Lit.^[199]: 94 %.

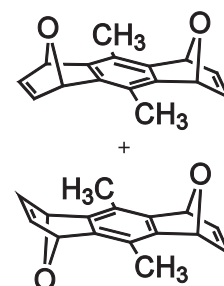
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.80 (s, 6 H, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 426, 424, 422, 420, 418 (16, 66, 100, 69, 18) [M]⁺, 345, 343, 341, 339 (9, 28, 28, 10) [M – Br]⁺, 264, 262, 260 (6, 13, 7) [M – 2 Br]⁺, 183, 181 (7, 8) [M – 3 Br]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 426, 424, 422, 420, 418 (16, 66, 100, 69, 18) [M]⁺, 346, 344, 342, 340 (9, 24, 27, 10) [M + H – Br]⁺, 265, 263, 261 (5, 7, 5) [M + H – 2 Br]⁺, 183, 181 (3, 3) [M – 3 Br]⁺.

7.1.3.2 (1*R,5*S**,8*R**,12*S**)-3,10-Dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,6,9,13-pentaen (39) und (1*R**,5*R**,8*S**,12*S**)-3,10-Dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,6,9,13-pentaen (40)**

10.0 g (23.7 mmol) 1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-dimethylbenzol (**38**) und 28.2 ml (26.5 g, 388 mmol) Furan (**30**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 300 ml trockenem Toluol gelöst und das Gemisch wurde auf -78 °C heruntergekühlt. Dann tropfte man innerhalb von 5 h 20.7 ml (51.7 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium, gelöst in 60 ml trockenem *n*-Hexan hinzu und hielt die Temperatur bei -78 °C. Anschließend rührte man noch 88 h und ließ die Reaktionsmischung dabei langsam bis auf Raumtemp. warm werden. Dann stoppte man die Reaktion durch Zugabe von 20 ml Methanol und rührte noch 1 h. Anschließend wurde der Ansatz dreimal mit je 50 ml deion. Wasser gewaschen. Die wässr. Phase extrahierte man zweimal mit je 50 ml Dichlormethan. Dann trocknete man die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt wurde anschließend in Aceton aufgenommen, zum Sieden erhitzt und der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag abgetrennt. Hierbei handelte es sich um das *anti*-Produkt **40**. Die restliche Lösung wurde eingeeengt und der zurückgebliebene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (4:1) gereinigt. Es wurden zwei leicht gelbe Feststoffe erhalten.



syn-Produkt 39:

DC (Dichlormethan/Essigsäureethylester, 4:1): $R_f = 0.59$.

Ausb.: 1.41 g (5.92 mmol, 25 %),

Lit.^[232]: 27 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 2.24$ (s, 6 H, CH₃), 5.70 (t, $J = 0.9$ Hz, 4 H, OCH), 7.03 (t, $J = 1.0$ Hz, 4 H, CH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 238 (100) [M]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 239 (100) $[M + H]^+$.

anti-Produkt 40:

DC (Dichlormethan/Essigsäureethylester): R_f = 0.67.

Ausb.: 1.88 g (7.90 mmol, 33 %),

Lit.^[232]: 25 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.25 (s, 6 H, CH₃), 5.70 (t, J = 1.0 Hz, 4 H, OCH), 7.02 (t, J = 0.9 Hz, 4 H, CH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 238 (100) $[M]^+$.

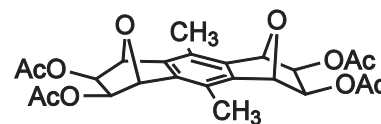
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 239 (100) $[M + H]^+$.

7.1.3.3 Allgemeine Vorschrift B zur Bishydroxylierung der Diene 39 und 40

Das zu acetylierende Dien wurde in einer Mischung aus Aceton und deion. Wasser suspendiert und mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat versetzt. Hierzu wurde ein Gemisch aus *tert*-Butylhydroperoxid, *tert*-Butylalkohol und Osmiumtetroxid-Lösung (2.5 % in *tert*-Butylalkohol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 71 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Essigsäureanhydrid und Pyridin versetzt und weitere 20 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung eines Ansatzes mit etwa 800 mg Dien wurden im Anschluss 20 ml Essigsäureethylester, 45 ml Dichlormethan und 20 ml 1 M Natriumsulfit-Lösung zugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt und mit 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 20 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässr. Phasen wurden zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Dann wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt reinigte man wie beschrieben.

7.1.3.4 (1*R,5*S**,6*S**,7*R**,8*R**,12*S**,13*S**,14*R**)-6,7,13,14-Tetraacetoxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (41)**

Allgemeine Vorschrift B (siehe Abschnitt 7.1.3.3),
Ansatzgröße: 800 mg (3.36 mmol) (1*R**,5*S**,8*R**,
12*S**)-3,10-Dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.



1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]-hexadeca-2(11),3,6,9,13-pentaen (**39**) und 1.17 g (8.68 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat in 5.0 ml Aceton und 0.5 ml deion. Wasser, dann ein Gemisch aus 7.3 μ l (0.053 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid (70 % in Wasser), 2.0 ml *tert*-Butylalkohol und 332 μ l (27.0 μ mol) Osmiumtetroxid-Lösung (2.5 % in *tert*-Butylalkohol), danach 2.0 ml Essigsäureanhydrid und 4.0 ml Pyridin. Das Rohprodukt reinigte man durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Dioxan (4:1, R_f = 0.28). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.352 g (2.850 mmol, 85 %).

Schmp.: ab 280 °C Zersetzung.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.17 (s, 12 H, OOCCH₃), 2.33 (s, 6 H, C_{Ar}CH₃), 4.88 (s, 4 H, CHOOC), 5.35 (s, 4 H, OCH) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 15.11 (q, CH₃), 21.97 (q, OOCCH₃), 72.29 (d, CHOOC), 81.93 (d, OCH), 122.36 (s, C_{Ar}CH₃), 141.58 (s, C_{Ar}), 170.77 (s, OOCCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1737 (s, C=O), 1374 (s, CH₃), 1245, 1229, 1214 (3 s, C-O, C-O-C, CH₃COOC) cm⁻¹.

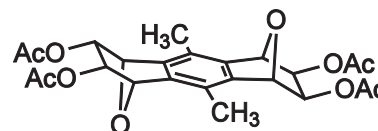
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 330 (42) [M – C₆H₈O₄]⁺, 186 (100) [M – 2 C₆H₈O₄]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 475 (100) [M + H]⁺, 330 (3) [M – C₆H₈O₄]⁺, 186 (7) [M – 2 C₆H₈O₄]⁺.

Elementaranalyse: $C_{24}H_{26}O_{10}$, ber. C 60.76, H 5.52; $C_{24}H_{26}O_{10} \cdot 0.25 C_7H_8 \cdot C_4H_8O_2$, ber. C 61.02, H 6.20, gef. C 60.95, H 6.08.

7.1.3.5 (1*R,5*R**,6*R**,7*S**,8*S**,12*S**,13*S**,14*R**)-6,7,13,14-Tetraacetoxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (42)**

Allgemeine Vorschrift B (siehe Abschnitt 7.1.3.3),
Ansatzgröße: 800 mg (3.36 mmol) (1*R**,5*R**,8*S**,
12*S**)-3,10-Dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.



1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]-hexadeca-2(11),3,6,9,13-pentaen (**40**) und 1.17 g (8.68 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat in 5.0 ml Aceton und 0.5 ml deion. Wasser, dann ein Gemisch aus 7.3 μ l (0.053 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid (70 % in Wasser), 2.0 ml *tert*-Butylalkohol und 332 μ l (27.0 μ mol) Osmiumtetroxid-Lösung (2.5 % in *tert*-Butylalkohol), danach 2.0 ml Essigsäureanhydrid und 4.0 ml Pyridin. Das Rohprodukt reinigte man durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Dioxan (4:1, R_f = 0.32). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.30 g (2.75 mmol, 82 %).

Schmp.: ab 300 °C Zersetzung.

¹H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 2.16 (s, 12 H, $OOCCH_3$), 2.36 (s, 6 H, $C_{Ar}CH_3$), 4.80 (s, 4 H, $CHOOC$), 5.38 (s, 4 H, OCH) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 15.03 (q, CH_3), 20.95 (q, $OOCCH_3$), 72.27 (d, $CHOOC$), 81.74 (d, OCH), 122.48 (s, $C_{Ar}CH_3$), 141.36 (s, C_{Ar}), 170.73 (s, $OOCCH_3$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1737 (s, C=O), 1376 (s, CH_3), 1246, 1230, 1215 (3 s, C-O, C-O-C, CH_3COOC) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 330 (45) $[M - C_6H_8O_4]^+$, 186 (100) $[M - 2 C_6H_8O_4]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 475 (100) $[M + H]^+$, 330 (10) $[M - C_6H_8O_4]^+$, 186 (4) $[M - 2 C_6H_8O_4]^+$.

Elementaranalyse: $C_{24}H_{26}O_{10}$, ber. C 60.76, H 5.52; gef. C 60.88, H 5.79.

7.1.3.6 Allgemeine Vorschrift C zur Entschützung der Tetraacetate 41 und 42

Das zu entschützende Tetraacetat wurde in der angegebenen Menge an trockenem Methanol gelöst. Dann fügte man eine frisch hergestellte Lösung aus Natrium in trockenem Methanol hinzu und der Reaktionsansatz wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und die erhaltene Lösung mit Amberlite IR-120 (H^+ -Form) bis auf pH = 4 angesäuert. Mit dieser Lösung wurde Filterkuchen so lange gewaschen, bis die Lösung sauer blieb (ca. pH = 4).

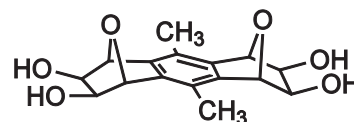
7.1.3.7 $(1R^*,5S^*,6R^*,7S^*,8R^*,12S^*,13R^*,14S^*)$ -6,7,13,14-Tetrahydroxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (43)

Allgemeine Vorschrift C (siehe Abschnitt 7.1.3.6),

Ansatzgröße: 310.4 mg (654.2 μ mol) $(1R^*,5S^*,6S^*,7R^*,$

$8R^*,12S^*,13S^*,14R^*)$ -6,7,13,14-Tetraacetoxy-3,10-di-

methyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (**41**) in 8 ml Methanol und 90.3 mg (3.93 mmol) Natrium in 12 ml Methanol. Es wurde ein leicht gelber Feststoff **43** erhalten.



Ausb.: 190 mg (621 μ mol, 95 %).

Schmp.: ab 210 °C Zersetzung.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ = 2.17 (s, 6 H, CH_3), 3.65 (s, 4 H, $CHOH$), 5.01 (s, 4 H, OCH) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ = 15.02 (q, CH_3), 69.34 (d, CHOH), 83.81 (d, HCO), 121.43 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 141.86 (s, C_{Ar}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3264 (s, OH), 2998, 2917 (2 s, aliph. CH), 1388 (m, CH_3), 1072 (s, C-OH) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 (5) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 186 (100) $[\text{M} - 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 289 (100) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 246 (30) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 229 (52) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$, 186 (12) $[\text{M} - 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$.

HR-MS (ESI, MeOH / DMSO): $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (306.11), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{Na}^+$, ber. 329.0996, gef. 329.0858 (Δ = - 43 ppm); $2 \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{Na}^+$, ber. 635.2099, gef. 635.1858 (Δ = - 38 ppm); $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{18}\text{O}_6 + \text{Na}^+$, ber. 636.2138, gef. 636.1852 (Δ = - 44 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$, ber. C 62.74, H 5.92; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 \cdot 0.25 \text{ MeOH}$, ber. C 62.09, H 6.09, gef. C 61.82, H 6.38.

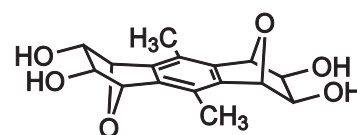
7.1.3.8 (1*R,5*R**,6*S**,7*R**,8*S**,12*S**,13*R**,14*S**)-6,7,13,14-Tetrahydroxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (44)**

Allgemeine Vorschrift C (siehe Abschnitt 7.1.3.6),

Ansatzgröße: 414.7 mg (874.0 μmol) (1*R**,5*R**,6*R**,7*S**,

8*S**,12*S**,13*S**,14*R**)-6,7,13,14-Tetraacetoxy-3,10-di-

methyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (**42**) in 15 ml Methanol und 120.6 mg (5.24 mmol) Natrium in 10 ml Methanol. Es wurde ein farbloser Feststoff **44** erhalten.



Ausb.: 259 mg (845 μmol , 97 %).

Schmp.: ab 280 °C Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ = 2.22 (s, 6 H, CH_3), 3.62 (d, J = 3.9 Hz, 4 H, CHOH), 4.98 (d, J = 3.9 Hz, 4 H, OH), 5.04 (s, 4 H, OCH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ = 14.42 (q, CH_3), 68.85 (d, CHOH), 82.98 (d, HCO), 120.33 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 141.20 (s, C_{Ar}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3349 (s, OH), 2974, 2911 (2 s, aliph. CH), 1383 (m, CH_3), 1080 (s, C-OH) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 (5) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 186 (100) $[\text{M} - 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 289 (100) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 246 (30) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 229 (52) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$, 186 (12) $[\text{M} - 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$.

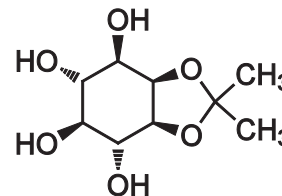
HR-MS (ESI, MeOH / DMSO): $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (306.11), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{Na}^+$, ber. 329.0996, gef. 329.0927 (Δ = - 21 ppm); $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{18}\text{O}_6 + \text{Na}^+$, ber. 330.1035, gef. 330.0976 (Δ = - 15 ppm); $2 \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{Na}^+$, ber. 635.2099, gef. 635.1873 (Δ = - 36 ppm); $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{18}\text{O}_6 + \text{Na}^+$, ber. 636.2138, gef. 636.1978 (Δ = - 24 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$, ber. C 62.74, H 5.92; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 \cdot 0.25 \text{ MeOH}$, ber. C 62.09, H 6.09, gef. C 61.98, H 6.12.

7.1.4 Darstellung des Bishomoinositols 54

7.1.4.1 *rac*-1,2-*O*-Isopropyliden-*myo*-inositol (*rac*-46)

30.0 g (167 mmol) *myo*-Inositol (**45**), 225 mg (1.31 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure und 113 ml (917 mmol) 2,2-Dimethoxypropan wurden in 110 ml Dimethylsulfoxid bei einer Temp. von 110 °C gelöst. Nun wurde das entstehende Methanol 2 h lang aus der Reaktionslösung destillativ entfernt.



Anschließend wurde nicht umgesetztes 2,2-Dimethoxypropan i. Vak. bei 110 °C entfernt. Weitere 30.0 g (167 mmol) *myo*-Inositol (**45**) wurden hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde dann 2 h auf 120 °C erhitzt. Die Lösung wurde anschließend i. Vak. eingeeengt und der sich bildende Feststoff abfiltriert und mit 200 ml Ethanol gewaschen. Die gelbbraune Mutterlauge wurde erneut i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von 6 Tropfen 2 N Salzsäure wurde die Lösung 19 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde im Anschluss abfiltriert und mit dem schon erhaltenen Feststoff vereint. Dann wurde das Rohprodukt in einer Soxhlet-Apparatur mit 500 ml Ethanol für 48 h extrahiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. entfernt und ein farbloser, kristalliner Feststoff **rac-46** konnte erhalten werden. Außerdem wurden 16.7 g (92.7 mmol) nicht umgesetztes *myo*-Inositol (**45**) zurückerhalten.

Ausb.: 29.2 g (133 mmol, 55 %),

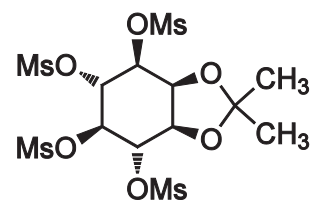
Lit.^[201]: 73 %.

¹H-NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 1.45 (s, 3 H, CH₃), 1.59 (s, 3 H, CH₃), 3.31 (dd, J = 9.4 Hz, J = 10.2 Hz, 1 H, 5-*H*), 3.61 (d, J = 7.9 Hz, J = 10.2 Hz, 1 H, 4-*H*), 3.68 (t, J = 9.7 Hz, 1 H, 6-*H*), 3.90 (dd, J = 4.2 Hz, J = 9.8 Hz, 1 H, 1-*H*), 4.12 (dd, J = 4.9 Hz, J = 7.8 Hz, 1 H, 3-*H*), 4.54 (t, J = 4.6 Hz, 1 H, 2-*H*) ppm.

MS (MALDI-TOF, DHB): m/z = 259 [M + K]⁺.

7.1.4.2 *rac*-1,2-O-Isopropyliden-3,4,5,6-tetra(methansulfonyl)-*myo*-inositol (*rac*-47)

17.2 g (78.1 mmol) des Acetals ***rac*-46** und 500 mg (4.09 mmol) 4-Dimethylaminopyridin wurden unter Stickstoffatmosphäre in 130 ml trockenem Pyridin gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 30.0 ml (44.7 g, 390 mmol) Methansulfonylchlorid wurden zugetropft.



Anschließend wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 g Eis gegeben und anschließend wurde das Volumen mit deion. Wasser auf 600 ml erhöht. Der entstandene farblose Rückstand wurde abfiltriert. Dieser wurde dann dreimal mit je 50 ml kaltem, deion. Wasser und zweimal mit je 50 ml Isopropanol gewaschen. Der zurückgebliebene farblose Feststoff ***rac*-47** wurde i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausb.: 40.2 g (75.5 mmol, 97 %),

Lit.^[202]: 97 %.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ = 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.56 (s, 3 H, CH₃), 3.28 (s, 3 H, SO₃CH₃), 3.29 (s, 3 H, SO₃CH₃), 3.32 (s, 3 H, SO₃CH₃), 3.35 (s, 3 H, SO₃CH₃), 4.47 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 7.2 Hz, 1 H, 5-*H*), 4.64 (dd, *J* = 4.2 Hz, *J* = 4.9 Hz, 1 H, 1-*H*), 4.76–4.86 (m, 1 H, 3-*H*), 5.06–5.22 (m, 2 H, 4-*H*, 6-*H*), 5.28–5.38 (m, 1 H, 2-*H*) ppm.

MS (MALDI-TOF, CCA): *m/z* = 555 [M + Na]⁺, 571 [M + K]⁺.

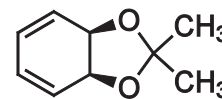
7.1.4.3 Synthese eines Zink-Kupfer-Paares

In einen 500 ml Erlenmeyerkolben auf einem Magnetrührer wurden 30 g Zinkpulver und 25 ml 3 % Salzsäure eingefüllt. Das Gemisch wurde für 1 min gerührt und danach der Überstand abdekantiert. In analoger Weise wurde das Zinkpulver dreimal mit je 25 ml 3 % Salzsäure, fünfmal mit je 50 ml deion. Wasser, zweimal mit je 45 ml einer 2 % wässr. Kupfersulfat-Lösung, fünfmal mit je 50 ml deion. Wasser, viermal mit je 50 ml Ethanol und fünfmal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Das Zink-Kupfer-Paar wurde abfiltriert und nochmals mit Diethylether gewaschen.

Abschließend wurde das Produkt i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet und man erhielt 24.5 g des Zink-Kupfer-Paares.^[203, 204]

7.1.4.4 *cis*-O-Isopropyliden-3,5-cyclohexadien-1,2-diol (**48**)

20.0 g (37.6 mmol) des Produktes **rac-47** und 48.0 g (290 mmol) Kaliumiodid wurden in 400 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon gelöst und auf 120 °C erhitzt. Bei dieser Temp. wurden über 2 h ca. 60 ml



leicht flüchtige Substanzen i. Vak. (25 mbar) abdestilliert. Anschließend wurden 26.4 g eines frisch hergestellten Zink-Kupfer-Paares hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 26 h bei 120 °C gerührt. Dann schleppte man das Produkt durch Destillation bei 145 °C und 25 mbar zusammen mit dem 1-Methyl-2-pyrrolidon aus der Reaktionslösung. Das Destillat wurde in 1 l eines Gemisches aus ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung und deion. Wasser (3:2) gegeben. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden fünfmal mit je 100 ml Wasser und dreimal mit je 100 ml einer ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und eine farblose Flüssigkeit **48** erhalten.

Ausb.: 2.81 g (18.5 mmol, 49 %),

Lit.^[202]: 60 %.

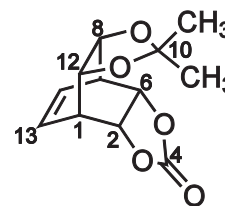
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.39–1.41 (m, 3 H, CH₃), 1.41–1.43 (m, 3 H, CH₃), 4.65 (dd, J = 1.5 Hz, J = 1.8 Hz, 2 H, 1-*H*, 2-*H*), 5.84–5.93 (m, 2 H, 3-*H*, 6-*H*), 5.95–6.03 (m, 2 H, 4-*H*, 5-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (5) [2 M]⁺, 289 (21) [2 M – CH₃]⁺, 246 (25) [2 M – C₃H₆O]⁺, 231 (25) [2 M – C₃H₆O – CH₃]⁺, 188 (100) [2 M – 2·C₃H₆O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 305 (26) [2 M + H]⁺, 247 (100) [2 M – C₃H₆O + H]⁺, 189 (31) [2 M – 2·C₃H₆O + H]⁺.

7.1.4.5 (1*R,2*S**,6*R**,7*S**,8*R**,12*R**)-10,10-Dimethyl-3,5,9,11-tetraoxatetracyclo[5.5.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-13-en-4-on (50)**

1.34 g (8.80 mmol) *cis*-O-Isopropyliden-3,5-cyclohexadien-1,2-diol (**48**) und 2.21 g (25.7 mmol) Vinylencarbonat (**49**) wurden in 100 ml Benzol gelöst und 9 d unter Rückfluss erhitzt. Dann entfernte man das Lösungsmittel i. Vak., worauf der entstandene Feststoff i. Vak. getrocknet wurde. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (2:1, R_f = 0.29) gereinigt und man erhielt einen farblosen Feststoff **50**.



Ausb.: 529 mg (2.48 mmol, 28 %),

Lit.^[205]: 38 %.

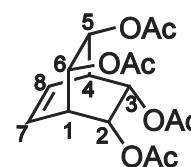
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.27–1.33 (d, 3 H, CH₃), 1.43–1.48 (d, 3 H, CH₃), 3.46 (m_c, 2 H, 1-*H*, 7-*H*), 4.20 (dd, J = 1.8 Hz, 4J = 2.6 Hz, 2 H, 8-*H*, 12-*H*), 5.16 (t, J = 1.7 Hz, 2 H, 2-*H*, 6-*H*), 6.23 (dd, J = 4.6 Hz, 4J = 2.8 Hz, 2 H, 13-*H*, 14-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 223 (100) [M – CH₃]⁺, 180 (67) [M – C₃H₆O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 239 (100) [M + H]⁺.

7.1.4.6 (1*R,2*S**,3*R**,4*S**,5*R**,6*S**)-2,3,5,6-Tetraacetoxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en (52)**

534 mg (2.24 mmol) (1*R**,2*S**,6*R**,7*S**,8*R**,12*R**)-10,10-Dimethyl-3,5,9,11-tetraoxatetracyclo[5.5.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-13-en-4-on (**50**) wurden in 50 ml Eisessig und 200 ml 5 N Salzsäure aufgenommen und 44 h bei Raumtemp. gerührt. Dann entfernte man die Reagenzien i. Vak. Den getrockneten Rückstand löste man in 35 ml eines Gemisches aus Methanol und Wasser (20 : 1) und gab 669 mg (4.27 mmol) Kaliumcarbonat hinzu. Nun rührte man wiederum 22 h bei Raumtemp. und neutralisierte anschließend mit 2 N, wässr. Essigsäure. Nach Entfernung der Reagenzien i. Vak. und anschließender Trocknung wurde der Rückstand mit 4.0 ml



Pyridin und 2.7 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 86 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Dann gab man 70 ml 10 % Salzsäure hinzu und extrahierte das Gemisch dreimal mit je 50 ml Essigsäureethylester. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 10 ml ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (1:1, $R_f = 0.52$) gereinigt und man erhielt einen farblosen Feststoff **52**.

Ausb.: 607 mg (1.82 mmol, 81 %),^{iv}

Lit.^[200]: 89 %.

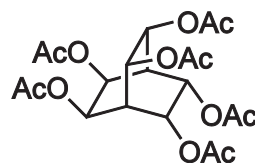
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.02 (s, 6 H, OOCCH₃), 2.08 (s, 6 H, OOCCH₃), 3.10 (m_c, 2 H, 1-H, 4-H), 4.80 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 2 H, 5-H, 6-H), 5.47 (m_c, 2 H, 2-H, 3-H), 6.27 (dd, $J = 4.7$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 2 H, 7-H, 8-H) ppm.^v

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 (2) [M]⁺.

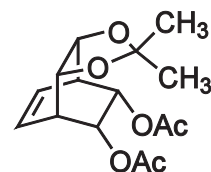
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 341 (21) [M + H]⁺, 281 (51) [M – C₂H₄O₂ + H]⁺.

7.1.4.7 (2*R**,3*S**,5*R**,6*S**,7*S**,8*R**)-2,3,5,6,7,8-Hexaacetoxy-bicyclo[2.2.2]-octan (**53**)

607 mg (1.82 mmol) des in Synthese 7.1.4.6 erhaltenen Gemisches sowie zusätzlich 96.0 mg (524 μ mol) reines (1*R**,2*S**,3*R**,4*S**,5*R**,6*S**)-2,3,5,6-Tetrahydroxy-bicyclo[2.2.2]-oct-7-en (**52**) und 309 mg (2.28 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat wurden in 4.0 ml deion. Wasser und 0.5 ml Aceton gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung aus 10 μ l (78 μ mol) *tert*-Butylhydroperoxid, 1.5 ml *tert*-Butylalkohol und 96 μ l (7.2 μ mol) Osmiumtetroxid-Lösung (2.5 % in *tert*-Butyl-



^{iv} Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ergibt sich eine Zusammensetzung von ca. 85 % Zielprodukt **52** und etwa 15 % der nebenstehenden Verbindung **51**.



^v Es sind nur die Signale der Zielverbindung **52** angegeben.

alkohol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 92 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend entfernte man die Lösungsmittel i. Vak. und trocknete den erhaltenen Feststoff. Danach wurde dieser in 15 ml konz. Salzsäure aufgenommen und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Salzsäure i. Vak. entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wiederum getrocknet. Nun wurden 1.5 ml Essigsäureanhydrid und 3.0 ml Pyridin zugefügt und es wurde 90 h bei Raumtemp. gerührt. Dann fügte man 6 ml Essigsäureethylester, 15 ml Dichlormethan und 6 ml 1 M, wässr. Natriumsulfit-Lösung hinzu. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die org. Phase mit je 10 ml konz., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und konz., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässr. Phasen extrahierte man dreimal mit je 5 ml Dichlormethan und trocknete anschließend die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. wurde das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (4:1, $R_f = 0.25$) und anschließende Kristallisation aus Cyclohexan/Essigsäureethylester gereinigt und man erhielt einen farblosen Feststoff **53**.

Ausb.: 600 mg (1.31 mmol, 56 %),

Lit.^[200]: 64 %.

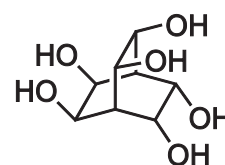
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 2.09$ (s, 18 H, OOCCH_3), 2.51 (m_c , 2 H, 1-*H*, 4-*H*), 5.44 (m_c , 6 H, 2-*H*, 3-*H*, 5-*H*, 6-*H*, 7-*H*, 8-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 458 (15) $[\text{M}]^+$, 398 (8) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 313 (100) $[\text{M} - 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_3]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 459 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 399 (68) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

7.1.4.8 (2*R**,3*S**,5*R**,6*S**,7*S**,8*R**)-2,3,5,6,7,8-Hexahydroxy-bicyclo-[2.2.2]-octan (**54**)

94.5 mg (206 μmol) (2*R**,3*S**,5*R**,6*S**,7*S**,8*R**)-2,3,5,6,7,8-Hexaacetoxy-bicyclo[2.2.2]-octan (**53**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 4 ml trockenem Methanol gelöst. Dann fügte man eine frisch hergestellte Lösung aus 28.5 mg (1.24 mmol)



Natrium in 2 ml trockenem Methanol hinzu und der Reaktionsansatz wurde 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde solange Amberlite IR-120 (H⁺-Form) hinzugefügt, bis der pH-Wert ungefähr 4 betrug. Danach wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, worauf man einen farblosen Feststoff **54** erhielt.

Ausb.: 41.5 mg (201 μ mol, 98 %),

Lit.^[200]: 98 %.

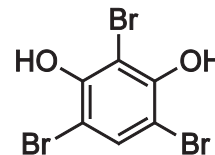
¹H-NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 2.27 (m_c, 2 H, 1-*H*, 4-*H*), 4.25 (m_c, 6 H, 2-*H*, 3-*H*, 5-*H*, 6-*H*, 7-*H*, 8-*H*) ppm.

HR-MS (ESI, MeOH): C₈H₁₄O₆ (206.08), C₈H₁₄O₆ + Na⁺, ber. 229.0683, gef. 229.0723 (Δ = 17 ppm); C₁₁¹³CH₁₈O₄ + Na⁺, ber. 230.0722, gef. 230.0769 (Δ = 22 ppm).

7.2 Darstellung der Arylbromide

7.2.1 2,4,6-Tribrom-1,3-dihydroxybenzol (**56**)

20.7 g (188 mmol) 1,3-Dihydroxybenzol (**55**) wurden in 280 ml Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nun tropfte man 29.0 ml (565 mmol) Brom, gelöst in 40 ml Chloroform, so hinzu, dass die Innentemp. nicht über 5 °C anstieg. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung je dreimal mit 50 ml ges., wässr. Natriumhydrogensulfit-Lösung und je dreimal mit 50 ml deion. Wasser gewaschen. Nach Trocknung der org. Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch zweimalige Kristallisation des Rohproduktes aus Chloroform konnte ein farbloser, nadelförmig kristallisierender Feststoff **56** erhalten werden.



Ausb.: 54.9 g (158 mmol, 84 %),

Lit.^[206]: keine Angabe.

Schmp.: 110 °C,

Lit.^[206]: 111 °C.

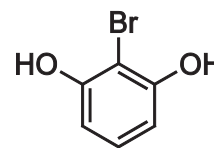
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 5.95 (s, 2 H, OH), 7.55 (s, 1 H, 6-H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 350, 348, 346, 344 (31, 96, 100, 33) [M]⁺, 332, 330, 328, 326 (2, 7, 7, 3) [M – H₂O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 393, 391, 389, 387 (2, 6, 6, 3) [M + Isobutan – H₂O]⁺, 351, 349, 347, 345 (23, 69, 70, 25) [M + H]⁺, 350, 348, 346, 344 (38, 100, 99, 37) [M]⁺, 332, 330, 328, 326 (2, 7, 7, 3) [M – H₂O]⁺, 310, 308, 306 (22, 34, 14) [M + Isobutan – H₂O – Br]⁺, 270, 268, 266 (14, 26, 12) [M + H – Br]⁺.

7.2.2 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (57)

12.6 g (316 mmol) Natriumhydroxid und 39.8 g (316 mmol) Natriumsulfit wurden in 400 ml deion. Wasser und 80 ml Methanol gelöst. Nun gab man 54.8 g (158 mmol) 2,4,6-Tribrom-1,3-dihydroxybenzol (**56**) hinzu. Der Ansatz wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt und danach mit 2 N Salzsäure angesäuert. Dann entfernte man das Methanol i. Vak. und extrahierte die wässr. Phase viermal mit je 60 ml Diethylether. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt filtrierte man mehrfach bis zur Entfärbung mit heißem Chloroform über basisches Aluminiumoxid. Das Chloroform wurde i. Vak. entfernt und man erhielt einen farblosen, nadelförmig kristallisierenden Feststoff **57**.



Ausb.: 18.5 g (97.9 mmol, 62 %),

Lit.^[212]: 65 %.

Schmp.: 101 °C,

Lit.^[209]: 102.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 5.40 (s, 2 H, OH), 6.60 (d (AB₂), J = 8.1 Hz, 2 H, 4,6-H), 7.12 (dd (AB₂), J = 8.0 Hz, J = 8.3 Hz, 1 H, 5-H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190, 188 (100, 100) [M]⁺, 172, 170 (40, 34) [M – H₂O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 191, 189 (10, 18) [M + H]⁺.

7.2.3 Oct-7-en-1-ol (59d)

48.0 ml (318 mmol) frisch von Calciumhydrid destilliertes 1,7-Octadien (**58**) wurden in 240 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre gab man 80.0 ml (1 M, 80.0 mmol) Borantetrahydrofurankomplex hinzu und rührte 20 min bei 0 °C. Nun wurden je 200 ml, auf -20 °C gekühlte 3 N Natronlauge und 30 % wässr. Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt und zügig zur Reaktionslösung getropft. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemp. erfolgte die Phasentrennung. Die wässr. Phase wurde



dreimal mit je 60 ml *n*-Pentan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 60 ml ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Dann wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch fraktionierende Destillation gereinigt und man erhielt eine farblose Flüssigkeit **59d**.

Ausb.: 9.78 g (76.3 mmol, 32 %),

Lit.^[211]: 39 %.

Sdp.: 78–80 °C (0.2 mbar),

Lit.^[233]: 94–96 °C (17 Torr).

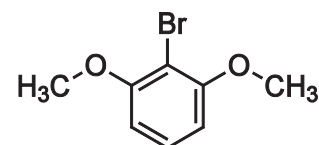
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.28–1.46 (m, 6 H, 2,3,4-*H*), 1.57 (m_c, 2 H, 5-*H*), 2.05 (m_c, 2 H, 6-*H*), 3.64 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, 1-*H*), 4.94 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.0 Hz, 4J_t = 1.1 Hz, 1 H, 8-*H*_{cis}), 5.00 (ddt, J_d = 17.1 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.6 Hz, 1 H, 8-*H*_{trans}), 5.81 (ddt, J_d = 17.1 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 1 H, 7-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 128 (0.1) [M]⁺, 110 (4) [C₈H₁₄]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 129 (82) [M + H]⁺, 111 (100) [C₈H₁₅]⁺, 69 (98) [C₅H₉]⁺.

7.2.4 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (62)

10.0 g (52.9 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**) wurden vorgelegt und rasch mit 7.42 g (132 mmol) Kaliumhydroxid in 68 ml deion. Wasser versetzt. Anschließend fügte man 10.0 ml (106 mmol)



Dimethylsulfat so langsam hinzu, dass die Innentemp. nicht über 40 °C anstieg. Anschließend erhitze man 30 min unter Rückfluss. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und mehrfach mit deion. Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus deion. Wasser/Ethanol umkristallisiert und man erhielt einen farblosen Feststoff **62**.

Ausb.: 8.50 g (39.2 mmol, 74 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.90 (s, 6 H, OCH₃), 6.58 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 4,6-H), 7.23 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 5-H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 218, 216 (94, 100) [M]⁺, 203, 201 (5, 4) [M – CH₃]⁺, 188, 186 (5, 6) [M – 2 CH₃]⁺, 107 (31) [M – 2 CH₃ – Br]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 219, 217 (100, 95) [M + H]⁺.

7.2.5 Allgemeine Vorschrift D zur Mitsunobu-Veretherung von 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (57)

2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), drei Äquivalente ω -Hydroxy-1-alken und zwei Äquivalente Triphenylphosphin wurden in der angegebenen Menge an trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Eiskühlung und Stickstoffatmosphäre wurden langsam drei Äquivalente Diisopropylazodicarboxylat hinzuge tropft. Nun wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt. Bei der Verwendung von ca. 700 mg 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**) wurde der Ansatz zur Aufarbeitung mit 25 ml deion. Wasser und 30 ml Diethylether versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase extrahierte man dreimal mit je 20 bis 30 ml Diethylether. Die vereinigten org. Phasen wurden viermal mit je 20 bis 30 ml 2 N Natronlauge gewaschen. Anschließend wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel soweit i. Vak. entfernt, dass kein Triphenylphosphinoxid auskristallisierte. Die Rohprodukte reinigte man wie beschrieben.

7.2.6 Allgemeine Vorschrift E zur Williamson-Veretherung von 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (57)

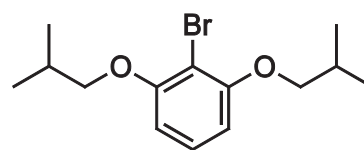
2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 6 Äquivalente Kaliumcarbonat und die angegebene Menge Kaliumiodid wurden unter Stickstoffatmosphäre zu der beschriebenen Menge an trockenem *N,N*-Dimethylformamid gegeben. Nun fügte man 2.5 Äquivalente ω -Brom-1-alken hinzu und rührte 22 h bei 60 °C. Zur Aufarbeitung eines Ansatzes mit etwa 350 mg 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**) entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und nahm den Rückstand in 20 ml

Diethylether und 20 ml 2 N Natronlauge auf. Nach der Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 20 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 20 ml ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Dann trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt reinigte man wie beschrieben.

7.2.7 2-Brom-1,3-bis(2-methylpropyloxy)benzol (**64**)

Allgemeine Vorschrift D (siehe Abschnitt 7.2.5),

Ansatzgröße: 1.00 g (5.29 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 1.18 g (15.9 mmol) 2-Methylpropylalkohol (**63**), 2.78 g (10.6 mmol) Triphenyl-



phosphin und 3.32 ml (3.42 g, 15.9 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 80 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, $R_f = 0.58$) und erhielt eine leicht gelbe Flüssigkeit **64**.

Ausb.: 1.01 g (3.36 mmol, 64 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.06 (d, J = 6.7 Hz, 12 H, CH_3), 2.15 (non, J = 6.6 Hz, 2 H, CH), 3.77 (d, J = 6.5 Hz, 4 H, OCH_2), 6.51 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6- H), 7.15 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 5- H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 19.46 (q, CH_3), 28.58 (d, CH), 75.80 (t, CH_2), 102.48 (s, 2-C), 105.82 (d, 4,6-C), 128.11 (d, 5-C), 157.10 (s, 1,3-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2929, 2873 (3 s, aliph. CH), 1592 (s, arom.), 1458 (s, arom.), 1393 (m, aliph. CH_3), 1255 (s, C-O), 1096 (s), 1036 (m, C-Br arom.), 761 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

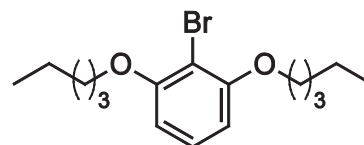
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302, 300 (15, 15) $[\text{M}]^+$, 246, 244 (12, 12) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 190, 188 (98, 100) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{16}]^+$.

MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 331, 329 (100, 98) $[M + H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{21}BrO_2$, ber. C 55.82, H 7.03; $C_{14}H_{21}BrO_2 \cdot 0.75 H_2O \cdot 0.25 C_6H_{12}$, ber. C 55.44, H 7.66, gef. C 55.65, H 7.66.

7.2.8 2-Brom-1,3-bis(pentyloxy)benzol (66a)

Allgemeine Vorschrift D (siehe Abschnitt 7.2.5),
 Ansatzgröße: 100 mg (0.529 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 140 mg (1.59 mmol) 1-Pentanol (**65a**), 278 mg (1.06 mmol) Triphenylphosphin und 332 μ l (1.59 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, R_f = 0.52) und erhielt eine farblose Flüssigkeit **66a**.



Ausb.: 116 mg (0.343 mmol, 67 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 0.93 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, CH_3), 1.39 (m_c, 4 H, $O(CH_2)_3CH_2$), 1.48 (m_c, 4 H, $O(CH_2)_2CH_2$), 1.83 (m_c, 4 H, OCH_2CH_2), 4.01 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, OCH_2), 6.52 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6- H), 7.15 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 5- H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 14.23 (q, CH_3), 22.61 (t, CH_3CH_2), 28.36 (t, $CH_3CH_2CH_2$), 29.05 (t, $CH_3(CH_2)_2CH_2$), 69.52 (t, OCH_2), 102.36 (s, 2-C), 105.88 (d, 4,6-C), 128.12 (d, 5-C), 157.00 (s, 1,3-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2931, 2871 (3 s, aliph. CH), 1590 (s, arom.), 1457 (s, arom.), 1387 (m, aliph. CH_3), 1254 (s, C-O), 1091 (s), 1036 (m, C-Br arom.), 760 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

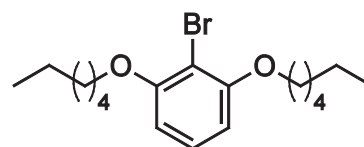
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 330, 328 (21, 20) $[M]^+$, 260, 258 (17, 16) $[M - C_5H_{10}]^+$, 190, 188 (99, 100) $[M - C_{10}H_{20}]^+$.

MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 331, 329 (100, 98) $[M + H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{25}BrO_2$, ber. C 58.36, H 7.65; $C_{16}H_{25}BrO_2 \cdot 0.5 H_2O \cdot 0.25 C_6H_{12}$, ber. C 58.49, H 8.14, gef. C 58.15, H 8.46.

7.2.9 2-Brom-1,3-bis(hexyloxy)benzol (**66b**)

Allgemeine Vorschrift D (siehe Abschnitt 7.2.5),
 Ansatzgröße: 1.00 g (5.29 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 1.98 ml (1.62 g, 15.9 mmol) 1-Hexanol (**65b**), 2.78 g (10.6 mmol) Triphenylphosphin und 3.32 ml (3.42 g, 15.9 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 80 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, R_f = 0.56) und erhielt einen farblosen Feststoff **66b**.



Ausb.: 1.82 g (5.09 mmol, 96 %).

Schmp.: 47 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 0.90 (m, 6 H, CH_3), 1.34 (m, 8 H, $O(CH_2)_3(CH_2)_2$), 1.50 (m, 4 H, $O(CH_2)_2CH_2$), 1.82 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 4.01 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, OCH_2), 6.52 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6- H), 7.15 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 5- H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 14.24 (q, CH_3), 22.81 (t, CH_3CH_2), 25.88 (t, $CH_3(CH_2)_2CH_2$), 29.32 (t, $CH_3(CH_2)_3CH_2$), 31.73 (t, $CH_3CH_2CH_2$), 69.56 (t, OCH_2), 102.40 (s, 2-C), 105.90 (d, 4,6-C), 128.13 (d, 5-C), 157.02 (s, 1,3-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2947, 2919, 2854 (3 s, aliph. CH), 1588 (s, arom.), 1453 (s, arom.), 1396 (m, aliph. CH_3), 1254 (s, C-O), 1086 (s), 1033 (s, C-Br arom.), 761 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 358, 356 (16, 17) $[M]^+$, 274, 272 (15, 15) $[M - C_6H_{12}]^+$, 190, 188 (96, 100) $[M - C_{12}H_{24}]^+$.

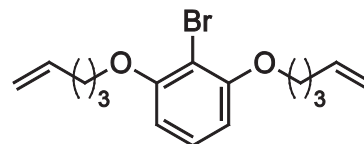
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 359, 357 (100, 99) $[M + H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{29}BrO_2$, ber. C 60.50, H 8.18; $C_{16}H_{25}BrO_2 \cdot 0.50 H_2O \cdot 0.25 C_6H_{12}$, ber. C 60.46, H 8.59, gef. C 60.33, H 8.68.

7.2.10 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)benzol (61a)

Allgemeine Vorschrift D (siehe Abschnitt 7.2.5),

Ansatzgröße: 731 mg (3.87 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 1.00 g (11.6 mmol) Pent-4-en-1-ol (**59a**), 2.03 g (7.74 mmol) Triphenylphosphin und



2.43 ml (2.50 g, 11.6 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, R_f = 0.50) und erhielt eine leicht gelbe Flüssigkeit **61a**.

Ausb.: 845 mg (2.60 mmol, 67 %),

Lit.^[212]: 93 % (Vorschrift B).

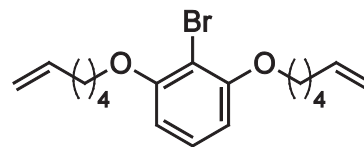
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.94 (m_c , 4 H, OCH_2CH_2), 2.30 (m_c , 4 H, $CH_2CH=$), 4.03 (t, J = 6.4 Hz, 4 H, OCH_2), 5.00 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.0 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.07 (ddt, J_d = 17.1 Hz, 2J_d = 2.0 Hz, 4J_t = 1.5 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.87 (ddt, J_d = 17.1 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 2 H, $CH=$), 6.53 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-*H*), 7.16 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 5-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 326, 324 (1, 1) $[M]^+$, 246 (97) $[M - Br]^+$, 190, 188 (86, 85) $[M - C_{10}H_{16}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 327, 325 (17, 20) $[M + H]^+$.

7.2.11 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)benzol (**61b**)

Allgemeine Vorschrift D (siehe Abschnitt 7.2.5),
Ansatzgröße: 629 mg (3.33 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 1.00 g (9.98 mmol) Hex-5-en-1-ol (**59b**), 1.75 g (6.66 mmol) Triphenylphosphin und



2.09 ml (2.15 g, 9.98 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, R_f = 0.51) und erhielt eine leicht gelbe Flüssigkeit **61b**.

Ausb.: 970 mg (2.75 mmol, 83 %),

Lit.^[212]: 87 %.

