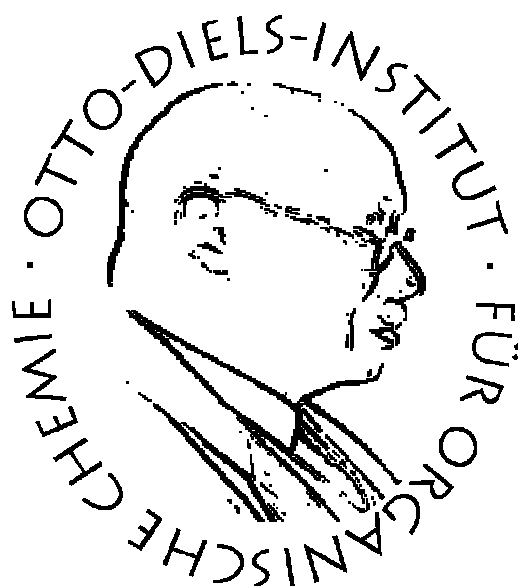


**Design und Synthese
Möbius-topologischer und
Möbius-aromatischer
Kohlenwasserstoffe**



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

vorgelegt von
Gaston R. Schaller

Kiel 2012

Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Herges

Zweite Gutachterin: Prof. Dr. A. Staubitz

Tag der mündlichen Prüfung: 28.01.2013

Zum Druck genehmigt: 28.01.2013

Prof. Dr. W. J. Duschl (Dekan)

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Rainer Herges
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
im Zeitraum vom Dezember 2007 bis Dezember 2012 angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Gaston R. Schaller, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel,

(Gaston R. Schaller)

Veröffentlichungen

1)

Hindered Rotation in an “Exploded” Biphenyl

O. S. Miljanic, S. Han, D. Holmes, G. R. Schaller, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Commun.* **2005**, 2606-2608.

2)

Novel Loop-Like Aromatic Compounds: A further Step on the Road to Nanobelts and Nanotubes

V. Rajuri, D. Ajami, G. R. Schaller, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 30.1-30.6.

3)

Singly and Doubly Twisted [36]Annulenes: Synthesis and Calculations

A. R. Mohebbi, E.-K. Mucke, G. R. Schaller, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, L. Ernst, C. Näther, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7767-7772.

4)

Aromatic Belts as Sections of Nanotubes in Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes

G. R. Schaller, R. Herges, Editors: M. A. Petrukhina, L. T. Scott, VCH-Wiley, New Jersey, **2012**, 259-289.

5)

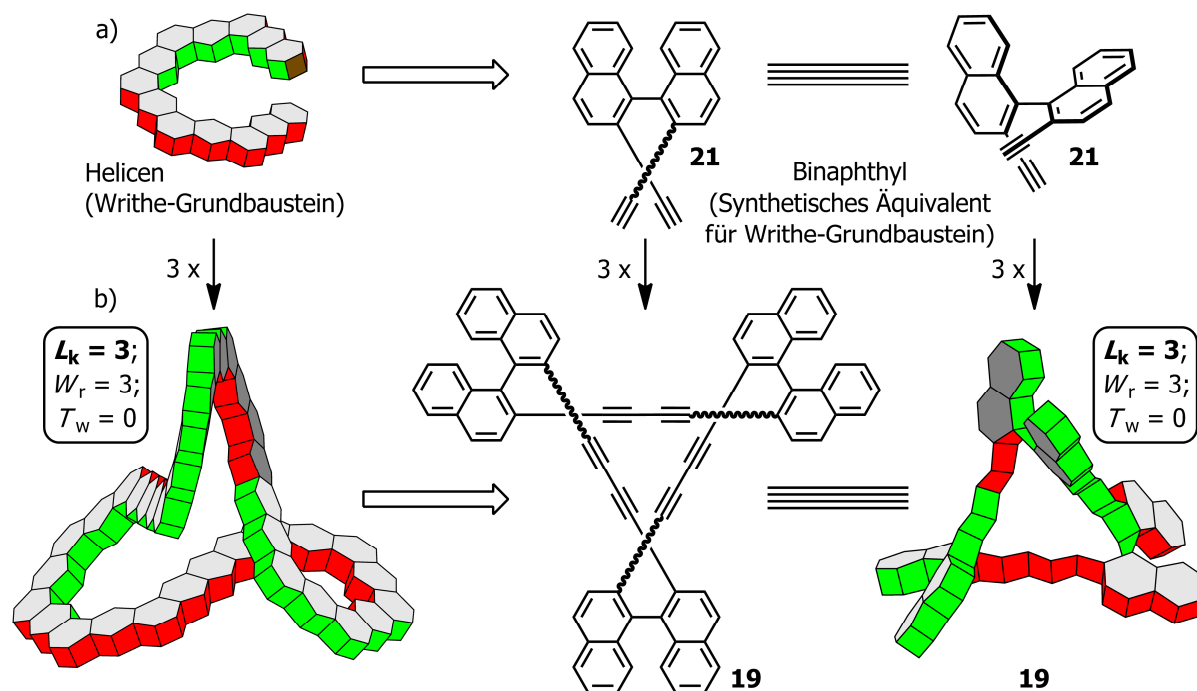
Möbius Molecules with Twists and Writhes