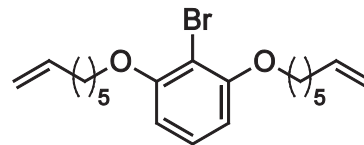
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.63 (m_c, 4 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.86 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.14 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.03 (t, J = 6.4 Hz, 4 H, OCH₂), 4.97 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.04 (ddt, J_d = 17.2 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.5 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.84 (ddt, J_d = 17.2 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.6 Hz, 2 H, CH=), 6.53 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-H), 7.16 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 5-H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354, 352 (0.8, 0.6) [M]⁺, 273 (76) [M – Br]⁺, 190, 188 (98, 100) [M – C₁₂H₂₀]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 355, 353 (13, 13) [M + H]⁺.

7.2.12 2-Brom-1,3-bis(hept-6-enyloxy)benzol (61c)

Allgemeine Vorschrift E (siehe Abschnitt 7.2.6),
 Ansatzgröße: 397 mg (2.10 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 1.00 ml (930 mg, 5.25 mmol) 7-Brom-1-hepten (**60c**), 1.74 g (12.6 mmol) Kaliumcarbonat und 114 mg (688 μ mol) Kaliumiodid in 7 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, R_f = 0.70) und erhielt eine farblose Flüssigkeit **61c**.



Ausb.: 664 mg (1.74 mmol, 83 %),

Lit.^[74]: 86 %.

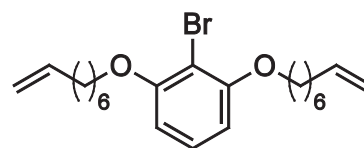
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.42–1.56 (m, 8 H, O(CH₂)₂(CH₂)₂), 1.84 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.09 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.01 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, OCH₂), 4.94 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.1 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.01 (ddt, J_d = 17.1 Hz, 2J_d = 2.1 Hz, 4J_t = 1.6 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.82 (ddt, J_d = 17.1 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 2 H, CH=), 6.52 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4,6-*H*), 7.16 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 5-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 382, 380 (3, 3) [M]⁺, 301 (44) [M – Br]⁺, 190, 188 (90, 100) [M – C₁₄H₂₄]⁺, 110 (10) [Resorcin]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 383, 381 (98, 100) [M + H]⁺.

7.2.13 2-Brom-1,3-bis(oct-7-enyloxy)benzol (61d)

Allgemeine Vorschrift D (siehe Abschnitt 7.2.5),
 Ansatzgröße: 1.92 g (10.1 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 3.90 g (30.4 mmol) Oct-7-en-1-ol (**59d**), 5.31 g (20.3 mmol) Triphenylphosphin und 6.37 ml (6.54 g, 30.4 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel



mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, $R_f = 0.52$) und erhielt eine farblose Flüssigkeit **61d**.

Ausb.: 3.45 g (8.42 mmol, 83 %),

Lit.^[73, 74]: 94 % (Vorschrift B).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.32–1.46 (m, 8 H, O(CH₂)₃(CH₂)₂), 1.51 (m_c, 4 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.83 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.06 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.01 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H, OCH₂), 4.94 (ddt, $J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.00 (ddt, $J_d = 17.0$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.5$ Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.82 (ddt, $J_d = 17.0$ Hz, $J_d = 10.1$ Hz, $J_t = 6.7$ Hz, 2 H, CH=), 6.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4,6-H), 7.16 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5-H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 410, 408 (5, 5) [M]⁺, 329 (14) [M – Br]⁺, 190, 188 (99, 100) [M – C₁₆H₂₈]⁺, 110 (16) [Resorcin]⁺.

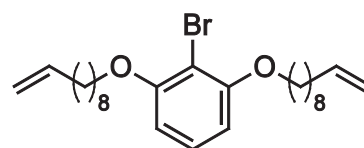
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 411, 409 (9, 14) [M + H]⁺, 111 (100) [Resorcin + H]⁺.

7.2.14 2-Brom-1,3-bis(dec-9-enyloxy)benzol (**61e**)

Allgemeine Vorschrift D (siehe Abschnitt 7.2.5),

Ansatzgröße: 636 mg (3.36 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 2.00 ml (1.75 g, 10.1 mmol)

Dec-9-en-1-ol (**59e**), 1.76 g (6.72 mmol)



Triphenylphosphin und 2.11 ml (2.17 g, 10.1 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran. Der Ansatz wurde 70 h bei Raumtemp. gerührt. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, $R_f = 0.62$) und erhielt eine leicht gelbe Flüssigkeit **61e**.

Ausb.: 1.34 g (2.88 mmol, 86 %),

Lit.^[74]: 99 % (Vorschrift B).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.24–1.44 (m, 16 H, O(CH₂)₃(CH₂)₄), 1.50 (m_c, 4 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.83 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.04 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.01 (t,

$J = 6.5$ Hz, 4 H, OCH_2), 4.93 (ddt, $J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, 2 H, CHH_{cis}), 4.99 (ddt, $J_d = 17.0$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.7$ Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.81 (ddt, $J_d = 17.0$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.7$ Hz, 2 H, CH=), 6.53 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4,6- H), 7.16 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5- H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 466, 464 (14, 14) $[\text{M}]^+$, 385 (33) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 190, 188 (99, 100) $[\text{M} - \text{C}_{20}\text{H}_{36}]^+$, 110 (12) $[\text{Resorcin}]^+$.

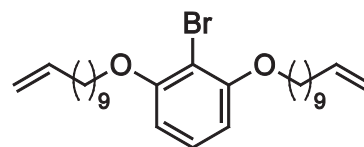
7.2.15 2-Brom-1,3-bis(undec-10-enyloxy)benzol (61f)

Allgemeine Vorschrift E (siehe Abschnitt 7.2.6),

Ansatzgröße: 348 mg (1.84 mmol) 2-Brom-1,3-dihydroxybenzol (**57**), 1.00 ml (1.07 g, 4.60 mmol)

11-Brom-1-undecen (**60f**), 1.52 g (11.0 mmol) Kalium-

carbonat und 100 mg (603 μmol) Kaliumiodid in 6 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid. Das Rohprodukt kristallisierte man dreimal aus Ethanol um und erhielt einen farblosen, nadelförmig kristallinen Feststoff **61f**.



Ausb.: 792 mg (1.60 mmol, 87 %),

Lit.^[74, 213]: 98 %, 93 %.

Schmp.: 39 °C,

Lit.^[213]: 38 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.24$ – 1.44 (m, 20 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_5$), 1.49 (m_c , 4 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.83 (m_c , 4 H, OCH_2CH_2), 2.04 (m_c , 4 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 4.01 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H, OCH_2), 4.93 (ddt, $J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, 2 H, CHH_{cis}), 4.99 (ddt, $J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.81 (ddt, $J_d = 17.0$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.7$ Hz, 2 H, CH=), 6.53 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4,6- H), 7.16 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5- H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 494, 492 (13, 12) $[\text{M}]^+$, 413 (50) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 190, 188 (99, 100) $[\text{M} - \text{C}_{22}\text{H}_{40}]^+$, 110 (14) $[\text{Resorcin}]^+$.

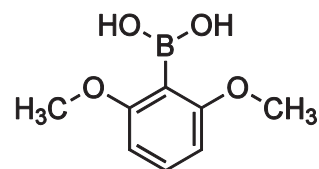
7.3 Darstellung der Phenylboronsäuren

7.3.1 Allgemeine Vorschrift F zur Darstellung der Phenylboronsäuren

Das umzusetzende Arylbromid wurde unter Stickstoffatmosphäre in der angegebenen Menge an trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nun wurden langsam 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) hinzugefügt und 1 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe von drei Äquivalenten Trimethylborat erwärmte man langsam auf Raumtemp. und gab dann die angegebene Menge deion. Wasser hinzu. Hierauf wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase wurde bei einer Ansatzgröße von etwa 1 g Arylbromid dreimal mit je 10–15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 10–15 ml ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wie angegeben gereinigt.

7.3.2 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure (68)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),
Ansatzgröße: 7.00 g (32.2 mmol) 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**62**) in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 15.5 ml



(38.7 mmol) *n*-Butyllithium und 10.9 ml (96.6 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt kristallisierte man aus Cyclohexan mit wenig Dichlormethan um und erhielt einen farblosen Feststoff **68**.

Ausb.: 5.21 g (28.6 mmol, 89 %).

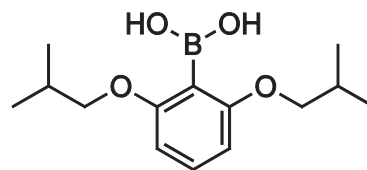
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.91 (s, 6 H, OCH₃), 6.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.20 (s, 2 H, OH), 7.39 (t, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 4-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 182 (100) [M]⁺, 137 (11) [M – B(OH)₂ + H]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 183 (100) [M + H]⁺.

7.3.3 2,6-Bis(2-methylpropyloxy)phenylboronsäure (69)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),
Ansatzgröße: 1.00 g (3.32 mmol) 2-Brom-1,3-bis(2-methylpropyl-oxy)benzol (**64**) in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 1.50 ml (3.75 mmol) *n*-Butyllithium und 1.20 ml (10.7 mmol)



Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, $R_f = 0.26$) und erhielt einen farblosen Feststoff **69**.

Ausb.: 626 mg (2.35 mmol, 71 %).

Schmp.: 45 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.06$ (d, $J = 6.7$ Hz, 12 H, CH_3), 2.15 (non, $J = 6.5$ Hz, 2 H, CH), 3.85 (d, $J = 6.4$ Hz, 4 H, OCH_2), 6.59 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.33 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 4-*H*), 7.36 (s, 2 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 19.54$ (q, CH_3), 28.44 (d, CH), 75.79 (t, CH_2), 105.31 (d, 3,5-C), 133.02 (d, 4-C), 165.34 (s, 2,6-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3512$ (s, OH), 2961, 2929, 2872 (3 s, aliph. CH), 1594 (s, arom.), 1453 (s, arom.), 1322 (s), 1231 (s, C-O), 1086 (s), 786 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

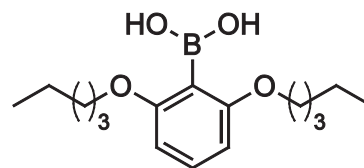
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 (18) $[\text{M}]^+$, 210 (2) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 154 (100) $[\text{M} - 2 \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 136 (46) $[\text{M} - 2 \text{C}_4\text{H}_8 - \text{H}_2\text{O}]^+$, 110 (8) [Resorcin] $^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 267 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BO}_4$, ber. C 63.18, H 8.71; $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.25 \text{C}_6\text{H}_{12}$, ber. C 62.85, H 9.19, gef. C 63.17, H 9.53.

7.3.4 2,6-Bis(pentyloxy)phenylboronsäure (70a)

Allgemeine Vorschrift C, Ansatzgröße: 1.13 g (3.43 mmol) 2-Brom-1,3-bis(pentyloxy)benzol (**66a**) in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 1.60 ml (4.00 mmol) *n*-Butyllithium und 1.20 ml (10.7 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, $R_f = 0.29$) und erhielt einen farblosen Feststoff **70a**.



Ausb.: 670 mg (2.28 mmol, 66 %).

Schmp.: 61 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 6 H, CH₃), 1.39 (m_c, 4 H, O(CH₂)₃CH₂), 1.45 (m_c, 4 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.85 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, OCH₂), 6.60 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.38 (s, 2 H, OH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.10 (q, CH₃), 22.56 (t, CH₃CH₂), 28.31 (t, CH₃CH₂CH₂), 29.05 (t, CH₃(CH₂)₂CH₂), 69.30 (t, OCH₂), 105.25 (d, 3,5-C), 133.02 (d, 4-C), 165.21 (s, 2,6-C) ppm.

Aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ¹¹B-Isotop ist das Signal des benachbarten Kohlenstoffatoms von so geringer Intensität, dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[222]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3502 (s, OH), 2957, 2870 (2 s, aliph. CH), 1592 (s, arom.), 1458 (s, arom.), 1391 (m, aliph. CH₃), 1228 (s, C-O), 1091 (s), 791 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

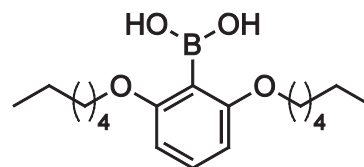
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 (34) [M]⁺, 224 (9) [M - C₅H₁₀]⁺, 154 (100) [M - 2 C₅H₁₀]⁺, 136 (50) [M - 2 C₅H₁₀ - H₂O]⁺, 110 (13) [Resorcin]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 295 (100) [M + H]⁺.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{27}BO_4$, ber. C 65.32, H 9.25; $C_{16}H_{27}BO_4 \cdot 0.75 H_2O \cdot 0.50 C_6H_{12}$, ber. C 65.24, H 9.94, gef. C 65.37, H 9.96.

7.3.5 2,6-Bis(hexyloxy)phenylboronsäure (70b)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),
Ansatzgröße: 1.82 g (5.09 mmol) 2-Brom-1,3-bis(hexyloxy)benzol (**66b**) in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 2.40 ml (6.00 mmol) *n*-Butyllithium und 1.70 ml (15.2 mmol)



Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, $R_f = 0.43$) und erhielt einen farblosen Feststoff **70b**.

Ausb.: 1.52 g (4.72 mmol, 93 %).

Schmp.: 44 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 0.90 (m_c , 6 H, CH_3), 1.33 (m_c , 8 H, $O(CH_2)_3(CH_2)_2$), 1.47 (m_c , 4 H, $O(CH_2)_2CH_2$), 1.85 (m_c , 4 H, OCH_2CH_2), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, OCH_2), 6.60 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.38 (s, 2 H, OH) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 14.17 (q, CH_3), 22.68 (t, CH_3CH_2), 25.86 (t, $CH_3(CH_2)_2CH_2$), 29.33 (t, $CH_3(CH_2)_3CH_2$), 31.65 (t, $CH_3CH_2CH_2$), 69.31 (t, OCH_2), 105.26 (d, 3,5-*C*), 133.01 (d, 4-*C*), 165.22 (s, 2,6-*C*) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3527 (s, OH), 2958, 2943, 2860 (3 s, aliph. CH), 1592 (s, arom.), 1454 (s, arom.), 1387 (m, aliph. CH_3), 1226 (s, C-O), 1085 (s), 786 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

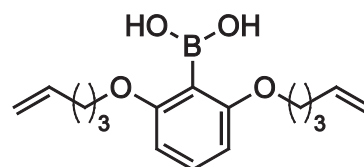
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 322 (34) $[M]^+$, 238 (9) $[M - C_6H_{12}]^+$, 154 (100) $[M - 2 C_6H_{12}]^+$, 136 (35) $[M - 2 C_6H_{12} - H_2O]^+$, 110 (10) [Resorcin] $^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 323 (100) $[M + H]^+$, 239 (31) $[M - C_6H_{12}]^+$.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{31}BO_4$, ber. C 67.09, H 9.70; $C_{18}H_{31}BO_4 \cdot 0.5 H_2O \cdot 0.5 C_6H_{12}$, ber. C 67.56, H 10.26, gef. C 67.20, H 10.49.

7.3.6 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (67a)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),
Ansatzgröße: 810 mg (2.49 mmol) 2-Brom-1,3-bis(pent-4-enyloxy)-benzol (**61a**) in 13 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 1.10 ml (2.75 mmol) *n*-Butyllithium und 840 μ l (780 mg, 7.47 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, R_f = 0.27) und erhielt einen farblosen Feststoff **67a**.



Ausb.: 561 mg (1.93 mmol, 78 %),

Lit.^[212]: 86 %.

Schmp.: 37 °C,

Lit.^[212]: 37–37.5 °C.

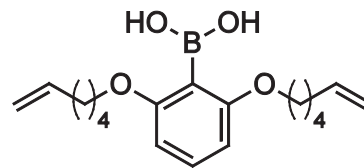
¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.96 (m_c, 4 H, OCH_2CH_2), 2.25 (m_c, 4 H, $CH_2CH=$), 4.09 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, OCH_2), 5.03 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.1 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.08 (ddt, J_d = 17.0 Hz, 2J_d = 2.1 Hz, 4J_t = 1.5 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.82 (ddt, J_d = 17.0 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 2 H, $CH=$), 6.60 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.33 (s, 2 H, OH), 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 290 (21) $[M]^+$, 154 (54) $[M - C_{10}H_{16}]^+$, 136 (55) $[M - C_{10}H_{16} - H_2O]^+$, 110 (66) [Resorcin]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 291 (100) $[M + H]^+$.

7.3.7 2,6-Bis(hex-5-enyloxy)phenylboronsäure (67b)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),
Ansatzgröße: 933 mg (2.61 mmol) 2-Brom-1,3-bis(hex-5-enyloxy)-benzol (**61b**) in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 1.16 ml (2.90 mmol) *n*-Butyllithium und 890 μ l (830 mg,



7.92 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, R_f = 0.29) und erhielt einen farblosen Feststoff **67b**.

Ausb.: 589 mg (1.85 mmol, 71 %),

Lit.^[212]: 86 %.

Schmp.: 58 °C,

Lit.^[212]: 58–59 °C.

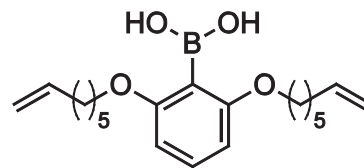
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.58 (m_c, 4 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.87 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.13 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.08 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, OCH₂), 4.97 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.03 (ddt, J_d = 17.0 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.5 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.81 (ddt, J_d = 17.0 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 2 H, CH=), 6.60 (d, J = 8.34 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.35 (s, 2 H, OH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 318 (19) [M]⁺, 154 (100) [M – C₁₂H₂₀]⁺, 136 (63) [M – C₁₂H₂₀ – H₂O]⁺, 110 (56) [Resorcin]⁺, 82 (58) [Resorcin – H₂O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 319 (11) [M + H]⁺, 155 (100) [M – C₁₂H₁₉]⁺, 83 (41) [Resorcin – OH]⁺.

7.3.8 2,6-Bis(hept-6-enyloxy)phenylboronsäure (67c)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),
 Ansatzgröße: 664 mg (1.74 mmol) 2-Brom-1,3-bis(hept-6-enyloxy)-benzol (**61c**) in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 0.902 ml (2.26 mmol) *n*-Butyllithium und 689 μ l (643 mg, 6.12 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, R_f = 0.38) und erhielt einen farblosen Feststoff **67c**.



Ausb.: 4.79 g (1.38 mmol, 82 %),

Lit.^[74]: 68 %.

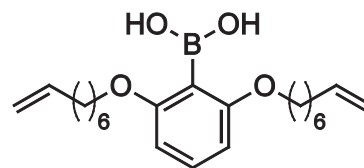
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.42–1.53 (m, 8 H, O(CH₂)₂(CH₂)₂), 1.86 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.08 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.07 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, OCH₂), 4.95 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.01 (ddt, J_d = 17.1 Hz, 2J_d = 2.1 Hz, 4J_t = 1.6 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.80 (ddt, J_d = 17.1 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 2 H, CH=), 6.59 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.35 (s, 2 H, OH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 346 (25) [M]⁺, 250 (9) [M – C₇H₁₂]⁺, 154 (100) [M – 2 C₇H₁₂]⁺, 136 (33) [M – 2 C₇H₁₂ – H₂O]⁺, 110 (28) [Resorcin]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 347 (100) [M + H]⁺, 251 (39) [M – C₇H₁₂]⁺.

7.3.9 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),
 Ansatzgröße: 3.45 g (8.42 mmol) 2-Brom-1,3-bis(oct-7-enyloxy)-benzol (**61d**) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 4.05 ml (10.1 mmol) *n*-Butyllithium und 2.86 ml (2.66 g, 25.3 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel



mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, $R_f = 0.30$) und erhielt einen farblosen Feststoff **67d**.

Ausb.: 2.49 g (6.65 mmol, 79 %),

Lit.^[73, 74]: 77 %.

Schmp.: 29 °C,

Lit.^[73, 74]: 29 °C.

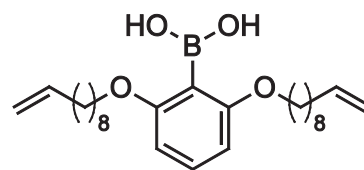
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.32–1.56 (m, 12 H, O(CH₂)₂(CH₂)₃), 1.88 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.08 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.03 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H, OCH₂), 4.96 (ddt, $J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, 2 H, CHH_{cis}), 5.02 (ddt, $J_d = 17.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.84 (ddt, $J_d = 17.0$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.7$ Hz, 2 H, CH=), 6.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, 3,5-H), 7.36 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4-H), 7.39 (s, 2 H, OH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 374 (20) [M]⁺, 264 (11) [M – C₈H₁₄]⁺, 154 (100) [M – C₁₆H₂₈]⁺, 136 (31) [M – C₁₆H₂₈ – H₂O]⁺, 110 (44) [Resorcin]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 375 (11) [M + H]⁺, 265 (18) [M – C₈H₁₃]⁺, 155 (41) [M – C₁₆H₂₇]⁺, 111 (100) [Resorcin + H]⁺.

7.3.10 2,6-Bis(dec-9-enyloxy)phenylboronsäure (**67e**)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1), Ansatzgröße: 1.20 g (2.58 mmol) 2-Brom-1,3-bis(dec-9-enyloxy)-benzol (**61e**) in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 1.14 ml (2.85 mmol) *n*-Butyllithium und 880 μ l (805 mg, 7.75 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, $R_f = 0.54$) und erhielt einen farblosen Feststoff **67e**.



Ausb.: 904 mg (2.10 mmol, 81 %),

Lit.^[74]: 68 %.

Schmp.: 41 °C.

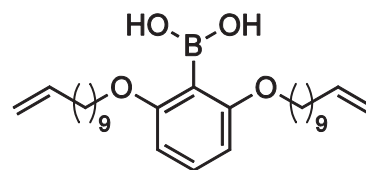
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.22–1.53 (m, 20 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅), 1.85 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.04 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, OCH₂), 4.93 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 4.99 (ddt, J_d = 17.0 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.6 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.81 (ddt, J_d = 17.0 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 2 H, CH=), 6.60 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.37 (s, 2 H, OH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (20) [M]⁺, 386 (47) [M – B(OH)₂ + H]⁺, 292 (6) [M – C₁₀H₁₈]⁺, 154 (49) [M – C₂₀H₃₆]⁺, 110 (100) [Resorcin]⁺.

7.3.11 2,6-Bis(undec-10-enyloxy)phenylboronsäure (67f)

Allgemeine Vorschrift F (siehe Abschnitt 7.3.1),

Ansatzgröße: 700 mg (1.42 mmol) 2-Brom-1,3-bis(undec-10-enyloxy)benzol (**61f**) in 11 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Verwendung von 620 μ l (1.58 mmol) *n*-Butyllithium und 480 μ l (442 mg,



4.25 mmol) Trimethylborat. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, R_f = 0.62) und erhielt einen farblosen Feststoff **67f**.

Ausb.: 553 mg (1.21 mmol, 85 %),

Lit.: 76 %, ^[74] 66 %. ^[213]

Schmp.: 43 °C,

Lit. ^[213]: 43 °C.

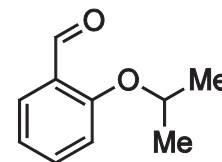
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.22–1.54 (m, 24 H, O(CH₂)₂(CH₂)₆), 1.87 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 2.06 (m_c, 4 H, CH₂CH=), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, OCH₂), 4.93 (ddt, J_d = 10.2 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, 2 H, CHH_{cis}), 4.99 (ddt, J_d = 17.0 Hz, 2J_d = 2.2 Hz, 4J_t = 1.6 Hz, 2 H, CHH_{trans}), 5.81 (ddt, J_d = 17.0 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 2 H, CH=), 6.59 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-*H*), 7.37 (t, J = 8.3 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.39 (s, 2 H, OH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (41) [M – B(OH)₂ + H]⁺, 110 (100) [Resorcin]⁺.

7.4 Darstellung des Metathese-Katalysators

7.4.1 2-Isopropoxybenzaldehyd (**87**)

4.42 ml (42.0 mmol) Salicylaldehyd (**86**), 12.6 g (39.0 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 10.0 ml (100 mmol) 2-Iodpropan wurden in 150 ml Dichlormethan gelöst. Danach



tropfte man 1.76 g (44.0 mmol) Natriumhydroxid, gelöst in 75 ml

deion. Wasser, langsam hinzu. Nach 90 h Rühren bei Raumtemp. erfolgte die Phasentrennung. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Danach vereinigte man die org. Phasen und entfernte das Lösungsmittel i. Vak., um den Rückstand in wenig Essigsäureethylester aufzunehmen. Nach Filtration und Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und man erhielt eine gelbe Flüssigkeit **87**.

Ausb.: 5.64 g (34.2 mmol, 82 %),

Lit.^[214]: 41 %.

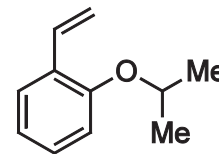
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.41 (d, J = 6.1 Hz, 6 H, CH₃), 4.68 (dsept, J_{sept} = 6.1 Hz, 5J_d = 0.4 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 6.97–7.01 (m, 2 H, 3,5-*H*), 7.51 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 7.3 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.83 (dd, J = 7.9 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1 H, 6-*H*), 10.50 (d, 5J = 0.8 Hz, 1 H, CHO) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 (17) [M]⁺, 122 (85) [Salicylaldehyd]⁺, 121 (100) [M – C₃H₇]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 165 (41) [M + H]⁺, 123 [Salicylaldehyd + H]⁺.

7.4.2 2-Isopropoxyystyrol (88)

12.2 g (34.1 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden i. Vak. getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C gab man langsam 13.6 ml (34.1 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzu und rührte dann 30 min bei 0 °C und nach dem Erwärmen auf Raumtemp. weitere 30 min. Anschließend wurden bei 0 °C 5.60 g (34.1 mmol) 2-Isopropoxybenzaldehyd (**87**) hinzugefügt, und es wurde nochmals 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Zugabe von 10 ml deion. Wasser beendete die Reaktion, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nun filtrierte man mit Diethylether über basisches Aluminiumoxid. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (9:1, $R_f = 0.55$) gereinigt. Die Produktfraktion wurde über Natriumsulfat und letztlich i. Vak. getrocknet, um das Produkt **88** als farblose Flüssigkeit zu erhalten.



Ausb.: 2.89 g (17.8 mmol, 52 %),

Lit.^[214]: 58 %.

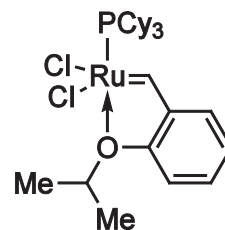
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.34 (d, J = 6.1 Hz, 6 H, CH₃), 4.53 (sept, J = 6.1 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 5.23 (dd, J = 11.2 Hz, 2J = 1.6 Hz, 1 H, =CHH_{cis}), 5.73 (dd, J = 17.8 Hz, 2J = 1.6 Hz, 1 H, =CHH_{trans}), 6.86–6.93 (m, 2 H, 3,5-*H*), 7.06 (dd, J = 17.8 Hz, J = 11.2 Hz, 1 H, CH=), 7.19 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 7.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, 4-*H*), 7.83 (dd, J = 7.7 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, 6-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 162 (11) [M]⁺, 133 (90) [M – C₂H₅]⁺, 120 (35) [o-Hydroxystyrol]⁺, 105 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 163 (100) [M + H]⁺, 133 (44) [M – C₂H₅]⁺.

7.4.3 (2-Isopropoxyphenylmethyl)-(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (90)

500 mg (608 μmol) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**89**) und 400.3 mg (2.432 mmol) 2-Isopropoxystyrol (**88**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 500 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Nun wurde 65 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt reinigte man durch Filtration an Kieselgel mit Dichlormethan und fing dabei die langsam eluierende, braune Fraktion auf. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. und mehrfachem Waschen mit kaltem *n*-Pentan konnte das Produkt als brauner, kristalliner Feststoff **90** erhalten werden.



Ausb.: 264 mg (440 μmol , 72 %),

Lit.^[179]: 67 %.

Schmp.: 200 °C,

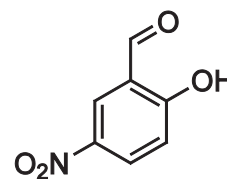
Lit.^[179]: 200–201 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.23–1.32 (m, 12 H, 3,5- H_{Cy}), 1.77–1.87 (m, 12 H, 2,6- H_{Cy}), 1.81 (d, J = 6.2 Hz, 6 H, CH_3), 2.05–2.13 (m, 6 H, 4- H_{Cy}), 2.32 (m_{c} , 3 H, 1- H_{Cy}), 5.28 (m_{c} , 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.07 (ddd, J = 7.6 Hz, J = 7.5 Hz, 5J = 0.9 Hz, 1 H, 5- H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, 3- H), 7.61 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 7.6 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, 4- H), 7.67 (dd, J = 7.6 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, 6- H), 17.43 (d, J = 4.4 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{Ru}$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CCA): m/z = 569 $[\text{M} + \text{K} - 2 \text{Cl}]^+$, 565 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 556 $[\text{M} + \text{K} - \text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 530 $[\text{M} - 2 \text{Cl}]^+$.

7.4.4 5-Nitrosalicylaldehyd (91)

2.44 g (20.0 mmol) Salicylaldehyd (**86**) wurde eisgekühlt und so langsam mit einem Gemisch aus 2.4 ml konz. Schwefelsäure und 2.1 ml 65 % Salpetersäure versetzt, dass die Innentemp. nicht über 10 °C anstieg. Nachdem die Zugabe der Nitriersäure beendet war, rührte man noch 30 min bei Raumtemp. und filtrierte danach. Der



Rückstand wurde mehrfach mit deion. Wasser gewaschen und anschließend in 200 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Dann wurde dreimal mit je 50 ml deion. Wasser, ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die vereinigten wässr. Phasen wurden vorsichtig mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Die vereinigten Feststoffe reinigte man durch Filtration an Kieselgel mit Dichlormethan/Eisessig (30:1) und fing die zuerst eluierende, gelbbraune Fraktion auf. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte man aus deion. Wasser um und erhielt einen hellgelben Feststoff **91**.

Ausb.: 936 mg (5.60 mmol, 28 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.14 (d, J = 9.2 Hz, 1 H, 3-*H*), 8.42 (dd, J = 9.2 Hz, 4J = 2.8 Hz, 1 H, 4-*H*), 8.58 (d, 4J = 2.8 Hz, 1 H, 6-*H*), 10.01 (s, 1 H, CHO), 11.62 (s, 1 H, OH) ppm.

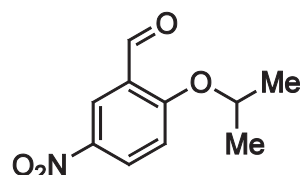
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 119.22 (s, 1-C), 119.58 (d, 3-C), 129.95 (d, 6-C), 131.89 (d, 4-C), 140.82 (s, 5-C), 166.34 (s, 2-C), 195.69 (d, CHO) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 167 (100) [M]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 168 (100) [M + H]⁺.

7.4.5 2-Isopropoxy-5-nitrobenzaldehyd (**92**)

787 mg (4.71 mmol) 5-Nitrosalicylaldehyd (**91**), 1.41 g (4.37 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 1.1 ml (11 mmol) 2-Iodpropan wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Danach tropfte man 198 mg (4.94 mmol)



Natriumhydroxid, gelöst in 10 ml deion. Wasser, langsam hinzu. Nach 120 h Rühren bei Raumtemp. erfolgte die Phasentrennung. Die wässr. Phase wurde viermal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Danach vereinigte man die org. Phasen und

entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen. Dann gab man Essigsäureethylester hinzu bis sich ein Niederschlag bildete und entfernte das Dichlormethan i. Vak. Nach Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde filtriert und der Filterkuchen mit Essigsäureethylester gewaschen (Das Produkt befindet sich im Filtrat). Die Prozedur wurde daraufhin wiederholt. Danach wurden die Filtrate vereinigt und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1, $R_f = 0.46$) gereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff **92** erhalten.

Ausb.: 610 mg (2.91 mmol, 62 %),

Lit.^[215]: 86 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.49$ (d, $J = 6.1$ Hz, 6 H, CH_3), 4.85 (sept, $J_{\text{sept}} = 6.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.11 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H, 3-*H*), 8.40 (dd, $J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 1 H, 4-*H*), 8.69 (d, $^4J = 2.9$ Hz, 1 H, 6-*H*), 10.46 (s, 1 H, CHO) ppm.

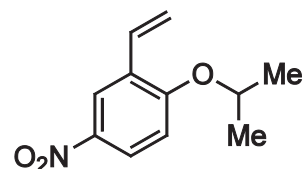
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 22.00$ (q, CH_3), 72.86 (d, CHCH_3), 113.87 (d, 3-*C*), 124.90 (d, 6-*C*), 125.28 (s, 1-*C*), 130.67 (d, 4-*C*), 141.32 (s, 5-*C*), 164.59 (s, 2-*C*), 188.07 (d, CHO) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 209 (16) $[\text{M}]^+$, 167 (100) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 210 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

7.4.6 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol (**93**)

939 mg (2.63 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden i. Vak. getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gab man langsam 1.05 ml (2.63 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzu und rührte dann 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nach dem Erwärmen auf Raumtemp. weitere 30 min. Anschließend wurden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 550 mg (2.63 mmol) 2-Isopropoxy-5-nitrobenzaldehyd (**92**) hinzugefügt, und es wurde nochmals 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Zugabe von 1 ml deion. Wasser



beendete die Reaktion und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nun filtrierte man mit Diethylether über basisches Aluminiumoxid. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1, $R_f = 0.59$) gereinigt und man erhielt eine gelbe Flüssigkeit **93**.

Ausb.: 442 mg (2.13 mmol, 81 %),

Lit.^[215]: 57 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.42$ (d, $J = 6.1$ Hz, 6 H, CH_3), 4.53 (sept, $J = 6.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.41 (dd, $J = 11.2$ Hz, $^2J = 1.1$ Hz, 1 H, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 5.87 (dd, $J = 17.7$ Hz, $^2J = 1.1$ Hz, 1 H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6.91 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H, 3-*H*), 7.00 (dd, $J = 17.7$ Hz, $J = 11.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{}$), 8.12 (dd, $J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H, 4-*H*), 8.36 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H, 6-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 22.12$ (q, CH_3), 71.76 (d, CHCH_3), 112.45 (d, 3-*C*), 116.98 (t, $\text{CH}_2=\text{}$), 122.59 (d, $\text{CH}=\text{}$), 124.72 (d, 6-*C*), 128.35 (s, 1-*C*), 130.40 (d, 4-*C*), 141.29 (s, 5-*C*), 160.18 (s, 2-*C*) ppm.

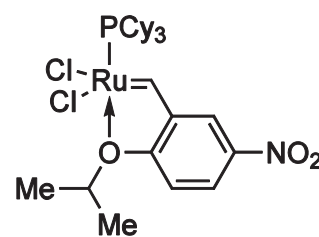
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207 (16) $[\text{M}]^+$, 165 (100) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 208 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

7.4.7 (2-Isopropoxy-5-nitrophenylmethyl)-(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (94)

100 mg (122 μmol) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**89**) und 25.2 mg (122 μmol) 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol (**93**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Nun wurde 1 h bei 40 °C und dann 20 h bei Raumtemp.

gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (5:2). Dabei wurde die langsam eluierende, braune Fraktion aufgefangen. Nach Entfernung des



Lösungsmittels i. Vak. und mehrfachem Waschen mit kaltem *n*-Pentan konnte das Produkt als brauner, kristalliner Feststoff **94** erhalten werden.

Ausb.: 45.9 mg (71.1 μmol , 58 %),

Lit.^[187]: 83 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.14–1.36 (m, 12 H, 3,5- H_{Cy}), 1.66–1.90 (m, 12 H, 2,6- H_{Cy}), 1.85 (d, J = 6.1 Hz, 6 H, CH_3), 2.00–2.15 (m, 6 H, 4- H_{Cy}), 2.33 (m_c, 3 H, 1- H_{Cy}), 5.36 (m_c, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.18 (d, J = 9.1 Hz, 1 H, 3- H), 8.54 (dd, J = 9.1 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1 H, 4- H), 8.60 (d, 4J = 2.6 Hz, 1 H, 6- H), 17.38 (d, J = 4.3 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{Ru}$) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 645 $[\text{M}]^+$, 610 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 586 $[\text{M} + \text{Na} - \text{C}_6\text{H}_{10}]^+$.

7.5 Darstellung der Bisboronsäureester

7.5.1 Verwendung des Norbornantemplates 4

7.5.1.1 *all-exo*-4,10-Diphenyl-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecan (73)

100.0 mg (624.3 μ mol) *all-exo*-Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,3,5,6-tetraol (**4**) und 152.2 mg (1.248 mmol) Phenylboronsäure (**72**) wurden



unter Stickstoffatmosphäre in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 72 h bei Raumtemp. gerührt. Dann entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und das Produkt wurde getrocknet. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff **73** erhalten. Die erhaltene Substanz wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

Ausb.: 200 mg (602 μ mol, 96 %).

Schmp.: 176 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.70 (br. s, 2 H, CH₂), 2.70 (m_c, 2 H, OCHCH), 4.46 (br. s, 4 H, OCH), 7.36–7.42 (m, 4 H, 3,5-*H*), 7.46–7.52 (m, 2 H, 4-*H*), 7.76–7.82 (m, 4 H, 2,6-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 24.60 (t, CH₂), 47.18 (d, OCHCH), 80.21 (d, OCH), 128.10 (d, 3,5-C), 131.98 (d, 4-C), 135.21 (s, 2,6-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965 (m, aliph. CH), 1604 (s, arom.), 1442 (s, arom.), 1365 (s), 1322 (s), 1217 (s), 1091 (s), 979 (s), 762, 698 (2 s, 5 benachb. arom. H) cm⁻¹.

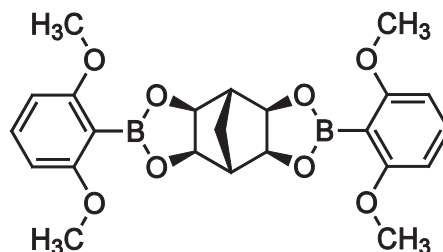
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (100) [M]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 333 (48) [M + H]⁺, 211 (100) [M – C₆H₇BO₂ + H]⁺.

Elementaranalyse: $C_{19}H_{18}B_2O_4$, ber. C 68.74, H 5.47; $C_{19}H_{18}B_2O_4 \cdot 0.25 H_2O \cdot 0.5 C_4H_8O$, ber. C 67.71, H 6.09, gef. C 67.70, H 6.03.

7.5.1.2 *all*-exo-4,10-Bis[2,6-bis(methoxy)phenyl]-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecan (74)

113.5 mg (708.6 μ mol) *all*-exo-Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,3,5,6-tetraol (4) und 257.9 mg (1.417 mmol) 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure (68) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 66 h bei Raumtemp. gerührt. Dann entfernte man das



Lösungsmittel i. Vak. und trocknete das Produkt. Es wurde ein farbloser, feinpulvriger Feststoff **74** erhalten. Die erhaltene Substanz wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

Ausb.: 320 mg (708 μ mol, quant.).

Schmp.: 226 °C.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 2.12 (br. s, 2 H, CH_2), 2.71 (m_c , 2 H, OCHCH), 3.80 (s, 12 H, CH_3), 4.48 (s, 4 H, OCH), 6.51 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 3,5-*H*), 7.29 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 4-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 23.76 (t, CH_2), 47.15 (d, OCHCH), 55.91 (q, CH_3), 80.12 (d, OCH), 103.57 (d, 3,5-C), 132.19 (d, 4-C), 163.75 (s, 2,6-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2972 (m, aliph. CH), 1600 (s, arom.), 1464 (s, arom.), 1390 (m, aliph. CH_3), 1244 (s, C-O), 1103 (s, C-O), 776 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 452 (100) $[M]^+$.

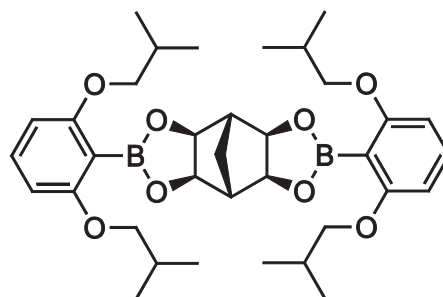
MS (Cl, Isobutan): m/z (%) = 453 (100) $[M + H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{23}H_{26}B_2O_8$, ber. C 61.11, H 5.80; $C_{23}H_{26}B_2O_8 \cdot 0.35 H_2O \cdot 0.15 C_4H_8O$, ber. C 60.41, H 5.99, gef. C 60.31, H 6.08.

7.5.1.3 all-exo-4,10-Bis[2,6-bis(2-methylpropyloxy)-phenyl]-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecan (75)

60.0 mg (374 μ mol) *all-exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetraol (**4**) und 199 mg (748 μ mol) 2,6-Bis(2-methylpropyloxy)phenylboronsäure (**69**)

wurden unter Stickstoffatmosphäre in 8 ml trockenem Methanol und 4 ml trockenem Toluol gelöst und 120 h bei Raumtemp. gerührt. Dann entfernte man die Lösungsmittel i. Vak. und



trocknete das Produkt. Da lt. 1H -NMR Analytik noch freie Boronsäure vorhanden war, gab man weitere 8.8 mg (55 μ mol) *all-exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetraol hinzu, löste die Feststoffe in 8 ml trockenem Methanol und 4 ml trockenem Toluol und rührte weitere 120 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Dann entfernte man die Lösungsmittel i. Vak. und es wurde ein leicht gelber Feststoff **75** erhalten. Die erhaltene Substanz wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

Ausb.: 232 mg (374 μ mol, quant.).

Schmp.: 99 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.00 (d, J = 6.7 Hz, 24 H, CH_3), 2.05 (non, J = 6.5 Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 2.12 (m_c , 2 H, $CHCH_2CH$), 2.68 (m_c , 2 H, $OCHCH$), 3.71 (d, J = 6.5 Hz, 4 H, OCH_2), 4.46 (m_c , 4 H, OCH), 6.45 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 3,5-*H*), 7.22 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 4-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 19.42 (q, CH_3), 24.21 (t, CHCH_2CH), 28.53 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 47.22 (d, OCHCH), 74.86 (t, OCH_2), 80.06 (d, OCH), 104.32 (d, 3,5-C), 131.96 (d, 4-C), 163.43 (s, 2,6-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1446 (s, arom.), 1361 (m, aliph. CH_3), 1242 (s, C-O), 1097 (s, C-O), 773 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

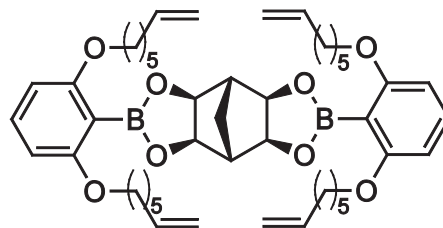
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 620 (89) $[\text{M}]^+$, 564 (28) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 508 (20) $[\text{M} - 2 \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 452 (31) $[\text{M} - 3 \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 396 (100) $[\text{M} - 4 \text{C}_4\text{H}_8]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 621 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 223 (36) $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 67.76, H 8.12; $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O} \cdot 1.0 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, ber. C 66.35, H 8.50, gef. C 66.42, H 8.54.

7.5.1.4 *all-exo-4,10-Bis[2,6-bis(hept-6-enyloxy)phenyl]-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecan (71c)*

216 mg (624 μmol) 2,6-Bis(hept-6-enyloxy)-phenylboronsäure (**67c**) und 50.0 mg (312 μmol) *all-exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetraol (**4**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml trockenem Methanol und 5 ml trockenem Toluol gelöst und 21 h bei Raumtemp. gerührt. Dann



entfernte man die Lösungsmittel i. Vak. und erhielt eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit **71c**. Diese wurde in der nächsten Reaktion als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

Rohausb.: 277 mg.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.32–1.56 (m, 16 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 1.76 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.06 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.11 (m_c , 2 H, CHCH_2CH), 2.66 (m_c , 2 H, OCHCH), 3.94 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, OCH_2), 4.45 (m_c , 4 H, OCH), 4.93 (m_c , 4 H,

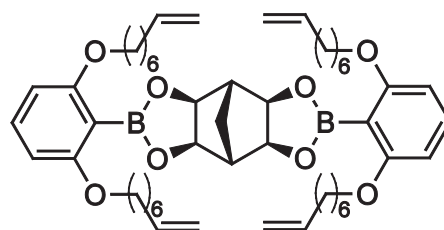
CHH_{cis}), 4.98 (m_c , 4 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.80 (ddt, $J_d = 16.8$ Hz, $J_d = 10.1$ Hz, $J_t = 6.6$ Hz, 4 H, CH=), 6.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3,5- H), 7.23 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4- H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 780 (100) $[\text{M}]^+$, 684 (7) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{12}]^+$, 588 (3) $[\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{24}]^+$, 492 (5) $[\text{M} - \text{C}_{21}\text{H}_{36}]^+$, 396 (58) $[\text{M} - \text{C}_{28}\text{H}_{48}]^+$, 110 (26) $[\text{Resorcin}]^+$, 97 (50) $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 782 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 303 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

7.5.1.5 *all-exo-4,10-Bis[2,6-bis(oct-7-enyloxy)phenyl]-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecan (71d)*

400 mg (1.07 mmol) 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)-phenylboronsäure (**67d**) und 85.6 mg (535 μmol) *all-exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetraol (**4**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann entfernte man das



Lösungsmittel i. Vak. und erhielt eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit **71d**. Da sich der Boronsäureester **71d** bei der Aufarbeitung zersetzt,^[74] wurde er direkt weiter umgesetzt.

Rohausb.: 498 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.24–1.48 (m, 24 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$), 1.75 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.04 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.12 (m_c , 2 H, CHCH_2CH), 2.65 (m_c , 2 H, OCHCH), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 8 H, OCH_2), 4.44 (m_c , 4 H, OCH), 4.91 (ddt, $J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, 4 H, CHH_{cis}), 4.98 (ddt, $J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, 4 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.84 (ddt, $J_d = 17.1$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.7$ Hz, 4 H, CH=), 6.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3,5- H), 7.23 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4- H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 836 (67) $[\text{M}]^+$, 726 (11) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 616 (7) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{28}]^+$, 506 (10) $[\text{M} - \text{C}_{24}\text{H}_{42}]^+$, 396 (59) $[\text{M} - \text{C}_{32}\text{H}_{56}]^+$, 110 (26) $[\text{Resorcin}]^+$, 69 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$.

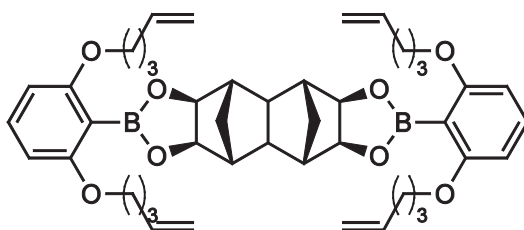
7.5.2 Verwendung des *syn*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **21**

7.5.2.1 Allgemeine Vorschrift G zur Synthese der Bisboronsäureester

78a,b,d,e,f

Zwei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent ($1R^*,2R^*,3S^*,4S^*,5R^*,6R^*,7S^*,8S^*,9S^*,10R^*$)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4,5,9,10-tetraol (**21**) wurden mit den angegebenen Mengen an trockenem Methanol und trockenem Toluol versetzt und 114 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die erhaltene Substanz wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

7.5.2.2 ($1R^*,2R^*,3S^*,4S^*,8R^*,9R^*,10S^*,11S^*,12S^*,16R^*$)-6,14-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{12,16}]-octadecan (**78a**)



Allgemeine Vorschrift G (siehe Abschnitt 7.5.2.1), Ansatzgröße: 31.3 mg (108 μ mol) Boronsäure **67a** und 12.2 mg (53.9 μ mol) Tetraol **21** in 3 ml trockenem Methanol und 1.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 43.1 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.46 (d, ²*J* = 10.8 Hz, 2 H, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.85 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 2.22 (m_c, 8 H, CH₂CH=), 2.40–2.48 (m, 4 H, 2-*H*, 10-*H*, 17a-*H*, 18a-*H*), 2.50–2.58 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 9-*H*, 11-*H*), 3.96 (t, *J* = 6.4 Hz, 8 H, OCH₂), 4.96–5.09 (m, 12 H, CH₂=, 4-*H*, 8-*H*, 12-*H*, 16-*H*), 5.85 (ddt, *J*_d = 16.9 Hz,

$J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.6$ Hz, 4 H, CH=), 6.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-H), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4'-H) ppm.

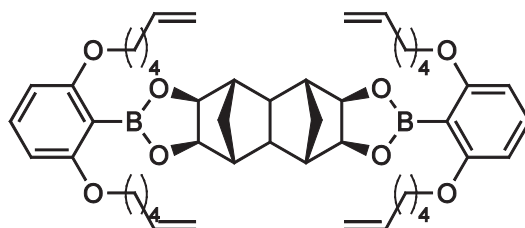
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 28.62$ (t, OCH_2CH_2), 30.30 (t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 38.98 (t, 17-C, 18-C), 43.47 (d, 2-C, 10-C), 46.16 (d, 1-C, 3-C, 9-C, 11-C), 67.73 (t, OCH_2), 80.82 (d, 4-C, 8-C, 12-C, 16-C), 104.52 (d, 3',5'-C), 115.24 (t, $\text{CH}_2=$), 131.76 (d, 4'-C), 138.20 (d, CH=), 163.20 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3074$ (m, arom. CH), 2962, 2936, 2907 (3 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1597 (s, arom.), 1449 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1091 (s, C-O), 782 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 773$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 757 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 735 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3): $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_8$ (734.42), $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 757.4054, gef. 757.4034 ($\Delta = -2.6$ ppm); $\text{C}_{43}^{13}\text{CH}_{56}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 758.4093, gef. 758.4201 ($\Delta = 14$ ppm).

7.5.2.3 (1*R,2*r**,3*S**,4*S**,8*R**,9*R**,10*s**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (78b)**



Allgemeine Vorschrift G (siehe Abschnitt 7.5.2.1), Ansatzgröße: 34.3 mg (108 μmol) Boronsäure **67b** und 12.2 mg (53.9 μmol) Tetraol **21** in 3 ml trockenem Methanol und 1.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 45.9 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.45 (d, 2J = 10.8 Hz, 2 H, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.56 (m_c, 8 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.76 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 2.12 (m_c, 8 H, CH₂CH=), 2.39–2.46 (m, 4 H, 2-*H*, 10-*H*, 17a-*H*, 18a-*H*), 2.49–2.54 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 9-*H*, 11-*H*), 3.95 (t, J = 6.3 Hz, 8 H, OCH₂), 4.95–5.07 (m, 12 H, CH₂=, 4-*H*, 8-*H*, 12-*H*, 16-*H*), 5.84 (ddt, J_d = 16.9 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.6 Hz, 4 H, CH=), 6.46 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 3',5'-*H*), 7.22 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 4'-*H*) ppm.

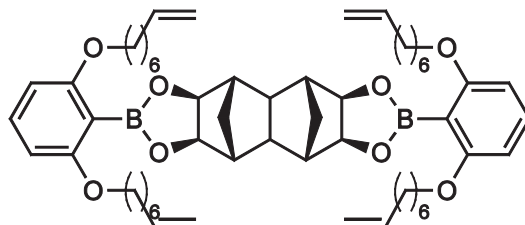
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 25.62 (t, O(CH₂)₂CH₂), 28.76 (t, OCH₂CH₂), 33.72 (t, CH₂CH=), 39.07 (t, 17-C, 18-C), 43.50 (d, 2-C, 10-C), 46.14 (d, 1-C, 3-C, 9-C, 11-C), 68.32 (t, OCH₂), 80.80 (d, 4-C, 8-C, 12-C, 16-C), 104.43 (d, 3',5'-C), 114.83 (t, CH₂=), 131.73 (d, 4'-C), 138.90 (d, CH=), 163.23 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (m, arom. CH), 2932, 2868 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1596 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1244 (s, C-O), 1093 (s, C-O), 781 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 813 [M + Na]⁺, 791 [M + H]⁺.

HR-MS (ESI, CHCl₃ / MeOH): C₄₈H₆₄B₂O₈ (790.48), C₄₈H₆₄B₂O₈ + Na⁺, ber. 813.4680, gef. 813.4609 (Δ = – 8.7 ppm); C₄₇¹³CH₆₄B₂O₈ + Na⁺, ber. 814.4719, gef. 814.4706 (Δ = – 1.6 ppm).

7.5.2.4 (1*R,2*r**,3*S**,4*S**,8*R**,9*R**,10*s**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(oct-7-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (78d)**



Allgemeine Vorschrift G (siehe Abschnitt 7.5.2.1), Ansatzgröße: 40.4 mg (108 μ mol) Boronsäure **67d** und 12.2 mg (53.9 μ mol) Tetraol **21** in 3 ml trockenem Methanol und 1.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 49.8 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.32–1.49 (m, 26 H, O(CH₂)₂(CH₂)₃, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.75 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 2.06 (m_c, 8 H, CH₂CH=), 2.41–2.46 (m, 4 H, 2-*H*, 10-*H*, 17a-*H*, 18a-*H*), 2.49–2.53 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 9-*H*, 11-*H*), 3.94 (t, *J* = 6.6 Hz, 8 H, OCH₂), 4.91–5.04 (m, 12 H, CH₂=, 4-*H*, 8-*H*, 12-*H*, 16-*H*), 5.82 (ddt, *J*_d = 16.9 Hz, *J*_d = 10.2 Hz, *J*_t = 6.7 Hz, 4 H, CH=), 6.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, 3',5'-*H*), 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 4'-*H*) ppm.

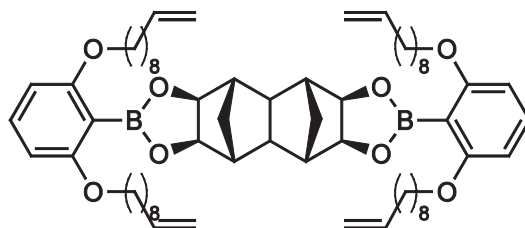
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 26.00 (t, O(CH₂)₂CH₂), 29.02, 29.09, 29.38 (3 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₂), 33.88 (t, CH₂CH=), 39.08 (t, 17-*C*, 18-*C*), 43.55 (d, 2-*C*, 10-*C*), 46.17 (d, 1-*C*, 3-*C*, 9-*C*, 11-*C*), 68.44 (t, OCH₂), 80.79 (d, 4-*C*, 8-*C*, 12-*C*, 16-*C*), 104.53 (d, 3',5'-*C*), 114.53 (t, CH₂=), 131.72 (d, 4'-*C*), 139.21 (d, CH=), 163.31 (s, 2',6'-*C*) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075 (m, arom. CH), 2926, 2855 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1596 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 781 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 942 [M + K]⁺, 926 [M + Na]⁺, 904 [M + H]⁺.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{O}_8$ (902.60), $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 925.5932, gef. 925.5920 ($\Delta = -1.3$ ppm); $\text{C}_{55}^{13}\text{CH}_{80}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 926.5971, gef. 926.5967 ($\Delta = -0.4$ ppm).

7.5.2.5 (1*R,2*r**,3*S**,4*S**,8*R**,9*R**,10*s**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (78e)**



Allgemeine Vorschrift G (siehe Abschnitt 7.5.2.1), Ansatzgröße: 139 mg (323 μmol) Boronsäure **67e** und 36.6 mg (162 μmol) Tetraol **21** in 7 ml trockenem Methanol und 3.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 175 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.27\text{--}1.47$ (m, 42 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_5$, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.74 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.04 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.40–2.46 (m, 4 H, 2-*H*, 10-*H*, 17a-*H*, 18a-*H*), 2.48–2.54 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 9-*H*, 11-*H*), 3.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 8 H, OCH_2), 4.90–5.03 (m, 12 H, $\text{CH}_2=$, 4-*H*, 8-*H*, 12-*H*, 16-*H*), 5.81 (ddt, $J_d = 16.9$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.7$ Hz, 4 H, CH=), 6.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-*H*), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4'-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 26.18$ (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.14, 29.30, 29.47, 29.58, 29.71 (5 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_4$), 34.01 (t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 39.09 (t, 17-C, 18-C), 43.55 (d, 2-C, 10-C), 46.17 (d, 1-C, 3-C, 9-C, 11-C), 68.52 (t, OCH_2), 80.79 (d, 4-C, 8-C, 12-C, 16-C), 104.41 (d, 3',5'-C), 114.35 (t, $\text{CH}_2=$), 131.71 (d, 4'-C), 139.38 (d, CH=), 163.32 (s, 2',6'-C) ppm.

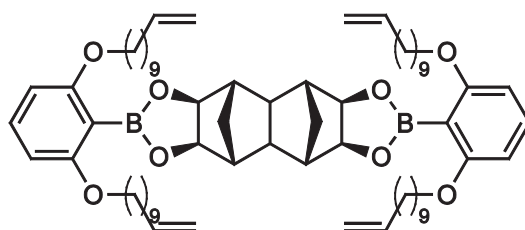
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (m, arom. CH), 2922, 2850 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1590 (s, arom.), 1449 (s, arom.), 1249 (s, C-O), 1096 (s, C-O), 782 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1054 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1038 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1016 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{O}_8$ (1014.73), $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 1037.7204, gef. 1037.7275 (Δ = 6.8 ppm); $\text{C}_{63}^{13}\text{CH}_{96}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 1038.7229, gef. 1038.7231 (Δ = 0.2 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 75.73, H 9.53; gef. C 75.48, H 10.05.

7.5.2.6 (1*R,2*r**,3*S**,4*S**,8*R**,9*R**,10*s**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(undec-10-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (78f)**



Allgemeine Vorschrift G (siehe Abschnitt 7.5.2.1), Ansatzgröße: 148 mg (323 μmol) Boronsäure **67f** und 36.6 mg (162 μmol) Tetraol **21** in 9 ml trockenem Methanol und 4.5 ml trockenem Toluol. Die Reaktion wurde schon nach 20 h Rühren bei Raumtemp. beendet.

Rohausb.: 178 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 1.26–1.47 (m, 50 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6$, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.74 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.03 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.40–2.47 (m, 4 H, 2-*H*, 10-*H*, 17a-*H*, 18a-*H*), 2.47–2.55 (m, 4 H, 1-*H*, 3-*H*, 9-*H*, 11-*H*), 3.93 (t, J = 6.6 Hz, 8 H, OCH_2), 4.89–5.03 (m, 12 H, $\text{CH}_2=$, 4-*H*, 8-*H*, 12-*H*, 16-*H*), 5.80 (ddt,

$J_d = 16.9$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.7$ Hz, 4 H, CH=), 6.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-H), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4'-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 26.17$ (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.15, 29.35, 29.47, 29.61, 29.67, 29.81 (6 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_5$), 34.01 (t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 39.08 (t, 17-C, 18-C), 43.55 (d, 2-C, 10-C), 46.17 (d, 1-C, 3-C, 9-C, 11-C), 68.52 (t, OCH_2), 80.78 (d, 4-C, 8-C, 12-C, 16-C), 104.40 (d, 3',5'-C), 114.31 (t, $\text{CH}_2=$), 131.70 (d, 4'-C), 139.40 (d, CH=), 163.31 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3075$ (m, arom. CH), 2921, 2851 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1594 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1246 (s, C-O), 1097 (s, C-O), 782 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1110$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1094 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1072 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{B}_2\text{O}_8$ (1070.79), $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 1093.7810, gef. 1093.7817 ($\Delta = 0.6$ ppm); $\text{C}_{67}^{13}\text{CH}_{104}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 1094.7849, gef. 1094.7843 ($\Delta = -0.5$ ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 76.25, H 9.79; gef. C 76.32, H 10.32.

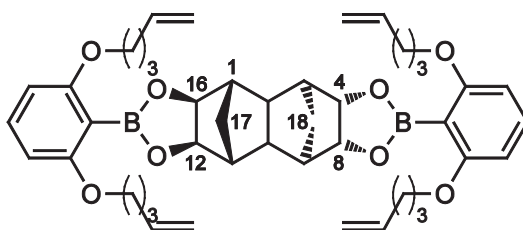
7.5.3 Verwendung des *anti*-bisüberbrückten Decalin-Derivates **22**

7.5.3.1 Allgemeine Vorschrift H zur Synthese der Bisboronsäureester

79a,b,d,e,f

Zwei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent ($1R^*,2r^*,3S^*,4S^*,5R^*,6R^*,7s^*,8S^*,9S^*,10R^*$)-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]-dodecan-4,5,9,10-tetraol (**22**) wurden mit den angegebenen Mengen an trockenem Methanol und trockenem Toluol versetzt und 114 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die erhaltene Substanz wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

7.5.3.2 ($1R^*,3R^*,4R^*,8S^*,9S^*,11S^*,12S^*,16R^*$)-6,14-Bis[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo[9.5.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{12,16}]-octadecan (**79a**)



Allgemeine Vorschrift H (siehe Abschnitt 7.5.3.1), Ansatzgröße: 31.3 mg (108 μ mol) Boronsäure **67a** und 12.2 mg (53.9 μ mol) Tetraol **22** in 3 ml trockenem Methanol und 1.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 42.1 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.28 (m_c, 2 H, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.73 (br. s, 2 H, 2-*H*, 10-*H*), 1.85 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 1.95 (d, ²*J* = 13.6 Hz, 1 H, 17a-*H*), 2.17–2.27 (m, 8 H, CH₂CH=, 1 H, 18a-*H*), 2.41 (s, 2 H, 1-*H*, 11-*H*), 2.52 (br. s, 2 H, 3-*H*, 9-*H*), 3.96 (t, *J* = 6.2 Hz, 8 H, OCH₂), 4.30 (br. s, 2 H, 12-*H*, 16-*H*), 4.84 (br. s, 2 H, 4-*H*, 8-*H*), 4.99 (m_c, 4 H, CHH_{cis}), 5.05 (m_c, 4 H, CHH_{trans}), 5.85 (m_c, 4 H, CH=), 6.45 (d,

$J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-*H*, 3'',5''-*H*), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4''-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 27.72$ (t, 17-C), 28.58, 28.66 (2 t, $\text{OCH}_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{OCH}_2\text{C}''\text{H}_2$), 30.29, 30.33 (2 t, $\text{C}'\text{H}_2\text{CH=}$, $\text{C}''\text{H}_2\text{CH=}$), 34.76 (t, 18-C), 41.56 (d, 1-C, 11-C), 42.43 (d, 2-C, 10-C), 46.03 (d, 3-C, 9-C), 67.63, 67.70 (2 t, $\text{OC}'\text{H}_2$, $\text{OC}''\text{H}_2$), 81.27 (d, 4-C, 8-C), 85.05 (d, 12-C, 16-C), 104.46, 104.50 (2 d, 3',5'-C, 3'',5''-C), 115.21, 115.23 (2 t, $\text{C}'\text{H}_2=$, $\text{C}''\text{H}_2=$), 131.72, 131.77 (2 d, 4'-C, 4''-C), 138.22, 138.25 (2 d, $\text{C}'\text{H=}$, $\text{C}''\text{H=}$), 163.12, 163.15 (2 s, 2',6'-C, 2'',6''-C) ppm.

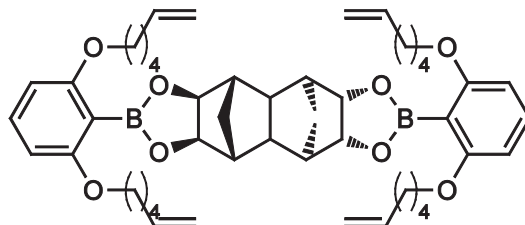
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (m, arom. CH), 2940, 2873 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1597 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1254 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 777 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 734 (100) $[\text{M}]^+$, 666 (10) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}]^+$, 598 (7) $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{20}]^+$, 530 (5) $[\text{M} - \text{C}_{15}\text{H}_{30}]^+$, 462 (13) $[\text{M} - \text{C}_{20}\text{H}_{40}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 735 (9) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 247 (100) $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_8$ (734.42), $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 757.4054, gef. 757.4003 ($\Delta = -6.7$ ppm); $\text{C}_{43}^{13}\text{CH}_{56}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 758.4093, gef. 758.4036 ($\Delta = -7.5$ ppm).

7.5.3.3 (1*R,3*R**,4*R**,8*S**,9*S**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (79b)**



Allgemeine Vorschrift H (siehe Abschnitt 7.5.3.1), Ansatzgröße: 34.3 mg (108 μ mol) Boronsäure **67b** und 12.2 mg (53.9 μ mol) Tetraol **22** in 3 ml trockenem Methanol und 1.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 43.7 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.28 (m_c, 2 H, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.51–1.63 (m, 8 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.69–1.85 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 1.72 (br. s, 2 H, 2-*H*, 10-*H*), 1.93 (d, ²*J* = 12.7 Hz, 1 H, 17a-*H*), 2.11 (m_c, 8 H, CH₂CH=), 2.23 (d, ²*J* = 10.6 Hz, 1 H, 18a-*H*), 2.40 (s, 2 H, 1-*H*, 11-*H*), 2.51 (br. s, 2 H, 3-*H*, 9-*H*), 3.95 (t, *J* = 6.1 Hz, 4 H, OCH₂'), 3.95 (t, *J* = 6.1 Hz, 4 H, OCH₂''), 4.29 (br. s, 2 H, 12-*H*, 16-*H*), 4.84 (br. s, 2 H, 4-*H*, 8-*H*), 4.94–5.00 (m, 4 H, CHH_{cis}), 5.00–5.08 (m, 4 H, CHH_{trans}), 5.77–5.88 (m, 4 H, CH=), 6.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3',5'-*H*), 6.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3'',5''-*H*), 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 4''-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 25.46, 25.51 (t, O(CH₂)₂C'H₂, O(CH₂)₂C''H₂), 27.77 (t, 17-C), 28.92, 28.97 (2 t, OCH₂C'H₂, OCH₂C''H₂), 33.67, 33.69 (2 t, C'H₂CH=, C''H₂CH=), 34.82 (t, 18-C), 41.53 (d, 1-C, 11-C), 42.44 (d, 2-C, 10-C), 46.00 (d, 3-C, 9-C), 68.26 (t, OCH₂), 81.25 (d, 4-C, 8-C), 85.03 (d, 12-C, 16-C), 104.41, 104.44 (2 d, 3',5'-C, 3'',5''-C), 114.79, 114.85 (2 t, C'H₂=, C''H₂=), 131.70, 131.76 (2 d, 4'-C, 4''-C), 138.85, 138.87 (2 d, C'H=, C''H=), 163.18, 163.19 (2 s, 2',6'-C, 2'',6''-C) ppm.

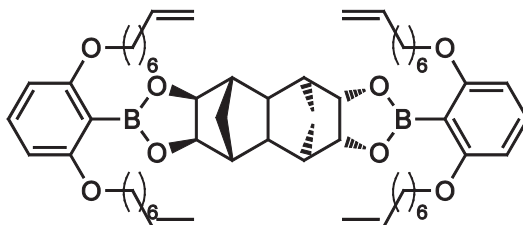
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (m, arom. CH), 2935, 2869 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1597 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1243 (s, C-O), 1095 (s, C-O), 776 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 790 (100) $[\text{M}]^+$, 708 (12) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}]^+$, 628 (4) $[\text{M} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}]^+$, 544 (12) $[\text{M} - \text{C}_{18}\text{H}_{36}]^+$, 462 (43) $[\text{M} - \text{C}_{24}\text{H}_{48}]^+$, 274 (12) $[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 791 (2) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 275 (100) $[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{O}_8$ (790.48), $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 813.4680, gef. 813.4644 ($\Delta = -4.4$ ppm); $\text{C}_{48}\text{H}_{64}^{10}\text{BBO}_8 + \text{Na}^+$, ber. 812.4721, gef. 812.4698 ($\Delta = -2.8$ ppm).

7.5.3.4 (1*R,3*R**,4*R**,8*S**,9*S**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(oct-7-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (79d)**



Allgemeine Vorschrift H (siehe Abschnitt 7.5.3.1), Ansatzgröße: 40.4 mg (108 μmol) Boronsäure **67d** und 12.2 mg (53.9 μmol) Tetraol **22** in 3 ml trockenem Methanol und 1.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 50.7 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.21–1.54 (m, 26 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.69–1.89 (m, 10 H, OCH_2CH_2 , 2-*H*, 10-*H*), 1.94 (d, $^2J = 12.6$ Hz, 1 H, 17a-*H*), 2.06 (m_c, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.25 (d, $^2J = 10.8$ Hz, 1 H, 18a-*H*), 2.41 (s, 2 H, 1-*H*, 11-*H*), 2.51 (br. s, 2 H, 3-*H*, 9-*H*), 3.93 (t, $J = 6.3$ Hz, 8 H, OCH_2'), 4.29 (br. s, 2 H, 12-*H*,

16-*H*), 4.84 (br. s, 2 H, 4-*H*, 8-*H*), 4.91–4.97 (m, 4 H, CHH_{cis}), 4.97–5.05 (m, 4 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.81 (m_c, 4 H, CH=), 6.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-*H*, 3'',5''-*H*), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4''-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 26.02, 26.03$ (2 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}''\text{H}_2$) 29.06, 29.08, 29.10, 29.16, 29.39, 29.42 (6 t, $\text{OCH}_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}'\text{H}_2)_2$, $\text{OCH}_2\text{C}''\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}''\text{H}_2)_2$), 27.74 (t, 17-C), 33.91 (t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 34.87 (t, 18-C), 41.54 (d, 1-C, 11-C), 42.49 (d, 2-C, 10-C), 46.05 (d, 3-C, 9-C), 68.38, 68.47 (2 t, $\text{OC}'\text{H}_2$, $\text{OC}''\text{H}_2$), 81.22 (d, 4-C, 8-C), 85.06 (d, 12-C, 16-C), 104.42 (d, 3,5-C), 114.54, 114.57 (2 t, $\text{C}'\text{H}_2=$, $\text{C}''\text{H}_2=$), 131.68, 131.73 (2 d, 4'-C, 4''-C), 139.20 (d, CH=), 163.23, 163.26 (2 s, 2',6'-C, 2'',6''-C) ppm.

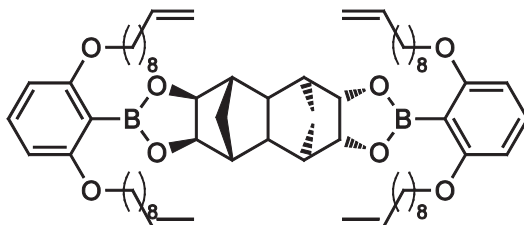
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (m, arom. CH), 2926, 2855 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1597 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 776 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 903 (100) $[\text{M}]^+$, 849 (20) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 793 (11) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 683 (4) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{28}]^+$, 572 (3) $[\text{M} - \text{C}_{24}\text{H}_{42}]^+$, 462 (28) $[\text{M} - \text{C}_{32}\text{H}_{56}]^+$, 330 (17) $[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 904 (<1) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 331 (100) $[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{O}_8$ (902.60), $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 925.5950, gef. 925.5954 ($\Delta = 0.4$ ppm); $\text{C}_{55}^{13}\text{C} \text{H}_{80}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 926.5976, gef. 926.5969 ($\Delta = -0.8$ ppm).

7.5.3.5 (1*R,3*R**,4*R**,8*S**,9*S**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(dec-9-enyloxy)-phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (79e)**



Allgemeine Vorschrift H (siehe Abschnitt 7.5.3.1), Ansatzgröße: 139 mg (323 μ mol) Boronsäure **67e** und 36.6 mg (162 μ mol) Tetraol **22** in 9 ml trockenem Methanol und 4.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 167 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.23–1.47 (m, 42 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.69–1.78 (m, 10 H, OCH₂CH₂, 2-*H*, 10-*H*), 1.95 (d, ²*J* = 12.6 Hz, 1 H, 17a-*H*), 2.04 (m_c, 8 H, CH₂CH=), 2.25 (d, ²*J* = 10.9 Hz, 1 H, 18a-*H*), 2.41 (s, 2 H, 1-*H*, 11-*H*), 2.51 (br. s, 2 H, 3-*H*, 9-*H*), 3.93 (t, *J* = 6.3 Hz, 8 H, OCH₂), 4.29 (br. s, 2 H, 12-*H*, 16-*H*), 4.84 (br. s, 2 H, 4-*H*, 8-*H*), 4.89–4.96 (m, 4 H, CHH_{cis}), 4.96–5.02 (m, 4 H, CHH_{trans}), 5.81 (ddt, *J*_d = 16.9 Hz, *J*_d = 10.2 Hz, *J*_t = 6.7 Hz, 4 H, CH=), 6.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, 3',5'-*H*, 3'',5''-*H*), 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 4'-*H*), 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 4''-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 26.18, 26.18 (2 t, O(CH₂)₂C'H₂, O(CH₂)₂C''H₂), 27.73 (t, 17-C), 29.14, 29.17, 29.29, 29.30, 29.47, 29.48, 29.57, 29.59, 29.70, 29.77 (10 t, OCH₂C'H₂, O(CH₂)₃(C'H₂)₄, OCH₂C''H₂, O(CH₂)₃(C''H₂)₄), 34.01 (t, CH₂CH=), 34.85 (t, 18-C), 41.56 (d, 1-C, 11-C), 42.49 (d, 2-C, 10-C), 46.04 (d, 3-C, 9-C), 68.44, 68.51 (2 t, OC'H₂, OC''H₂), 81.23 (d, 4-C, 8-C), 85.04 (d, 12-C, 16-C), 104.43 (d, 3,5-C), 114.36, 114.40 (2 t, C'H₂=, C''H₂=), 131.67, 131.71 (2 d, 4'-C, 4''-C), 139.34, 139.38 (2 d, C'H=, C''H=), 163.23, 163.26 (2 s, 2',6'-C, 2'',6''-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (m, arom. CH), 2924, 2853 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1597 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1243 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 775 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

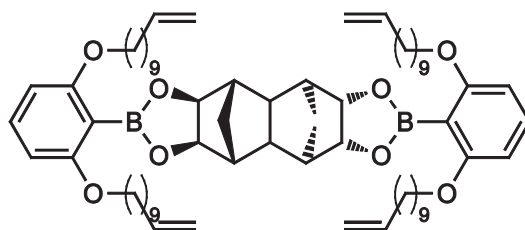
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1015 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 1016 (9) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1054 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1038 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1016 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 75.73, H 9.53; gef. C 75.80, H 10.27.

7.5.3.6 (1*R,3*R**,4*R**,8*S**,9*S**,11*S**,12*S**,16*R**)-6,14-Bis[2,6-bis(undec-10-enyloxy)phenyl]-5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecan (79f)**



Allgemeine Vorschrift H (siehe Abschnitt 7.5.3.1), Ansatzgröße: 148 mg (323 μmol) Boronsäure **67f** und 36.6 mg (162 μmol) Tetraol **22** in 9 ml trockenem Methanol und 4.5 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 172 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.24–1.52 (m, 50 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6$, 17b-*H*, 18b-*H*), 1.69–1.78 (m, 10 H, OCH_2CH_2 , 2-*H*, 10-*H*), 1.95 (d, 2J = 12.7 Hz, 1 H, 17a-*H*), 2.04 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.25 (d, 2J = 10.8 Hz, 1 H, 18a-*H*), 2.41 (s, 2 H, 1-*H*, 11-*H*), 2.51 (br. s, 2 H, 3-*H*, 9-*H*), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 8 H, OCH_2), 4.29 (br. s, 2 H, 12-*H*, 16-*H*), 4.84 (br. s, 2 H, 4-*H*, 8-*H*), 4.89–4.95 (m, 4 H, CHH_{cis}), 4.95–5.03 (m, 4 H,

$\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.80 (m_c, 4 H, CH=), 6.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-H), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 26.17$, 26.19 (2 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}''\text{H}_2$), 27.74 (t, 17-C), 29.15, 29.16, 29.36, 29.40, 29.47, 29.49, 29.62, 29.63, 29.66, 29.67, 29.81, 29.87 (12 t, $\text{OCH}_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}'\text{H}_2)_5$, $\text{OCH}_2\text{C}''\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}''\text{H}_2)_5$), 34.01 (t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 34.85 (t, 18-C), 41.56 (d, 1-C, 11-C), 42.49 (d, 2-C, 10-C), 46.04 (d, 3-C, 9-C), 68.44, 68.50 (2 t, $\text{OC}'\text{H}_2$, $\text{OC}''\text{H}_2$), 81.22 (d, 4-C, 8-C), 85.04 (d, 12-C, 16-C), 104.42 (d, 3,5-C), 114.31, 114.35 (2 t, $\text{C}'\text{H}_2=$, $\text{C}''\text{H}_2=$), 131.66, 131.70 (2 d, 4'-C, 4''-C), 139.38, 139.41 (2 d, $\text{C}'\text{H=}$, $\text{C}''\text{H=}$), 163.22, 163.26 (2 s, 2',6'-C, 2'',6''-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (m, arom. CH), 2923, 2853 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1597 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1095 (s, C-O), 775 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1071 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 1072 (15) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

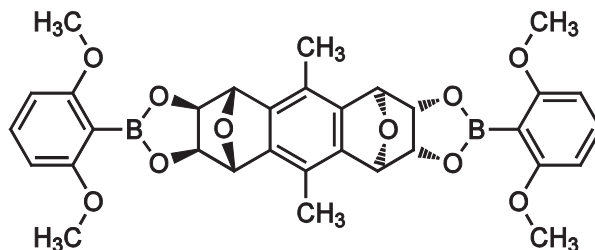
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1110$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1094 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1072 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 76.25, H 9.79; gef. C 76.38, H 10.50.

7.5.4 Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates 44

7.5.4.1 (1*R**,5*R**,6*S**,10*R**,11*S**,15*S**,16*R**,20*S**)-8,18-Bis[2,6-bis(methoxy)-phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (81)

100.0 mg (326.4 μmol) (1*R**,5*R**,6*S**,
7*R**,8*S**,12*S**,13*R**,14*S**)-6,7,13,14-
Tetrahydroxy-3,10-dimethyl-15,16-di-
oxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]-
hexadeca-2(11),3,9-trien (**44**) und
118.8 mg (652.8 μmol) 2,6-Dimeth-



oxyphenylboronsäure (**68**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit 50 μl Trifluoressigsäure versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann erhitze man 7 h auf 40 °C, um danach weitere 20 h bei Raumtemp. zu rühren. Durch Filtration und Trocknen i. Vak. wurde ein farbloser, feinpulvriger Feststoff **81** erhalten. Die erhaltene Substanz wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

Ausb.: 186 mg (311 μmol , 95 %).

Schmp.: ab 330 °C Zersetzung.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 2.29 (s, 6 H, CH_3), 3.83 (s, 12 H, OCH_3), 4.63 (s, 4 H, CHOB), 5.41 (s, 4 H, OCH), 6.54 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 3',5'-H), 7.33 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 4'-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 15.08 (q, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 56.23 (q, OCH_3), 80.79 (d, CHOB), 82.06 (d, OCH), 103.84 (d, 3',5'-C), 122.62 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 132.62 (d, 4'-C), 141.12 (s, C_{Ar}), 164.78 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (m, aliph. CH), 1598 (s, arom.), 1464 (s, arom.), 1375 (m, aliph. CH_3), 1243 (s, C-O), 1101 (s, C-O), 768 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

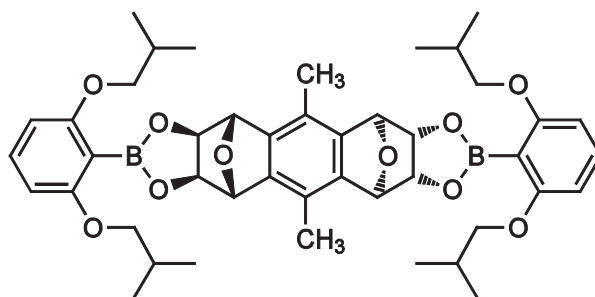
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 598 (<1) $[M]^+$, 392 (16) $[M - C_{10}H_{11}BO_4]^+$, 186 (100) $[M - 2 C_{10}H_{11}BO_4]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 599 (35) $[M + H]^+$, 392 (11) $[M - C_{10}H_{11}BO_4]^+$, 207 (22) $[C_{10}H_{11}BO_4 + H]^+$, 139 (100) $[C_8H_{10}O_2 + H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{32}H_{32}B_2O_{10}$, ber. C 64.25, H 5.39; gef. C 64.41, H 5.64.

7.5.4.2 (1*R,5*R**,6*S**,10*R**,11*S**,15*S**,16*R**,20*S**)-8,18-Bis[2,6-bis(2-methylpropyloxy)-phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diborahepta-cyclo[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (82)**

100 mg (327 μ mol) (1*R**,5*R**,6*S**,7*R**,8*S**,12*S**,13*R**,14*S**)-6,7,13,14-Tetrahydroxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]-hexadeca-2(11),3,9-trien (**44**) und 175 mg (656 μ mol) 2,6-Bis(2-methylpropyloxy)phenylboronsäure (**69**)



wurden unter Stickstoffatmosphäre in 6 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit 12 μ l Trifluoressigsäure versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Dann erhitze man 8 h auf 40 °C und entfernte anschließend die Lösungsmittel i. Vak., worauf ein gelber Feststoff **82** erhalten wurde. Die erhaltene Substanz wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

Rohausb.: 260 mg.

Schmp.: ab 220 °C Zersetzung.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.01 (d, J = 6.6 Hz, 24 H, CH_3), 2.07 (non, J = 6.5 Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 2.31 (s, 6 H, CH_3), 3.73 (d, J = 6.4 Hz, 4 H, OCH_2), 4.59

(s, 4 H, *CHOB*), 5.35 (s, 4 H, *OCH*), 6.47 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-*H*), 7.24 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4'-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 15.13$ (q, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 19.37 (d, CH_3), 28.61 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 75.01 (t, OCH_2), 80.85 (d, *CHOB*), 81.98 (d, *OCH*), 104.59 (d, 3',5'-C), 122.64 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 132.08 (d, 4'-C), 141.26 (s, C_{Ar}), 163.86 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (m, aliph. CH), 1598 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1359 (m, aliph. CH_3), 1244 (s, C-O), 1101 (s, C-O), 771 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 766 (<1) $[\text{M}]^+$, 476 (8) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BO}_4]^+$, 186 (100) $[\text{M} - 2 \text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BO}_4]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 767 (3) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 223 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

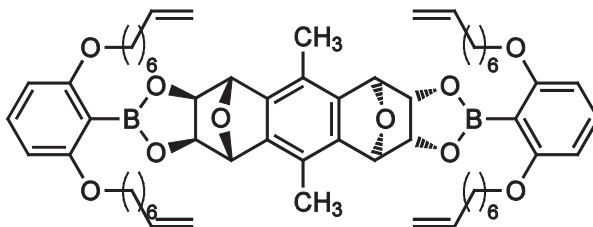
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 805$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 789 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 767 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_{10}$, ber. C 68.94, H 7.36; $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_{10} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$, ber. C 66.59, H 7.49, gef. C 66.49, H 7.36.

7.5.4.3 Allgemeine Vorschrift J zur Synthese der Bisboronsäureester 80d,e,f

Zwei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent (1*R**,5*R**,6*S**,7*R**,8*S**,12*S**,13*R**,14*S**)-6,7,13,14-Tetrahydroxy-3,10-dimethyl-15,16-dioxapentacyclo[10.2.1.1^{5.8}.0^{2.11}.0^{4.9}]hexadeca-2(11),3,9-trien (**44**) wurden in der angegebenen Menge an trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit Trifluoressigsäure versetzt und 15 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Dann erhitze man 10 h auf 60 °C, so dass sich die Lösung komplett geklärt hatte. Nach weiteren 66 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und man erhielt einen gelblichen Feststoff. Dieser wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

7.5.4.4 (1*R,5*R**,6*S**,10*R**,11*S**,15*S**,16*R**,20*S**)-8,18-Bis[2,6-bis(oct-7-enyloxy)phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (80d)**



Allgemeine Vorschrift J (siehe Abschnitt 7.5.4.3), Ansatzgröße: 44.6 mg (119 μ mol) Boronsäure **67d** und 18.2 mg (59.4 μ mol) Tetraol **44** in 4 ml trockenem Tetrahydrofuran und 8 μ l Trifluoressigsäure.

Rohausb.: 60.5 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.32–1.43 (m, 16 H, O(CH₂)₃(CH₂)₂), 1.48 (m_c, 8 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.77 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 2.04 (m_c, 8 H, CH₂CH=), 2.30 (s, 6 H, CH₃), 3.96 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, OCH₂), 4.59 (s, 4 H, CHOB), 4.88–4.93 (m, 4 H, CHH_{cis}), 4.94–5.00 (m, 4 H, CHH_{trans}), 5.34 (s, 4 H, OCH), 5.79 (ddt, J_d = 17.0 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 4 H, CH=), 6.49 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 3',5'-H), 7.25 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 4'-H) ppm.

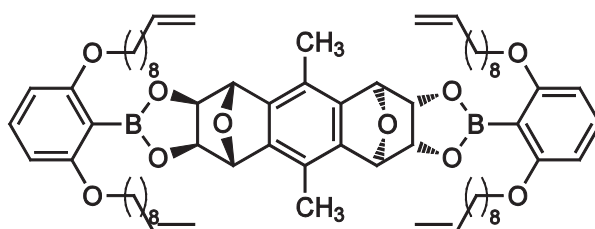
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 15.08 (q, C_{Ar}CH₃), 25.98 (t, O(CH₂)₂CH₂), 29.07, 29.15, 29.43 (3 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₂), 33.93 (t, CH₂CH=), 68.69 (t, OCH₂), 80.78 (d, CHOB), 82.01 (d, OCH), 104.84 (d, 3',5'-C), 114.42 (2 t, CH₂=), 122.56 (s, C_{Ar}CH₃), 132.17 (d, 4'-C), 139.27 (d, CH=), 141.22 (s, C_{Ar}), 163.93 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3077 (m, arom. CH), 2926, 2856 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1595 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1379 (s, CH₃), 1241 (s, C-O), 1095 (s, C-O), 779 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1022 $[M + K]^+$, 1006 $[M + Na]^+$, 984 $[M + H]^+$.

HR-MS (ESI, $CHCl_3$ / MeOH): $C_{60}H_{80}B_2O_{10}$ (982.59), $C_{60}H_{80}B_2O_{10} + Na^+$, ber. 1005.5849, gef. 1005.5898 (Δ = 4.9 ppm); $C_{59}^{13}CH_{80}B_2O_{10} + Na^+$, ber. 1006.5875, gef. 1006.5957 (Δ = 8.1 ppm).

7.5.4.5 (1*R,5*R**,6*S**,10*R**,11*S**,15*S**,16*R**,20*S**)-8,18-Bis[2,6-bis(dec-9-enyloxy)phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (80e)**



Allgemeine Vorschrift J (siehe Abschnitt 7.5.4.3), Ansatzgröße: 232 mg (539 μ mol) Boronsäure **67e** und 82.5 mg (270 μ mol) Tetraol **44** in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran und 40 μ l Trifluoressigsäure.

Rohausb.: 307 mg.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.32–1.43 (m, 32 H, $O(CH_2)_3(CH_2)_4$), 1.45 (m_c , 8 H, $O(CH_2)_2CH_2$), 1.76 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.01 (m_c , 8 H, $CH_2CH=$), 2.30 (s, 6 H, CH_3), 3.96 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, OCH_2), 4.58 (s, 4 H, $CHOB$), 4.89–4.93 (m, 4 H, CHH_{cis}), 4.93–5.00 (m, 4 H, CHH_{trans}), 5.34 (s, 4 H, OCH), 5.78 (ddt, J_d = 17.0 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.7 Hz, 4 H, $CH=$), 6.48 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 3',5'-*H*), 7.25 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 4'-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 15.07 (q, $C_{Ar}CH_3$), 26.13 (t, $O(CH_2)_2CH_2$), 29.15, 29.31, 29.48, 29.55, 29.72 (5 t, OCH_2CH_2 , $O(CH_2)_3(CH_2)_4$), 33.98 (t, $CH_2CH=$), 68.77 (t, OCH_2), 80.79 (d, $CHOB$), 82.00 (d, OCH), 104.85 (d, 3',5'-C), 114.35 (2 t,

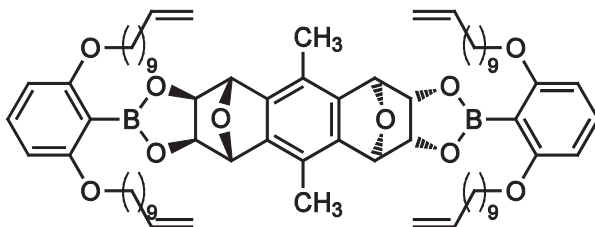
$\text{CH}_2=$), 122.53 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 132.16 (d, 4'-C), 139.35 (d, $\text{CH}=$), 141.24 (s, C_{Ar}), 163.95 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075 (m, arom. CH), 2924, 2854 (2 s, aliph. CH), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1597 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1381 (s, CH_3), 1242 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 780 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1134 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1118 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1096 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{68}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{O}_{10}$ (1094.72), $\text{C}_{68}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 1117.7103, gef. 1117.7287 (Δ = 16 ppm); $\text{C}_{67}^{13}\text{CH}_{96}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 1118.7128, gef. 1118.7168 (Δ = 3.6 ppm).

7.5.4.6 (1*R,5*R**,6*S**,10*R**,11*S**,15*S**,16*R**,20*S**)-8,18-Bis[2,6-bis(undec-10-enyloxy)phenyl]-3,13-dimethyl-7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-trien (80f)**



Allgemeine Vorschrift J (siehe Abschnitt 7.5.4.3), Ansatzgröße: 247 mg (539 μmol) Boronsäure **67f** und 82.5 mg (270 μmol) Tetraol **44** in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran und 40 μl Trifluoressigsäure.

Rohausb.: 312 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.32–1.43 (m, 40 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_5$), 1.45 (m_c , 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.76 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.02 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.30 (s, 6 H, CH_3), 3.95 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, OCH_2), 4.59 (s, 4 H, CHOB), 4.90–4.93 (m, 4 H,

CHH_{cis}), 4.95–5.00 (m, 4 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.34 (s, 4 H, OCH), 5.78 (ddt, $J_{\text{d}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{d}} = 10.2$ Hz, $J_{\text{t}} = 6.7$ Hz, 4' H, CH=), 6.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 3',5'-H), 7.25 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 15.08$ (q, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 26.13 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.13, 29.36, 29.48, 29.59, 29.67, 29.85 (6 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_5$), 34.00 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{)$, 68.78 (t, OCH_2), 80.79 (d, CHOB), 82.04 (d, OCH), 104.86 (d, 3',5'-C), 114.35 (t, $\text{CH}_2=\text{)$, 122.54 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 132.16 (d, 4'-C), 139.38 (d, CH=), 141.25 (s, C_{Ar}), 163.96 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (m, arom. CH), 2924, 2853 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1597 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1382 (s, CH_3), 1241 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 780 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (100) $[\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2]^+$, 110 (94) [Resorcin] $^+$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 668 (12) $[\text{M} - \text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{BO}_4]^+$, 186 (100) $[\text{M} - 2 \text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{BO}_4]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 414 (100) $[\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1190$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1174 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1152 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

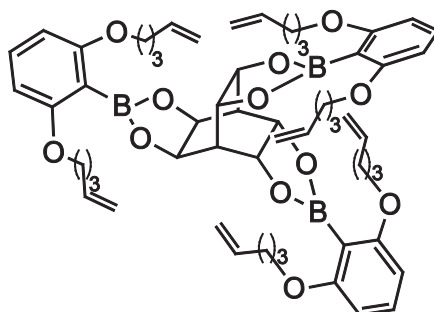
HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{72}\text{H}_{104}\text{B}_2\text{O}_{10}$ (1150.78), $\text{C}_{72}\text{H}_{104}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 1173.7730, gef. 1173.7980 ($\Delta = 21$ ppm); $\text{C}_{70}^{13}\text{C}_2\text{H}_{104}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 1175.7880, gef. 1175.7783 ($\Delta = -8.3$ ppm).