G. R. Schaller, R. Herges, *Chem. Commun.* **2013**, accepted. DOI: 10.1039/C2CC34763F

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Design und der Synthese Möbius-topologischer und Möbius-aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einer Linking Number größer als Eins ($|L_k| > 1$). Möbius-Moleküle sind bisher nur mit einer Linking Number von Eins ($|L_k| = 1$) bekannt. Die Zielverbindung dieser Arbeit, der Möbius-Ring **19**, repräsentiert die erste Möbius-topologische Struktur mit einer Linking Number von Drei ($|L_k| = 3$).

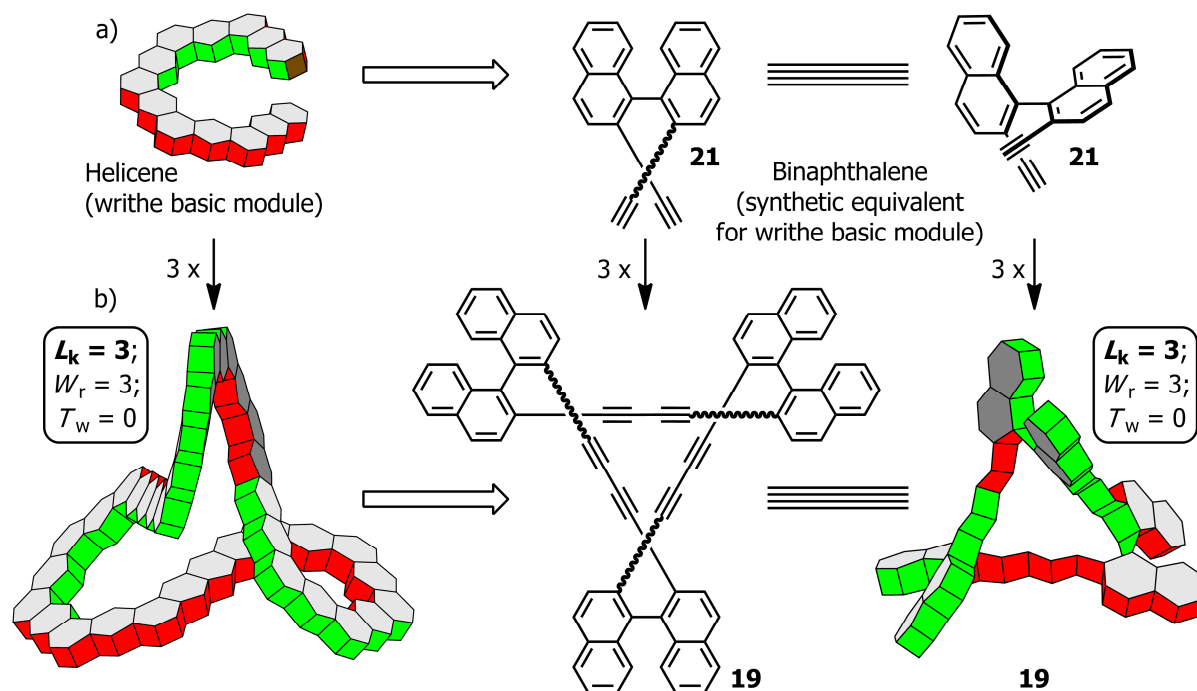
Nach einer kurzen Einführung der (topologischen) Parameter Linking Number (L_k), Twist (T_w) und Writhe (W_r) zur Beschreibung der Möbius- und Hückel-topologischen Komponenten, wird das zum Aufbau Möbius- (und Hückel-) topologischer Ringe neu entwickelte Designkonzept erläutert. Dieses Konzept macht sich das Homöomorphie-Prinzip zu Nutze (Călugăreanu Theorem: $L_k = T_w + W_r$), wonach energetisch ungünstige ($|L_k| = |T_w|$) Strukturen zunächst in energetisch günstige ($|L_k| = |W_r|$) Strukturen transformiert werden. Es wird dargestellt, wie die resultierende homöomorphe Struktur im Anschluss in stabile Writhe-Grundbausteine zerlegt werden kann und wie es möglich ist, daraus entsprechende synthetische Äquivalente zum schrittweisen synthetischen Aufbau eines Möbius-Ringes abzuleiten. Auf Basis des neuen Designkonzeptes wird die Struktur des Möbius-Ringes **19** abgeleitet und dessen Synthese beschrieben. Die Möbius-Topologie der Verbindung **19** wird sowohl durch eine computergestützte geometrieoptimierte Struktur als auch durch NMR-spektroskopische Daten nachgewiesen.