7.5.5 Verwendung des Bishomoinositols 54

7.5.5.1 Allgemeine Vorschrift K zur Synthese der Triboronsäureester 85a,b,c,d

Drei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent $(2R^*,3S^*,5R^*,6S^*,7S^*,8R^*)$ -2,3,5,6,7,8-Hexahydroxy-bicyclo-[2.2.2]-octan (**54**) wurden mit den angegebenen Mengen an trockenem Methanol und trockenem Toluol versetzt und 15 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Dann erhitze man 10 h auf 60 °C, so dass die Lösung nur noch leicht milchig war. Nach weiteren 66 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und man erhielt eine leicht gelbliche, ölige Substanz. Diese wurde für alle weiteren Versuche als Rohprodukt eingesetzt, da sich ähnliche Substanzen bei Reinigungsversuchen zersetzten.^[74]

7.5.5.2 $(2R^*,6S^*,8R^*,12S^*,13S^*,17R^*)$ -4,10,15-Tri[2,6-bis(pent-4-enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0^{2.6}.0^{8.12}.0^{13.17}]-heptadecan (85a)



Allgemeine Vorschrift K (siehe Abschnitt 7.5.5.1), Ansatzgröße: 186 mg (641 µmol) Boronsäure **67a** und 44.0 mg (213 µmol) Hexaol **54** in 30 ml trockenem Methanol und 15 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 218 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.86 (m_c, 12 H, OCH₂CH₂), 2.21 (m_c, 12 H, CH₂CH=), 3.15 (m_c, 2 H, CH), 3.98 (t, J = 6.6 Hz, 12 H, OCH₂), 4.94 (m_c, 6 H,

CHH_{cis}), 5.01 (m_{c} , 6 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.21 (m_{c} , 6 H, OCH), 5.80 (ddt, $J_{\text{d}} = 16.9$ Hz, $J_{\text{d}} = 10.2$ Hz, $J_{\text{t}} = 6.6$ Hz, 6 H, CH=), 6.49 (d, $J = 8.3$ Hz, 6 H, 3',5'-H), 7.26 (t, $J = 8.3$ Hz, 3 H, 4'-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 28.49$ (t, OCH_2CH_2), 30.15 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 38.81 (d, CH), 67.68 (t, OCH_2), 73.10 (d, OCH), 104.37 (d, 3',5'-C), 115.57 (t, $\text{CH}_2=\text{}$), 132.19 (d, 4'-C), 137.82 (d, CH=), 163.41 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (m, arom. CH), 2938, 2875 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1596 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1246 (s, C-O), 1093 (s, C-O), 776 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

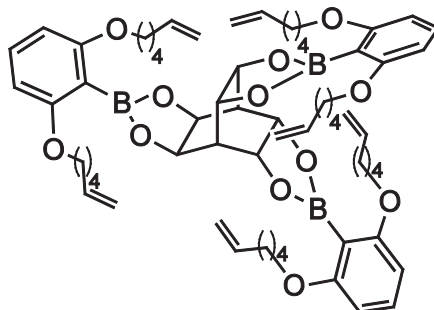
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 968 (51) $[\text{M}]^+$, 900 (24) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_8]^+$, 832 (12) $[\text{M} - 2 \text{C}_5\text{H}_8]^+$, 764 (11) $[\text{M} - 3 \text{C}_5\text{H}_8]^+$, 696 (10) $[\text{M} - 4 \text{C}_5\text{H}_8]^+$, 628 (10) $[\text{M} - 5 \text{C}_5\text{H}_8]^+$, 560 (13) $[\text{M} - 6 \text{C}_5\text{H}_8]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 969 (6) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 247 (100) $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{H}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1008$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 992 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 970 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3): $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{B}_3\text{O}_{12}$ (968.52), $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{B}_3\text{O}_{12} + \text{Na}^+$, ber. 991.5143, gef. 991.5193 ($\Delta = 5.0$ ppm); $\text{C}_{55}^{13}\text{CH}_{71}\text{B}_3\text{O}_{12} + \text{Na}^+$, ber. 992.5166, gef. 992.5125 ($\Delta = -4.1$ ppm).

7.5.5.3 (2*R,6*S**,8*R**,12*S**,13*S**,17*R**)-4,10,15-Tri[2,6-bis(hex-5-enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0^{2.6}.0^{8.12}.0^{13.17}]-heptadecan (85b)**



Allgemeine Vorschrift K (siehe Abschnitt 7.5.5.1), Ansatzgröße: 39.8 mg (125 μ mol) Boronsäure **67b** und 8.6 mg (42 μ mol) Hexaol **54** in 6 ml trockenem Methanol und 3 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 50.8 mg.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.49–1.61 (m, 12 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.78 (m_c, 12 H, OCH₂CH₂), 2.08 (m_c, 12 H, CH₂CH=), 3.12 (m_c, 2 H, CH), 3.98 (t, J = 6.7 Hz, 12 H, OCH₂), 4.90 (m_c, 6 H, CHH_{cis}), 4.97 (m_c, 6 H, CHH_{trans}), 5.15–5.22 (m, 6 H, OCH), 5.77 (ddt, J_d = 16.9 Hz, J_d = 10.2 Hz, J_t = 6.6 Hz, 6 H, CH=), 6.49 (d, J = 8.3 Hz, 6 H, 3',5'-H), 7.26 (t, J = 8.3 Hz, 3 H, 4'-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 25.37 (t, O(CH₂)₂CH₂), 28.86 (t, OCH₂CH₂), 33.47 (t, CH₂CH=), 38.81 (d, CH), 68.27 (t, OCH₂), 73.08 (d, OCH), 104.36 (d, 3',5'-C), 114.94 (t, CH₂=), 132.16 (d, 4'-C), 138.67 (d, CH=), 163.44 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075 (m, arom. CH), 2935, 2870 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1596 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1244 (s, C-O), 1095 (s, C-O), 777 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

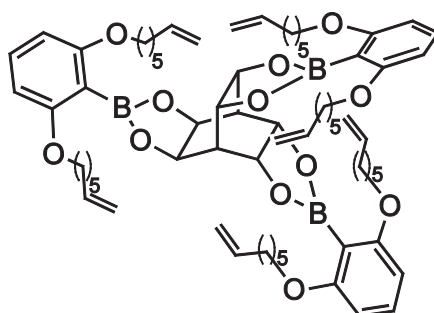
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1052 (42) $[M]^+$, 970 (9) $[M - C_6H_{10}]^+$, 888 (5) $[M - 2 C_6H_{10}]^+$, 806 (2) $[M - 3 C_6H_{10}]^+$, 724 (3) $[M - 4 C_6H_{10}]^+$, 642 (4) $[M - 5 C_6H_{10}]^+$, 560 (23) $[M - 6 C_6H_{10}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 1053 (<1) $[M + H]^+$, 275 (100) $[C_{18}H_{26}O_2 + H]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1092 $[M + K]^+$, 1076 $[M + Na]^+$, 1054 $[M + H]^+$.

HR-MS (ESI, $CHCl_3$): $C_{62}H_{83}B_3O_{12}$ (1052.61), $C_{62}H_{83}B_3O_{12} + Na^+$, ber. 1075.6084, gef. 1075.6509 (Δ = 39.5 ppm); $C_{60}^{13}C_2H_{83}B_3O_{12} + Na^+$, ber. 1077.6134, gef. 1077.6344 (Δ = 19.5 ppm).

7.5.5.4 (2*R,6*S**,8*R**,12*S**,13*S**,17*R**)-4,10,15-Tri[2,6-bis(hept-6-enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0^{2.6}.0^{8.12}.0^{13.17}]-heptadecan (85c)**



Allgemeine Vorschrift K (siehe Abschnitt 7.5.5.1), Ansatzgröße: 44.6 mg (129 μ mol) Boronsäure **67c** und 8.8 mg (43 μ mol) Hexaol **54** in 6 ml trockenem Methanol und 3 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 51.3 mg.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.35–1.53 (m, 24 H, $O(CH_2)_2(CH_2)_2$), 1.78 (m_c , 12 H, OCH_2CH_2), 2.02 (m_c , 12 H, $CH_2CH=$), 3.12 (m_c , 2 H, CH), 3.96 (t, J = 6.8 Hz, 12 H, OCH_2), 4.88 (m_c , 6 H, CHH_{cis}), 4.92 (m_c , 6 H, CHH_{trans}), 5.19 (m_c , 6 H, OCH),

5.73 (ddt, $J_d = 16.9$ Hz, $J_d = 10.2$ Hz, $J_t = 6.6$ Hz, 6 H, CH=), 6.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 6 H, 3',5'-H), 7.25 (t, $J = 8.3$ Hz, 3 H, 4'-H) ppm.

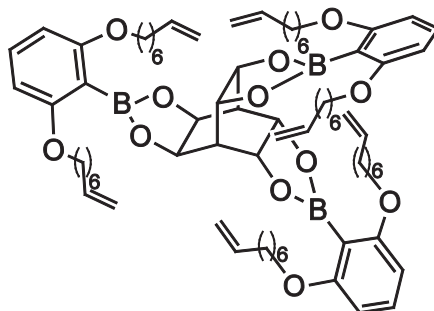
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 25.64$ (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.76, 29.30 (2 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 33.91 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 38.84 (d, CH), 68.40 (t, OCH_2), 73.07 (d, OCH), 104.33 (d, 3',5'-C), 114.61 (t, $\text{CH}_2=\text{}$), 132.10 (d, 4'-C), 138.91 (d, CH=), 163.42 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3075$ (m, arom. CH), 2931, 2857 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, C=C), 1596 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 776 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1176$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1160 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1138 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3): $\text{C}_{68}\text{H}_{95}\text{B}_3\text{O}_{12}$ (1136.71), $\text{C}_{68}\text{H}_{95}\text{B}_3\text{O}_{12} + \text{Na}^+$, ber. 1159.7025, gef. 1159.7096 ($\Delta = 6.1$ ppm); $\text{C}_{68}\text{H}_{95}\text{B}_2^{10}\text{BO}_{12} + \text{Na}^+$, ber. 1158.7043, gef. 1158.7053 ($\Delta = 0.9$ ppm).

7.5.5.5 (2*R,6*S**,8*R**,12*S**,13*S**,17*R**)-4,10,15-Tri[2,6-bis(oct-7-enyloxy)-phenyl]-3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0^{2.6}.0^{8.12}.0^{13.17}]-heptadecan (85d)**



Allgemeine Vorschrift K (siehe Abschnitt 7.5.5.1), Ansatzgröße: 43.0 mg (115 μmol) Boronsäure **67d** und 7.9 mg (38 μmol) Hexaol **54** in 8 ml trockenem Methanol und 4 ml trockenem Toluol.

Rohausb.: 52.1 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.27–1.51 (m, 36 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$), 1.77 (m_c , 12 H, OCH_2CH_2), 1.98 (m_c , 12 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 3.12 (m_c , 2 H, CH), 3.96 (t, J = 6.8 Hz, 12 H, OCH_2), 4.87 (m_c , 6 H, CHH_{cis}), 4.93 (m_c , 6 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.15–5.22 (m, 6 H, OCH), 5.73 (ddt, J_d = 16.9 Hz, J_d = 10.1 Hz, J_t = 6.7 Hz, 6 H, CH=), 6.48 (d, J = 8.3 Hz, 6 H, 3',5'-H), 7.25 (t, J = 8.3 Hz, 3 H, 4'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.01 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.00, 29.10, 29.41 (3 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2$), 33.92 (t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 38.84 (d, CH), 68.47 (t, OCH_2), 73.08 (d, OCH), 104.33 (d, 3',5'-C), 114.44 (t, $\text{CH}_2=$), 132.08 (d, 4'-C), 139.17 (d, CH=), 163.43 (s, 2',6'-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (m, arom. CH), 2927, 2855 (2 s, aliph. CH), 1640 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1596 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1243 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 776 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1221 (62) $[\text{M}]^+$, 1111 (20) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 1001 (10) $[\text{M} - 2 \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 890 (3) $[\text{M} - 3 \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 780 (3) $[\text{M} - 4 \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 670 (5) $[\text{M} - 5 \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 560 (59) $[\text{M} - 6 \text{C}_8\text{H}_{14}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1260 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1244 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1222 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3): $\text{C}_{74}\text{H}_{107}\text{B}_3\text{O}_{12}$ (1220.80), $\text{C}_{74}\text{H}_{107}\text{B}_3\text{O}_{12} + \text{Na}^+$, ber. 1243.7966, gef. 1243.7286 (Δ = – 54.6 ppm); $\text{C}_{73}^{13}\text{CH}_{107}\text{B}_3\text{O}_{12} + \text{Na}^+$, ber. 1244.7987, gef. 1244.7603 (Δ = – 30.8 ppm).

7.6 Darstellung der Makrocyclen

7.6.1 Allgemeine Vorschrift L zur Ringschlussmetathese

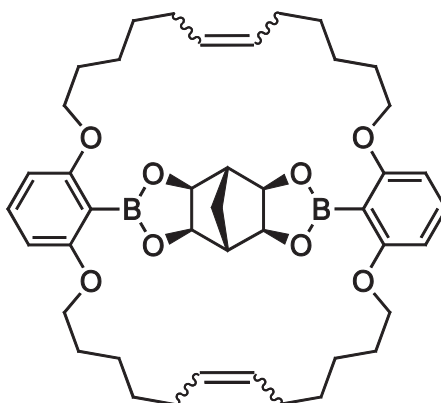
Der umzusetzende Bisboronsäureester wurde in der angegebenen Menge an trockenem Dichlormethan gelöst und ca. 4 Mol-% Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) pro neu zu bildender Doppelbindung wurden hinzugefügt. Nun wurde 24 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend gab man nochmals dieselbe Menge Katalysator **89** hinzu und rührte weitere 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Nach Zugabe von ca. 1 ml Ethylvinylether pro 10 ml Dichlormethan wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Auf die Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. folgte die Filtration des erhaltenen Rückstands mit Dichlormethan über wenig Kieselgel und das Lösungsmittel wurde wiederum i. Vak. entfernt.

7.6.2 Allgemeine Vorschrift M zur Hydrierung der Makrocyclen

Das zu hydrierende Metathese-Produkt und die genannte Menge Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) wurden mit der angegebenen Menge an Essigsäureethylester und ggf. Chloroform versetzt. Nun leitete man 3 bis 5 h Wasserstoff durch die Lösung und dann wurde 18 bis 22 h unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss entfernte man die Lösungsmittel i. Vak. und filtrierte danach mit Dichlormethan über wenig Kieselgel. Das Lösungsmittel entfernte man danach wieder i. Vak. und kristallisierte bei Bedarf aus Dichlormethan/Ethanol um.

7.6.3 Verwendung des Norbornantemplates 4

7.6.3.1 2,15,17,30-Tetraoxa-1,16(1,3,2)-dibenzena-31(4,10){*all*-exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecana}bicyclo-[14.14.1]hentriacontaphan-8,23-dien (**95c**)



267 mg (342 μmol) des Bisboronsäureesters **71c** wurden in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 16.4 mg (27.4 μmol) (2-Isopropoxyphenylmethyl)-(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**90**) hinzugefügt. Nun rührte man 67 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. wurde der erhaltene Rückstand mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel wiederum i. Vak. entfernt. Da der Ringschluss nicht vollständig abgelaufen war, löste man das Rohprodukt wieder in 50 ml trockenem Dichlormethan, gab die oben beschriebene Menge Katalysator hinzu und ließ wieder 90 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre reagieren. Die Aufarbeitung erfolgte nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wie oben beschrieben. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **95c**.

Ausb.: 85.1 mg (117 μmol , 34 %).

Schmp.: 222 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.36–1.48 (m, 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 1.51–1.63 (m, 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.67–1.78 (m, 8 H, OCH_2CH_2), 1.95 (br. s, 2 H, CHCH_2CH),

2.00–2.13 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.65–2.75 (m, 2 H, OCHCH), 3.91–4.01 (m, 8 H, OCH_2), 4.38–4.47 (m, 4 H, OCH), 5.32–5.50 (m, 4 H, $=\text{CH}$), 6.41–6.51 (m, 4 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $16^{4,6}\text{-H}$), 7.24 (m_c , 2 H, m, 4 H, 1^5-H , 16^5-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 24.19 (t, CHCH_2CH), 26.14, 26.19, 26.37, 26.44 (4 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 27.79, 28.01 (2 t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 29.62, 29.71, 29.73, 29.79, 29.87, 29.92, 30.11 (7 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 33.23, 33.43 (2 t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 46.66, 46.69, 46.76 (3 d, OCHCH), 68.23, 68.33, 68.38, 68.52 (4 t, OCH_2), 80.03, 80.07 (2 d, OCH), 104.64, 104.73, 104.82 (3 d, $1^{4,6}\text{-C}$, $16^{4,6}\text{-C}$), 130.04, 130.10, 130.55 (3 d, CH=), 132.33, 132.39, 132.44 (3 d, 1^5-C , 16^5-C), 164.04, 164.06, 164.13, 164.17 (4 s, $1^{1,3}\text{-C}$, $16^{1,3}\text{-C}$) ppm.

Aufgrund der Bildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen während der Metathese können drei Diastereomere gebildet werden: (*cis,cis*), (*cis,trans*) und (*trans,trans*). Die gemischten Isomere sind dabei aufgrund der Rotationssymmetrie des Moleküls zweifach entartet. Da sich die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum teilweise überlagern, werden nicht alle theoretisch erwarteten Signale auch beobachtet.

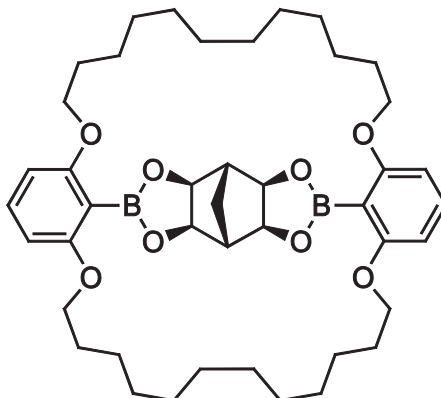
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2934, 2857 (2 s, aliph. CH), 1598 (s, arom.), 1449 (s, arom.), 1232 (s, C-O), 1095 (s, C-O), 778 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 724 (64) $[\text{M}]^+$, 396 (100) $[\text{M} - 2 \text{C}_{12}\text{H}_{20}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 747 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 725 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{43}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{O}_8$ (724.43), $\text{C}_{43}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{O}_8^+$, ber. 724.4318, gef. 724.4318 (Δ = 0 ppm); $\text{C}_{42}^{13}\text{CH}_{58}\text{B}_2\text{O}_8^+$, ber. 725.4351, gef. 725.4348 (Δ = – 0.4 ppm).

7.6.3.2 2,15,17,30-Tetraoxa-1,16(1,3,2)-dibenzena-31(4,10){all-exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecana}bicyclo-[14.14.1]hentriacontaphan (96c)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 58.6 mg (80.9 μ mol) Bimakrocyclus **95c** und 10 mg (9.7 μ mol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 15 ml Essigsäureethylester. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **96c**.

Ausb.: 56.8 mg (78.0 μ mol, 96 %).

Schmp.: 213 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.22–1.40 (m, 24 H, O(CH₂)₃(CH₂)₃), 1.50–1.59 (m, 8 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.71 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 1.94 (br. s, 2 H, CHCH₂CH), 2.67 (m_c, 2 H, OCHCH), 3.95 (t, J = 5.7 Hz, 8 H, OCH₂), 4.40 (s, 4 H, OCH), 6.46 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 16^{4,6}-H), 7.24 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 16⁵-H) ppm.

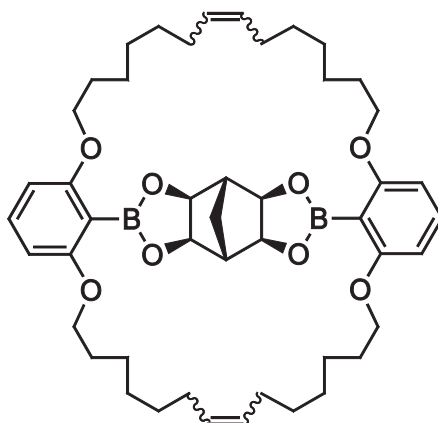
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 24.17 (t, CHCH₂CH), 26.49 (t, O(CH₂)₂CH₂), 29.36, 29.58, 29.61, 29.76 (4 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₃), 46.73 (d, OCHCH), 68.42 (t, OCH₂), 80.06 (d, OCH), 104.61 (d, 1^{4,6}-C, 16^{4,6}-C), 132.30 (d, 1⁵-C, 16⁵-C), 164.11 (s, 1^{1,3}-C, 16^{1,3}-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2851 (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1244 (s, C-O), 1096 (s, C-O), 776 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 751 $[M + Na]^+$, 729 $[M + H]^+$.

Elementaranalyse: $C_{43}H_{62}B_2O_8$, ber. C 70.89, H 8.58; gef. C 70.62, H 9.04.

7.6.3.3 2,17,19,34-Tetraoxa-1,18(1,3,2)-dibenzena-35(4,10){all-exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecana}bicyclo-[16.16.1]pentatriacontaphan-9,26-dien (95d)



44.4 mg (53.1 μ mol) des Bisboronsäureesters **71d** wurden in 8 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 2.6 mg (4.3 μ mol) (2-Isopropoxyphenylmethyl)-(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**90**) hinzugefügt. Nun rührte man 140 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Nach Zugabe von 1 ml Ethylvinylether und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel wiederum i. Vak. entfernt. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **95d**.

Ausb.: 20 mg (25.6 μ mol, 48 %),

Lit.^[73, 74]: 47 %.

Schmp.: 209 °C,

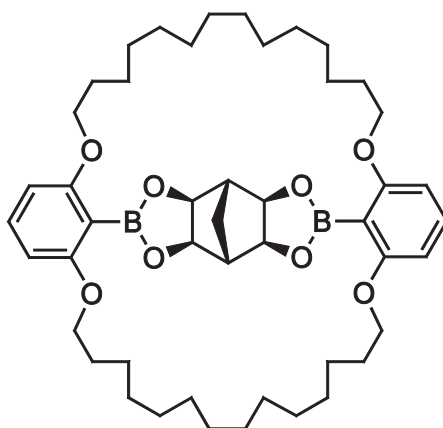
Lit.^[73, 74]: 209 °C.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.31–1.53 (m, 24 H, $O(CH_2)_2(CH_2)_3$), 1.68–1.78 (m, 8 H, OCH_2CH_2), 1.98–2.09 (m, 10 H, $CH_2CH=$, $CHCH_2CH$), 2.64–2.69 (m, 2 H, $OCHCH$), 3.93 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, OCH_2), 4.36–4.42 (m, 4 H, OCH), 5.30–5.47

(m, 4 H, =CH), 6.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, $1^{4,6}$ -H, $18^{4,6}$ -H), 7.23 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 1^5 -H, 18^5 -H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 780 (100) $[M]^+$, 588 (12) $[M - C_{14}H_{24}]^+$, 396 (62) $[M - C_{28}H_{48}]^+$.

7.6.3.4 2,17,19,34-Tetraoxa-1,18(1,3,2)-dibenzena-35(4,10){all-exo-3,5,9,11-tetraoxa-4,10-diboratetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecana}bicyclo-[16.16.1]pentatriacontaphan (96d)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 80.0 mg (103 μ mol) Bimakrocyclus **95d** und 12 mg (11 μ mol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 15 ml Essigsäureethylester. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **96d**.

Ausb.: 80.6 mg (103 μ mol, quant.),

Lit.^[73, 74]: 99 %.

Schmp.: 174 °C,

Lit.^[73, 74]: 175 °C.

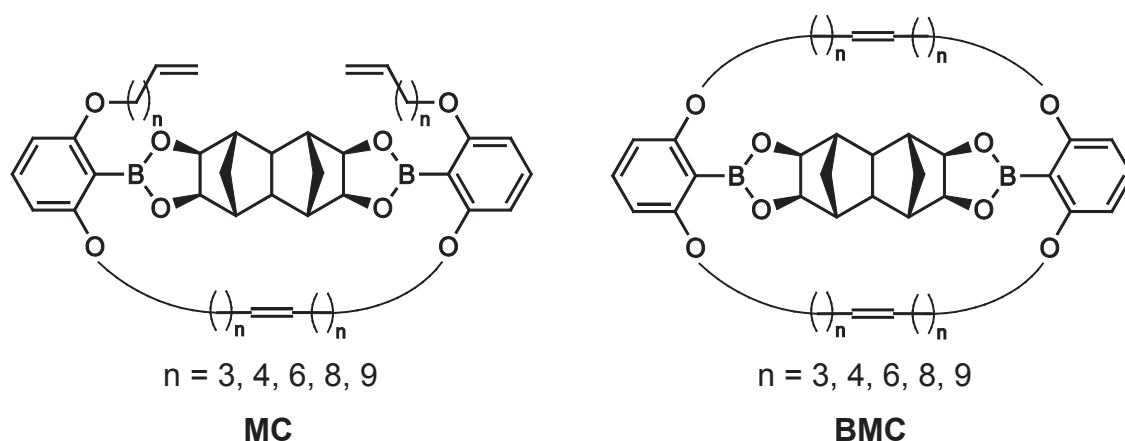
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.21–1.31 (m, 32 H, O(CH₂)₃(CH₂)₄), 1.42 (m_c, 8 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.66 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 1.96–1.99 (m, 2 H, CHCH₂CH), 2.62 (br. s, 2 H, OCHCH), 3.88 (t, $J = 6.1$ Hz, 8 H, OCH₂), 4.35 (s, 4 H, OCH), 6.39 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, $1^{4,6}$ -H, $18^{4,6}$ -H), 7.16 (t, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 1^5 -H, 18^5 -H) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 784 (100) $[M]^+$, 590 (5) $[M - C_{14}H_{26}]^+$, 396 (30) $[M - C_{28}H_{52}]^+$.

MS (MALDI-TOF, DHB): m/z = 808 $[M + Na]^+$.

7.6.4 Verwendung des *syn*-bisüberbrückten Decalin-Derivates 21

Die verschiedenen Boronsäureester **78a,b,d,e,f** und Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 43 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wurde die Reaktionsmischung zur Deaktivierung des Katalysators für weitere 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff getrocknet. Das Rohprodukt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. In Tab. 7.1 sind die jeweils verwendeten Mengen an Ester und Grubbs-Katalysator angegeben. Um die für den Ringschluss günstigste Kettenlänge zu ermitteln, wurden die Anteile an vollständig geschlossenem Bimakrocyclus und einfach geschlossenem Monomakrocyclus bestimmt.



Zur Auswertung des Verhältnisses zwischen Bi- und Monomakrocyclus wurden die ^1H -NMR-Integrale der Doppelbindungsprotonen ausgewertet. Da sich die Signale von Bimakrocyclus und Monomakrocyclus teilweise überlagern, wird im Folgenden erläutert, welche Verbindung jeweils Anteil an den in Tab. 7.1 angegebenen Integralen hat.

CH=CH₂: Protonen der zwei endständigen Doppelbindungen des Monomakrocyclus. Signal bei ca. 5.8 ppm. Die vier endständigen Doppelbindungen der als Edukt eingesetzten Ester wurden nicht berücksichtigt, da die Ester jeweils nur in Spuren auftraten.

$\text{CH}=\text{CH}_2$: Methylen-Protonen der zwei endständigen Doppelbindungen des Monomakrocyclus. Das Signal liegt bei ca. 5.0 ppm. Auch hier wurden die Signale der eingesetzten Ester nicht berücksichtigt. Es ist darauf zu achten, dass sich in diesem Signalbereich auch die vier OCH -Protonen des Templatmoleküls **21** befinden.

$\text{CH}=\text{CH}$: Protonen der durch Ringschlussmetathese neu entstandenen Doppelbindung. Signal bei ca. 5.5 ppm. Das Integral setzt sich zusammen aus zwei Doppelbindungen des Bimakrocyclus und aus der mittelständigen Doppelbindung des Monomakrocyclus. *Cis*- und *trans*-Doppelbindungen werden nicht unterschieden.

Da die Spektren teilweise auf freie Boronsäure in den Proben hindeuten, wurden die entsprechenden Signale (siehe Abschnitt 7.3) bei der Auswertung berücksichtigt. Das jeweils aus den Integralen abgeleitete Verhältnis zwischen Bimakrocyclus und Monomakrocyclus ist in Tab. 7.1 aufgeführt.

Tab. 7.1: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **78a,b,d,e,f**, Ansatzgrößen und ^1H -NMR-spektroskopische Analyse.

| Ester [mmol/l] | Grubbs-Kat. 89 [Mol-%] | Integral $\text{CH}=\text{CH}$ | Integral $\text{CH}=\text{CH}_2$ | Integral $\text{CH}=\text{CH}_2$ | Verhältnis $\text{BMC}^{\text{a)}} : \text{MC}^{\text{b)}})$ |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 78a (n = 3) 5.48 | 8 | 2 | 2 | 4 | 0 : 100 |
| 78b (n = 4) 5.36 | 8 | 2.3 | 2 | 4 | 7 : 93 |
| 78d (n = 6) 4.99 | 8 | 6.2 | 2 | 4 | 51 : 49 |
| 78e (n = 8) 5.05 | 8 | 38.8 | 2 | 4 | 90 : 10 |
| 78f (n = 9) 5.19 | 8 | 18.6 | 2 | 4 | 81 : 19 |

a) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

b) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

Zur Bestätigung der aus NMR-spektroskopischen Daten ermittelten Produktzusammensetzung wurden die Produktgemische mittels MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Produkte wurde die Intensität der jeweiligen Molekülpeaks von Bimakrocyclus und Monomakrocyclus miteinander ins Verhältnis gesetzt.

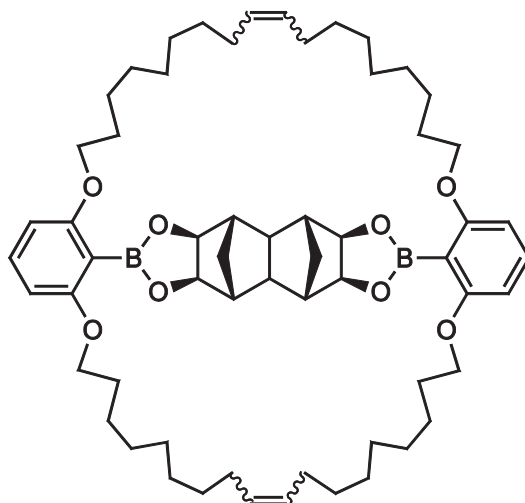
Tab. 7.2: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **78a,b,d,e,f**, massenspektrometrische Analyse (MALDI).

| Ester | Intensität [M + H] ⁺ , BMC ^{a)} | Intensität [M + H] ⁺ , MC ^{b)} | Verhältnis BMC ^{a)} : MC ^{b)} |
|--------------------|--|---|--|
| 78a (n = 3) | 0 | 1430 | 0 : 100 |
| 78b (n = 4) | 10 | 210 | 5 : 95 |
| 78d (n = 6) | 150 | 70 | 68 : 32 |
| 78e (n = 8) | 480 | 0 | 100 : 0 |
| 78f (n = 9) | 620 | 10 | 98 : 2 |

a) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

b) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

7.6.4.1 (43¹*R**,43²*r**,43³*S**,43⁴*S**,43⁸*R**,43⁹*R**,43¹⁰*s**,43¹¹*S**,43¹²*S**,43¹⁶*R**)-2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien (**97e**)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 160 mg (158 μ mol) Bisboronsäureester **78e** und 11 mg (13 μ mol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**89**) in 20 ml trockenem Dichlormethan. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **97e**.

Ausb.: 97.1 mg (101 μ mol, 64 %).

Schmp.: 162 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.26–1.50 (m, 42 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅, 43^{17b}-H, 43^{18b}-H), 1.69–1.79 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 1.93–2.07 (m, 8 H, CH₂CH=), 2.42 (s, 2 H, 43²-H, 43¹⁰-H), 2.48 (d, ²*J* = 10.8 Hz, 2 H, 43^{17a}-H, 43^{18a}-H), 2.53 (s, 4 H, 43¹-H, 43³-H, 43⁹-H, 43¹¹-H), 3.93 (t, *J* = 6.1 Hz, 8 H, OCH₂), 4.99–5.07 (m, 4 H, 43⁴-H, 43⁸-H, 43¹²-H, 43¹⁶-H), 5.32–5.43 (m, 4 H, =CH), 6.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 22^{4,6}-H), 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 22⁵-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 26.40 (t, O(CH₂)₂CH₂), 28.69, 29.44, 29.60, 29.66, 29.84 (5 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₄), 32.42 (t, CH₂CH=), 39.33 (t, 43¹⁷-C,

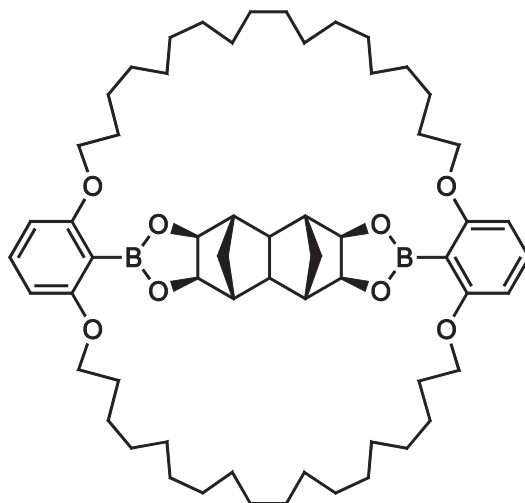
43^{18}-C), 43.69 (d, 43^2-C , 43^{10}-C), 46.23 (d, 43^1-C , 43^3-C , 43^9-C , 43^{11}-C), 68.67 (t, OCH_2), 80.81 (d, 43^4-C , 43^8-C , 43^{12}-C , 43^{16}-C), 104.27 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 130.15, 130.69 (d, CH=), 131.71 (d, 1^5-C , 22^5-C), 163.34 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920, 2849 (2 s, aliph. C-H), 1584 (s, arom.), 1445 (s, arom.), 1239 (s, C-O), 780 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 998 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 982 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 960 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 75.15, H 9.25; $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 67.66, H 8.54, gef. C 67.52, H 8.78.

7.6.4.2 (43^1R^* , 43^2r^* , 43^3S^* , 43^4S^* , 43^8R^* , 43^9R^* , $43^{10}s^*$, $43^{11}S^*$, $43^{12}S^*$, $43^{16}R^*$)-2,21, 23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan (**98e**)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 80.2 mg (83.6 μmol) Bimakrocyclus **97e** und 9.0 mg (8.5 μmol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 20 ml Essigsäureethylester und 5 ml Chloroform. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **98e**.

Ausb.: 75.3 mg (78.2 μ mol, 94 %).

Schmp.: 141 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.20–1.52 (m, 58 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_7$, 43^{17b}-H , 43^{18b}-H), 1.75 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.35–2.58 (m, 8 H, 43^1-H , 43^2-H , 43^3-H , 43^9-H , 43^{10}-H , 43^{11}-H , 43^{17a}-H , 43^{18a}-H), 3.95 (t, J = 6.1 Hz, 8 H, OCH_2), 5.03 (br. s, 4 H, OCH), 6.45 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $22^{4,6}\text{-H}$), 7.21 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1^5-H , 22^5-H) ppm.

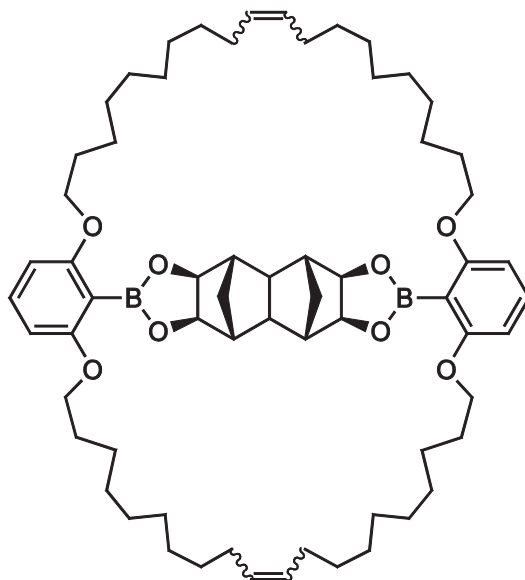
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.24 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.98, 29.00, 29.09, 29.11, 29.33, 29.40, 29.54 (7 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6$), 39.34 (t, 43^{17}-C , 43^{18}-C), 43.73 (d, 43^2-C , 43^{10}-C), 46.24 (d, 43^1-C , 43^3-C , 43^9-C , 43^{11}-C), 68.59 (t, OCH_2), 80.80 (d, 43^4-C , 43^8-C , 43^{12}-C , 43^{16}-C), 104.24 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 131.70 (d, 1^5-C , 22^5-C), 163.33 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2851 (2 s, aliph. CH), 1595 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1246 (s, C-O), 1097 (s, C-O), 782 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 963 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 74.83, H 9.63; $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 71.82, H 9.41, gef. C 72.01, H 9.82.

7.6.4.3 (47¹R*,47²R*,47³S*,47⁴S*,47⁸R*,47⁹R*,47¹⁰S*,47¹¹S*,47¹²S*,47¹⁶R*)-2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{12,16}]-octadecana}bicyclo-[22.22.1]heptatetracontaphan-12,35-dien (**97f**)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 166 mg (155 μmol) Bisboronsäureester **78f** und 11 mg (13 μmol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**89**) in 20 ml trockenem Dichlormethan. Da der Ringschluss nicht vollständig abgelaufen war, löste man das Rohprodukt wieder in 20 ml trockenem Dichlormethan, gab die oben beschriebene Menge Katalysator **89** hinzu und ließ wieder 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre reagieren. Die Aufarbeitung erfolgte nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wie oben beschrieben. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **97f**.

Ausb.: 91.0 mg (89.6 μmol , 58 %).

Schmp.: 80 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.23–1.49 (m, 50 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6$, 47^{17b}-H, 47^{18b}-H), 1.68–1.79 (m, 8 H, OCH_2CH_2), 1.92–2.07 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.43 (m_c , 2 H, 47²-H, 47¹⁰-H), 2.46 (d, 2J = 10.8 Hz, 2 H, 47^{17a}-H, 47^{18a}-H), 2.53 (s, 4 H, 47¹-H, 47³-

^1H , 47⁹-H, 47¹¹-H), 3.94 (t, J = 6.2 Hz, 8 H, OCH₂), 4.98–5.06 (m, 4 H, 47⁴-H, 47⁸-H, 47¹²-H, 47¹⁶-H), 5.31–5.42 (m, 4 H, =CH), 6.45 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 24^{4,6}-H), 7.21 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

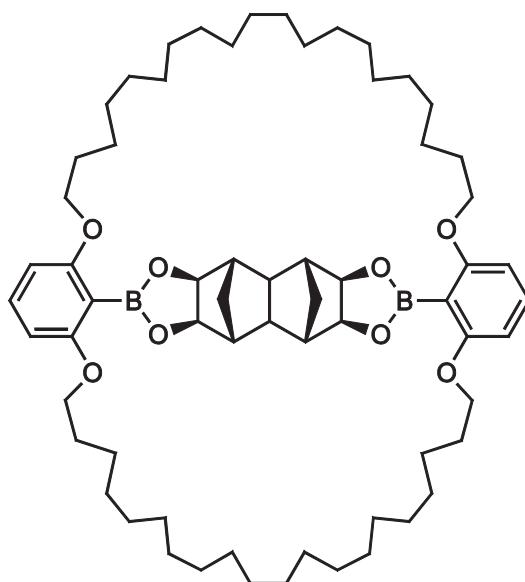
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 26.27 (t, O(CH₂)₂CH₂), 28.59, 29.24, 29.31, 29.50, 29.59, 29.65 (6 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₅), 32.43 (t, CH₂CH=), 39.21 (t, 47¹⁷-C, 47¹⁸-C), 43.65 (d, 47²-C, 47¹⁰-C), 46.21 (d, 47¹-C, 47³-C, 47⁹-C, 47¹¹-C), 68.50 (t, OCH₂), 80.80 (d, 47⁴-C, 47⁸-C, 47¹²-C, 47¹⁶-C), 104.30 (d, 1^{4,6}-C, 24^{4,6}-C), 130.75 (d, CH=), 131.72 (d, 1⁵-C, 24⁵-C), 163.32 (s, 1^{1,3}-C, 24^{1,3}-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919, 2848 (2 s, aliph. C-H), 1580 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1243, 1214 (s, C-O), 779 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1054 [M + K]⁺, 1038 [M + Na]⁺, 1016 [M + H]⁺.

Elementaranalyse: C₆₄H₉₆B₂O₈, ber. C 75.73, H 9.53; C₆₄H₉₆B₂O₈ · 2 C₂H₅OH, ber. C 73.76, H 9.83, gef. C 73.87, H 10.25.

7.6.4.4 (47¹*R**,47²*r**,47³*S**,47⁴*S**,47⁸*R**,47⁹*R**,47¹⁰*s**,47¹¹*S**,47¹²*S**,47¹⁶*R**)-2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[22.22.1]heptatetracontaphan (**98f**)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 98.2 mg (96.7 μmol) Bimakrocyclus **97f** und 11 mg (10 μmol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 15 ml Essigsäureethylester und 10 ml Chloroform. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff **98f** erhalten.

Ausb.: 89.7 mg (88.0 μmol , 91 %).

Schmp.: 92 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.21–1.38 (m, 56 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_7$), 1.38–1.49 (m, 10 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 47^{17b}-H, 47^{18b}-H), 1.75 (m_c, 8 H, OCH_2CH_2), 2.39–2.48 (m, 4 H, 47²-H, 47¹⁰-H, 47^{17a}-H, 47^{18a}-H), 2.50–2.57 (m, 4 H, 47¹-H, 47³-H, 47⁹-H, 47¹¹-H), 3.94 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, OCH_2), 5.03 (m_c, 4 H, OCH), 6.45 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 24^{4,6}-H), 7.21 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.17 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.82, 28.86, 28.95, 29.13, 29.20, 29.40, 29.46, 29.51 (8 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_7$), 39.25 (t, 47^{17}-C , 47^{18}-C), 43.68 (d, 47^2-C , 47^{10}-C), 46.23 (d, 47^1-C , 47^3-C , 47^9-C , 47^{11}-C), 68.57 (t, OCH_2), 80.80 (d, 47^4-C , 47^8-C , 47^{12}-C , 47^{16}-C), 104.32 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $24^{4,6}\text{-C}$), 131.73 (d, 1^5-C , 24^5-C), 163.39 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $24^{1,3}\text{-C}$) ppm.

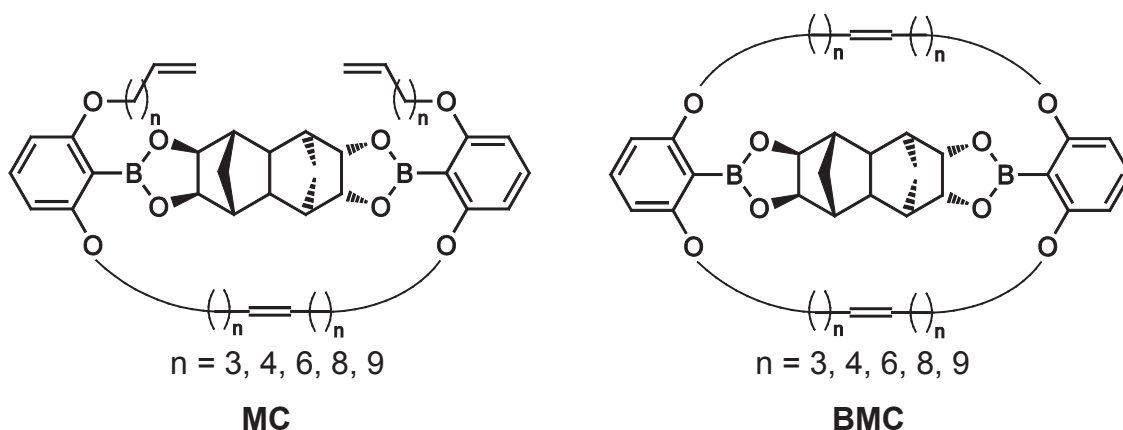
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2851 (2 s, aliph. CH), 1596 (s, arom.), 1448 (s, arom.), 1241 (s, C-O), 1089 (s, C-O), 781 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1058 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1042 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1019 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 75.43, H 9.89; $\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 74.91, H 9.96, gef. C 74.92, H 10.19.

7.6.5 Verwendung des *anti*-bisüberbrückten Decalin-Derivates 22

Die verschiedenen Boronsäureester **79a,b,d,e,f** und Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 1 ml Ethylvinylether wurde die Reaktionsmischung zur Deaktivierung des Katalysators für weitere 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff getrocknet. Das Rohprodukt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. In Tab. 7.3 sind die jeweils verwendeten Mengen an Ester und Grubbs-Katalysator angegeben. Um die für den Ringschluss günstigste Kettenlänge zu ermitteln, wurden die Anteile an vollständig geschlossenem Bimakrocyclus und einfach geschlossenem Monomakrocyclus bestimmt.



Zur Auswertung des Verhältnisses zwischen Bi- und Monomakrocyclus wurden die ^1H -NMR-Integrale der Doppelbindungsprotonen ausgewertet. Welche Substanz Anteile an den in Tab. 7.3 angegebenen Integralen hat, wurde bereits in Abschnitt 7.6.4 beschrieben. Bei den hier behandelten Verbindungen ist keines der Signale mit weiteren überlagert. Da die Spektren auf freie Boronsäure in den Proben hinwiesen, wurden die entsprechenden Signale (siehe Abschnitt 7.3) bei der Auswertung berücksichtigt. Das jeweils aus den Integralen abgeleitete Verhältnis zwischen Bimakrocyclus und Monomakrocyclus ist in Tab. 7.3 aufgeführt.

Tab. 7.3: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **79a,b,d,e,f**, Ansatzgrößen und ^1H -NMR-spektroskopische Analyse.

| Ester [mmol/l] | Grubbs-Kat. 89 [Mol-%] | Integral CH=CH | Integral CH=CH ₂ | Integral CH=CH ₂ | Verhältnis BMC ^{a)} : MC ^{b)} |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 79a (n = 3) 5.04 | 8 | 2 | 2 | 4 | 0 : 100 |
| 79b (n = 4) 5.00 | 8 | 2.1 | 2 | 4 | 2 : 98 |
| 79d (n = 6) 5.63 | 8 | 6.2 | 2 | 4 | 51 : 49 |
| 79e (n = 8) 4.89 | 8 | 10.2 | 2 | 4 | 67 : 33 |
| 79f (n = 9) 4.70 | 8 | 5.0 | 2 | 4 | 43 : 57 |

Zur Bestätigung der aus NMR-spektroskopischen Daten ermittelten Produktzusammensetzung wurden die Produktgemische mittels EI- und MALDI-Massenspektrometrie untersucht.

Tab. 7.4: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **79a,b,d,e,f**, massenspektrometrische Analyse (MALDI).

| Ester | Intensität [M + H] ⁺ , BMC ^{a)} | Intensität [M + H] ⁺ , MC ^{b)} | Verhältnis BMC ^{a)} : MC ^{b)} |
|--------------------|--|---|--|
| 79a (n = 3) | 0 | 1190 | 0 : 100 |
| 79b (n = 4) | 20 | 860 | 2 : 98 |
| 79d (n = 6) | 430 | 40 | 91 : 9 |
| 79e (n = 8) | 1040 | 10 | 99 : 1 |
| 79f (n = 9) | 450 | 10 | 98 : 2 |

a) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

b) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

Die Zusammensetzung der Probe wurde anhand der Intensität der jeweiligen Molekülpeaks von Bimakrocyclus und Monomakrocyclus bestimmt.

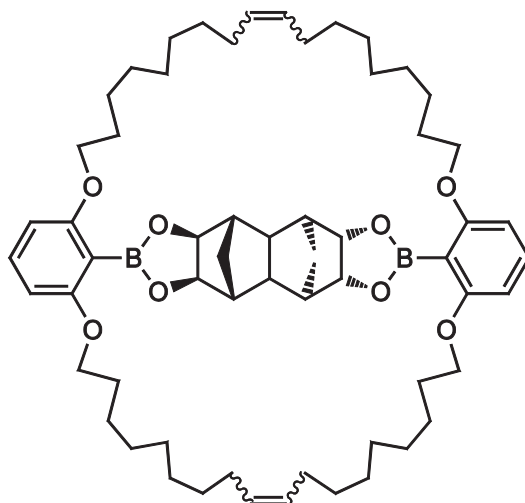
Tab. 7.5: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **79a,b,d,e,f**, massenspektrometrische Analyse (EI).

| Ester | Intensität M^+ [%], BMC ^{a)} | Intensität M^+ [%], MC ^{b)} | Verhältnis BMC ^{a)} : MC ^{b)} |
|--------------------|--|---|--|
| 79a (n = 3) | 0 | 47 | 0 : 100 |
| 79b (n = 4) | 4 | 88 | 4 : 96 |
| 79c (n = 6) | 59 | 16 | 79 : 21 |
| 79d (n = 8) | 100 | 9 | 92 : 8 |
| 79e (n = 9) | 100 | 53 | 65 : 35 |

a) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

b) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

7.6.5.1 (43¹R*,43³R*,43⁴R*,43⁸S*,43⁹S*,43¹¹S*,43¹²S*,43¹⁶R*)-2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien (99e)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 147 mg (145 μ mol) Bisboronsäureester **79e** und 9.9 mg (12 μ mol) Benzyldenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) in 20 ml trockenem Dichlormethan. Da der Ringschluss nicht vollständig abgelaufen war, löste man das Rohprodukt wieder in 20 ml trockenem Dichlormethan, gab die oben beschriebene Menge Katalysator **89** hinzu und ließ wieder 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre reagieren. Die Aufarbeitung erfolgte nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wie oben beschrieben. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **99e**.

Ausb.: 84.2 mg (87.8 μ mol, 61 %).

Schmp.: 133 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.26–1.51 (m, 42 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅, 43^{17b}-H, 43^{18b}-H), 1.67–1.78 (m, 10 H, OCH₂CH₂, 43²-H, 43¹⁰-H), 1.90–2.07 (m, 9 H, CH₂CH=, 43^{17a}-H), 2.28 (d, ²J = 8.3 Hz, 1 H, 43^{18a}-H), 2.40–2.44 (m, 2 H, 43¹-H, 43¹¹-H), 2.53 (br. s, 2 H, 43³-H, 43⁹-H), 3.89–3.97 (m, 8 H, OCH₂), 4.27 (br. s, 2 H,

43^{12}-H , 43^{16}-H), 4.84–4.89 (m, 2 H, 43^4-H , 43^8-H), 5.32–5.43 (m, 4 H, $=\text{CH}$), 6.44 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $22^{4,6}\text{-H}$), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 1^5-H , 22^5-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 26.23$, 26.28 (2 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}''\text{H}_2$), 27.62 (t, 43^{17}-C), 28.53, 28.57, 29.14, 29.21, 29.32, 29.39, 29.49, 29.60, 29.65, 29.69 (10 t, $\text{OCH}_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}'\text{H}_2)_4$, $\text{OCH}_2\text{C}''\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}''\text{H}_2)_4$), 32.28, 32.48 (2 t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 35.06 (t, 43^{18}-C), 41.50 (d, 43^1-C , 43^{11}-C), 42.64 (d, 43^2-C , 43^{10}-C), 46.10 (d, 43^3-C , 43^9-C), 68.52, 68.60 (2 t, $\text{OC}'\text{H}_2$, $\text{OC}''\text{H}_2$), 81.23 (d, 43^4-C , 43^8-C), 85.15 (d, 43^{12}-C , 43^{16}-C), 104.33, 104.47 (2 d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 130.62, 130.73 (2 d, $\text{C}'\text{H}=\text{}$, $\text{C}''\text{H}=\text{}$), 131.67, 131.72 (2 d, 1^5-C , 22^5-C), 163.23, 163.30 (2 s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

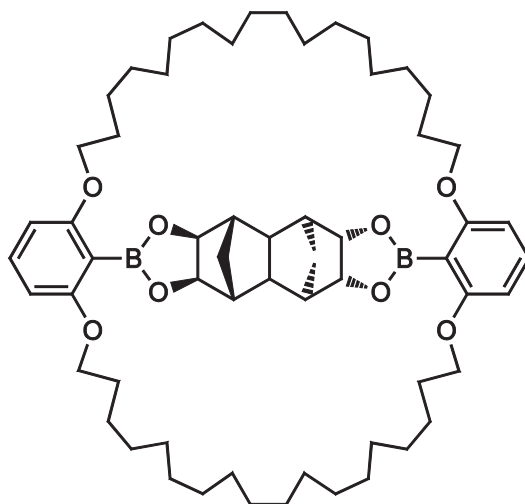
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923$, 2852 (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1093 (s, C-O), 774 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 959 (100) $[\text{M}]^+$, 710 (3) $[\text{M} - \text{C}_{18}\text{H}_{32}]^+$, 462 (20) $[\text{M} - 2 \text{C}_{18}\text{H}_{32}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 982$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 75.15, H 9.25; $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 74.61, H 9.34, gef. C 74.39, H 9.66.

7.6.5.2 (43¹R*,43³R*,43⁴R*,43⁸S*,43⁹S*,43¹¹S*,43¹²S*,43¹⁶R*)-2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan (100e)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 90.9 mg (94.8 μmol) Bimakrocyclus **99e** und 11 mg (10 μmol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 10 ml Essigsäureethylester und 10 ml Chloroform. Nach Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol erhielt man einen farblosen, kristallinen Feststoff **100e**.

Ausb.: 91.2 mg (94.7 μmol , quant.).

Schmp.: 156 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.20–1.56 (m, 58 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_7$, 43^{17b}-H, 43^{18b}-H), 1.66–1.79 (m, 10 H, OCH_2CH_2 , 43²-H, 43¹⁰-H), 1.94 (d, 2J = 12.9 Hz, 1 H, 43^{17a}-H), 2.29 (d, 2J = 11.1 Hz, 1 H, 43^{18a}-H), 2.38–2.46 (m, 2 H, 43¹-H, 43¹¹-H), 2.53 (br. s, 2 H, 43³-H, 43⁹-H), 3.94 (t, J = 6.1 Hz, 8 H, OCH_2), 4.28 (br. s, 2 H, 43¹²-H, 43¹⁶-H), 4.81–4.91 (m, 2 H, 43⁴-H, 43⁸-H), 6.44 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 22^{4,6}-H), 7.20 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 22⁵-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.11, 26.22 (2 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}''\text{H}_2$), 27.62 (t, 43¹⁷-C), 28.91, 29.01, 29.06, 29.09, 29.18, 29.21, 29.25,

29.36, 29.38, 29.42, 29.54, 29.62, 29.83, 29.91 (14 t, $\text{OCH}_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}'\text{H}_2)_6$, $\text{OCH}_2\text{C}''\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}''\text{H}_2)_6$), 35.13 (t, 43^{18}-C), 41.49 (d, 43^1-C , 43^{11}-C), 42.69 (d, 43^2-C , 43^{10}-C), 46.13 (d, 43^3-C , 43^9-C), 68.36, 68.59 (2 t, $\text{OC}'\text{H}_2$, $\text{OC}''\text{H}_2$), 81.23 (d, 43^4-C , 43^8-C), 85.14 (d, 43^{12}-C , 43^{16}-C), 104.23, 104.35 (2 d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 131.69, 131.71 (2 d, 1^5-C , 22^5-C), 163.23, 163.31 (2 s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

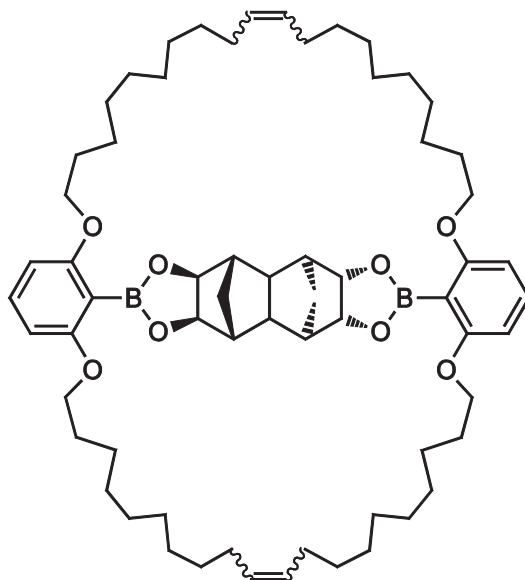
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2851 (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1450 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1093 (s, C-O), 774 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 963 (100) $[\text{M}]^+$, 712 (2) $[\text{M} - \text{C}_{18}\text{H}_{34}]^+$, 462 (11) $[\text{M} - 2 \text{C}_{18}\text{H}_{34}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 986 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 963 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 74.83, H 9.63; $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 1.5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 73.31, H 9.86, gef. C 73.38, H 9.92.

7.6.5.3 (47¹*R**,47³*R**,47⁴*R**,47⁸*S**,47⁹*S**,47¹¹*S**,47¹²*S**,47¹⁶*R**)-2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[22.22.1]heptatetracontaphan-12,35-dien (**99f**)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 146 mg (136 μmol) Bisboronsäureester **79f** und 9.1 mg (11 μmol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**89**) in 20 ml trockenem Dichlormethan. Da der Ringschluss nicht vollständig abgelaufen war, löste man das Rohprodukt wieder in 20 ml trockenem Dichlormethan, gab die oben beschriebene Menge Katalysator **89** hinzu und ließ wieder 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre reagieren. Die Aufarbeitung erfolgte nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wie oben beschrieben und man erhielt ein farbloses Öl **99e**.

Ausb.: 86.5 mg (85.2 μmol , 62 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.23–1.52 (m, 50 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6$, 47^{17b}-H, 47^{18b}-H), 1.68–1.77 (m, 10 H, OCH_2CH_2 , 47²-H, 47¹⁰-H), 1.92–2.07 (m, 9 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$, 47^{17a}-H), 2.27 (d, 2J = 10.5 Hz, 1 H, 47^{18a}-H), 2.40–2.44 (m, 2 H, 47¹-H, 47¹¹-H), 2.53 (br. s, 2 H, 47³-H, 47⁹-H), 3.93 (t, J = 6.1 Hz, 8 H, OCH_2), 4.26–4.31 (m, 2 H, 47¹²-H,

47¹⁶-H), 4.82–4.88 (m, 2 H, 47⁴-H, 47⁸-H), 5.32–5.41 (m, 4 H, =CH), 6.44 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 24^{4,6}-H), 7.20 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 26.16, 26.28$ (2 t, O(CH₂)₂C'H₂, O(CH₂)₂C''H₂), 27.70 (t, 47¹⁷-C), 28.56, 28.81, 29.22, 29.27, 29.29, 29.41, 29.45, 29.48, 29.51, 29.59, 29.67, 29.78 (12 t, OCH₂C'H₂, O(CH₂)₃(C'H₂)₅, OCH₂C''H₂, O(CH₂)₃(C''H₂)₅), 32.39, 32.49 (2 t, CH₂CH=), 35.01 (t, 47¹⁸-C), 41.57 (d, 47¹-C, 47¹¹-C), 42.60 (d, 47²-C, 47¹⁰-C), 46.10 (d, 47³-C, 47⁹-C), 68.33, 68.51 (2 t, OC'H₂, OC''H₂), 81.24 (d, 47⁴-C, 47⁸-C), 85.11 (d, 47¹²-C, 47¹⁶-C), 104.30, 104.33 (2 d, 1^{4,6}-C, 24^{4,6}-C), 130.70, 130.78 (2 d, C'H=, C''H=), 131.69, 131.70 (2 d, 1⁵-C, 24⁵-C), 163.20, 163.31 (2 s, 1^{1,3}-C, 24^{1,3}-C) ppm.

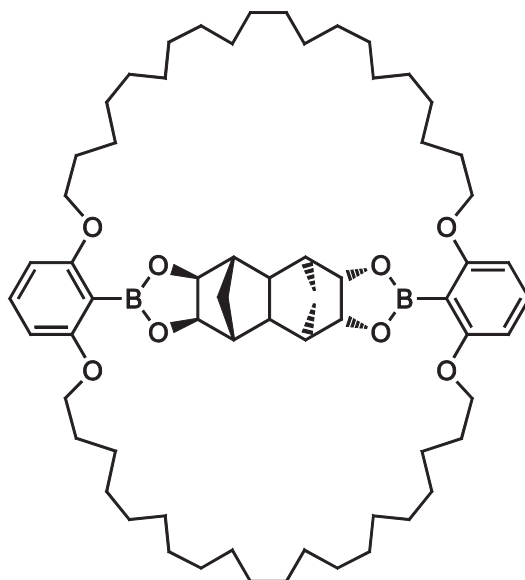
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923, 2852$ (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1243 (s, C-O), 1095 (s, C-O), 788 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1015 (100) [M]⁺, 738 (15) [M – C₂₀H₃₆]⁺, 462 (32) [M – 2 C₂₀H₃₆]⁺.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1038$ [M + Na]⁺, 1016 [M + H]⁺.

Elementaranalyse: C₆₄H₉₆B₂O₈, ber. C 75.73, H 9.53; C₆₄H₉₆B₂O₈ · C₂H₅OH, ber. C 74.70, H 9.69, gef. C 74.94, H 10.10.

7.6.5.4 (47¹*R**,47³*R**,47⁴*R**,47⁸*S**,47⁹*S**,47¹¹*S**,47¹²*S**,47¹⁶*R**)-2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[22.22.1]heptatetracontaphan (**100f**)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 63.2 mg (62.3 μmol) Bimakrocyclus **99f** und 7.3 mg (6.9 μmol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 10 ml Essigsäureethylester und 10 ml Chloroform. Kristallisationsversuche aus Dichlormethan/Ethanol scheiterten, es wurde eine stark viskose Substanz **100f** erhalten.

Ausb.: 60.5 mg (59.4 μmol , 95 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.20–1.56 (m, 66 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_8$, 47^{17b}-H, 47^{18b}-H), 1.69–1.79 (m, 10 H, OCH_2CH_2 , 47²-H, 47¹⁰-H), 1.93 (d, ²*J* = 12.7 Hz, 1 H, 43^{17a}-H), 2.28 (d, ²*J* = 11.0 Hz, 1 H, 47^{18a}-H), 2.40–2.45 (m, 2 H, 47¹-H, 47¹¹-H), 2.53 (br. s, 2 H, 47³-H, 47⁹-H), 3.94 (t, *J* = 6.3 Hz, 8 H, OCH_2), 4.29 (br. s, 2 H, 47¹²-H, 47¹⁶-H), 4.83–4.90 (m, 2 H, 47⁴-H, 47⁸-H), 6.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 24^{4,6}-H), 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.10, 26.14 (2 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}''\text{H}_2$), 27.65 (t, 47^{17}-C), 28.83, 28.90, 28.93, 29.02, 29.04, 29.09, 29.16, 29.22, 29.31, 29.36, 29.40, 29.49, 29.55, 29.59, 29.83, 29.87 (16 t, $\text{OCH}_2\text{C}'\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}'\text{H}_2)_7$, $\text{OCH}_2\text{C}''\text{H}_2$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{C}''\text{H}_2)_7$), 35.04 (t, 47^{18}-C), 41.52 (d, 47^1-C , 47^{11}-C), 42.64 (d, 47^2-C , 47^{10}-C), 46.12 (d, 47^3-C , 47^9-C), 68.39, 68.56 (2 t, $\text{OC}'\text{H}_2$, $\text{OC}''\text{H}_2$), 81.23 (d, 47^4-C , 47^8-C), 85.11 (d, 47^{12}-C , 47^{16}-C), 104.33, 104.40 (2 d, $1^{4,6}\text{-C}$, $24^{4,6}\text{-C}$), 131.69, 131.71 (2 d, 1^5-C , 24^5-C), 163.27, 163.34 (2 s, $1^{1,3}\text{-C}$, $24^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920, 2850 (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1243 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 788 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1019 (100) $[\text{M}]^+$, 740 (3) $[\text{M} - \text{C}_{20}\text{H}_{38}]^+$, 462 (15) $[\text{M} - 2 \text{C}_{20}\text{H}_{38}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1042 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1019 $[\text{M}]^+$.

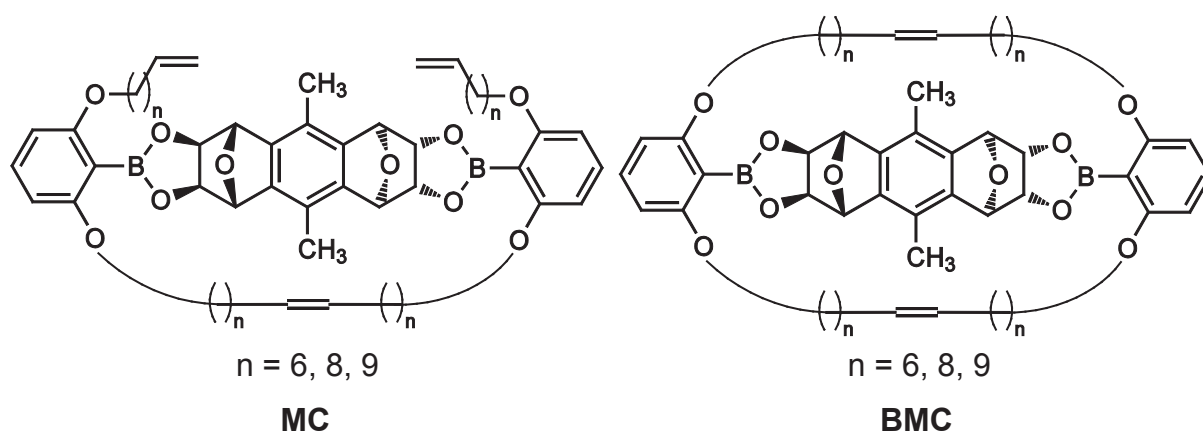
MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): m/z = 1042 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 75.15, H 9.25; $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 72.64, H 9.89, gef. C 72.51, H 10.23.

Das Produkt **100f** ist hochviskos und erstarrt beim Trocknen im Hochvakuum glasartig. Trotz einer sehr langen Trocknung konnten die Lösungsmittel nicht weiter entfernt werden.

7.6.6 Verwendung des Octahydroanthracen-Derivates 44

Die verschiedenen Boronsäureester **80d,e,f** und Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann fügte man nochmals die gleiche Menge Katalysator hinzu und rührte weitere 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Nach Zugabe von 1 bis 2 ml Ethylvinylether wurde die Reaktionsmischung zur Deaktivierung des Katalysators für weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff getrocknet. Das Rohprodukt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. In Tab. 7.6 sind die jeweils verwendeten Mengen an Ester und Grubbs-Katalysator angegeben. Um die für den Ringschluss günstigste Kettenlänge zu ermitteln, wurden die Anteile an vollständig geschlossenem Bimakrocyclus und einfach geschlossenem Monomakrocyclus bestimmt.



Zur Auswertung des Verhältnisses zwischen Bi- und Monomakrocyclus wurden die ^1H -NMR-Integrale der Doppelbindungsprotonen ausgewertet. Die Vorgehensweise zur Auswertung wurde bereits in Abschnitt 7.6.4 beschrieben. Bei den hier behandelten Verbindungen ist das Signal der neu entstandenen Doppelbindung bei ca. 5.5 ppm mit den vier *OCH*-Protonen des Templatbausteins überlagert. Da die Spektren auf eine nicht unwesentliche Menge an freier Boronsäure in den Proben hinwiesen, wurden die entsprechenden Signale bei der Auswertung berücksichtigt (siehe Abschnitt 7.3). Das jeweils aus den Integralen abgeleitete Verhältnis zwischen Bimakrocyclus und Monomakrocyclus ist in Tab. 7.6 aufgeführt.

Tab. 7.6: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **80d,e,f**, Ansatzgrößen und ^1H -NMR-spektroskopische Analyse.

| Ester (mmol/l) | Grubbs-Kat. 89 ^{a)} [Mol-%] | Integral CH=CH | Integral CH=CH ₂ | Integral CH=CH ₂ | Verhältnis BMC ^{b)} : MC ^{c)} |
|----------------------------|--|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 80d (n = 6) 10.0 | 2 x 8 | n/a ^{d)} | n/a ^{d)} | n/a ^{d)} | n/a ^{d)} |
| 80e (n = 8) 10.7 | 2 x 8 | 17.9 | 2 | 4 | 80 : 20 |
| 80f (n = 9) 7.83 | 2 x 8 | 16.1 | 2 | 4 | 78 : 22 |

a) Die Zugabe des Katalysators erfolgte in zwei Schritten.

b) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

c) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

d) Das ^1H -NMR-Spektrum ließ keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung der Probe zu, da sie eine Vielzahl an unbekannten Verbindungen enthielt. Die Probe enthält schätzungsweise über 70 % nicht veresterte Boronsäure.

Zur Bestätigung der aus NMR-spektroskopischen Daten ermittelten Produktzusammensetzung wurden die Produktgemische mittels MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Für die Ermittlung der Zusammensetzung der Produkte wurde die Intensität der jeweiligen Molekülpeaks von Bimakrocyclus und Monomakrocyclus miteinander ins Verhältnis gesetzt.

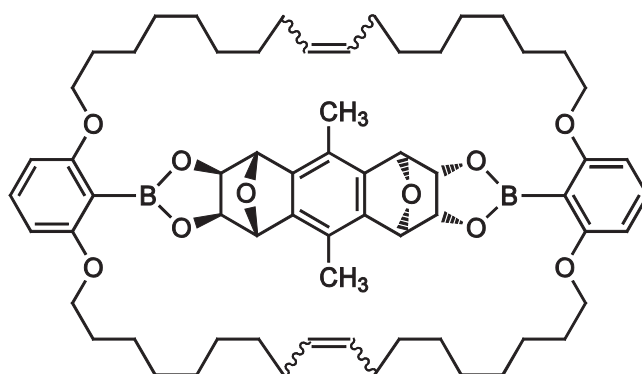
Tab. 7.7: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindung **80d,e,f**, massenspektrometrische Analyse (MALDI).

| Ester | Intensität (M + Na) ⁺ , BMC ^{a)} | Intensität (M + Na) ⁺ , MC ^{b)} | Verhältnis BMC ^{a)} : MC ^{b)} |
|--------------------|---|--|--|
| 80d (n = 6) | 102 | 84 | 55 : 45 |
| 80e (n = 8) | 1781 | 344 | 84 : 16 |
| 80f (n = 9) | 1450 | 508 | 74 : 26 |

a) BMC: vollständig geschlossener Bimakrocyclus

b) MC: einfach geschlossener Monomakrocyclus

7.6.6.1 (43¹*R**,43⁵*R**,43⁶*S**,43¹⁰*R**,43¹¹*S**,43¹⁵*S**,43¹⁶*R**,43²⁰*S**)-43³,43¹³-
 Dimethyl-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(8,18)-
 {7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo-
 [13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-triena}-
 bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan-11,32-dien (**101e**)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 293 mg (267 μ mol) Bisboronsäureester **80e** und 17.3 mg (21.0 μ mol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) in 25 ml trockenem Dichlormethan. Da der Ringschluss nicht vollständig abgelaufen war, löste man das Rohprodukt wieder in 25 ml trockenem Dichlormethan, gab die oben beschriebene Menge Katalysator **89** hinzu und ließ wieder 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre reagieren. Die Aufarbeitung erfolgte nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wie oben beschrieben. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **101e**.

Ausb.: 152 mg (146 μ mol, 55 %).

Schmp.: 248 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.10–1.39 (m, 32 H, O(CH₂)₃(CH₂)₄), 1.41–1.56 (m, 8 H, (OCH₂)₂CH₂), 1.66–1.81 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 1.83–1.97 (m, 8 H, CH₂CH=), 2.28–2.34 (m, 6 H, CH₃), 3.95 (t, *J* = 5.8 Hz, 8 H, OCH₂), 4.59 (m_c, 4 H, CHOB), 5.25–5.37 (m, 8 H, =CH, OCH), 6.47 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 22^{4,6}-H), 7.24 (t, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 22⁵-H) ppm.

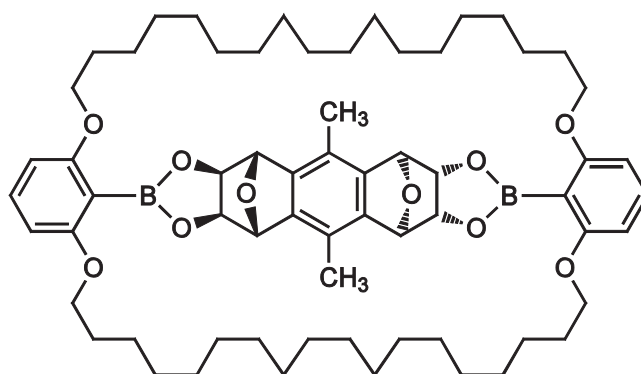
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 15.07 (q, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 26.59 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.31, 29.76, 29.81, 29.92, 29.99 (5 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_4$), 32.66 (t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 68.73 (t, OCH_2), 80.86 (d, CHOB), 81.97 (d, OCH), 104.62 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 122.58 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 130.37 (d, CH=), 132.14 (d, 1^5-C , 22^5-C), 141.30 (s, C_{Ar}), 163.88 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920, 2850 (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1248 (s, C-O), 1104 (s, C-O), 775 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1078 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1062 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1040 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_{10}$, ber. C 73.98, H 8.54; $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{O}_{10} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 73.05, H 8.73, gef. C 73.03, H 8.87.

7.6.6.2 (43¹R*,43⁵R*,43⁶S*,43¹⁰R*,43¹¹S*,43¹⁵S*,43¹⁶R*,43²⁰S*)-43³,43¹³-Dimethyl-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo-[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-triena}-bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan (102e)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 108 mg (104 μ mol) Bimakrocyclus **101e** und 12 mg (11 μ mol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 20 ml Essigsäureethylester und 15 ml Chloroform. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff **102e** erhalten.

Ausb.: 103 mg (98.8 mmol, 95 %).

Schmp.: 273 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.14–1.41 (m, 48 H, O(CH₂)₃(CH₂)₆), 1.40–1.54 (m, 8 H, (OCH₂)₂CH₂), 1.69–1.79 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 2.32 (s, 6 H, CH₃), 3.95 (t, J = 5.5 Hz, 8 H, OCH₂), 4.60 (s, 4 H, CHOB), 5.35 (s, 4 H, OCH), 6.47 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 24^{4,6}-H), 7.25 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

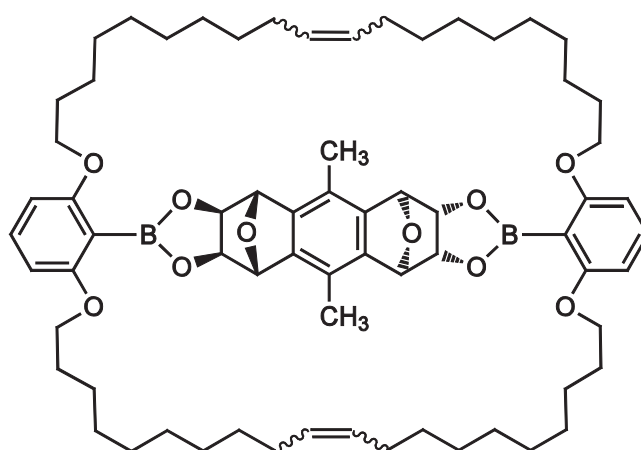
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 15.07 (q, C_{Ar}CH₃), 26.51 (t, O(CH₂)₂CH₂), 29.30, 29.48, 29.55, 29.70, 29.74, 29.81, 29.85 (7 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₆), 68.69 (t, OCH₂), 80.87 (d, CHOB), 81.98 (d, OCH), 104.54 (d, 1^{4,6}-C, 22^{4,6}-C), 122.56 (s, C_{Ar}CH₃), 132.12 (d, 1⁵-C, 22⁵-C), 141.33 (s, C_{Ar}), 163.88 (s, 1^{1,3}-C, 22^{1,3}-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923, 2852 (2 s, aliph. CH), 1596 (s, arom.), 1452 (s, arom.), 1245 (s, C-O), 1101 (s, C-O), 780 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1082 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1066 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1044 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{O}_{10}$, ber. C 73.70, H 8.89; $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ber. C 72.44, H 8.93, gef. C 72.10, H 8.95.

7.6.6.3 (47¹R*,47⁵R*,47⁶S*,47¹⁰R*,47¹¹S*,47¹⁵S*,47¹⁶R*,47²⁰S*)-47³,47¹³-
 Dimethyl-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(8,18)-
 {7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo-
 [13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-triena)-
 bicyclo[22.22.1]heptatetracontaphan-12,35-dien (101f)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 225 mg (196 μmol) Bisboronsäureester **80f** und 12.9 mg (15.7 μmol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) in 25 ml trockenem Dichlormethan. Da der Ringschluss nicht vollständig abgelaufen war, löste man das Rohprodukt wieder in 25 ml trockenem Dichlormethan, gab die oben beschriebene Menge Katalysator **89** hinzu und ließ wieder 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre reagieren. Die Aufarbeitung erfolgte nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wie oben beschrieben. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **101f**.

Ausb.: 114 mg (104 mmol, 53 %).

Schmp.: 201 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.21–1.38 (m, 40 H, O(CH₂)₃(CH₂)₅), 1.43–1.52 (m, 8 H, (OCH₂)₂CH₂), 1.70–1.78 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 1.91–2.01 (m, 8 H, CH₂CH=), 2.31 (s, 6 H, CH₃), 3.95 (t, J = 6.0 Hz, 8 H, OCH₂), 4.56–4.64 (m, 4 H, CHOB), 5.28–5.40 (m, 8 H, =CH, OCH), 6.48 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 24^{4,6}-H), 7.24 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

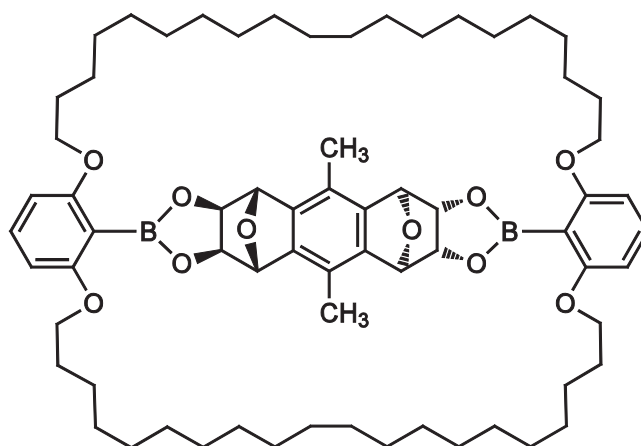
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 15.08 (q, C_{Ar}CH₃), 26.38 (t, O(CH₂)₂CH₂), 29.10, 29.63, 29.71, 29.76, 29.80, 29.88 (6 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₅), 32.62 (t, CH₂CH=), 68.69 (t, OCH₂), 80.85 (d, CHOB), 81.99 (d, OCH), 104.61 (d, 1^{4,6}-C, 24^{4,6}-C), 122.58 (s, C_{Ar}CH₃), 130.49 (2 d, CH=), 132.11 (d, 1⁵-C, 24⁵-C), 141.32 (s, C_{Ar}), 163.86 (s, 1^{1,3}-C, 24^{1,3}-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922, 2851 (2 s, aliph. CH), 1598 (s, arom.), 1452 (s, arom.), 1244 (s, C-O), 1101 (s, C-O), 807 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1134 [M + K]⁺, 1118 [M + Na]⁺, 1096 [M + H]⁺.

Elementaranalyse: C₆₈H₉₆B₂O₁₀, ber. C 74.58, H 8.84; C₆₈H₉₆B₂O₁₀ · 0.5 H₂O · C₂H₅OH, ber. C 72.68, H 9.11, gef. C 72.64, H 9.19.

7.6.6.4 (47¹R*,47⁵R*,47⁶S*,47¹⁰R*,47¹¹S*,47¹⁵S*,47¹⁶R*,47²⁰S*)-47³,47¹³-Dimethyl-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo-[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-triena}-bicyclo[22.22.1]heptatetracontaphan (102f)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 40.0 mg (36.5 μ mol) Bimakrocyclus **101f** und 3.9 mg (3.6 μ mol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 10 ml Essigsäureethylester und 3 ml Chloroform. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **102f**.

Ausb.: 40.1 mg (36.5 μ mol, quant.).

Schmp.: 240 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.18–1.41 (m, 56 H, O(CH₂)₃(CH₂)₇), 1.42–1.52 (m, 8 H, (OCH₂)₂CH₂), 1.69–1.83 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 2.32 (s, 6 H, CH₃), 3.95 (t, J = 5.7 Hz, 8 H, OCH₂), 4.60 (s, 4 H, CHOB), 5.36 (s, 4 H, OCH), 6.48 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 1^{4,6}-H, 24^{4,6}-H), 7.25 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 15.08 (q, C_{Ar}CH₃), 26.27 (t, O(CH₂)₂CH₂), 29.30, 29.32, 29.51, 29.55, 29.56, 29.63, 29.71, 29.73 (8 t, OCH₂CH₂, O(CH₂)₃(CH₂)₇), 68.72 (t, OCH₂), 80.84 (d, CHOB), 81.99 (d, OCH), 104.66 (d, 1^{4,6}-C,

$22^{4,6}\text{-C}$), 122.61 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 132.10 (d, 1^5-C , 22^5-C), 141.32 (s, C_{Ar}), 163.85 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2851 (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1452 (s, arom.), 1247 (s, C-O), 1102 (s, C-O), 808 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1099 (4) $[\text{M}]^+$, 777 (30) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{O}_6 + 2 \text{H}]^+$, 186 (100) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$.

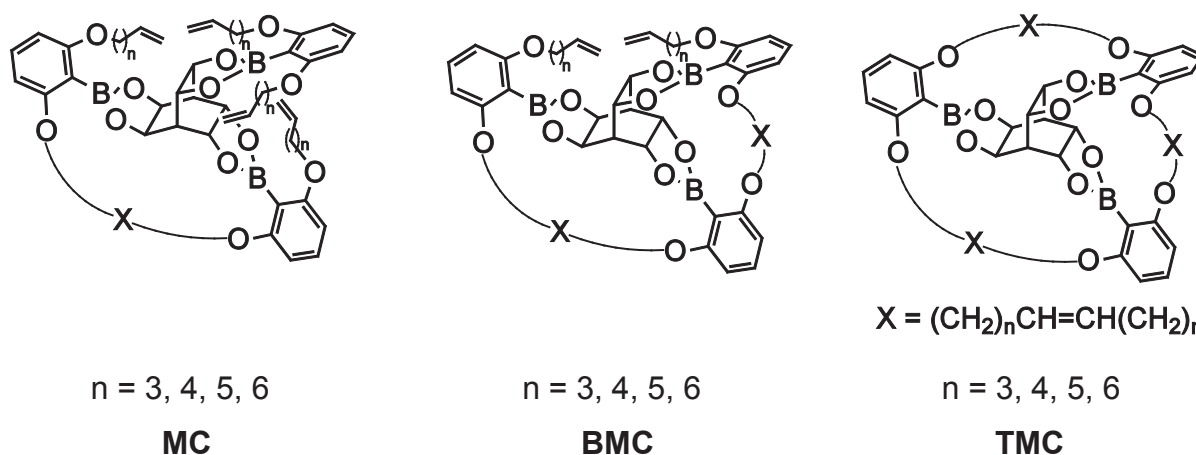
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1138 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1122 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1100 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{B}_2\text{O}_{10}$ (1098.75), $\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 1121.7395, gef. 1121.6813 ($\Delta = -51.9$ ppm); $\text{C}_{67}^{13}\text{CH}_{100}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 1122.7434, gef. 1122.6831 ($\Delta = -45.6$ ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{B}_2\text{O}_{10}$, ber. C 74.31, H 9.17; gef. C 73.92, H 9.54.

7.6.7 Verwendung des Bishomoinositols 54

Die verschiedenen Boronsäureester **85a,b,c,d** und Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst. Nun rührte man 24 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Anschließend gab man nochmals dieselbe Menge Katalysator **89** hinzu und rührte weitere 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. wurde der erhaltene Rückstand mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel wiederum i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. In Tab. 7.8 sind die jeweils verwendeten Mengen an Ester und Grubbs-Katalysator angegeben. Um die für den Ringschluss günstigste Kettenlänge zu ermitteln, wurden die Anteile an vollständig geschlossenem Trimakrocyclus und zweifach geschlossenem Bimakrocyclus bestimmt. Die aufgenommenen Massenspektren zeigten keinerlei Spuren der Edukte **67a,b,c,d** oder der Monomakrocyclen, sodass diese bei der Auswertung der NMR-Spektren nicht berücksichtigt wurden.



Zur Auswertung des Verhältnisses zwischen Tri- und Bimakrocyclus wurden die ^1H -NMR-Integrale der Doppelbindungsprotonen ausgewertet. Da sich die Signale von Trimakrocyclus und Bimakrocyclus teilweise überlagern, wird im Folgenden erläutert, welche Verbindung jeweils Anteil an den in Tab. 7.8 angegebenen Integralen hat.

CH=CH₂: Protonen der zwei endständigen Doppelbindungen des Bimakrocyclus. Signal bei ca. 5.8 ppm.

CH=CH₂: Methylen-Protonen der zwei endständigen Doppelbindungen des Bimakrocyclus. Signal bei ca. 5.0 ppm.

CH=CH: Protonen der durch Ringschlussmetathese neu entstandenen Doppelbindung. Das Signal liegt bei ca. 5.5 ppm. Das Integral setzt sich zusammen aus drei Doppelbindungen des Trimakrocyclus und aus den zwei mittelständigen Doppelbindungen des Bimakrocyclus. *Cis*- und *trans*-Doppelbindungen werden nicht unterschieden.

Da die Spektren auf eine nicht unwesentliche Menge an freier Boronsäure in den Proben hinwiesen, wurden die entsprechenden Signale bei der Auswertung berücksichtigt (siehe Abschnitt 7.3). Das jeweils aus den Integralen abgeleitete Verhältnis zwischen Trimakrocyclus und Bimakrocyclus ist in Tab. 7.8 aufgeführt.

Tab. 7.8: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **85a,b,c,d**, Ansatzgrößen und ¹H-NMR-spektroskopische Analyse.

| Ester (mmol/l) | Grubbs-Kat. 89 [Mol-%] | Integral CH=CH | Integral CH=CH ₂ | Integral CH=CH ₂ | Verhältnis TMC ^{a)} : BMC ^{b)} |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| 85a (n = 3) 5.22 | 2 x 12 | 342 | 2 | 4 | 99 : 1 |
| 85b (n = 4) 5.37 | 2 x 11.9 | 47.2 | 2 | 4 | 96 : 4 |
| 85c (n = 5) 4.90 | 2 x 12.1 | 11.7 | 2 | 4 | 79 : 21 |
| 85d (n = 6) 4.82 | 2 x 12 | 35.4 | 2 | 4 | 94 : 6 |

a) TMC: vollständig geschlossener Trimakrocyclus

b) BMC: zweifach geschlossener Bimakrocyclus

Zur Bestätigung der aus NMR-spektroskopischen Daten ermittelten Produktzusammensetzung wurden die Produktgemische mittels MALDI-

Massenspektrometrie untersucht. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Produkte wurden die jeweiligen Molekülpeaks von Trimakrocyclus und Bimakrocyclus miteinander ins Verhältnis gesetzt. Der Monomakrocyclus wurde wie bereits oben erwähnt nicht detektiert.

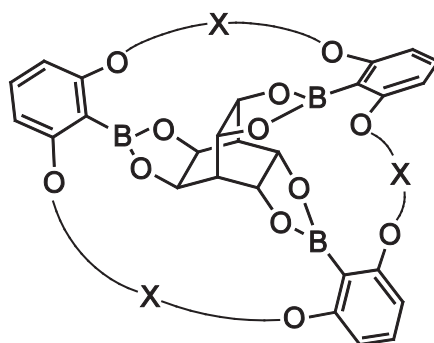
Tab. 7.9: Versuche zur Ringschlussmetathese der Verbindungen **85a,b,c,d**, massenspektrometrische Analyse (MALDI).

| Ester | Intensität [M + Na] ⁺ , TMC ^{a)} | Intensität [M + Na] ⁺ , BMC ^{b)} | Verhältnis TMC ^{a)} : BMC ^{b)} |
|--------------------|---|---|---|
| 85a (n = 3) | 3485 | 30 | 99 : 1 |
| 85b (n = 4) | 446 | 31 | 94 : 6 |
| 85c (n = 5) | 935 | 504 | 65 : 35 |
| 85d (n = 6) | 308 | 48 | 87 : 13 |

a) TMC: vollständig geschlossener Trimakrocyclus

b) BMC: zweifach geschlossener Bimakrocyclus

7.6.7.1 (34²*R**,34⁶*S**,34⁸*R**,34¹²*S**,34¹³*S**,34¹⁷*R**)-2,11,13,22,24,33-Hexaoxa-1,12,23(1,3,2)-tribenzena-34(4,10,15){3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0^{2.6}.0^{8.12}.0^{13.17}]-heptadecana}tricyclo-[21.10.1.0^{1.34}]tetratriacontaphan-6,17,28-trien (**103a**)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 202 mg (209 µmol) Triboronsäureester **85a** und 20.6 mg (25.0 µmol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (**89**) in 40 ml trockenem Dichlormethan. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **103a**.

Ausb.: 132 mg (150 µmol, 72 %).

Schmp.: ab 310 °C Zersetzung.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.69–1.96 (m, 12 H, OCH₂CH₂), 2.07–2.20, 2.20–2.34 (2 m, 12 H, CH₂CH=), 3.16–3.30 (m, 2 H, CH), 3.90–4.17 (m, 12 H, OCH₂), 5.17–5.32 (m, 6 H, OCH), 5.33–5.63 (m, 6 H, =CH), 6.40–6.57 (m, 6 H, 1^{3,5}-H, 12^{3,5}-H, 23^{3,5}-H), 7.22–7.28 (m, 3 H, 1⁴-H, 12⁴-H, 23⁴-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 23.11, 23.19, 23.30, 23.50, 23.66, 23.73 (6 t, CH₂CH=), 27.31, 27.40, 27.52, 27.59, 28.47, 28.57, 28.71, 28.83, 28.98, 29.12, 29.29, 29.50, 29.64, 29.72 (16 t, OCH₂CH₂, CH₂CH=), 38.70 (d, CH), 65.70, 65.82, 65.94, 66.14, 66.67, 67.08, 67.24, 67.33 (8 t, OCH₂, OC'H₂), 73.11, 73.16, 73.19, 73.22 (4 d, OCH), 103.84, 103.87, 103.95, 104.08, 104.11, 104.15, 104.17, 104.55 (8 d, 1⁴,12⁴,23⁴-C, 1⁶,12⁶,23⁶-C), 129.77, 129.80, 129.80, 130.35, 130.51, 130.52,

130.91, 130.97 (8 d, CH=, C'H=), 132.14, 132.42, 132.49, 134.54 (4 d, $1^5, 12^5, 23^5$ -C), 163.00, 163.17, 163.39, 163.56, 163.78, 163.91, 164.09, 164.16 (8 s, $1^1, 12^1, 23^1$ -C, $1^3, 12^3, 23^3$ -C) ppm.