Abstract

The work presented deals with the design and synthesis of Möbius-topological and Möbius-aromatical hydrocarbons with a linking number greater than one ($|L_k| > 1$). Up to now, only Möbius molecules with a linking number equals one ($|L_k| = 1$) are known. The target molecule of this work, Möbius ring **19**, represents the first Möbius-topological structure with a linking number equals three ($|L_k| = 3$).

After a brief introduction of the (topological) parameters linking number (L_k), twist (T_w) and writhe (W_r), which are necessary for the description of Möbius-topological and Möbius-aromatical compounds, the newly developed design concept is explained. This concept makes use of the homeomorphic principle (Călugăreanu theorem: $L_k = T_w + W_r$), according to which energetic disfavoured ($|L_k| = |T_w|$) structures are transformed into energetic favored ($|L_k| = |W_r|$) structures. Subsequently, it is illustrated how the resulting homeomorphic compound is disassembled into stable writhe including building blocks, and hence how it is possible to derive the corresponding synthetical equivalents for a gradual synthesis of a Möbius ring. On the basis of this new design concept, the structure of the Möbius ring **19** is derived and its synthesis is described. The Möbius topology of compound **19** is proven by computational calculations and NMR spectroscopic data.



Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für die Vergabe dieses anspruchsvollen und interessanten Themas, dessen Reiz nicht zuletzt in der ausgewogenen Mischung aus synthetischen und theoretisch / konzeptionellen Herausforderungen lag. Gerade letztere endeten vielfach in intensiven Diskussionen über „Twist“ und „Writhe“ und haben stark dazu beigetragen, dass ich meinen Horizont auch themenübergreifend erweitern konnte. Für die vielen Ideen und Anregungen bin ich sehr dankbar. Bedanken möchte ich mich auch für das stets entgegengebrachte Vertrauen, die Unterstützung bei der Umsetzung eigener Ideen und besonders für die Ermöglichung meine Ergebnisse auf internationalen Tagungen präsentieren zu können.

All meinen jetzigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis Herges danke ich für die stets freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre, sowie für die Zusammenkünfte zum regen „wissenschaftlichen Austausch“ insbesondere nach Feierabend. Besonderer Dank gilt meinen Labormädels aus 209 (Franziska Otte, Anika Gehl, Sandra Ulrich und Michelle Holz), die immer für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben. Dank Euch kenne auch ich jetzt den Unterschied zwischen Leggings, Treggings und Jeggings. Tobias Tellkamp danke ich für die Hilfe bei der Umsetzung meiner zahlreichen Optimierungsarbeiten im Labor und am Institut.

Bei Prof. Dr. F. Sönnichsen und seinem Team bedanke ich mich für die Messungen zahlloser Spektren.

Bei Prof. Dr. K. Rissanen und seinen Mitarbeitern von der Universität Jyväskylä in Finnland bedanke ich mich für die unzähligen Bemühungen zur Anfertigung der Kristallstrukturanalysen

Ein großer Dank gilt dem technischen Personal des Otto-Diels-Institutes für die Bereitstellung der Chemikalien und die tatkräftige Unterstützung bei der Lösung der kleinen und großen Nöte.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen zahlreichen Praktikanten für die Reproduktion (und Vernichtung) diverser Zwischenprodukte.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Tobias Tellkamp und Daniel Plaul.