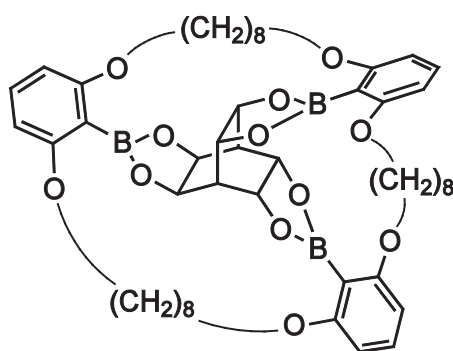
Aufgrund der Bildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen während der Metathese können vier Diastereomere gebildet werden: (*cis,cis,cis*), (*cis,cis,trans*), (*cis,trans,trans*) und (*trans,trans,trans*). Die beiden gemischten Isomere sind dabei aufgrund der Rotationssymmetrie des Moleküls dreifach entartet.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2934 (s, aliph. CH), 1593 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1219 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 774 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 923 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 907 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 884 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{B}_3\text{O}_{12}$, ber. C 67.90, H 6.72; $\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{B}_3\text{O}_{12} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, ber. C 63.19, H 6.34, gef. C 63.24, H 6.62.

7.6.7.2 ($34^2R^*, 34^6S^*, 34^8R^*, 34^{12}S^*, 34^{13}S^*, 34^{17}R^*$)-2,11,13,22,24,33-Hexaoxa-1.12.23(1,3,2)-tribenzena-34(4,10,15){3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0^{2.6}.0^{8.12}.0^{13.17}]-heptadecana}tricyclo-[21.10.1.0^{1.34}]tetratriacontaphan (**106a**)



Allgemeine Vorschrift M (siehe Abschnitt 7.6.2), Ansatzgröße: 27.3 mg (30.9 μmol) Trimakrocyclus **103a** und 3.6 mg (3.3 μmol) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) in 5 ml Essigsäureethylester. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff **106a** erhalten.

Ausb.: 27.5 mg (30.9 mmol, quant.).

Schmp.: ab 330 °C Zersetzung.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.27–1.43 (m, 12 H, O(CH₂)₃CH₂), 1.37–1.51 (m, 12 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.74 (m_c, 12 H, OCH₂CH₂), 3.26 (m_c, 2 H, CH), 4.02 (t, J = 6.1 Hz, 6 H, OCH₂), 4.10 (t, J = 6.1 Hz, 6 H, O'CH₂), 5.22 (m_c, 6 H, OCH), 6.46 (d, J = 8.3 Hz, 3 H, 1³-H, 12³-H, 23³-H*), 6.49 (d, J = 8.3 Hz, 3 H, 1⁵-H, 12⁵-H, 23⁵-H*), 7.26 (t, J = 8.3 Hz, 3 H, 1⁴-H, 12⁴-H, 23⁴-H) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

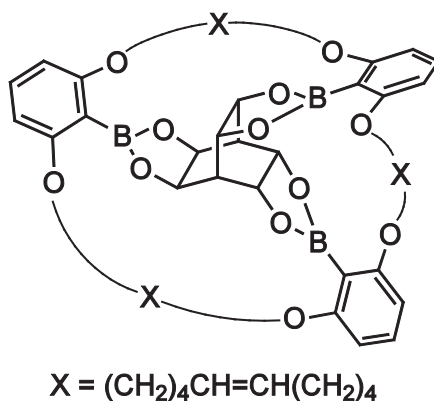
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 24.41, 24.95 (2 t, O(CH₂)₂CH₂, O(CH₂)₂C'H₂), 27.63, 28.16, 28.24, 28.25 (4 t, OCH₂CH₂, OCH₂C'H₂, O(CH₂)₃CH₂, O(CH₂)₃C'H₂), 38.63 (d, CH), 67.09, 67.55 (2 t, OCH₂, O'CH₂), 73.17 (d, OCH), 103.86 (d, 1⁴,12⁴,23⁴-C, 1⁶,12⁶,23⁶-C), 132.19 (d, 1⁵,12⁵,23⁵-C), 162.99, 163.52 (2 s, 1¹,12¹,23¹-C, 1³,12³,23³-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2931, 2853 (2 s, aliph. CH), 1590 (s, arom.), 1456 (s, arom.), 1227 (s, C-O), 1091 (s, C-O), 777 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 929 [M + K]⁺, 913 [M + Na]⁺, 891 [M + H]⁺.

Elementaranalyse: C₅₀H₆₅B₃O₁₂, ber. C 67.44, H 7.36; gef. C 67.04, H 7.71.

7.6.7.3 ($40^2R^*, 40^6S^*, 40^8R^*, 40^{12}S^*, 40^{13}S^*, 40^{17}R^*$)-2,13,15,26,28,39-Hexaoxa-1,14,27(1,3,2)-tribenzena-40(4,10,15){3,5,9,11,14,16-hexaoxa-4,10,15-triborapentacyclo[5.5.5.0^{2.6}.0^{8.12}.0^{13.17}]-heptadecana}tricyclo-[25.12.1.0^{1.40}]tetracontaphan-7,20,33-trien (103b)



Allgemeine Vorschrift L (siehe Abschnitt 7.6.1), Ansatzgröße: 45.2 mg (42.9 μ mol) Triborsäureester **85b** und 4.2 mg (5.1 μ mol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**89**) in 8 ml trockenem Dichlormethan. Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff **103b**.

Ausb.: 17.9 mg (18.5 μ mol, 43 %).

Schmp.: 238 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.42–1.61 (m, 12 H, O(CH₂)CH₂), 1.69–1.90 (m, 12 H, OCH₂CH₂), 1.92–2.19 (m, 12 H, CH₂CH=), 3.09–3.23 (m, 2 H, CH), 3.88–4.10 (m, 12 H, OCH₂), 5.07–5.22 (m, 6 H, OCH), 5.24–5.55 (m, 6 H, =CH), 6.43–6.55 (m, 6 H, 1^{3,5}-H, 14^{3,5}-H, 27^{3,5}-H), 7.20–7.33 (m, 3 H, 1⁴-H, 14⁴-H, 27⁴-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 24.92, 25.03, 25.07, 25.44, 25.50, 25.57, 25.68, 25.77, 26.15, 26.76, 26.80, 26.83, 26.86, 26.94, 27.09, 27.92, 27.97, 28.05, 28.63, 28.68, 28.74, 28.77, 28.84 (23 t, OCH₂(CH₂)₂, CH₂CH=), 31.07, 31.27, 31.34, 31.46, 31.52 (5 t, CH₂CH=), 38.78 (d, CH), 67.35, 67.40, 67.62, 68.30, 68.32, 68.38, 68.43, 68.53 (8 t, OCH₂, OC'H₂), 72.96, 73.03, 73.12, 73.17 (4 d, OCH), 104.15, 104.18, 104.22, 104.25, 104.30, 104.33, 104.41, 104.50 (8 d, 1,14,27⁴-C, 1,14,27⁶-

C), 130.00, 130.12, 130.22, 130.29, 130.36, 130.95, 130.03, 130.10 (8 d, CH=, C'H=), 131.98, 132.14, 132.42, 132.49 (4 d, 1,14,27⁵-C), 163.00, 163.17, 163.39, 163.56, 163.78, 163.91, 163.09, 164.16 (8 s, 1,14,27¹-C, 1,14,27³-C) ppm.

Aufgrund der Bildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen während der Metathese können vier Diastereomere gebildet werden: (*cis,cis,cis*), (*cis,cis,trans*), (*cis,trans,trans*) und (*trans,trans,trans*). Die beiden gemischten Isomere sind dabei aufgrund der Rotationssymmetrie des Moleküls dreifach entartet.

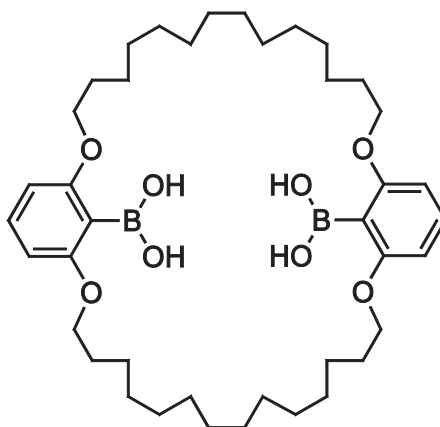
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2933, 2868 (2 s, aliph. CH), 1595 (s, arom.), 1451 (s, arom.), 1242 (s, C-O), 1094 (s, C-O), 778 (s, 3 benachb. arom. H) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1007 [M + K]⁺, 992 [M + Na]⁺, 968 [M]⁺.

HR-MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₅₆H₇₁B₃O₁₂ (968.52), C₅₆H₇₁B₃O₁₂ + Na⁺, ber. 991.5122, gef. 911.5105 (Δ = – 1.9 ppm); C₅₆H₇₁B₃O₁₂ + Na⁺, ber. 990.5159, gef. 990.5123 (Δ = – 3.6 ppm).

7.7 Abspaltung des Templates und Funktionalisierung der Makrocyclen

7.7.1.1 $1^2,18^2$ -Bis(dihydroxybora)-2,17,19,34-tetraoxa-1,18(1,3)-dibenzena-cyclotetratritriacontaphan (**107d**)



480 mg (611 μmol) des hydrierten Bimakrocyclus **96d** wurden in einer Mischung aus 72 ml Tetrahydrofuran und 8 ml deion. Wasser gelöst und 324 mg (8.08 mmol) Natriumhydroxid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man 30 min bei Raumtemp. unter starkem Rühren reagieren, bevor man 2.15 ml (22.8 mmol) Dimethylsulfat hinzufügte und anschließend weitere 4 h bei Raumtemp. rührte. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 0.65 ml 2 N, wässr. Schwefelsäure angesäuert und das Tetrahydrofuran i. Vak. entfernt. Die zurückbleibende Phase füllte man mit 60 ml deion. Wasser auf und extrahierte dann dreimal mit je 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt kristallisierte man aus Dichlormethan/Essigsäureethylester und erhielt einen farblosen, kristallinen Feststoff **107d**.

Ausb.: 209 mg (299 μmol , 49 %),

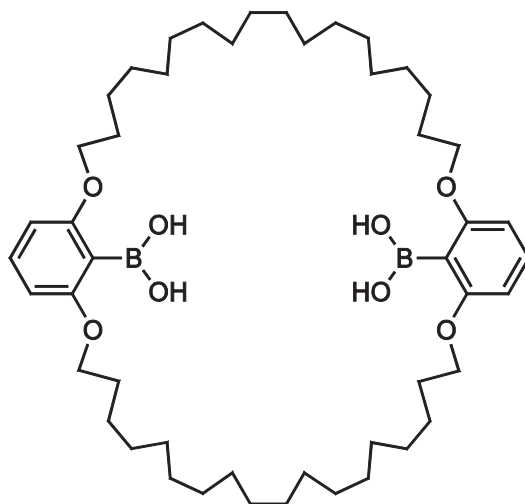
Lit.^[73, 74]: 55 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.22–1.39 (m, 32 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_4$), 1.47 (m_c , 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.83 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 4.07 (t, J = 6.2 Hz, 8 H, OCH_2), 6.59 (d,

$J = 8.3$ Hz, 4 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $18^{4,6}\text{-H}$), 7.33 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 1^5-H , 18^5-H), 7.36 (br. s, 4 H, OH) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 736$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 720 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 698 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

7.7.1.2 $1^2, 22^2$ -Bis(dihydroxyboro)-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3)-dibenzena-cyclodotetracontaphan (107e)



40.0 mg (41.5 μmol) des hydrierten Bimakrocyclus **100e** wurden in 5.0 ml Tetrahydrofuran gelöst und 22.0 mg (550 μmol) Natriumhydroxid in 0.5 ml deion. Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man 30 min bei Raumtemp. unter starkem Rühren reagieren, bevor man 146 μl (1.55 mmol) Dimethylsulfat hinzufügte und anschließend weitere 2.5 h bei Raumtemp. rührte. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 44 μl 2 N, wässr. Schwefelsäure angesäuert und das Tetrahydrofuran i. Vak. entfernt. Die zurückbleibende Phase füllte man mit 4 ml deion. Wasser auf und extrahierte dann dreimal mit je 5 ml Dichlormethan. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, $R_f = 0.29$) und erhielt einen farblosen Feststoff **107e**.

Ausb.: 18.7 mg (23.1 μmol , 56 %).

Schmp.: 120 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.18–1.39 (m, 48 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6$), 1.40–1.52 (m, 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.84 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 4.07 (t, J = 6.3 Hz, 8 H, OCH_2), 6.59 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $22^{4,6}\text{-H}$), 7.33 (t, J = 8.4 Hz, 2 H, 1^5-H , 22^5-H), 7.36 (s, 4 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.23 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.33, 29.41, 29.52, 29.59, 29.64, 29.65, 29.67 (7 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6$), 69.29 (t, OCH_2), 105.30 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 133.00 (d, 1^5-C , 22^5-C), 165.27 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

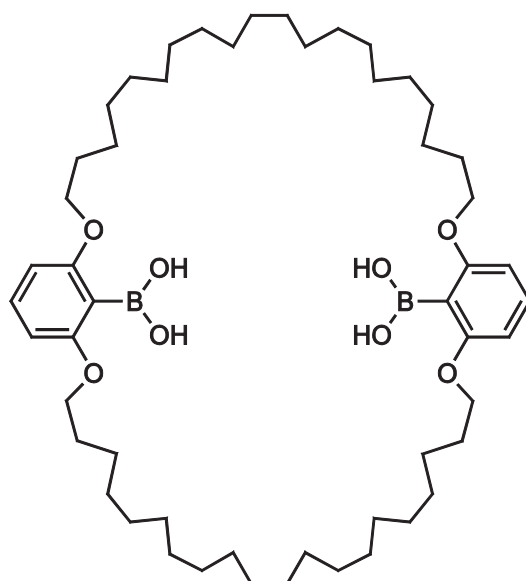
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3482 (s, OH), 2922, 2850 (2 s, aliph. CH), 1597 (s, arom.), 1456 (s, arom.), 1227 (s, C-O), 1100 (s, C-O), 787 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 721 (100) $[\text{M} - 2 \text{B}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 848 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 832 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 809 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 71.28, H 10.22; $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, ber. C 65.45, H 10.30, gef. C 65.65, H 9.97.

7.7.1.3 1²,24²-Bis(dihydroxyboro)-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3)-dibenzena-cyclohexatetracontaphan (107f)



40.0 mg (39.3 μ mol) des hydrierten Bimakrocyclus **100f** wurden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und 21.0 mg (525 μ mol) Natriumhydroxid in 0.5 ml deion. Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man 30 min bei Raumtemp. unter starkem Rühren reagieren, bevor man 138 μ l (1.47 mmol) Dimethylsulfat hinzufügte und anschließend weitere 2.5 h bei Raumtemp. rührte. Danach wurde die Reaktionslösung mit 41 μ l 2 N, wässr. Schwefelsäure angesäuert und das Tetrahydrofuran i. Vak. entfernt. Die zurückbleibende Phase füllte man mit 4 ml deion. Wasser auf und extrahierte dann dreimal mit je 5 ml Dichlormethan. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1, R_f = 0.25) und erhielt einen farblosen Feststoff **107f**.

Ausb.: 17.2 mg (19.9 μ mol, 51 %).

Schmp.: 116 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.20–1.38 (m, 56 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_7$), 1.41–1.51 (m, 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.84 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 4.07 (t, J = 6.3 Hz, 8 H, OCH_2), 6.59 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $24^{4,6}\text{-H}$), 7.33 (t, J = 8.4 Hz, 2 H, 1^5-H , 24^5-H), 7.36 (s, 4 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.22 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.34, 29.42, 29.54, 29.61, 29.67, 29.67, 29.71, 29.71 (8 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_7$), 69.30 (t, OCH_2), 105.31 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $24^{4,6}\text{-C}$), 133.00 (d, 1^5-C , 24^5-C), 165.27 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $24^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3521 (s, OH), 2917, 2849 (2 s, aliph. CH), 1592 (s, arom.), 1449 (s, arom.), 1235 (s, C-O), 1096 (s, C-O), 780 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

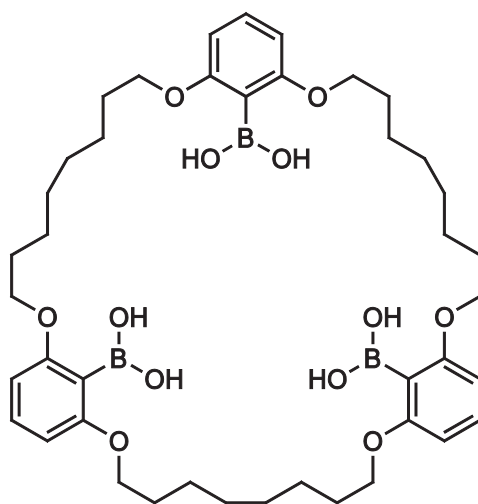
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 904 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 888 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 865 $[\text{M}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{52}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{O}_8$ (864.68), $\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 943.7358, gef. 943.7351 (Δ = – 0.7 ppm); $\text{C}_{55}^{13}\text{CH}_{98}\text{B}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+$, ber. 944.7384, gef. 944.7395 (Δ = – 1.2 ppm).

Die Boronsäure reagiert im ESI-Massenspektrometer mit Methanol zum Methylester.

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{O}_8$, ber. C 72.21, H 10.49; $\text{C}_{52}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{12}$, ber. C 72.83, H 10.67, gef. C 72.96, H 10.74.

7.7.1.4 1²,12²,23²-Tri(dihydroxyboro)-2,11,13,22,24,33-hexaoxa-1,12,23(1,3)-tribenzena-cyclotritriacontaphan (108a)



40.0 mg (44.9 μ mol) des hydrierten Trimakrocyclus **106a** wurden in 5.0 ml Tetrahydrofuran gelöst und 22.0 mg (550 μ mol) Natriumhydroxid in 0.5 ml deion. Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man 30 min bei Raumtemp. unter starkem Rühren reagieren, bevor man 146 μ l (1.55 mmol) Dimethylsulfat hinzufügte und anschließend weitere 4 h bei Raumtemp. rührte. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 44 μ l 2 N, wässr. Schwefelsäure angesäuert und das Tetrahydrofuran i. Vak. entfernt. Die zurückbleibende Phase füllte man mit 4 ml deion. Wasser auf und extrahierte dann dreimal mit je 5 ml Dichlormethan. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel, indem man zunächst die Verunreinigungen mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1) entfernte und danach das Produkt mit Essigsäureethylester eluierte, worauf ein farbloser Feststoff **108a** erhalten wurde.

Ausb.: 22.7 mg (28.6 μ mol, 64 %).

Schmp.: 173 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.31–1.41 (m, 12 H, O(CH₂)₃CH₂), 1.41–1.52 (m, 12 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.82 (m_c, 12 H, OCH₂CH₂), 4.07 (t, J = 6.3 Hz, 12 H, OCH₂),

6.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 6 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $12^{4,6}\text{-H}$, $23^{4,6}\text{-H}$), 7.33 (t, $J = 8.4$ Hz, 3 H, 1^5-H , 12^5-H , 23^5-H), 7.35 (s, 6 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 25.70$ (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.87, 29.05 (2 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 69.01 (t, OCH_2), 105.46 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $12^{4,6}\text{-C}$, $23^{4,6}\text{-C}$), 133.13 (d, 1^5-C , 12^5-C , 23^5-C), 165.14 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $12^{1,3}\text{-C}$, $23^{1,3}\text{-C}$) ppm.

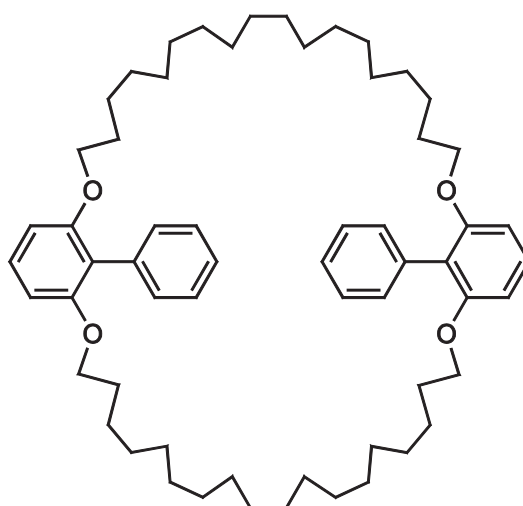
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3501$ (s, OH), 2932, 2857 (2 s, aliph. CH), 1596 (s, arom.), 1460 (s, arom.), 1230 (s, C-O), 1099 (s, C-O), 788 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 660 (47) $[\text{M} - 3 \text{B}(\text{OH})_2 + 3 \text{H}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 832$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 816 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 793 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{B}_3\text{O}_{12}$, ber. C 63.66, H 8.01; gef. C 63.29, H 8.04.

7.7.1.5 $1^2,22^2$ -Diphenyl-2,21,23,42-tetraoxa-1,22(1,3)-dibenzenacyclodotetracontaphan (**111e**)



20.0 mg (19.1 μmol) des Bimakrocyclus **102e** und 17 mg (84 μmol) Iodbenzol (**110**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 2 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Dann gab man 80 μl 2 M, wässr. Natriumcarbonat-Lösung und 4.9 mg (4.2 μmol)

Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium hinzu und erhitzte das Reaktionsgemisch 21 h bei 80 °C. Anschließend wurden je 2.5 ml deion. Wasser und Dichlormethan hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 2.5 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2.5 ml ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt reinigte man nach Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (20:1, $R_f = 0.54$) und man erhielt einen farblosen Feststoff **111e**.

Ausb.: 5.3 mg (6.1 μmol , 32 %).

Schmp.: 83 °C.

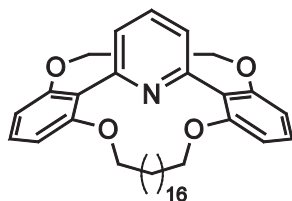
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.15\text{--}1.30$ (m, 56 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_7$), 1.58 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 3.88 (t, $J = 6.1$ Hz, 8 H, OCH_2), 6.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H, $1^{4,6}\text{-H}$, $22^{4,6}\text{-H}$), 7.21 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 1^5-H , 22^5-H), 7.26 (m_c , 2 H, 4- H_{Ph}), 7.34 (m_c , 8 H, 2,3,5,6- H_{Ph}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 26.14$ (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.30, 29.34, 29.61, 29.68, 29.83, 29.85 (6 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_5$), 68.86 (t, OCH_2), 105.85 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 120.96 (s, 1^2-C , 22^2-C), 126.52 (d, 4- C_{Ph}), 127.38 (d, 2,6- C_{Ph}), 128.59 (d, 1^5-C , 22^5-C), 131.33 (d, 3,5- C_{Ph}), 134.47 (s, 1- C_{Ph}), 157.48 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2918$, 2849 (2 s, aliph. CH), 1589 (s, arom.), 1457 (s, arom.), 1245 (s, C-O), 1098 (s, C-O), 783 (s, 3 benachb. arom. H), 738, 698 (2 s, 5 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 912$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, 896 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 873 [M] $^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_4$, ber. C 82.58, H 10.16; $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_4 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ber. C 76.50, H 10.01, gef. C 76.34, H 9.91.

7.7.1.6 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(2,6)-pyridina-bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan (113e)

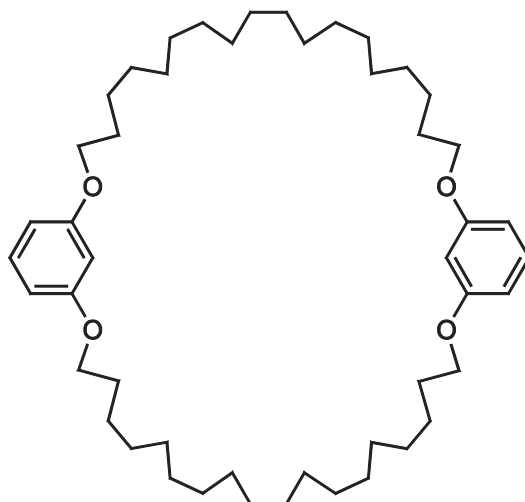
20.0 mg (19.1 μmol) des Bimakrocyclus **102e** und 5.0 mg (21 μmol) 2,6-Dibrompyridin (**112**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 2 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Dann gab man 80 μl 2 M, wässr. Natriumcarbonat-Lösung und 4.9 mg (4.2 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium hinzu und erhitzte das Reaktionsgemisch 21 h bei 80 °C unter Rückfluss. Anschließend wurden je 2.5 ml deion. Wasser und Dichlormethan hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 2.5 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2.5 ml ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde nach Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. mehrfach an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (6:1) chromatographiert.

Das Zielmolekül **113e** konnte zwar massenspektrometrisch identifiziert, jedoch nicht isoliert werden, sodass weitere Analytik nicht vorgenommen werden konnte.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 796 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 797 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{53}\text{H}_{81}\text{NO}_4$ (795.62), $\text{C}_{53}\text{H}_{81}\text{NO}_4 + \text{H}^+$, ber. 796.6238, gef. 796.6229 ($\Delta = -1.1$ ppm); $\text{C}_{52}^{13}\text{CH}_{81}\text{NO}_4 + \text{H}^+$, ber. 797.6272, gef. 797.6219 ($\Delta = -6.6$ ppm).

7.7.1.7 2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3)-dibenzenacyclodotetracontaphan (**109e**)

Makrocyclus **109e** wurde unbeabsichtigt durch Spaltung der C-B-Bindung erhalten, als 410 mg (428 μ mol) des hydrierten Bimakrocyclus **100e** analog der Synthesevorschrift 7.7.1.2 umgesetzt wurden. Während eines zweiten Reaktionszyklus zur Vervollständigung der Templatentfernung ließ man dabei das Reaktionsgemisch 60 min anstatt 30 min reagieren, bevor man Dimethylsulfat zugab und rührte anschließend 4 h bei Raumtemp.^{vi} Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Ethanol kristallisiert und man erhielt einen farblosen Feststoff **109e**.

Ausb.: 247 mg (343 μ mol, 80 %).

Schmp.: 95 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.20–1.38 (m, 48 H, O(CH₂)₃(CH₂)₆), 1.39–1.49 (m, 8 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.71–1.81 (m, 8 H, OCH₂CH₂), 3.94 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, OCH₂), 6.44–6.49 (m, 6 H, 1^{2,4,6}-H, 22^{2,4,6}-H), 7.14 (t, J = 8.0 Hz, 2 H, 1⁵-H, 22⁵-H) ppm.

^{vi} Falls die Defunktionalisierung nicht vollständig ist, kann das Rohprodukt zur kompletten Umsetzung analog der Vorschrift von LÜTHJE et al. in Dichlormethan mit Trifluoressigsäure behandelt werden.^[73, 74]

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.19 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.38, 29.43, 29.51, 29.62, 29.66, 29.71, 29.72 (7 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_5$), 68.15 (t, OCH_2), 101.68 (d, 1^2-C , 22^2-C), 106.91 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $22^{4,6}\text{-C}$), 129.96 (d, 1^5-C , 22^5-C), 160.59 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $22^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917, 2849 (2 s, aliph. CH), 1595 (s, arom.), 1494, 1465 (2 s, arom.), 778 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

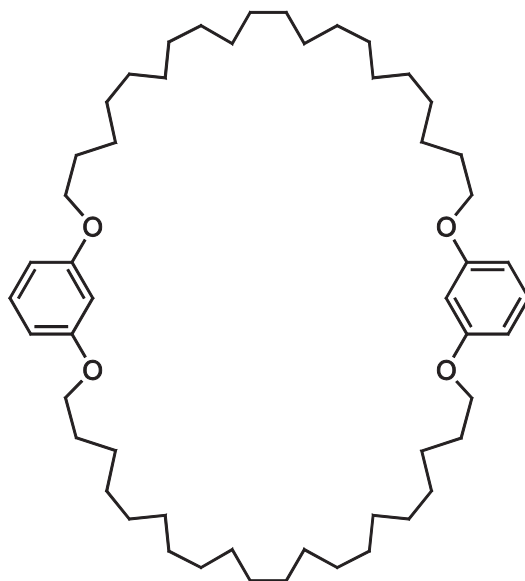
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 721 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 744 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 721 $[\text{M}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_4$ (720.61), $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_4^+$, ber. 720.6057, gef. 720.6056 (Δ = - 0.1 ppm); $\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{80}\text{O}_4^+$, ber. 721.6090, gef. 721.6091 (Δ = 0.2 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_4$, ber. C 79.94, H 11.18; $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 77.36, H 11.30, gef. C 77.49, H 11.64.

7.7.1.8 2,23,25,46-Tetraoxa-1,24(1,3)-dibenzenacyclohexatetracontaphan (**109f**)



Makrocyclus **109f** wurde unbeabsichtigt durch Spaltung der C-B-Bindung erhalten, als 268 mg (264 mmol) des hydrierten Bimakrocyclus **100f** analog der Synthesevorschrift 7.7.1.3 umgesetzt wurden. Während der Reaktion ließ man das Reaktionsgemisch 60 anstatt 30 min reagieren, bevor man Dimethylsulfat zugab und rührte anschließend 4 h bei Raumtemp.^{vii} Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Ethanol kristallisiert und man erhielt einen farblosen Feststoff **109f**.

Ausb.: 141 mg (181 mmol, 69 %).

Schmp.: 107 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.20–1.38 (m, 56 H, O(CH₂)₃(CH₂)₆), 1.39–1.49 (m, 8 H, O(CH₂)₂CH₂), 1.76 (m_c, 8 H, OCH₂CH₂), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 8 H, OCH₂), 6.44–6.50 (m, 6 H, 1^{2,4,6}-H, 24^{2,4,6}-H), 7.14 (t, J = 8.1 Hz, 2 H, 1⁵-H, 24⁵-H) ppm.

^{vii} Falls die Defunktionalisierung nicht vollständig ist, kann das Rohprodukt zur kompletten Umsetzung analog der Vorschrift von LÜTHJE et al. in Dichlormethan mit Trifluoressigsäure behandelt werden.^[73, 74]

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 26.20 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.39, 29.45, 29.51, 29.56, 29.65, 29.67, 29.75, 29.84 (8 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_7$), 68.15 (t, OCH_2), 101.67 (d, 1^2-C , 24^2-C), 106.91 (d, $1^{4,6}\text{-C}$, $24^{4,6}\text{-C}$), 129.96 (d, 1^5-C , 24^5-C), 160.60 (s, $1^{1,3}\text{-C}$, $24^{1,3}\text{-C}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917, 2849 (2 s, aliph. CH), 1595 (s, arom.), 1494, 1465 (2 s, arom.), 778 (s, 3 benachb. arom. H) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 777 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 800 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 777 $[\text{M}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{O}_4$ (776.67), $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{O}_4^+$, ber. 776.6683, gef. 776.6686 (Δ = 0.4 ppm); $\text{C}_{51}^{13}\text{CH}_{88}\text{O}_4^+$, ber. 777.6716, gef. 777.6718 (Δ = 0.2 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{O}_4$, ber. C 80.35, H 11.41; $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ber. C 77.09, H 11.50, gef. C 77.20, H 11.79.

7.8 Kohlenhydrate und Inositole als Template

7.8.1 Boronsäureesterbildung mit *myo*- (114) und *scyllo*-Inositol (115)

7.8.1.1 Allgemeine Vorschriften N zur Bildung von Boronsäureestern mit Inositolen

Methode N1: Drei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent Inositol wurden in 4 ml trockenem Tetrahydrofuran aufgenommen. Dann wurde unter Stickstoffatmosphäre für 48 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Methode N2: Drei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent Inositol wurden in 4 ml deion. Wasser aufgenommen und 66 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gab man weitere 16 ml deion. Wasser hinzu und extrahierte dreimal mit je 15 ml Diethylether. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 15 ml ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Methode N3: Drei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent Inositol wurden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran aufgenommen. Nun wurde ca. 1 g Molsieb (4Å) hinzugefügt und unter Stickstoffatmosphäre für 72 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde filtriert, mit Dioxan und *n*-Pentan nachgespült und die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt.

Methode N4: Drei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent Inositol wurden in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran aufgenommen und ein Tropfen Eisessig wurde hinzugegeben. Nun wurde unter Stickstoffatmosphäre für 90 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend ein weiterer Tropfen Eisessig hinzugefügt. Außerdem gab man wasserfreies Calciumchlorid hinzu, um entstehendes Reaktionswasser zu binden. Nach insgesamt 7 d Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Feststoff getrocknet. Anschließend gab man erneut 40 ml Tetrahydrofuran hinzu, rührte weitere 7 d unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. und entfernte nach Filtration das Lösungsmittel i. Vak.

Methode N5: Zwei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent Inositol wurden in 4 ml trockenem Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 10 µl Trifluoressigsäure versetzt. Nun wurde unter Stickstoffatmosphäre für 210 h bei Raumtemp. gerührt. Zwischendurch erhitze man viermal für je 8 h auf 60 °C, um die Edukte komplett zu lösen. Da dies erfolglos war gab man ca. 60 µl deion. Wasser und weitere 10 µl Trifluoressigsäure zum Lösen des Inositols hinzu und rührte weitere 70 h bei Raumtemp., worauf die Lösung weiterhin trüb blieb. Dann entfernte man das Lösungsmittel i. Vak.

Tab. 7.10: Übersicht der Reaktionsansätze zur Veresterung von *myo*- (**114**) bzw. *scyllo*-Inositol (**115**) mit verschiedenen Phenylboronsäurederivaten.

| Nr. | Methode | Inositol | Menge [µmol] | Boronsäure | Menge [µmol] |
|-----|---------|------------------------------|--------------|--------------------|--------------|
| 1 | N1 | <i>scyllo</i> (115) | 46 | 67a (n = 3) | 138 |
| 2 | N2 | <i>scyllo</i> (115) | 46 | 67a (n = 3) | 138 |
| 3 | N2 | <i>myo</i> (114) | 46 | 67a (n = 3) | 138 |
| 4 | N3 | <i>myo</i> (114) | 92 | 67a (n = 3) | 276 |
| 5 | N4 | <i>scyllo</i> (115) | 111 | 72 | 333 |
| 6 | N4 | <i>myo</i> (114) | 111 | 72 | 333 |
| 7 | N5 | <i>scyllo</i> (115) | 92 | 67d (n = 6) | 184 |
| 8 | N5 | <i>myo</i> (114) | 92 | 67d (n = 6) | 184 |

Die Analyse der Reaktionsansätze erfolgte per EI- und MALDI-Massenspektrometrie. Da ein zweifach- oder dreifachverestertes Inositol jedoch lediglich im Reaktionsansatz Nr. 6 nachgewiesen werden konnte, wird hier auf eine weitere Auswertung der analytischen Daten verzichtet.

7.8.2 Mannose (116) und Fructose (117) als Template

7.8.2.1 Allgemeine Vorschrift P zur Bildung von Boronsäureestern mit Kohlenhydraten

Zwei Äquivalente Boronsäure und ein Äquivalent Kohlenhydrat wurden in der angegebenen Menge an trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit Trifluoressigsäure

versetzt und unter Stickstoffatmosphäre für 4 bis 6 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

7.8.2.2 Veresterung von Fructose (**117**) mit 2,6-Bis(pent-4-enyloxy)phenylboronsäure (**67a**)

Allgemeine Vorschrift P (siehe Abschnitt 7.8.2.1), Ansatzgröße: 32.2 mg (111 μmol) Boronsäure **67a** und 10.0 mg (55.5 μmol) Fructose (**117**) in 4 ml trockenem Tetrahydrofuran und 10 μl Trifluoressigsäure. Es wurde 140 h gerührt.

Rohausb.: 39.3 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.80–1.90 (m, 8 H, OCH_2CH_2), 2.23 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.82 (br. s, 1 H, OH), 3.79 (d, 2J = 11.8 Hz, 1 H, 1- H_a), 3.86 (d, 2J = 11.8 Hz, 1 H, 1- H_b), 3.93–4.03 (m, 9 H, OCH_2 , 6- H_a), 4.17 (dd, 2J = 13.6 Hz, J = 2.0 Hz, 1 H, 6- H_b), 4.69 (dd, J = 8.6 Hz, J = 1.5 Hz, 1 H, 5- H)*, 4.82 (d, J = 2.2 Hz, 1 H, 3- H)*, 4.94–5.11 (m, 9 H, $\text{CH}_2=$, 4- H)*, 5.77–5.90 (m, 4 H, CH=), 6.46 (2 d, J = 8.3 Hz, J = 8.3 Hz, 4 H, 3',5'- H), 7.21–7.30 (m, 2 H, 4'- H , 4''- H) ppm.^{viii}

* Zuordnung kann vertauscht sein.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 28.57, 28.67 (t, OCH_2CH_2), 30.21, 30.22 (2 t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 61.83 (t, 6-C), 66.49 (t, 1-C), 67.65, 68.07 (2 t, OCH_2), 72.48 (d, 5-C)*, 72.79 (d, 4-C)*, 73.05 (d, 3-C)*, 104.39, 104.97 (2 d, 3',5'-C), 105.08 (s, 2-C), 115.31, 115.56 (2 t, $\text{CH}_2=$), 132.10, 132.49 (2 d, 4'-C), 137.78, 138.19 (2 d, CH=), 163.19, 163.26 (2 s, 2',6'-C) ppm.^{viii}

* Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 727 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 711 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 688 $[\text{M}]^+$.

^{viii} Die Zuordnung der Signale beruht auf einer Veröffentlichung von NORRILD und EGGERT.^[147] Evtl. vorhandene Signale des Eduktes wurden vernachlässigt.

7.8.2.3 Veresterung von Mannose (**116**) mit 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (**67d**)

Allgemeine Vorschrift P (siehe Abschnitt 7.8.2.1), Ansatzgröße: 83.2 mg (222 μmol) Boronsäure **67d** und 20.0 mg (111 μmol) Mannose (**116**) in 4 ml trockenem Tetrahydrofuran und 10 μl Trifluoressigsäure. Es wurde 90 h gerührt.

Rohausb.: 92.3 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.29–1.51 (m, 27.4 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$), 1.75 (m_c , 7.5 H, OCH_2CH_2), 2.05 (m_c , 8.3 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.81 (br. s, 1 H), 3.76 (dd, J = 7.4 Hz, J = 3.5 Hz, 0.63 H), 3.84–3.99 (m, 8.8 H), 4.34–4.49 (m, 3.2 H), 4.82 (dd, J = 6.2 Hz, J = 3.8 Hz, 0.3 H), 4.87–5.03 (m, 10.2 H), 5.08 (dd, J = 6.2 Hz, J = 3.5 Hz, 0.3 H), 5.16 (dd, J = 6.2 Hz, J = 3.9 Hz, 0.9 H), 5.51 (s, 0.8 H), 5.72–5.85 (m, 4 H, CH=), 6.44 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3',5'-H), 6.45 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3'',5''-H), 7.17–7.25 (m, 2 H, 4'-H, 4''-H) ppm.^{ix}

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 25.93, 25.96, 26.04 (3 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.87, 28.92, 28.96, 29.00, 29.02, 29.06, 29.27, 29.32, 29.37, 29.43 (10 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2$), 33.89, 33.82 (2 t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 68.04, 68.39, 68.64, 69.26 (4 t, OCH_2), 73.91 (d), 74.33 (d), 78.97 (d), 79.42 (d), 80.13 (d), 80.73 (d), 82.22 (d), 85.95 (d), 98.36 (d), 102.26 (d), 104.38, 104.45, 104.59, 105.28 (4 d, 3',5'-C), 114.43, 114.46, 114.51, 114.60 (4 t, $\text{CH}_2=$), 131.64, 131.98, 132.52, 133.02 (4 d, 4'-C), 139.04, 139.16, 139.23, 139.28 (4 d, CH=), 163.31, 163.38, 163.64, 165.21 (4 s, 2',6'-C) ppm.^x

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 896 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 880 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

^{ix} Das Rohprodukt besteht aus mindestens zwei verschiedenen Boronsäureestern. Eine vollständige Interpretation des NMR-Spektrums ist aufgrund der Signalfülle nicht möglich. Es wurden daher lediglich eindeutige Signale zugeordnet. Das Dublett bei 6.45 ppm wurde auf 2 Protonen normiert. Evtl. vorhandene Edukt-Signale wurden vernachlässigt.

^x Nur eindeutige Signale wurden zugeordnet.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{BO}_8$ (518.31), $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{BO}_8 + \text{Na}^+$, ber. 541.2948, gef. 541.2935 ($\Delta = -2.4$ ppm); $\text{C}_{27}^{13}\text{CH}_{43}\text{BO}_8 + \text{Na}^+$, ber. 542.2980, gef. 542.2919 ($\Delta = -11.2$ ppm).

Das Molekül scheint unter den Bedingungen des ESI-Massenspektrometers mit dem verwendeten Methanol umzuestern. Der Boronsäuredimethylester zeigt im Spektrum das Signal mit der weitaus größten Intensität. Vermutlich wurde dadurch hier nur das einfach veresterte Kohlenhydrat gefunden.

7.8.2.4 Veresterung von Fructose (117) mit 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d)

Allgemeine Vorschrift P (siehe Abschnitt 7.8.2.1), Ansatzgröße: 83.2 mg (222 μmol) Boronsäure **67d** und 20.0 mg (111 μmol) Fructose (**117**) in 4 ml trockenem Tetrahydrofuran und 10 μl Trifluoressigsäure. Es wurde 90 h gerührt.

Rohausb.: 87.0 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.29\text{--}1.51$ (m, 24 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$), 1.75 (m_c , 8 H, OCH_2CH_2), 2.05 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 2.81 (br. s, 1 H, OH), 3.77 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 1 H, 1- H_a), 3.86 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 1 H, 1- H_a), 3.93–4.03 (m, 9 H, OCH_2 , 6- H_a), 4.18 (dd, $^2J = 13.6$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1 H, 6- H_b), 4.67 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H, 5- H)*, 4.82 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, 3- H)*, 4.90–5.02 (m, 8 H, $\text{CH}_2=$), 5.06 (dd, $J = 2.2$ Hz, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 4- H)*, 5.74–5.84 (m, 4 H, CH=), 6.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3',5'- H), 6.49 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3'',5''- H), 7.22–7.29 (m, 2 H, 4'- H , 4''- H) ppm.^{viii}

* Zuordnung kann vertauscht sein.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 25.92$, 25.99 (2 t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.99, 29.00, 29.04, 29.07, 29.27, 29.31 (6 t, OCH_2CH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2$), 33.87, 33.87 (2 t, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 61.85 (t, 6-C), 66.49 (t, 1-C), 68.33, 68.80 (2 t, OCH_2), 72.49 (d, 5-C)*, 72.78 (d, 4-C)*, 73.03 (d, 3-C)*, 104.27, 104.87 (2 d, 3',5'-C), 105.06 (s, 2-C), 114.47, 114.58 (2 t, $\text{CH}_2=$), 132.10, 132.38 (2 d, 4'-C), 139.09, 139.21 (2 d, CH=), 163.16, 163.28 (2 s, 2',6'-C) ppm.^{viii}

* Zuordnung kann vertauscht sein.

HR-MS (ESI, CHCl_3 / MeOH): $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{O}_{10}$ (856.55), $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 879.5377, gef. 879.5299 ($\Delta = -8.9$ ppm); $\text{C}_{49}^{13}\text{C H}_{74}\text{B}_2\text{O}_{10} + \text{Na}^+$, ber. 880.5404, gef. 880.5420 ($\Delta = 1.8$ ppm).

7.8.2.5 Ringschlussmetathese des Boronsäureesters aus Fructose (117) und 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)phenylboronsäure (67d)

31.9 mg des Rohproduktes aus Abschnitt 7.8.2.4 wurde in 4 ml trockenem Dichlormethan gelöst, und 1.4 mg (2.2 μmol) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (**89**) wurden hinzugefügt. Nun rührte man 65 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre. Nach Zugabe von 2 ml Ethylvinylether wurde noch 5 h bei Raumtemp. gerührt. Auf die Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. folgte die Filtration des erhaltenen Rückstands mit Dichlormethan über wenig Kieselgel. Das Lösungsmittel wurde danach wiederum i. Vak. entfernt.

Das bicyclische Zielmolekül konnte zwar massenspektrometrisch identifiziert, jedoch weder per Kristallisation noch Chromatographie isoliert werden, sodass weitere Analytik nicht vorgenommen werden konnte.

Rohausb.: 32.3 mg.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 839$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 823 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

7.9 Extraktionsexperimente

7.9.1 Vorschriften zum Transport von Fructose (**117**) aus der wässrigen Phase in die organische Phase

7.9.1.1 Extraktion bei neutralem pH-Wert

40.2 mg (57.7 μmol) Bisboronsäure **107d** wurden in 5 ml deuteriertem Chloroform gelöst. Dann überschichtete man diese Lösung mit 104 mg (577 μmol) Fructose (**117**), gelöst in 5 ml Deuteriumoxid. Nun wurde 9 d langsam beim Raumtemp. gerührt und in unregelmäßigem Abstand je ein ^1H -NMR-Spektrum der wässrigen und der organischen Phase aufgenommen.