Inhalt

1 Einleitung	15
1.1 Möbius-Objekte im Alltag	15
1.2 Topologie	16
1.2.1 Definition und Namensgebung	16
1.2.2 In- und Extrinsische Eigenschaften / Topologiekategorie (Ein- und Zweiseitigkeit).....	17
1.2.3 Topologische Parameter.....	19
1.2.3.1 Twist (T_w).....	19
1.2.3.2 Writhe (W_r).....	20
1.2.3.3 Linking Number (L_k).....	23
1.2.4 Topologische Chiralität.....	24
1.2.5 “Cut-Test”	25
1.3 Möbius-Objekte in der Chemie	30
1.3.1 Wie alles begann	30
1.3.2 (Anti-) Aromatizität Möbius-topologischer Verbindungen	30
1.3.3 Theoretische Arbeiten	32
1.3.4 Synthetische und natürliche Möbius-Verbindungen	33
1.3.4.1 Synthesen und Konzepte von Walba	33
1.3.4.2 Synthesen und Konzepte von Herges.....	36
1.3.4.3 Synthesen und Konzepte von Osuka und Latos-Grażyński	37
1.3.4.4 Natürlich vorkommende Möbius-Verbindungen	38
2 Aufgabenstellung	39
3 Resultate und Diskussion	40
3.1 Design von Möbius-Verbindungen ($L_k = 1$)	40
3.1.1 Analyse des Herges-Konzeptes.....	40
3.1.2 Problematik des bisherigen Synthesekonzeptes.....	43
3.2 Design von Möbius-Verbindungen ($L_k > 1$)	44
3.2.1 (Twist- und Writhe-) Grundbausteine.....	44
3.2.2 Chiralität der (Writhe-) Grundbausteine	46
3.2.3 Verknüpfung der (Writhe-) Grundbausteine	48
3.2.4 Konstruktionsprinzip Hückel-topologischer ($ L_k > 0$, gerade) Verbindungen	49
3.2.5 Konstruktionsprinzip Möbius-topologischer ($ L_k > 1$, ungerade) Verbindungen.....	51
3.2.6 Konstruktionsprinzip Möbius-topologischer ($ L_k = 3$) Verbindungen	54
3.2.6.1 Gegenüberstellung der Konstruktionspläne	54

3.2.6.2 Vom Konstruktionsplan zur (chemischen) Synthese	56
3.3 Synthese einer Möbius-topologischen ($L_k = 3$) Verbindung	60
3.3.1 Computergestützte Analyse der konstruierten Möbius-Verbindung 19	60
3.3.2 (Retro-) Synthetische Überlegungen.....	62
3.3.3 Synthese der Grundkomponenten auf Basis eines Binaphthyl-Grundgerüsts.....	64
3.3.3.1 Syntheseplan A: Negishi-Route — Enantioselektiv	65
3.3.3.2 Syntheseplan B: Negishi-Route — Racemisch.....	66
3.3.3.3 Syntheseplan C: Grignard-Route	70
3.3.3.4 Syntheseplan D: Bestmann-Route	70
3.3.3.5 Synthesen auf Basis der Schlüsselkomponente 21	72
3.3.4 Synthese der Grundkomponenten durch Kupplung von Naphthyl-Einheiten	73
3.3.4.1 Synthese der substituierten Naphthyl-Einheiten	75
3.3.4.2 Metallorganische Kupplungen: Ullmann-, Suzuki-, Stille- und Negishi-Kupplung..	78
3.3.5 Synthese des Möbius-Moleküls 19 durch Cyclotrimerisierung.....	83
3.3.6 Synthese des Möbius-Moleküls 19 durch schrittweisen Aufbau	86
3.3.6.1 Variante A — Cyclisierung des Dimers 94	87
3.3.6.2 Variante B — Cyclisierung des Trimers 95	93
3.3.6.2.1 Synthese und Isolierung des Trimers 107	93
3.3.6.2.2 Diastereomerentrennung und Isomerisierung des Trimers 107	95
3.3.6.2.3 Synthese und Isolierung des Möbius-Ringes 19a/b	99
3.3.6.2.4 Analytik des Möbius-Ringes 19a/b	103
3.3.7 Alternative Möbius-Moleküle.....	106
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	110
4.1 Zusammenfassung.....	110
4.1.1 Topologische Parameter.....	110
4.1.2 Design Möbius-topologischer und Möbius-aromatischer Kohlenwasserstoffe	111
4.1.3 Synthese des Möbius-Ringes 19a/b	114
4.2 Ausblick.....	117
5 Experimenteller Teil	120
5.1 Abkürzungen	120
5.2 Generelle Methoden und Instrumente	123
5.2.1 Analytik.....	123
5.2.2 Arbeitstechniken	125
5.3 Synthesen der Grundkomponenten auf Basis von Binaphthyl.....	126