7.9.1.2 Extraktion im Basischen und mit quartärem Ammoniumsalz

40.2 mg (57.7 μmol) Bisboronsäure **107d** und 46.6 mg (115 μmol) Methyltrioctylammoniumchlorid wurden in 5 ml deuteriertem Chloroform gelöst. Dann überschichtet man diese Lösung mit 104 mg (577 μmol) Fructose (**117**) und 69.1 mg (500 μmol) Kaliumcarbonat, gelöst in 5 ml Deuteriumoxid. Nun wurde 2 d langsam beim Raumtemp. gerührt und anschließend ein ^1H -NMR-Spektrum der wässrigen und der organischen Phase aufgenommen. Dann rührte man weitere 13 d stark bei Raumtemp. und nahm dabei nach 5 d und 13 d weitere ^1H -NMR-Spektren auf. Abschließend wurde nach 16 d Rühren bei Raumtemp. und 6 h Rühren im Ultraschallbad noch je ein ^1H -NMR-Spektrum der wässrigen und der organischen Phase aufgenommen.

7.9.1.3 Extraktion im Basischen ohne quartäres Ammoniumsalz

Die Extraktion und die Analytik wurde analog zur Vorschrift 7.9.1.2 durchgeführt. Es wurde lediglich das Methyltrioctylammoniumchlorid weggelassen.

7.10 Dynamisch-kombinatorische Experimente

7.10.1 Vergleich des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der ersten Generation **90** mit dem Nitro-Hoveyda-Grubbs-Katalysator **94**

8.6 mg (54 μmol) Norbornantetraol **4** und 40.0 mg (107 μmol) 2,6-Bis(oct-7-enyloxy)-phenylboronsäure **67d** wurden unter Stickstoffatmosphäre mit trockenem Tetrahydrofuran versetzt. Dann gab man 4.3 μmol Katalysator, gelöst in trockenem Dichlormethan, hinzu. Am Ende wurde die angegebene Menge Trifluoressigsäure hinzugegeben und man rührte die genannte Zeit bei Raumtemp. Anschließend fügte man nochmals dieselbe Menge Katalysator, gelöst in 1 ml Dichlormethan, hinzu und rührte wiederum die angegebene Zeit bei Raumtemp. Nun gab man 1-2 ml Ethylvinylether hinzu, rührte noch 2 h bei Raumtemp. und entfernte dann die Lösungsmittel i. Vak. Anschließend wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel wiederum i. Vak. entfernt.

Tab. 7.11: Übersicht der Reaktionsansätze zur Untersuchung des Einflusses von Lösungsmittelverhältnis und Katalysator.

| Nr. | Katalysator | TFA [μl] | DCM / THF [ml] | t_1 [h] | t_2 [h] |
|-----|-------------|--------------------------|----------------------|--------------|--------------|
| 1 | 90 | 40 | 15 / 1 | 168 | 168 |
| 2 | 90 | 40 | 14.5 / 1.5 | 168 | 168 |
| 3 | 90 | 40 | 14 / 2 | 168 | 168 |
| 4 | 90 | 40 | 12 / 4 | 96 | 96 |
| 5 | 94 | 0 | 16 / 0 ^{a)} | 24 | 24 |
| 6 | 94 | 40 | 16 / 0 ^{a)} | 24 | 24 |
| 7 | 94 | 40 | 15 / 1 | 24 | 24 |
| 8 | 94 | 40 | 14.5 / 1.5 | 24 | 24 |
| 9 | 94 | 40 | 14 / 2 | 24 | 24 |

a) Der Katalysator wurde nicht in Dichlormethan, sondern in Tetrahydrofuran gelöst.

Die Bestimmung der Rohproduktzusammensetzung erfolgte durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Dazu wurden der Boronsäure **67d**, dem Boronsäureester **71d**, dem einfach cyclisierten Produkt **121d** und dem Bimakrocyclus **95d** die jeweils charakteristischen Signale zugeordnet.

Tab. 7.12: Charakteristische Signale und Signallagen der Edukte und Produkte.

| Verbindung | Signal und -lage (NMR) | | | | | | | | | |
|-------------|------------------------|-----|-------|-----|-------|------------------|-----|------------------|-----|---------|
| | 7.4 | 7.2 | 6.6 | 6.4 | 5.8 | 5.4 | 5.0 | 4.4 | 4.1 | 3.9 ppm |
| | 4-H, OH | 4-H | 3,5-H | =CH | CH=CH | =CH ₂ | OCH | OCH ₂ | | |
| 67d | 3 H | | 2 H | | 2 H | | 4 H | | 4 H | |
| 71d | | 2 H | | 4 H | 2 H | | 4 H | 4 H | | 8 H |
| 121d | | 2 H | | 4 H | 2 H | 2 H | 4 H | 4 H | | 8 H |
| 95d | | 2 H | | 4 H | | 4 H | | 4 H | | 8 H |

Tab. 7.13: Auswertung der Reaktionsansätze, Integrale im ^1H -NMR-Spektrum.

| Nr. | Integral des angegebenen Signals (NMR) | | | | | | | | | |
|-----|--|-------------------|-----|------|-----|------|------|------|-----|---------|
| | 7.4 | 7.2 | 6.6 | 6.4 | 5.8 | 5.4 | 5.0 | 4.4 | 4.1 | 3.9 ppm |
| 1 | 3 | 6.2 | 2.3 | 12.6 | 5.2 | 9.0 | 10.6 | 12.2 | 4.8 | 25.6 |
| 2 | 3 | 9.3 | 2 | 18.9 | 7 | 14.8 | 14.3 | 18.4 | 4.6 | 38.7 |
| 3 | 3 | 1.1 | 2.1 | 2.2 | 0.6 | 7.2 | 1.3 | 2.2 | 4.2 | 4.5 |
| 4 | 3 | 1.5 | 2 | 3.1 | 1.4 | 3.5 | 2.7 | 3.0 | 4.0 | 6.1 |
| 5 | 3 | 1 | 2.2 | 1.9 | 3.4 | 0.4 | 6.8 | 1.8 | 4.3 | 3.7 |
| 6 | 0.4 | 2 | 0.3 | 4 | 3.6 | 0.2 | 7.4 | 4 | 0.6 | 7.9 |
| 7 | 3 | n/a ^{a)} | 2.3 | 3.5 | 2.9 | 2.5 | 5.8 | 3.4 | 4.5 | 6.9 |
| 8 | 3 | 2.6 | 2.1 | 4.8 | 6.0 | 0.8 | 12.2 | 4.9 | 4.3 | 9.7 |
| 9 | 3 | n/a ^{a)} | 2.2 | 6.2 | 4.0 | 3.9 | 8.0 | 6.2 | 4.3 | 11.8 |

a) Das Signal lag teilweise unter dem Chloroformsignal bei 7.26 ppm.

7.10.2 Umesterung von Boronsäureestern und Durchführung der Ringschlussmetathese unter dynamisch-kombinatorischen Bedingungen

Die Edukte wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Dann gab man den Katalysator, gelöst in trockenem Dichlormethan, hinzu. Am Ende wurde ggf. die angegebene Menge Trifluoressigsäure hinzugegeben, und man rührte die angegebene Zeit bei Raumtemp. Anschließend fügte man nochmals dieselbe Menge Katalysator, gelöst in 1 ml Dichlormethan, hinzu und rührte wiederum die angegebene Zeit bei Raumtemp. Nun gab man 1-2 ml Ethylvinylether hinzu, rührte noch 2 h bei Raumtemp. und entfernte dann die Lösungsmittel i. Vak. Anschließend wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel wiederum i. Vak. entfernt.

Tab. 7.14: Übersicht der dynamisch-kombinatorischen Reaktionsansätze.

| Nr. | Templat ^{a)} | Menge [μmol] | BS ^{b)} | Menge [μmol] | Katalysator 90 [μmol] | TFA [μl] | DCM / THF [ml] | t ₁ [h] | t ₂ [h] |
|-----|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------------------------|-------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 73 | 54 | 67d | 107 | 4.3 | 0 | 6 / 2 | 48 | 66 |
| 2 | 73 | 54 | 67d | 107 | 4.3 | 5 | 1.5 / 0.5 | 72 | 72 |
| 3 | 73 | 54 | 67d | 107 | 4.3 | 5 | 3 / 1 | 72 | 72 |
| 4 | 73 | 54 | 67d | 107 | 4.3 | 5 | 6 / 2 | 72 | 72 |
| 5 | 73 | 54 | 67d | 107 | 4.3 | 20 | 6 / 2 | 72 | 72 |
| 6 | 73 | 54 | 67d | 107 | 4.3 | 40 | 6 / 2 | 72 | 72 |
| 7 | 73 | 54 | 67d | 107 | 4.3 | 40 | 12 / 4 | 72 | 72 |

a) in geschützter Form

b) BS: Boronsäure

Die Analyse der Reaktionsansätze erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch. Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren erfolgte analog zur Zuordnung im Abschnitt 7.10.1. Die Massenspektren wurden auf die Signale des Monomakrocyclus **121d** und des Bimakrocyclus **95d** hin untersucht.

Tab. 7.15: Auswertung der Reaktionsansätze, Integrale im ^1H -NMR-Spektrum.

| Nr. | Integral des angegebenen Signals (NMR) | | | | | | | ppm |
|-----|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 6.6 | 6.4 | 5.8 | 5.4 | 5.0 | 4.1 | 3.9 | |
| 1 | 2 | 0.1 | 0.9 | 1.2 | 1.6 | 3.9 | 0.3 | |
| 2 | 2 | 0.4 | 0.4 | 1.7 | 0.9 | 3.9 | 0.7 | |
| 3 | 2 | 2.2 | 1.5 | 1.8 | 3.1 | 3.8 | 3.9 | |
| 4 | 2 | 3.4 | 3.5 | 1.1 | 7.4 | 4.1 | 6.4 | |
| 5 | 2 | 3 | 1.4 | 2.6 | 3.0 | 3.8 | 5.4 | |
| 6 | 2 | 2.2 | 1.6 | 1.8 | 3.2 | 3.9 | 3.6 | |
| 7 | 2 | 1.6 | 1.0 | 2.2 | 2.1 | 3.9 | 3.0 | |

7.10.3 Untersuchung verschiedener Polyole als Template in dynamisch-kombinatorischen Synthesen

Das Templat und die Boronsäure wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 3 ml trockenem Tetrahydrofuran versetzt und 43 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gab man 2.0 μmol Katalysator **90**, gelöst in 1 ml trockenem Dichlormethan, hinzu. Am Ende wurden 10 μl Trifluoressigsäure hinzugegeben, und man rührte 75 h bei Raumtemp. Anschließend fügte man nochmals dieselbe Menge Katalysator, gelöst in 1 ml Dichlormethan, hinzu und rührte wiederum 72 h bei Raumtemp. Nun gab man 1 ml Ethylvinylether hinzu, rührte noch 6 h bei Raumtemp. und entfernte dann die Lösungsmittel i. Vak. Anschließend wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel wiederum i. Vak. entfernt.

Tab. 7.16: Übersicht der dynamisch-kombinatorischen Reaktionsansätze zur Untersuchung verschiedener Polyole als Template.

| Nr. | Templat | Menge [μmol] | Boronsäure | Menge [μmol] |
|-----------------|--|---------------------------|------------|---------------------------|
| 1 ^{a)} | <i>myo</i> -Inositol (114) | 13.4 | 67d | 26.7 |
| 2 ^{a)} | <i>scyllo</i> -Inositol (115) | 13.4 | 67d | 26.7 |
| 3 | Mannose (116) | 13.4 | 67d | 26.7 |
| 4 | Fructose (117) | 13.4 | 67d | 26.7 |
| 5 ^{a)} | Glucose | 13.4 | 67d | 26.7 |

Tab. 7.16: Fortsetzung.

| Nr. | Templat | Menge [μmol] | Boronsäure | Menge [μmol] |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|
| 6 | Norbornantetraol 4 | 13.4 | 67d | 26.7 |
| 7 ^{a)} | Octahydro-anthracenderivat 44 | 13.4 | 67d | 26.7 |
| 8 | – | – | 67d | 26.7 |
| 9 | Mannose (116) | 20.1 | 67a | 60.3 |
| 10 | Fructose (117) | 20.1 | 67a | 60.3 |
| 11 | Norbornantetraol 4 | 20.0 | 67a | 60.0 |
| 12 | Bishomoinositol 54 | 19.9 | 67a | 60.0 |
| 13 | – | – | 67a | 60.0 |

a) Die Proben wurden nach 19 h Rühren bei Raumtemp. für 4 h auf 40 °C erhitzt, damit sich die Edukte komplett auflösten.

Die Analyse der Reaktionsansätze erfolgte per MALDI-Massenspektrometrie sowie durch ^1H -NMR-Untersuchungen. In den Massenspektren wurden die Signale von freier Boronsäure bzw. ihrem Trimer, vom Monomakrocyclus und vom Bimakrocyclus ausgewertet. In den NMR-Spektren verglich man die Signale der *meta*-Protonen am Phenylring, die bei der freien Boronsäure eine chemische Verschiebung von ca. 6.60 ppm und in veresterten Boronsäuren eine Verschiebung von ca. 6.45 ppm aufweisen.

Leider zeigten nur die Massenspektren von Ansatz Nr. 6, 11 und 12 überhaupt Signale eines Boronsäureester bzw. des gewünschten Makrocyclus. Dies wurde auch durch die aufgenommenen NMR-Spektren bestätigt. Bei den Ansätzen 11 und 12 lag die Veresterungsrate außerdem unter 30 %. Daher wurde an dieser Stelle auf eine weitere Auswertung der analytischen Daten verzichtet.

7.10.4 Kombination zweier geschützter Template in einer dynamisch-kombinatorischen Synthese

Die Edukte wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Dann gab man den Katalysator, gelöst in trockenem Dichlormethan, hinzu. Am Ende

wurde die angegebene Menge Trifluoressigsäure hinzugegeben, und man rührte die angegebene Zeit bei Raumtemp. Anschließend fügte man nochmals dieselbe Menge Katalysator, gelöst in 1 ml Dichlormethan, hinzu und rührte wiederum die angegebene Zeit bei Raumtemp. Nun gab man 1-2 ml Ethylvinylether hinzu, rührte noch 2 h bei Raumtemp. und entfernte dann die Lösungsmittel i. Vak. Anschließend wurde mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel wiederum i. Vak. entfernt.

Tab. 7.17: Übersicht der dynamisch-kombinatorischen Reaktionsansätze.

| Nr. | Templat ^{a)} | Menge [μmol] | BS ^{b)} | Menge [μmol] | Katalysator 90 [μmol] | TFA [μl] | DCM / THF [ml] | t ₁ [h] | t ₂ [h] |
|-----------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------------------------|-------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 ^{c)} | 74 + 81 | je 54 | 67d | 108 | 5.3 | 40 | 12 / 4 | 48 | 64 |
| 2 ^{c)} | 74 + 81 | je 54 | 67f | 108 | 5.3 | 40 | 12 / 4 | 48 | 64 |
| 3 | 75 + 82 | je 13 | 67d | 26 | 2.0 | 10 | 3 / 1 | 120 | 116 |
| 4 | 75 + 82 | je 13 | 67f | 26 | 2.0 | 10 | 3 / 1 | 120 | 116 |
| 5 | 75 + 82 | je 13 | 67d | 52 | 2.0 | 10 | 3.5 / 0.5 | 96 | 96 |
| 6 | 75 + 82 | je 13 | 67f | 52 | 2.0 | 10 | 3.5 / 0.5 | 96 | 96 |
| 7 | 75 + 82 | je 13 | 67d | 52 | 2.0 | 40 | 3.5 / 0.5 | 96 | 96 |
| 8 | 75 + 82 | je 13 | 67f | 52 | 2.0 | 40 | 3.5 / 0.5 | 96 | 96 |

a) in geschützter Form

b) BS: Boronsäure

b) Da sich die Edukte nicht vollständig lösten, wurde nach der ersten Katalysatorzugabe zweimal für 7 h auf 40 °C und nach der zweiten Zugabe für 24 h auf 40 °C erhitzt.

Die Analyse der Reaktionsansätze erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch. Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren erfolgte analog zur Zuordnung im Abschnitt 7.10.1. Die Massenspektren wurden auf die Signale des Monomakrocyclus **121d** und des Bimakrocyclus **95d** hin untersucht.

Bei allen Ansätzen zeigten die NMR-Spektren im Wesentlichen die Signale der Edukte und der freigesetzten Boronsäure **69**, sodass auf die Auswertung an dieser

Stelle verzichtet wird. Die Massenspektren der Reaktionsansätze wurden auf die Signale von Monomakrocyclen und Bimakrocyclen hin untersucht.

8 Kristallstrukturdaten

8.1 Gewinnung der Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie

(1*R*^{*},2*r*^{*},3*S*^{*},4*S*^{*},5*R*^{*},6*R*^{*},7*s*^{*},8*S*^{*},9*S*^{*},10*R*^{*})-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo-[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (19):

Verbindung **19** wurde durch sehr langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von **19** in einem Gemisch aus Dichlormethan und Essigsäureethylester kristallisiert.

(47¹*R*^{*},47⁵*R*^{*},47⁶*S*^{*},47¹⁰*R*^{*},47¹¹*S*^{*},47¹⁵*S*^{*},47¹⁶*R*^{*},47²⁰*S*^{*})-47³,47¹³-Dimethyl-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo-[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-triena}-bicyclo[22.22.1]heptatetracontaphan (102f):

Die Einkristalle des Bimakrocyclus **102f** wurden durch sehr langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von **102f** in einem Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol erhalten.

(43¹*R*^{*},43³*R*^{*},43⁴*R*^{*},43⁸*S*^{*},43⁹*S*^{*},43¹¹*S*^{*},43¹²*S*^{*},43¹⁶*R*^{*})-2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-dibenzena-43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexacyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo[20.20.1]tritetracontaphan (100e):

Die Kristalle des Bimakrocyclus **100e** wurden durch sehr langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von **100e** in einem Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol erhalten.

8.2 Einkristallstruktur von (1*R**,2*r**,3*S**,4*S**,5*R**,6*R**,7*s**,8*S**,9*S**,10*R**)-4,5,9,10-Tetraacetoxytetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (19)

Tab. 8.1: Messprotokoll.

| | | |
|--------------------------------------|--|-----------------|
| Formel | C ₂₀ H ₂₆ O ₈ | |
| Molekulargewicht | 394.41 | |
| Temperatur | 170(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P-1 | |
| Elementarzellendimensionen | a = 8.4049(6) Å | α = 99.474(9)° |
| | b = 8.5809(6) Å | β = 93.205(9)° |
| | c = 15.4017(12) Å | γ = 116.449(8)° |
| Volumen | 970.41(12) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Dichte (berechnet) | 1.350 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.104 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 420 | |
| Kristallgröße | 0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³ | |
| θ-Bereich für Datensammlung | 2.71 bis 28.03°. | |
| Index-Bereiche | -11 ≤ h ≤ 11 | |
| | -11 ≤ k ≤ 10 | |
| | -20 ≤ l ≤ 20 | |
| Gemessene Reflexe | 9368 | |
| Unabhängige Reflexe | 4534 [R(int) = 0.0298] | |
| Vollständigkeit für θ = 28.03° | 96.5 % | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares gegen F ² | |
| Daten / Einschränkungen / | 4534 / 0 / | |
| Parameter | 258 | |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.049 | |

Tab. 8.1: Fortsetzung.

| | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0387, wR2 = 0.1056 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0485, wR2 = 0.1111 |
| Extinktionskoeffizient | 0.075(9) |
| Largest diff. peak and hole | 0.266 and -0.202 e/Å ⁻³ |

Kommentare: Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (Methyl-Wasserstoffatome konnten drehen aber nicht kippen) und unter Nutzung eines Reitermodells isotropisch verfeinert.

Tab. 8.2: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. U(eq) wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors verfeinert.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| C(1) | 5585(2) | 7942(2) | 1553(1) | 21(1) |
| C(2) | 5933(2) | 9711(2) | 2191(1) | 20(1) |
| C(3) | 4087(2) | 9285(2) | 2465(1) | 22(1) |
| C(4) | 3411(1) | 7840(2) | 3029(1) | 21(1) |
| C(5) | 4387(2) | 7651(2) | 3856(1) | 21(1) |
| C(6) | 6190(1) | 7633(2) | 3736(1) | 20(1) |
| C(7) | 5629(2) | 5817(2) | 3082(1) | 21(1) |
| C(8) | 3586(2) | 5033(2) | 2883(1) | 22(1) |
| C(9) | 2946(2) | 6079(2) | 2347(1) | 21(1) |
| C(10) | 3545(2) | 6745(2) | 1489(1) | 23(1) |
| C(11) | 2878(2) | 8173(2) | 1565(1) | 26(1) |
| C(12) | 3181(2) | 5645(2) | 3813(1) | 24(1) |
| O(1) | 5982(1) | 8278(1) | 681(1) | 26(1) |
| C(13) | 6869(2) | 7488(2) | 259(1) | 33(1) |
| O(5) | 7291(2) | 6493(2) | 552(1) | 65(1) |
| C(14) | 7231(3) | 8001(3) | -618(1) | 51(1) |
| O(2) | 6357(1) | 11151(1) | 1724(1) | 23(1) |
| C(15) | 8055(2) | 11945(2) | 1538(1) | 25(1) |

Tab. 8.2: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| O(6) | 9219(1) | 11613(1) | 1805(1) | 37(1) |
| C(16) | 8256(2) | 13280(2) | 983(1) | 33(1) |
| O(3) | 7006(1) | 7603(1) | 4584(1) | 23(1) |
| C(17) | 7881(2) | 9197(2) | 5161(1) | 22(1) |
| O(7) | 8065(1) | 10574(1) | 4980(1) | 31(1) |
| C(18) | 8537(2) | 8997(2) | 6039(1) | 28(1) |
| O(4) | 5979(1) | 4594(1) | 3508(1) | 22(1) |
| C(19) | 7643(2) | 4739(2) | 3502(1) | 23(1) |
| O(8) | 8774(1) | 5773(1) | 3149(1) | 37(1) |
| C(20) | 7877(2) | 3466(2) | 3986(1) | 28(1) |

Tab. 8.3: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°].

| | | | |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| C(1)-O(1) | 1.4445(13) | C(8)-C(12) | 1.5508(16) |
| C(1)-C(10) | 1.5440(16) | C(9)-C(10) | 1.5457(15) |
| C(1)-C(2) | 1.5614(16) | C(10)-C(11) | 1.5501(17) |
| C(2)-O(2) | 1.4485(13) | O(1)-C(13) | 1.3410(15) |
| C(2)-C(3) | 1.5285(15) | C(13)-O(5) | 1.1990(17) |
| C(3)-C(4) | 1.5480(16) | C(13)-C(14) | 1.4937(18) |
| C(3)-C(11) | 1.5521(17) | O(2)-C(15) | 1.3518(14) |
| C(4)-C(5) | 1.5470(15) | C(15)-O(6) | 1.2045(15) |
| C(4)-C(9) | 1.5642(16) | C(15)-C(16) | 1.4962(16) |
| C(5)-C(6) | 1.5430(15) | O(3)-C(17) | 1.3533(15) |
| C(5)-C(12) | 1.5477(17) | C(17)-O(7) | 1.2042(15) |
| C(6)-O(3) | 1.4504(13) | C(17)-C(18) | 1.4965(16) |
| C(6)-C(7) | 1.5623(16) | O(4)-C(19) | 1.3487(14) |
| C(7)-O(4) | 1.4488(13) | C(19)-O(8) | 1.2052(15) |
| C(7)-C(8) | 1.5297(16) | C(19)-C(20) | 1.4939(16) |
| C(8)-C(9) | 1.5495(15) | | |
| O(1)-C(1)-C(10) | 108.66(9) | C(10)-C(9)-C(8) | 129.57(10) |
| O(1)-C(1)-C(2) | 109.56(9) | C(10)-C(9)-C(4) | 102.82(9) |

Tab. 8.3: Fortsetzung.

| | | | |
|-----------------|------------|------------------|------------|
| C(10)-C(1)-C(2) | 103.85(9) | C(8)-C(9)-C(4) | 103.92(9) |
| O(2)-C(2)-C(3) | 105.64(9) | C(1)-C(10)-C(9) | 114.57(9) |
| O(2)-C(2)-C(1) | 111.87(8) | C(1)-C(10)-C(11) | 100.04(9) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 102.95(9) | C(9)-C(10)-C(11) | 98.26(9) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 114.48(9) | C(10)-C(11)-C(3) | 94.35(9) |
| C(2)-C(3)-C(11) | 99.74(9) | C(5)-C(12)-C(8) | 94.48(9) |
| C(4)-C(3)-C(11) | 99.29(9) | C(13)-O(1)-C(1) | 117.04(9) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 129.91(10) | O(5)-C(13)-O(1) | 123.78(12) |
| C(5)-C(4)-C(9) | 102.53(9) | O(5)-C(13)-C(14) | 125.26(13) |
| C(3)-C(4)-C(9) | 103.66(9) | O(1)-C(13)-C(14) | 110.96(11) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 115.40(9) | C(15)-O(2)-C(2) | 116.22(9) |
| C(6)-C(5)-C(12) | 99.63(9) | O(6)-C(15)-O(2) | 123.23(11) |
| C(4)-C(5)-C(12) | 98.45(9) | O(6)-C(15)-C(16) | 126.26(11) |
| O(3)-C(6)-C(5) | 108.72(8) | O(2)-C(15)-C(16) | 110.50(10) |
| O(3)-C(6)-C(7) | 108.63(8) | C(17)-O(3)-C(6) | 115.45(9) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 103.81(9) | O(7)-C(17)-O(3) | 123.27(10) |
| O(4)-C(7)-C(8) | 106.42(9) | O(7)-C(17)-C(18) | 125.54(11) |
| O(4)-C(7)-C(6) | 112.01(8) | O(3)-C(17)-C(18) | 111.18(10) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 102.99(9) | C(19)-O(4)-C(7) | 115.62(9) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 113.98(9) | O(8)-C(19)-O(4) | 123.44(11) |
| C(7)-C(8)-C(12) | 99.93(9) | O(8)-C(19)-C(20) | 125.43(11) |
| C(9)-C(8)-C(12) | 99.12(9) | O(4)-C(19)-C(20) | 111.13(10) |

Tab. 8.4: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(1) | 27(1) | 22(1) | 19(1) | 8(1) | 7(1) | 14(1) |
| C(2) | 21(1) | 19(1) | 21(1) | 7(1) | 6(1) | 10(1) |
| C(3) | 22(1) | 21(1) | 26(1) | 5(1) | 6(1) | 12(1) |
| C(4) | 17(1) | 23(1) | 26(1) | 6(1) | 6(1) | 10(1) |
| C(5) | 20(1) | 24(1) | 22(1) | 6(1) | 8(1) | 11(1) |
| C(6) | 19(1) | 21(1) | 20(1) | 7(1) | 4(1) | 10(1) |

Tab. 8.4: Fortsetzung.

| | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C(7) | 24(1) | 21(1) | 21(1) | 9(1) | 8(1) | 12(1) |
| C(8) | 22(1) | 18(1) | 23(1) | 6(1) | 4(1) | 7(1) |
| C(9) | 18(1) | 20(1) | 24(1) | 6(1) | 3(1) | 7(1) |
| C(10) | 26(1) | 20(1) | 21(1) | 4(1) | 0(1) | 9(1) |
| C(11) | 23(1) | 26(1) | 30(1) | 8(1) | 0(1) | 12(1) |
| C(12) | 20(1) | 26(1) | 26(1) | 10(1) | 9(1) | 9(1) |
| O(1) | 38(1) | 28(1) | 21(1) | 10(1) | 11(1) | 22(1) |
| C(13) | 52(1) | 35(1) | 28(1) | 11(1) | 17(1) | 31(1) |
| O(5) | 129(1) | 85(1) | 42(1) | 34(1) | 42(1) | 94(1) |
| C(14) | 87(1) | 67(1) | 34(1) | 27(1) | 34(1) | 59(1) |
| O(2) | 24(1) | 20(1) | 26(1) | 8(1) | 6(1) | 10(1) |
| C(15) | 26(1) | 22(1) | 22(1) | 5(1) | 4(1) | 7(1) |
| O(6) | 26(1) | 43(1) | 48(1) | 23(1) | 10(1) | 15(1) |
| C(16) | 34(1) | 30(1) | 29(1) | 14(1) | 4(1) | 7(1) |
| O(3) | 24(1) | 22(1) | 22(1) | 5(1) | 1(1) | 10(1) |
| C(17) | 19(1) | 24(1) | 24(1) | 5(1) | 6(1) | 10(1) |
| O(7) | 38(1) | 23(1) | 31(1) | 6(1) | 3(1) | 14(1) |
| C(18) | 31(1) | 33(1) | 23(1) | 6(1) | 3(1) | 16(1) |
| O(4) | 24(1) | 23(1) | 25(1) | 9(1) | 8(1) | 14(1) |
| C(19) | 23(1) | 24(1) | 21(1) | 2(1) | 4(1) | 12(1) |
| O(8) | 26(1) | 44(1) | 47(1) | 23(1) | 14(1) | 17(1) |
| C(20) | 31(1) | 31(1) | 27(1) | 6(1) | 2(1) | 19(1) |

Tab. 8.5: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

| | x | y | z | U(eq) |
|------|------|-------|------|-------|
| H(1) | 6293 | 7392 | 1795 | 25 |
| H(2) | 6863 | 10042 | 2715 | 24 |
| H(3) | 3944 | 10363 | 2707 | 26 |
| H(4) | 2241 | 7745 | 3192 | 25 |
| H(5) | 4432 | 8441 | 4422 | 26 |
| H(6) | 7009 | 8665 | 3489 | 24 |

Tab. 8.5: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|-------|------|-------|
| H(7) | 6199 | 5988 | 2529 | 25 |
| H(8) | 2950 | 3714 | 2654 | 26 |
| H(9) | 1605 | 5398 | 2229 | 25 |
| H(10) | 3002 | 5797 | 933 | 28 |
| H(11A) | 1580 | 7682 | 1609 | 31 |
| H(11B) | 3170 | 8836 | 1079 | 31 |
| H(12A) | 1899 | 5338 | 3816 | 29 |
| H(12B) | 3597 | 5199 | 4285 | 29 |
| H(14A) | 7895 | 7423 | -909 | 76 |
| H(14B) | 7947 | 9297 | -523 | 76 |
| H(14C) | 6090 | 7621 | -995 | 76 |
| H(16A) | 8300 | 14344 | 1356 | 49 |
| H(16B) | 7230 | 12762 | 506 | 49 |
| H(16C) | 9369 | 13607 | 722 | 49 |
| H(18A) | 9306 | 10178 | 6414 | 42 |
| H(18B) | 9227 | 8332 | 5945 | 42 |
| H(18C) | 7508 | 8351 | 6334 | 42 |
| H(20A) | 8643 | 3025 | 3689 | 42 |
| H(20B) | 6701 | 2462 | 3987 | 42 |
| H(20C) | 8441 | 4076 | 4601 | 42 |

8.3 Einkristallstruktur von (47¹R*,47⁵R*,47⁶S*,47¹⁰R*,47¹¹S*,47¹⁵S*,47¹⁶R*,47²⁰S*)-47³,47¹³-Dimethyl-2,23,25,46-tetraoxa-1,24(1,3,2)-dibenzena-47(8,18)-{7,9,17,19,21,22-hexaoxa-8,18-diboraheptacyclo-[13.5.1.1^{5.11}.0^{2.14}.0^{4.12}.0^{6.10}.0^{16.20}]-docosa-2(14),3,12-triena}-bicyclo-[22.22.1]heptatetracontaphan (102f)

Tab. 8.6: Messprotokoll.

| | | |
|--------------------------------|---|-----------------|
| Formel | C ₆₈ H ₁₀₀ B ₂ O ₁₀ | |
| Molekulargewicht | 1099.10 | |
| Temperatur | 170(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzellendimensionen | a = 14.7000(7) Å | α = 90° |
| | b = 28.2813(16) Å | β = 104.562(6)° |
| | c = 16.1089(8) Å | γ = 90° |
| Volumen | 6481.9(6) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Dichte (berechnet) | 1.126 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.073 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 2392 | |
| Kristallgröße | 0.2 x 0.15 x 0.1 mm ³ | |
| θ-Bereich für Datensammlung | 1.94 bis 25.96°. | |
| Index-Bereiche | -18 ≤ h ≤ 17 | |
| | -34 ≤ k ≤ 34 | |
| | -16 ≤ l ≤ 19 | |
| Gemessene Reflexe | 36277 | |
| Unabhängige Reflexe | 12523 [R(int) = 0.0685] | |
| Vollständigkeit für θ = 28.03° | 98.8 % | |

Tab. 8.6: Fortsetzung.

| | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares gegen F^2 |
| Daten / Einschränkungen / | 12523 / 0 / |
| Parameter | 831 |
| Goodness-of-fit gegen F^2 | 0.945 |
| Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0531, wR2 = 0.1150 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1136, wR2 = 0.1389 |
| Largest diff. peak and hole | 0.204 and -0.203 e/Å ⁻³ |

Kommentare: Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und unter Nutzung eines Reitermodells isotropisch verfeinert.

Tab. 8.7: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. U(eq) wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors verfeinert.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| O(1) | 6207(1) | 2163(1) | 5318(1) | 32(1) |
| O(2) | 7288(1) | 2748(1) | 5310(1) | 34(1) |
| O(3) | 4049(1) | 2358(1) | -759(1) | 32(1) |
| O(4) | 5138(1) | 2928(1) | -822(1) | 31(1) |
| O(5) | 5446(1) | 2944(1) | 4181(1) | 31(1) |
| O(6) | 5899(1) | 2198(1) | 382(1) | 32(1) |
| O(7) | 5969(1) | 3130(1) | 6615(1) | 49(1) |
| O(8) | 8141(1) | 1924(1) | 6863(1) | 49(1) |
| O(9) | 5388(1) | 1876(1) | -1950(1) | 39(1) |
| O(10) | 3243(1) | 3114(1) | -2460(1) | 42(1) |
| B(1) | 6832(2) | 2482(1) | 5789(2) | 32(1) |
| B(2) | 4523(2) | 2595(1) | -1265(2) | 29(1) |
| C(1) | 6198(2) | 2223(1) | 4429(1) | 29(1) |
| C(2) | 5291(1) | 2456(1) | 3913(1) | 28(1) |
| C(3) | 5365(1) | 2479(1) | 2992(1) | 27(1) |
| C(4) | 4976(1) | 2207(1) | 2268(1) | 29(1) |

Tab. 8.7: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|---------|---------|---------|-------|
| C(5) | 5304(1) | 2323(1) | 1555(1) | 28(1) |
| C(6) | 5035(2) | 2137(1) | 645(1) | 30(1) |
| C(7) | 4401(1) | 2513(1) | 110(1) | 30(1) |
| C(8) | 5128(1) | 2909(1) | 69(1) | 28(1) |
| C(9) | 6039(2) | 2691(1) | 623(1) | 30(1) |
| C(10) | 5954(1) | 2680(1) | 1548(1) | 27(1) |
| C(11) | 6358(1) | 2947(1) | 2276(1) | 29(1) |
| C(12) | 6025(1) | 2834(1) | 2990(1) | 27(1) |
| C(13) | 6305(1) | 3007(1) | 3911(1) | 29(1) |
| C(14) | 6934(2) | 2617(1) | 4422(1) | 31(1) |
| C(15) | 4263(2) | 1822(1) | 2247(1) | 39(1) |
| C(16) | 7103(2) | 3316(1) | 2308(1) | 42(1) |
| C(17) | 7046(2) | 2523(1) | 6791(1) | 36(1) |
| C(18) | 6598(2) | 2853(1) | 7182(1) | 41(1) |
| C(19) | 6777(2) | 2887(1) | 8073(2) | 52(1) |
| C(20) | 7421(2) | 2576(1) | 8559(2) | 56(1) |
| C(21) | 7896(2) | 2247(1) | 8204(2) | 50(1) |
| C(22) | 7710(2) | 2225(1) | 7314(1) | 41(1) |
| C(23) | 8706(2) | 1547(1) | 7316(2) | 51(1) |
| C(24) | 8991(2) | 1248(1) | 6654(2) | 60(1) |
| C(25) | 8163(3) | 1068(1) | 5952(2) | 78(1) |
| C(26) | 7480(5) | 728(2) | 6408(4) | 60(2) |
| C(27) | 6617(4) | 544(2) | 5757(4) | 64(1) |
| C(28) | 5920(5) | 918(2) | 5324(4) | 51(1) |
| C(26') | 7384(7) | 904(3) | 6071(6) | 60(2) |
| C(27') | 6568(7) | 845(3) | 5301(5) | 65(2) |
| C(28') | 5710(6) | 688(4) | 5552(6) | 65(2) |
| C(29) | 4958(2) | 691(1) | 4778(2) | 75(1) |
| C(30) | 4379(2) | 1088(1) | 4327(2) | 62(1) |
| C(31) | 3462(2) | 940(1) | 3703(2) | 60(1) |
| C(32) | 3574(2) | 647(1) | 2945(2) | 51(1) |

Tab. 8.7: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| C(33) | 2659(2) | 536(1) | 2302(2) | 67(1) |
| C(34) | 2751(2) | 247(1) | 1536(2) | 63(1) |
| C(35) | 3140(2) | 519(1) | 879(2) | 55(1) |
| C(36) | 3261(2) | 205(1) | 149(2) | 61(1) |
| C(37) | 3579(2) | 461(1) | -562(2) | 65(1) |
| C(38) | 4529(2) | 705(1) | -272(2) | 52(1) |
| C(39) | 4941(2) | 859(1) | -1009(2) | 53(1) |
| C(40) | 5855(2) | 1128(1) | -710(2) | 49(1) |
| C(41) | 6378(2) | 1227(1) | -1405(2) | 52(1) |
| C(42) | 5793(2) | 1457(1) | -2203(2) | 45(1) |
| C(43) | 4759(2) | 2126(1) | -2567(1) | 33(1) |
| C(44) | 4567(2) | 2029(1) | -3441(1) | 41(1) |
| C(45) | 3912(2) | 2305(1) | -3994(1) | 43(1) |
| C(46) | 3437(2) | 2668(1) | -3713(1) | 39(1) |
| C(47) | 3651(2) | 2761(1) | -2833(1) | 33(1) |
| C(48) | 4319(2) | 2496(1) | -2249(1) | 31(1) |
| C(49) | 2565(2) | 3415(1) | -3011(2) | 39(1) |
| C(50) | 2191(2) | 3754(1) | -2460(2) | 41(1) |
| C(51) | 1480(2) | 4092(1) | -3013(2) | 48(1) |
| C(52) | 1081(2) | 4461(1) | -2509(2) | 50(1) |
| C(53) | 1783(2) | 4828(1) | -2062(2) | 50(1) |
| C(54) | 1344(2) | 5226(1) | -1661(2) | 57(1) |
| C(55) | 2006(3) | 5631(1) | -1309(2) | 73(1) |
| C(56) | 2803(3) | 5509(1) | -558(2) | 72(1) |
| C(57) | 3302(6) | 5968(3) | -187(6) | 54(2) |
| C(59) | 4749(7) | 5518(3) | 672(6) | 68(2) |
| C(58) | 3968(4) | 5875(2) | 695(3) | 54(1) |
| C(60) | 5391(7) | 5411(3) | 1572(6) | 65(2) |
| C(61) | 4844(5) | 5165(2) | 2133(6) | 54(1) |
| C(62) | 5463(5) | 4908(3) | 2922(6) | 66(2) |
| C(63) | 4876(3) | 4708(2) | 3493(3) | 55(1) |

Tab. 8.7: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|---------|----------|-------|
| C(64) | 5473(6) | 4421(2) | 4245(5) | 63(2) |
| C(65) | 4880(5) | 4195(3) | 4783(7) | 62(2) |
| C(57') | 3681(10) | 5852(5) | -173(13) | 85(5) |
| C(59') | 4383(6) | 5483(3) | 1236(6) | 72(2) |
| C(58') | 4579(12) | 5719(4) | 494(11) | 80(4) |
| C(60') | 5260(10) | 5306(5) | 1881(9) | 70(3) |
| C(61') | 5031(9) | 5074(4) | 2667(9) | 61(3) |
| C(62') | 5821(8) | 4858(5) | 3303(7) | 84(4) |
| C(63') | 5477(9) | 4669(4) | 4093(8) | 77(3) |
| C(64') | 4846(8) | 4278(3) | 3946(6) | 77(2) |
| C(65') | 4471(8) | 4114(5) | 4694(10) | 62(3) |
| C(66) | 5368(2) | 3947(1) | 5534(2) | 62(1) |
| C(67) | 4860(2) | 3731(1) | 6156(2) | 58(1) |
| C(68) | 5493(2) | 3502(1) | 6927(2) | 51(1) |

Tab. 8.8: Bindungslängen [Å] und -Winkel [°].

| | | | |
|------------|----------|-------------|----------|
| O(1)-B(1) | 1.372(3) | C(5)-C(10) | 1.393(3) |
| O(1)-C(1) | 1.439(2) | C(5)-C(6) | 1.514(3) |
| O(2)-B(1) | 1.368(3) | C(6)-C(7) | 1.529(3) |
| O(2)-C(14) | 1.442(2) | C(7)-C(8) | 1.561(3) |
| O(3)-B(2) | 1.374(3) | C(8)-C(9) | 1.539(3) |
| O(3)-C(7) | 1.433(2) | C(9)-C(10) | 1.528(3) |
| O(4)-B(2) | 1.374(3) | C(10)-C(11) | 1.396(3) |
| O(4)-C(8) | 1.440(2) | C(11)-C(12) | 1.396(3) |
| O(5)-C(13) | 1.446(2) | C(11)-C(16) | 1.504(3) |
| O(5)-C(2) | 1.449(2) | C(12)-C(13) | 1.518(3) |
| O(6)-C(6) | 1.447(3) | C(13)-C(14) | 1.537(3) |
| O(6)-C(9) | 1.449(2) | C(17)-C(18) | 1.382(3) |
| O(7)-C(18) | 1.371(3) | C(17)-C(22) | 1.401(3) |
| O(7)-C(68) | 1.423(3) | C(18)-C(19) | 1.397(3) |
| O(8)-C(22) | 1.373(3) | C(19)-C(20) | 1.383(4) |

Tab. 8.8: Fortsetzung.

| | | | |
|-------------|----------|---------------|-----------|
| O(8)-C(23) | 1.433(3) | C(20)-C(21) | 1.370(4) |
| O(9)-C(43) | 1.372(3) | C(21)-C(22) | 1.391(3) |
| O(9)-C(42) | 1.432(3) | C(23)-C(24) | 1.501(4) |
| O(10)-C(47) | 1.378(3) | C(24)-C(25) | 1.526(4) |
| O(10)-C(49) | 1.435(3) | C(25)-C(26') | 1.293(10) |
| B(1)-C(17) | 1.568(3) | C(25)-C(26) | 1.685(8) |
| B(2)-C(48) | 1.563(3) | C(26)-C(27) | 1.521(8) |
| C(1)-C(2) | 1.532(3) | C(27)-C(28) | 1.515(7) |
| C(1)-C(14) | 1.555(3) | C(28)-C(29) | 1.601(7) |
| C(2)-C(3) | 1.516(3) | C(26')-C(27') | 1.501(13) |
| C(3)-C(4) | 1.393(3) | C(27')-C(28') | 1.486(13) |
| C(3)-C(12) | 1.396(3) | C(28')-C(29) | 1.444(9) |
| C(4)-C(5) | 1.391(3) | C(29)-C(30) | 1.484(4) |
| C(4)-(15) | 1.507(3) | C(30)-C(31) | 1.524(4) |
| C(31)-C(32) | 1.517(4) | C(55)-C(56) | 1.497(4) |
| C(32)-C(33) | 1.510(4) | C(56)-C(57) | 1.536(10) |
| C(33)-C(34) | 1.514(4) | C(56)-C(57') | 1.608(18) |
| C(34)-C(35) | 1.530(4) | C(57)-C(58) | 1.532(12) |
| C(35)-C(36) | 1.519(4) | C(59)-C(58) | 1.536(9) |
| C(36)-C(37) | 1.525(4) | C(59)-C(60) | 1.547(13) |
| C(37)-C(38) | 1.523(4) | C(60)-C(61) | 1.521(9) |
| C(38)-C(39) | 1.526(4) | C(61)-C(62) | 1.546(9) |
| C(39)-C(40) | 1.513(4) | C(62)-C(63) | 1.521(10) |
| C(40)-C(41) | 1.535(4) | C(63)-C(64) | 1.537(8) |
| C(41)-C(42) | 1.503(3) | C(64)-C(65) | 1.516(12) |
| C(43)-C(44) | 1.392(3) | C(65)-C(66) | 1.426(11) |
| C(43)-C(48) | 1.393(3) | C(57')-C(58') | 1.52(2) |
| C(44)-C(45) | 1.379(3) | C(59')-C(58') | 1.460(17) |
| C(45)-C(46) | 1.382(3) | C(59')-C(60') | 1.524(16) |
| C(46)-C(47) | 1.397(3) | C(60')-C(61') | 1.536(14) |
| C(47)-C(48) | 1.395(3) | C(61')-C(62') | 1.474(16) |
| C(49)-C(50) | 1.502(3) | C(62')-C(63') | 1.576(17) |

Tab. 8.8: Fortsetzung.

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(50)-C(51) | 1.526(3) | C(63')-C(64') | 1.425(15) |
| C(51)-C(52) | 1.527(4) | C(64')-C(65') | 1.517(19) |
| C(52)-C(53) | 1.512(3) | C(65')-C(66) | 1.703(14) |
| C(53)-C(54) | 1.520(4) | C(66)-C(67) | 1.521(4) |
| C(54)-C(55) | 1.516(4) | C(67)-C(68) | 1.497(4) |
| | | | |
| B(1)-O(1)-C(1) | 108.10(16) | C(4)-C(5)-C(10) | 123.87(18) |
| B(1)-O(2)-C(14) | 108.24(16) | C(4)-C(5)-C(6) | 131.23(18) |
| B(2)-O(3)-C(7) | 108.49(16) | C(10)-C(5)-C(6) | 104.80(17) |
| B(2)-O(4)-C(8) | 108.78(15) | O(6)-C(6)-C(5) | 102.00(16) |
| C(13)-O(5)-C(2) | 96.37(14) | O(6)-C(6)-C(7) | 102.03(15) |
| C(6)-O(6)-C(9) | 96.45(14) | C(5)-C(6)-C(7) | 106.21(16) |
| C(18)-O(7)-C(68) | 119.79(19) | O(3)-C(7)-C(6) | 110.85(16) |
| C(22)-O(8)-C(23) | 118.49(19) | O(3)-C(7)-C(8) | 105.15(15) |
| C(43)-O(9)-C(42) | 118.24(17) | C(6)-C(7)-C(8) | 101.25(16) |
| C(47)-O(10)-C(49) | 118.04(17) | O(4)-C(8)-C(9) | 111.64(16) |
| O(2)-B(1)-O(1) | 113.83(19) | O(4)-C(8)-C(7) | 104.34(15) |
| O(2)-B(1)-C(17) | 122.6(2) | C(9)-C(8)-C(7) | 101.20(15) |
| O(1)-B(1)-C(17) | 123.46(19) | O(6)-C(9)-C(10) | 101.50(15) |
| O(4)-B(2)-O(3) | 113.10(18) | O(6)-C(9)-C(8) | 100.71(15) |
| O(4)-B(2)-C(48) | 125.68(19) | C(10)-C(9)-C(8) | 107.58(16) |
| O(3)-B(2)-C(48) | 121.17(18) | C(5)-C(10)-C(11) | 122.26(18) |
| O(1)-C(1)-C(2) | 112.26(16) | C(5)-C(10)-C(9) | 104.37(16) |
| O(1)-C(1)-C(14) | 105.02(15) | C(11)-C(10)-C(9) | 133.34(18) |
| C(2)-C(1)-C(14) | 101.58(15) | C(12)-C(11)-C(10) | 113.83(18) |
| O(5)-C(2)-C(3) | 101.82(15) | C(12)-C(11)-C(16) | 122.32(18) |
| O(5)-C(2)-C(1) | 101.41(15) | C(10)-C(11)-C(16) | 123.82(18) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 106.39(16) | C(11)-C(12)-C(3) | 123.73(18) |
| C(4)-C(3)-C(12) | 122.22(18) | C(11)-C(12)-C(13) | 131.77(18) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 132.79(18) | C(3)-C(12)-C(13) | 104.29(17) |
| C(12)-C(3)-C(2) | 104.79(16) | O(5)-C(13)-C(12) | 102.19(16) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 114.05(18) | O(5)-C(13)-C(14) | 101.87(15) |

Tab. 8.8: Fortsetzung.

| | | | |
|----------------------|------------|---------------------|------------|
| C(5)-C(4)-C(15) | 122.22(18) | C(12)-C(13)-C(14) | 105.75(16) |
| C(3)-C(4)-C(15) | 123.72(19) | O(2)-C(14)-C(13) | 111.42(16) |
| O(2)-C(14)-C(1) | 104.77(15) | C(44)-C(43)-C(48) | 121.7(2) |
| C(13)-C(14)-C(1) | 101.04(16) | C(45)-C(44)-C(43) | 118.2(2) |
| C(18)-C(17)-C(22) | 118.1(2) | C(44)-C(45)-C(46) | 122.5(2) |
| C(18)-C(17)-B(1) | 121.6(2) | C(45)-C(46)-C(47) | 118.0(2) |
| C(22)-C(17)-B(1) | 120.3(2) | O(10)-C(47)-C(48) | 113.84(18) |
| O(7)-C(18)-C(17) | 113.7(2) | O(10)-C(47)-C(46) | 124.57(19) |
| O(7)-C(18)-C(19) | 124.5(2) | C(48)-C(47)-C(46) | 121.6(2) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 121.8(2) | C(43)-C(48)-C(47) | 117.96(19) |
| C(20)-C(19)-C(18) | 117.6(3) | C(43)-C(48)-B(2) | 121.22(19) |
| C(21)-C(20)-C(19) | 122.9(2) | C(47)-C(48)-B(2) | 120.72(19) |
| C(20)-C(21)-C(22) | 118.2(2) | O(10)-C(49)-C(50) | 108.33(18) |
| O(8)-C(22)-C(21) | 125.2(2) | C(49)-C(50)-C(51) | 110.7(2) |
| O(8)-C(22)-C(17) | 113.48(19) | C(50)-C(51)-C(52) | 114.6(2) |
| C(21)-C(22)-C(17) | 121.3(2) | C(53)-C(52)-C(51) | 114.6(2) |
| O(8)-C(23)-C(24) | 106.7(2) | C(52)-C(53)-C(54) | 113.6(2) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 113.7(2) | C(55)-C(54)-C(53) | 114.6(3) |
| C(26')-C(25)-C(24) | 125.6(5) | C(56)-C(55)-C(54) | 115.3(2) |
| C(26')-C(25)-C(26) | 23.8(5) | C(55)-C(56)-C(57) | 108.7(4) |
| C(24)-C(25)-C(26) | 108.6(3) | C(55)-C(56)-C(57') | 124.3(6) |
| C(27)-C(26)-C(25) | 112.4(5) | C(57)-C(56)-C(57') | 23.5(5) |
| C(28)-C(27)-C(26) | 115.3(4) | C(58)-C(57)-C(56) | 110.3(5) |
| C(27)-C(28)-C(29) | 112.0(4) | C(58)-C(59)-C(60) | 113.0(7) |
| C(25)-C(26')-C(27') | 118.1(8) | C(57)-C(58)-C(59) | 113.4(6) |
| C(28')-C(27')-C(26') | 111.5(8) | C(61)-C(60)-C(59) | 110.9(8) |
| C(29)-C(28')-C(27') | 106.4(8) | C(60)-C(61)-C(62) | 114.4(7) |
| C(28')-C(29)-C(30) | 130.5(5) | C(63)-C(62)-C(61) | 111.4(7) |
| C(30)-C(29)-C(28) | 106.5(3) | C(62)-C(63)-C(64) | 112.0(5) |
| C(29)-C(30)-C(31) | 114.7(2) | C(65)-C(64)-C(63) | 112.1(7) |
| C(32)-C(31)-C(30) | 115.1(2) | C(66)-C(65)-C(64) | 117.0(6) |
| C(33)-C(32)-C(31) | 114.0(2) | C(58')-C(57')-C(56) | 126.3(11) |

Tab. 8.8: Fortsetzung.

| | | | |
|-------------------|------------|----------------------|-----------|
| C(32)-C(33)-C(34) | 115.1(3) | C(58')-C(59')-C(60') | 113.7(10) |
| C(33)-C(34)-C(35) | 114.8(2) | C(59')-C(58')-C(57') | 112.1(14) |
| C(36)-C(35)-C(34) | 112.3(2) | C(59')-C(60')-C(61') | 112.2(12) |
| C(35)-C(36)-C(37) | 115.0(2) | C(62')-C(61')-C(60') | 116.8(11) |
| C(38)-C(37)-C(36) | 114.5(2) | C(61')-C(62')-C(63') | 110.2(11) |
| C(37)-C(38)-C(39) | 113.8(2) | C(64')-C(63')-C(62') | 117.2(10) |
| C(40)-C(39)-C(38) | 113.0(2) | C(63')-C(64')-C(65') | 117.1(9) |
| C(39)-C(40)-C(41) | 115.2(2) | C(64')-C(65')-C(66) | 110.6(8) |
| C(42)-C(41)-C(40) | 114.7(2) | C(65)-C(66)-C(67) | 122.1(4) |
| O(9)-C(42)-C(41) | 107.72(19) | CC(67)-C(66)-C(65') | 103.0(5) |
| O(9)-C(43)-C(44) | 123.96(19) | C(68)-C(67)-C(66) | 114.4(2) |
| O(9)-C(43)-C(48) | 114.32(18) | O(7)-C(68)-C(67) | 106.5(2) |

Tab. 8.9: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O(1) | 42(1) | 36(1) | 18(1) | 3(1) | 5(1) | -2(1) |
| O(2) | 32(1) | 49(1) | 18(1) | -1(1) | 4(1) | -4(1) |
| O(3) | 31(1) | 46(1) | 19(1) | -3(1) | 5(1) | -6(1) |
| O(4) | 39(1) | 36(1) | 18(1) | 1(1) | 8(1) | -5(1) |
| O(5) | 34(1) | 34(1) | 25(1) | -1(1) | 8(1) | 5(1) |
| O(6) | 35(1) | 36(1) | 27(1) | -3(1) | 10(1) | 2(1) |
| O(7) | 52(1) | 58(1) | 37(1) | -13(1) | 15(1) | 3(1) |
| O(8) | 56(1) | 53(1) | 33(1) | 11(1) | 2(1) | 9(1) |
| O(9) | 45(1) | 40(1) | 30(1) | -4(1) | 6(1) | 8(1) |
| O(10) | 45(1) | 50(1) | 27(1) | -3(1) | 0(1) | 11(1) |
| B(1) | 33(1) | 40(1) | 24(1) | 3(1) | 7(1) | 5(1) |
| B(2) | 29(1) | 34(1) | 24(1) | -1(1) | 5(1) | 4(1) |
| C(1) | 35(1) | 34(1) | 18(1) | 1(1) | 6(1) | 3(1) |
| C(2) | 30(1) | 32(1) | 22(1) | -1(1) | 6(1) | -2(1) |
| C(3) | 27(1) | 30(1) | 22(1) | 4(1) | 5(1) | 3(1) |
| C(4) | 31(1) | 31(1) | 24(1) | 3(1) | 5(1) | -1(1) |

Tab. 8.9: Fortsetzung.

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(5) | 33(1) | 29(1) | 19(1) | 1(1) | 3(1) | -1(1) |
| C(6) | 36(1) | 32(1) | 24(1) | -1(1) | 9(1) | -5(1) |
| C(7) | 29(1) | 41(1) | 20(1) | -4(1) | 5(1) | -3(1) |
| C(8) | 34(1) | 33(1) | 17(1) | -1(1) | 7(1) | 0(1) |
| C(9) | 33(1) | 34(1) | 24(1) | -1(1) | 8(1) | -4(1) |
| C(10) | 27(1) | 31(1) | 21(1) | 1(1) | 4(1) | 0(1) |
| C(11) | 31(1) | 31(1) | 22(1) | 3(1) | 4(1) | -3(1) |
| C(12) | 31(1) | 27(1) | 22(1) | 2(1) | 3(1) | 0(1) |
| C(13) | 33(1) | 34(1) | 22(1) | -1(1) | 8(1) | -3(1) |
| C(14) | 29(1) | 43(1) | 19(1) | -2(1) | 5(1) | 0(1) |
| C(15) | 46(1) | 39(1) | 31(1) | 1(1) | 8(1) | -12(1) |
| C(16) | 51(2) | 46(1) | 27(1) | -1(1) | 9(1) | -18(1) |
| C(17) | 38(1) | 46(1) | 24(1) | -1(1) | 6(1) | -9(1) |
| C(18) | 39(1) | 54(1) | 28(1) | -5(1) | 6(1) | -12(1) |
| C(19) | 51(2) | 75(2) | 32(1) | -17(1) | 16(1) | -22(1) |
| C(20) | 58(2) | 87(2) | 20(1) | -2(1) | 5(1) | -29(2) |
| C(21) | 51(2) | 66(2) | 27(1) | 8(1) | -3(1) | -19(1) |
| C(22) | 41(1) | 48(1) | 28(1) | 6(1) | 0(1) | -13(1) |
| C(23) | 47(2) | 46(1) | 48(2) | 19(1) | -8(1) | -6(1) |
| C(24) | 49(2) | 59(2) | 69(2) | 24(1) | 10(2) | 7(1) |
| C(25) | 77(2) | 85(2) | 67(2) | -19(2) | 7(2) | 22(2) |
| C(26) | 72(4) | 48(3) | 53(4) | 15(2) | 0(3) | 1(3) |
| C(27) | 70(4) | 37(2) | 73(4) | 4(2) | -6(3) | 4(2) |
| C(28) | 64(4) | 32(3) | 55(3) | 6(2) | 10(3) | 1(3) |
| C(26') | 55(5) | 62(6) | 63(7) | -12(4) | 12(5) | -16(5) |
| C(27') | 72(6) | 55(5) | 60(5) | -3(4) | 2(5) | 6(5) |
| C(28') | 75(6) | 62(5) | 56(5) | -4(4) | 9(4) | -8(5) |
| C(29) | 82(2) | 90(2) | 48(2) | -1(2) | 7(2) | 25(2) |
| C(30) | 76(2) | 55(2) | 55(2) | 1(1) | 15(2) | -1(2) |
| C(31) | 62(2) | 64(2) | 57(2) | 7(1) | 18(2) | 7(1) |
| C(32) | 49(2) | 49(1) | 55(2) | 9(1) | 14(1) | 0(1) |

Tab. 8.9: Fortsetzung.

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(33) | 50(2) | 91(2) | 61(2) | -3(2) | 19(2) | -13(2) |
| C(34) | 54(2) | 67(2) | 67(2) | 0(2) | 14(2) | -14(1) |
| C(35) | 48(2) | 57(2) | 59(2) | -2(1) | 13(1) | 1(1) |
| C(36) | 58(2) | 61(2) | 64(2) | -11(1) | 15(2) | -11(1) |
| C(37) | 66(2) | 76(2) | 52(2) | -13(1) | 12(2) | -12(2) |
| C(38) | 63(2) | 50(1) | 43(2) | -8(1) | 12(1) | -7(1) |
| C(39) | 66(2) | 53(1) | 40(2) | -4(1) | 14(1) | 2(1) |
| C(40) | 66(2) | 39(1) | 42(2) | -1(1) | 14(1) | 1(1) |
| C(41) | 59(2) | 44(1) | 55(2) | 4(1) | 17(1) | 12(1) |
| C(42) | 54(2) | 41(1) | 45(2) | -5(1) | 20(1) | 7(1) |
| C(43) | 35(1) | 39(1) | 25(1) | 0(1) | 7(1) | -3(1) |
| C(44) | 46(1) | 51(1) | 29(1) | -9(1) | 13(1) | 1(1) |
| C(45) | 50(2) | 59(1) | 20(1) | -5(1) | 7(1) | -5(1) |
| C(46) | 39(1) | 52(1) | 24(1) | 3(1) | 2(1) | -2(1) |
| C(47) | 34(1) | 38(1) | 26(1) | -3(1) | 7(1) | -3(1) |
| C(48) | 33(1) | 37(1) | 22(1) | -1(1) | 7(1) | -5(1) |
| C(49) | 37(1) | 41(1) | 33(1) | 4(1) | 1(1) | 3(1) |
| C(50) | 41(1) | 44(1) | 36(1) | 1(1) | 4(1) | 0(1) |
| C(51) | 46(2) | 49(1) | 43(2) | -1(1) | -1(1) | 4(1) |
| C(52) | 43(1) | 48(1) | 58(2) | 0(1) | 8(1) | 4(1) |
| C(53) | 53(2) | 50(1) | 46(2) | 0(1) | 13(1) | -2(1) |
| C(54) | 72(2) | 42(1) | 57(2) | 4(1) | 18(2) | 3(1) |
| C(55) | 111(3) | 47(2) | 58(2) | 6(1) | 18(2) | -10(2) |
| C(56) | 110(3) | 56(2) | 53(2) | -6(1) | 26(2) | -25(2) |
| C(57) | 75(6) | 39(4) | 48(3) | 7(3) | 16(4) | -8(3) |
| C(59) | 63(4) | 78(6) | 72(6) | -5(4) | 36(4) | 1(5) |
| C(58) | 67(3) | 43(2) | 53(3) | -7(2) | 19(3) | -7(2) |
| C(60) | 46(3) | 76(5) | 82(7) | 3(4) | 32(4) | -5(3) |
| C(61) | 52(4) | 56(3) | 51(4) | -5(3) | 8(4) | -3(3) |
| C(62) | 48(5) | 54(4) | 86(7) | -4(4) | -4(4) | 9(3) |
| C(63) | 55(3) | 46(2) | 55(3) | -3(2) | -3(3) | 6(2) |

Tab. 8.9: Fortsetzung.

| | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C(64) | 64(4) | 53(4) | 63(4) | 4(4) | 3(3) | 13(4) |
| C(65) | 50(5) | 55(4) | 80(5) | -5(3) | 11(5) | -4(3) |
| C(57') | 94(12) | 66(9) | 81(8) | -3(7) | -6(9) | -8(7) |
| C(59') | 70(5) | 79(5) | 72(6) | -3(4) | 26(5) | -5(4) |
| C(58') | 92(11) | 60(8) | 88(9) | 6(7) | 22(8) | -11(7) |
| C(60') | 63(9) | 86(9) | 65(10) | 9(6) | 24(6) | -7(7) |
| C(61') | 60(8) | 68(7) | 59(7) | -22(6) | 20(7) | -19(5) |
| C(62') | 55(7) | 123(9) | 69(8) | 10(7) | 4(5) | -1(7) |
| C(63') | 61(6) | 92(8) | 70(7) | 5(7) | 3(5) | 2(7) |
| C(64') | 89(7) | 73(6) | 60(6) | 0(4) | 2(5) | -3(5) |
| C(65') | 62(8) | 51(5) | 73(7) | 7(4) | 15(7) | -4(6) |
| C(66) | 79(2) | 46(1) | 66(2) | -5(1) | 26(2) | 6(1) |
| C(67) | 55(2) | 46(1) | 82(2) | -8(1) | 31(2) | -1(1) |
| C(68) | 54(2) | 49(1) | 59(2) | -17(1) | 31(1) | -8(1) |

Tab. 8.10: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|------|------|-------|
| H(1) | 6343 | 1923 | 4160 | 35 |
| H(2) | 4697 | 2312 | 3994 | 34 |
| H(6) | 4773 | 1809 | 580 | 36 |
| H(7) | 3892 | 2623 | 376 | 36 |
| H(8) | 4970 | 3220 | 294 | 33 |
| H(9) | 6633 | 2834 | 542 | 36 |
| H(13) | 6577 | 3333 | 3991 | 35 |
| H(14) | 7441 | 2513 | 4148 | 37 |
| H(15A) | 4578 | 1513 | 2305 | 58 |
| H(15B) | 3784 | 1834 | 1700 | 58 |
| H(15C) | 3964 | 1866 | 2720 | 58 |
| H(16A) | 7635 | 3256 | 2802 | 62 |
| H(16B) | 6842 | 3630 | 2364 | 62 |

Tab. 8.10: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|------|------|-------|
| H(16C) | 7317 | 3303 | 1779 | 62 |
| H(19) | 6467 | 3116 | 8336 | 62 |
| H(20) | 7540 | 2590 | 9166 | 67 |
| H(21) | 8340 | 2040 | 8556 | 60 |
| H(23A) | 8342 | 1357 | 7636 | 61 |
| H(23B) | 9268 | 1676 | 7728 | 61 |
| H(24A) | 9356 | 974 | 6942 | 72 |
| H(24B) | 9408 | 1436 | 6385 | 72 |
| H(25A) | 8395 | 880 | 5529 | 94 |
| H(25B) | 7795 | 1337 | 5650 | 94 |
| H(25C) | 7985 | 1330 | 5537 | 94 |
| H(25D) | 8419 | 815 | 5650 | 94 |
| H(26A) | 7853 | 457 | 6699 | 72 |
| H(26B) | 7277 | 916 | 6848 | 72 |
| H(27A) | 6827 | 367 | 5309 | 77 |
| H(27B) | 6287 | 318 | 6050 | 77 |
| H(28A) | 6204 | 1110 | 4941 | 62 |
| H(28B) | 5785 | 1131 | 5766 | 62 |
| H(26C) | 7182 | 1117 | 6479 | 73 |
| H(26D) | 7518 | 592 | 6353 | 73 |
| H(27C) | 6441 | 1149 | 4990 | 78 |
| H(27D) | 6732 | 609 | 4909 | 78 |
| H(28C) | 5799 | 366 | 5800 | 78 |
| H(28D) | 5567 | 906 | 5983 | 78 |
| H(29A) | 5083 | 460 | 4360 | 90 |
| H(29B) | 4628 | 528 | 5161 | 90 |
| H(29A) | 4496 | 460 | 4888 | 90 |
| H(29B) | 5232 | 544 | 4339 | 90 |
| H(30A) | 4757 | 1269 | 4007 | 75 |
| H(30B) | 4231 | 1303 | 4760 | 75 |
| H(31A) | 3088 | 755 | 4022 | 72 |

Tab. 8.10: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|------|-------|-------|
| H(31B) | 3099 | 1228 | 3482 | 72 |
| H(32A) | 3987 | 820 | 2649 | 61 |
| H(32B) | 3890 | 346 | 3162 | 61 |
| H(33A) | 2341 | 838 | 2092 | 80 |
| H(33B) | 2248 | 362 | 2599 | 80 |
| H(34A) | 2124 | 121 | 1244 | 76 |
| H(34B) | 3167 | -26 | 1744 | 76 |
| H(35A) | 2708 | 781 | 641 | 66 |
| H(35B) | 3756 | 658 | 1170 | 66 |
| H(36A) | 2655 | 46 | -105 | 74 |
| H(36B) | 3727 | -44 | 389 | 74 |
| H(37A) | 3609 | 229 | -1015 | 78 |
| H(37B) | 3099 | 700 | -820 | 78 |
| H(38A) | 4976 | 488 | 106 | 63 |
| H(38B) | 4459 | 987 | 72 | 63 |
| H(39A) | 5051 | 575 | -1330 | 63 |
| H(39B) | 4479 | 1061 | -1406 | 63 |
| H(40A) | 6277 | 946 | -243 | 59 |
| H(40B) | 5722 | 1434 | -466 | 59 |
| H(41A) | 6923 | 1433 | -1159 | 63 |
| H(41B) | 6625 | 924 | -1567 | 63 |
| H(42A) | 6190 | 1538 | -2596 | 54 |
| H(42B) | 5292 | 1238 | -2505 | 54 |
| H(44) | 4880 | 1778 | -3650 | 50 |
| H(45) | 3783 | 2243 | -4592 | 52 |
| H(46) | 2978 | 2849 | -4106 | 47 |
| H(49A) | 2045 | 3222 | -3360 | 46 |
| H(49B) | 2863 | 3591 | -3404 | 46 |
| H(50A) | 2717 | 3938 | -2099 | 50 |
| H(50B) | 1886 | 3575 | -2075 | 50 |
| H(51A) | 953 | 3904 | -3362 | 58 |

Tab. 8.10: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|------|-------|-------|
| H(51B) | 1785 | 4257 | -3412 | 58 |
| H(52A) | 552 | 4625 | -2908 | 61 |
| H(52B) | 826 | 4297 | -2075 | 61 |
| H(53A) | 2099 | 4965 | -2481 | 60 |
| H(53B) | 2268 | 4671 | -1607 | 60 |
| H(54A) | 801 | 5354 | -2099 | 68 |
| H(54B) | 1101 | 5094 | -1190 | 68 |
| H(55A) | 2269 | 5753 | -1775 | 87 |
| H(55B) | 1637 | 5889 | -1137 | 87 |
| H(56A) | 3251 | 5297 | -743 | 86 |
| H(56B) | 2563 | 5343 | -116 | 86 |
| H(56C) | 3072 | 5209 | -707 | 86 |
| H(56D) | 2519 | 5436 | -78 | 86 |
| H(57A) | 3662 | 6094 | -580 | 65 |
| H(57B) | 2828 | 6207 | -133 | 65 |
| H(59A) | 5138 | 5644 | 303 | 81 |
| H(59B) | 4459 | 5220 | 412 | 81 |
| H(58A) | 3598 | 5756 | 1087 | 64 |
| H(58B) | 4260 | 6178 | 932 | 64 |
| H(60A) | 5917 | 5206 | 1513 | 78 |
| H(60B) | 5659 | 5710 | 1847 | 78 |
| H(61A) | 4412 | 4932 | 1780 | 64 |
| H(61B) | 4455 | 5404 | 2335 | 64 |
| H(62A) | 5810 | 4648 | 2726 | 80 |
| H(62B) | 5931 | 5133 | 3257 | 80 |
| H(63A) | 4378 | 4502 | 3146 | 66 |
| H(63B) | 4566 | 4971 | 3722 | 66 |
| H(64A) | 5814 | 4170 | 4017 | 75 |
| H(64B) | 5945 | 4631 | 4612 | 75 |
| H(65A) | 4499 | 4446 | 4960 | 75 |
| H(65B) | 4438 | 3972 | 4414 | 75 |

Tab. 8.10: Fortsetzung.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|------|------|-------|
| H(57C) | 3887 | 5971 | -674 | 102 |
| H(57D) | 3419 | 6127 | 68 | 102 |
| H(59C) | 3960 | 5211 | 1035 | 87 |
| H(59D) | 4047 | 5706 | 1528 | 87 |
| H(58C) | 4960 | 5506 | 228 | 96 |
| H(58D) | 4951 | 6008 | 686 | 96 |
| H(60C) | 5694 | 5575 | 2073 | 84 |
| H(60D) | 5586 | 5073 | 1598 | 84 |
| H(61C) | 4743 | 5317 | 2963 | 74 |
| H(61D) | 4551 | 4827 | 2461 | 74 |
| H(62C) | 6323 | 5095 | 3500 | 101 |
| H(62D) | 6083 | 4593 | 3035 | 101 |
| H(63C) | 6038 | 4579 | 4549 | 92 |
| H(63D) | 5168 | 4934 | 4318 | 92 |
| H(64C) | 5170 | 4007 | 3756 | 92 |
| H(64D) | 4303 | 4360 | 3466 | 92 |
| H(65C) | 4037 | 3845 | 4511 | 75 |
| H(65D) | 4114 | 4375 | 4876 | 75 |
| H(66A) | 5844 | 4167 | 5871 | 74 |
| H(66B) | 5719 | 3687 | 5342 | 74 |
| H(66C) | 5779 | 3711 | 5354 | 74 |
| H(66D) | 5752 | 4222 | 5793 | 74 |
| H(67A) | 4492 | 3981 | 6352 | 70 |
| H(67B) | 4410 | 3491 | 5847 | 70 |
| H(68A) | 5949 | 3735 | 7251 | 61 |
| H(68B) | 5121 | 3375 | 7310 | 61 |

8.4 Einkristallstruktur von (43¹R*,43³R*,43⁴R*,43⁸S*,43⁹S*,43¹¹S*,43¹²S*,43¹⁶R*)-2,21,23,42-Tetraoxa-1,22(1,3,2)-di-benzena-43(6,14){5,7,13,15-tetraoxa-6,14-diborahexa-cyclo-[9.5.1.1^{3.9}.0^{2.10}.0^{4.8}.0^{12.16}]-octadecana}bicyclo-[20.20.1]tritetracontaphan (100e)

Tab. 8.11: Messprotokoll.

| | | | |
|----------------------------|---|-----------------|--|
| Formel | C ₆₀ H ₉₂ B ₂ O ₈ | | |
| Molekulargewicht | 962.96 | | |
| Kristallsystem | monoklin | | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | | |
| Elementarzellendimensionen | a = 18.0741(10) Å | α = 90° | |
| | b = 9.6140(4) Å | β = 103.476(6)° | |
| | c = 35.0536(19) Å | γ = 90° | |
| Volumen | 5923.4(5) Å ³ | | |
| Z | 4 | | |
| Dichte (berechnet) | 1.080 g/cm ³ | | |

Kommentar: Die Qualität der untersuchten Kristalle war eher schlecht. Die Strukturverfeinerung zeigte, dass die Kohlenstoffatome der Alkylketten ungewöhnlich große Auslenkungsparameter aufwiesen, was auf ungeordnete Alkylketten hindeutet. Leider konnte kein sinnvolles Split-Modell gefunden werden und die Standardabweichung war extrem hoch (wR2 = 40 %, R1 = 16 %). Daher ließ sich anhand der erhaltenen Daten nur eine prinzipielle Aussage über die Kristallstruktur der Verbindung **100e** machen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] K. Mainzer (Hrsg.), *Komplexe Systeme und Nichtlineare Dynamik in Natur und Gesellschaft*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [2] R. Albert, A.-L. Barabási, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74, 47–97.
- [3] D. Stoltenberg, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2006**.
- [4] S. Otto, R. F. Ludlow, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 101–108.
- [5] A. Pross, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1905–1921.
- [6] J. K. M. Sanders, P. A. Brady, R. P. Bonar-Law, S. J. Rowan, C. J. Suckling, *Chem. Commun.* **1996**, 319–320.
- [7] J.-M. Lehn, I. Huc, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 2106–2110.
- [8] J. K. M. Sanders, S. Otto, P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3652–3711.
- [9] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 151–160.
- [10] S. Ladame, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 219–226.
- [11] J.-M. Lehn, *European Review* **2009**, 17, 263–280.
- [12] O. Ramström, J.-M. Lehn, *ChemBioChem* **2000**, 1, 41–48.
- [13] R. J. Kazlauskas, J. D. Cheeseman, A. D. Corbett, J. L. Gleason, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1708–1716.
- [14] M. F. Greaney, B. Shi, R. Stevenson, D. J. Campopiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8459–8467.
- [15] D. H. Busch, A. L. Vance, A. G. Kolchinski, *Compr. Supramol. Chem.* **1996**, 9, 1–42.
- [16] B. C. Gibb, Z. R. Laughrey, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 249, 67–125.
- [17] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1993**.
- [18] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, Sydney, Tokio, **2000**.
- [19] N.-H. Tan, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 840–895.
- [20] R. D. Norcross, I. Paterson, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2041–2114.
- [21] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [22] E. R. Blout, *Biopolymers* **1981**, 20, 1901–1912.

- [23] K. D. Kopple, *J. Pharm. Sci.* **1972**, *61*, 1345–1356.
- [24] R. E. Moore, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **1996**, *16*, 134–143.
- [25] D. H. Williams, B. Bardsley, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1264–1286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1172–1193.
- [26] B. K. Hubbard, C. T. Walsh, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 752–789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 730–765.
- [27] E. M. Driggers, S. P. Hale, J. Lee, N. K. Terrett, *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2008**, *7*, 608–624.
- [28] R. B. Woodward, E. Logusch, K. P. Nambiar, K. Sakan, D. E. Ward, B. W. Au-Yeung, P. Balaram, L. J. Browne, P. J. Card, C. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3215–3217.
- [29] D. A. Evans, A. S. Kim, R. Metternich, V. J. Novack, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5921–5942.
- [30] H. Lode, K. Borner, P. Koeppe, T. Schaberg, *J. Antimicrob. Chemother.* **1996**, *37*, 1–8.
- [31] J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, A. V. Bordunov, C. Y. Zhu, J. K. Hathaway, *Compr. Supramol. Chem.* **1996**, *1*, 35–95.
- [32] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [33] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16–26; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 16–26.
- [34] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021–1027.
- [35] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.
- [36] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009–1020.
- [37] D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 8–14.
- [38] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1041–1060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1039–1058.
- [39] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [40] J. O. Jeppesen, M. B. Nielsen, J. Becher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5115–5132.
- [41] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828.

- [42] J. M. Spruell, W. F. Paxton, J.-C. Olsen, D. Benitez, E. Tkatchouk, C. L. Stern, A. Trabolsi, D. C. Friedman, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11571–11580.
- [43] F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 372–396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 362–386.
- [44] F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8024–8036.
- [45] J. L. Atwood, J. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [46] A. J. Wilson, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2007**, *103*, 174–192.
- [47] A. J. Wilson, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2008**, *104*, 164–183.
- [48] S. J. Dalgarno, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2009**, *105*, 190–205.
- [49] M. Ranocchiari, A. Mezzetti, *Organometallics* **2009**, *28*, 1286–1288.
- [50] V. Saggiomo, U. Lüning, *Chem. Commun.* **2009**, 3711–3713.
- [51] B. G. Bag, G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3960–3962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3713–3714.
- [52] J. S. Ferguson, K. Yamato, R. Liu, L. He, X. C. Zeng, B. Gong, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3196–3200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3150–3154.
- [53] N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1874–1878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1848–1852.
- [54] N. Nishimura, K. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6351–6354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6255–6258.
- [55] F. Vögtle, G. Lichtenthaler, *Synthesis* **1972**, 480.
- [56] F. Vögtle, M. Zuber, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 561–564.
- [57] S. Höger, K. Bonrad, L. Karcher, A.-D. Meckenstock, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1588–1589.
- [58] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [59] C. P. Woodward, J. M. Bakker, S. J. Langford, M. J. Latter, K. A. Lee, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 757–761.
- [60] J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043–3045.

- [61] J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [62] F. Vögtle, C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 141–200.
- [63] J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, B. X. Colasson, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 261–283.
- [64] K. M. Mullen, P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1701–1713.
- [65] L. M. Klivansky, G. Koshkakaryan, D. Cao, Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4249–4253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4185–4189.
- [66] E. E. Fenlon, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5023–5035.
- [67] M. Albrecht, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 105–139.
- [68] M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, M. G. J. ten Cate, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 285–316.
- [69] J. Rebek, Jr., F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508.
- [70] D. H. Busch, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 1–65.
- [71] S. Hiraoka, Y. Yamauchi, R. Arakane, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11646–11647.
- [72] V. Böhmer, D. Meshcheryakov, M. Bolte, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, H. Herschbach, A. V. Dorsselaer, I. Thondorf, W. Mögelin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1679–1682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1648–1652.
- [73] U. Lüning, S. Lühje, C. Bornholdt, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 909–915.
- [74] S. Lühje, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2006**.
- [75] T. Inomata, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2003**, *11*, 1282–1283.
- [76] M. O. Vysotsky, A. Bogdan, L. Wang, V. Böhmer, *Chem. Commun.* **2004**, 1268–1269.
- [77] S. J. Cantrill, R. H. Grubbs, D. Lanari, K. C. F. Leung, A. Nelson, K. G. Poulin-Kerstien, S. P. Smidt, J. F. Stoddart, D. A. Tirrell, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4213–4216.
- [78] E. N. Guidry, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2129–2132.
- [79] P. C. M. van Gerven, J. A. A. W. Elemans, J. W. Gerritsen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2005**, 3535–3537.

- [80] X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13158–13159.
- [81] L. A. Wessjohann, D. G. Rivera, O. E. Vercillo, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 796–814.
- [82] N. V. Gerbeleu, V. B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [83] J. N. H. Reek, B. de Bruin, P. Hauwert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2726–2729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2660–2663.
- [84] J.-M. Beau, A. Valade, D. Urban, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 1023–1027.
- [85] K. Severin, A. Buryak, *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 540–543.
- [86] O. Ramström, R. Larsson, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 285–291.
- [87] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [88] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics* **2004**, *23*, 5493–5502.
- [89] G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275–286.
- [90] F.-X. Chen, A. Kina, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, *8*, 341–344.
- [91] M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 959–1064.
- [92] F. Eggers, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2007**.
- [93] G. Hu, L. Huang, R. H. Huang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15615–15617.
- [94] D. G. Hall, *Boronic Acids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [95] J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter, B. Wang, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11205–11209.
- [96] J. P. Lorand, J. O. Edwards, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 769–774.
- [97] G. Springsteen, B. Wang, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5291–5300.
- [98] S. Gao, W. Wang, B. Wang, *Bioorg. Chem.* **2001**, *29*, 308–320.
- [99] S. Gao, W. Wang, B. Wang, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1209–1212.
- [100] S. Shinkai, M. Takeuchi, *Trends in Anal. Chem.* **1996**, *15*, 418–424.
- [101] W. Wang, X. Gao, B. Wang, *Curr. Org. Chem.* **2002**, *6*, 1285–1317.
- [102] T. D. James, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *218*, 159–200.
- [103] T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2038–2050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1910–1922.
- [104] T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, R. Iguchi, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8982–8987.

- [105] H. Eggert, J. Frederiksen, C. Morin, J. C. J. Norrild, *Org. Chem.* **1999**, *64*, 3846–3852.
- [106] J. Yoon, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5874–5875.
- [107] D. P. Adhikiri, M. D. Heagy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7893–7896.
- [108] S. Arimori, L. I. Bosch, C. J. Ward, T. D. James, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4553–4555.
- [109] L. A. Cabell, M.-K. Monahan, E. V. Anslyn, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7753–7756.
- [110] P. J. Duggan, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 291–299.
- [111] B. D. Smith, *Supramolec. Chem.* **1996**, *7*, 55–60.
- [112] S. Gardiner, B. Smith, P. Duggan, M. Karpa, G. Griffin, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2857–2864.
- [113] H. Yu, B. Wang, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2719–2725.
- [114] R. J. Ferrier, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1978**, *35*, 31–80.
- [115] P. J. Duggan, E. M. Tyndall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1325–1339.
- [116] K. Ishihara, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 527–538.
- [117] H. Yamamoto, K. Ishihara, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 527–538.
- [118] E. M. Tyndall, P. J. Duggan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1325–1339.
- [119] Z.-J. Bao, *Synlett* **2006**, 2679–2680.
- [120] A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759–4763.
- [121] N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11–59.
- [122] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [123] A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [124] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685–4696.
- [125] H. G. Kuivila, A. H. Keough, E. J. Soboczenski, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 780–783.
- [126] H. L. Weith, J. L. Wiebers, P. T. Gilham, *Biochem.* **1970**, *9*, 4396–4401.
- [127] G. Wulff, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2093–2102.
- [128] B. D. Smith, S. J. Gardiner, T. A. Munro, M.-F. Paugam, J. A. Riggs, *J. Incl. Phen. and Mol. Recogn. Chem.* **1998**, 121–131.

- [129] G. T. Morin, M.-F. Paugam, M. P. Hughes, B. D. Smith, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2724–2728.
- [130] B. D. Smith, P. R. Westmark, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9343–9344.
- [131] B. D. Smith, P. R. Westmark, S. J. Gardiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11093–11100.
- [132] P. J. Duggan, S. P. Draffin, S. A. M. Duggan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 917–920.
- [133] P. J. Duggan, T. M. Altamore, E. S. Barrett, M. S. Sherburn, M. L. Szydzik, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3489–3491.
- [134] P. J. Duggan, M. J. Karpa, G. J. Griffin, S. J. Freudigmann, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3669–3678.
- [135] T. D. James, L. I. Bosch, T. M. Fyles, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11175–11190.
- [136] O. Hirata, Y. Kubo, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11211–11218.
- [137] T. Liebert, M. Meiland, T. Heinze, W. Guenther, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 469–472.
- [138] B. Wang, V. V. Karnati, X. Gao, S. Gao, W. Yang, W. Ni, S. Sankar, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 3373–3377.
- [139] T. D. James, M. D. Phillips, T. M. Fyles, N. P. Barwell, *Chem. Commun.* **2009**, 6577–6559.
- [140] J. C. Norrild, H. Eggert, J. Frederiksen, C. Morin, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3846–3852.
- [141] B. Wang, W. Yang, L. Lin, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7981–7984.
- [142] B. Wang, X. Gao, Y. Zhang, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9111–9117.
- [143] T. James, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *277*, 107–152.
- [144] T. Shinbo, K. Nishimura, T. Yamaguchi, M. Sugiur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 349–351.
- [145] S. Shinkai, K. Tsukagoshi, Y. Ishikawa, T. Kunitake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1039–1041.
- [146] B. D. Smith, M.-F. Paugam, J. A. Riggs, *Chem. Commun.* **1996**, 2539–2540.
- [147] J. C. Norrild, H. Eggert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2583–2588.
- [148] M. P. Nicholls, P. K. C. Paul, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1434–1441.
- [149] O. Mitsunobu, M. Yamada, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 935–939.
- [150] T. Y. S. But, P. H. Toy, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1340–1355.

- [151] K. C. K. Swamy, N. N. B. Kumar, E. Balaraman, K. V. P. P. Kumar, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2551–2651.
- [152] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28.
- [153] D. L. Hughes, *Org. React.* **1992**, *42*, 335–656.
- [154] D. Camp, I. D. Jenkin, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1835–1839.
- [155] D. L. Hughes, R. A. Reamer, J. J. Bergan, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6487–6491.
- [156] T. Tsunoda, F. Ozaki, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5081–5082.
- [157] T. Tsunoda, Y. Yamamiya, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1639–1642.
- [158] K. W. Scott, N. Calderon, H. Y. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327–3329.
- [159] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3825–3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740–3747.
- [160] J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1889–1964.
- [161] S. Blechert, M. Schuster, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036–2056.
- [162] A. Fürstner, *Top. Catal.* **1998**, *4*, 285–299.
- [163] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [164] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [165] C. E. Diesendruck, E. Tzur, N. G. Lemcoff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4185–4203.
- [166] Y. Chauvin, J.-L. Hérisson, *Macromol. Chem.* **1970**, *141*, 161–176.
- [167] A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449–451.
- [168] A. J. Jiang, Y. Zhao, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16630–16631.
- [169] J. Prunet, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2932–2936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3322.
- [170] K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133–4140.
- [171] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.

- [172] R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, L. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [173] R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
- [174] R. H. Grubbs, P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041.
- [175] W. A. Herrmann, T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631–2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493.
- [176] S. P. Nolan, J. Huang, E. D. Stevens, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678.
- [177] A. J. Arduengo, III., H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [178] R. H. Grubbs, M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [179] A. H. Hoveyda, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [180] S. Blechert, S. Gessler, S. Randl, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973–9976.
- [181] A. H. Hoveyda, J. J. V. Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954–4955.
- [182] S. Blechert, H. Wakamatsu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794–796.
- [183] S. Blechert, H. Wakamatsu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2509–2511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403–2405.
- [184] W. E. Piers, P. E. Romero, R. McDonald, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6287–6291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6161–6165.
- [185] M. R. Buchmeiser, L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5761–5770.
- [186] F. Verpoort, N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. V. Mierde, C. Vercaemst, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4654–4661.
- [187] K. Grela, A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318–9325.
- [188] S. Blechert, S. Maechling, K. Vehlouw, *Organometallics* **2006**, *25*, 25–28.
- [189] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6906–6922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786–6801.
- [190] D. Bartscher, K. Grela, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 450–462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 442–454.

- [191] Autorenkollektiv, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1–265.
- [192] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748–3759.
- [193] H. K. Patney, M. N. Paddon-Row, D. D. Chau, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 2423–2446.
- [194] K. Alder, H. F. Rickert, *Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 1–27.
- [195] S. Saunders, R. M. Jarret, P. Pramanik, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3735–3739.
- [196] H. K. Patney, M. N. Paddon-Row, R. N. Warrener, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3908–3917.
- [197] W. Albrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348, 31–49.
- [198] J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 501–516.
- [199] H. Hart, C.-Y. Lai, G. Chukuemeka Nwokogu, S. Shamouilian, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5203–5224.
- [200] A. Baran, A. Günel, M. Balci, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4370–4375.
- [201] R. Gigg, C. D. Warren, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 2367–2371.
- [202] F. Fabris, E. Rosso, A. Paulon, O. De Lucchi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4835–4837.
- [203] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4256–4264.
- [204] H. E. Simmons, R. D. Smith, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1973**, 5, 855–858; *Org. Synth.* **1961**, 41, 72–75.
- [205] D. J. Burnell, S. M. Ogbomo, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 3838–3848.
- [206] T. L. Davis, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 493–504.
- [207] F. Fahrenkrug, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2003**.
- [208] T. L. Davis, V. F. Harrington, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 129–132.
- [209] E. Kiehlmann, R. W. Lauener, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 335–344.
- [210] G. Rousseau, R. Paugam, M.-C. Roux, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4303–4310.
- [211] P. H. Buist, J. M. Findlay, G. Leger, R. A. Pon, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3891–3894.
- [212] U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3294–3303.
- [213] O. Winkelmann, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2005**.
- [214] M. R. Buchmeiser, O. Nuyken, J. O. Krause, K. Wurst, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 777–784.

- [215] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210–4212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038–4040.
- [216] T. Watanabe, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207–210.
- [217] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168.
- [218] A. Baudoin, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4223–4229.
- [219] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.
- [220] S. Machay, *Chemische Abschlussarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2009**.
- [221] T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5876–5879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5792–5795.
- [222] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- [223] V. Fadeeva, V. Tikhova, O. Nikulicheva, *J. Anal. Chem.* **2008**, *63*, 1094–1106.
- [224] <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/> (Stand: **22.12.2009**).
- [225] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *71*, 513–529; deutsche Ausgabe: K.-H. Hellwich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3423–3432.
- [226] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1513–1545; deutsche Ausgabe: K.-H. Hellwich, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3967–3984.
- [227] W. H. Powell, H. A. Favre, D. Hellwinkel, H. A. Smith, Jr., S. S.-C. Tsay, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 809–834; deutsche Ausgabe: K.-H. Hellwich, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6023–6033.
- [228] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 567–583.
- [229] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.
- [230] K. C. Nicolaou, C. N. C. Boddy, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 723–726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 701–704.
- [231] H. Deleuze, R. Faivre, V. Herroguéz, *Chem. Commun.* **2002**, 2822–2823.
- [232] J. F. Stoddart, P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6330–6353.
- [233] J. Buendia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2778–2785.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Dennis Stoltenberg, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon wurden von mir an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, den 07. Januar 2010

Dennis Stoltenberg