5.3.1 Variante 1 — <i>rac</i> -2,2'-Diod-1,1'-binaphthyl (28).....	126
5.3.2 Variante 2 — <i>rac</i> -2,2'-Diod-1,1'-binaphthyl (28).....	128
5.3.3 <i>rac</i> -2,2'-Di-(trimethylsilylethynyl)-1,1'-binaphthyl (31) und <i>rac</i> -Trimethyl- {[4-(trimethylsilyl)dibenzo[<i>c,g</i>]phenanthren-3-yl]ethynyl} silan (29).....	129
5.3.4 <i>rac</i> -2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-1,1'-binaphthyl (33) und <i>rac</i> -Triisopropyl- {[4-(triisopropylsilyl)dibenzo[<i>c,g</i>]phenanthren-3-yl]ethynyl} silan (30).....	132
5.3.5 Variante 1 — <i>rac</i> -2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (34)	136
5.3.6 Variante 1 — <i>rac</i> -2,2'-Diethynyl-1,1'-binaphthyl (21).....	138
5.3.7 Variante 2 — <i>rac</i> -2,2'-Diethynyl-1,1'-binaphthyl (21).....	140
5.3.8 Variante 3 — <i>rac</i> -2,2'-Diethynyl-1,1'-binaphthyl (21).....	141
5.3.9 Variante 4 — <i>rac</i> -2,2'-Diethynyl-1,1'-binaphthyl (21) und <i>rac</i> -2-Carbaldehyd-2'- ethynyl-1,1'-binaphthyl (136).....	142
5.3.10 <i>rac</i> -2,2'-Bis(bromethynyl)-1,1'-binaphthyl (22).....	144
5.3.11 (2,3-Dimethylbutan-2-yl){[2'-ethynyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethynyl}dimethyl- silan (24) und 2,2'-Bis{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethynyl}-1,1'- binaphthyl (32).....	146
5.3.12 Variante 1 — {[2'-Ethynyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethynyl}triisopropylsilan (25)	149
5.3.13 Variante 2 — {[2'-Ethynyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethynyl}triisopropylsilan (25)	151
5.4 Synthese des Bestmann-Reagenzes 35.....	152
5.4.1 Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (49).....	152
5.4.2 4-Acetamidobenzensulfonylazid (51)	154
5.4.3 Dimethyl(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (Bestmann-Reagenz; 35)	156
5.5 Synthese der Grundkomponenten auf Basis von Naphthyl.....	158
5.5.1 1-Bromnaphthyl-2-amin hydrochlorid (64)	158
5.5.2 1-Brom-2-iodnaphthyl (65).....	159
5.5.3 [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethynyl]trimethylsilan (66).....	161
5.5.4 [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethynyl](2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (67).....	163
5.5.5 [(1-Iodnaphthyl-2-yl)ethynyl]trimethylsilan (58).....	165
5.5.6 (2,3-Dimethylbutan-2-yl)[(1-iodnaphthyl-2-yl)ethynyl]dimethylsilan (59).....	167
5.5.7 1-Brom-2-ethylnaphthyl (68).....	169
5.5.8 2-Ethynyl-1-iodnaphthyl (69)	171
5.5.9 Trimethyl{[1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthyl-2-yl]ethynyl}- silan (60)	173

5.5.10 (2,3-Dimethylbutan-2-yl)dimethyl{[1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan (61).....	175
5.5.11 2-(2-Ethynyl-naphthyl-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (80)	177
5.5.12 Kalium{[1-(trifluorboryl)naphthyl-2-yl]ethinyl}(2,3-dimethylbutan-2-yl)-dimethylsilan (77)	179
5.5.13 Trimethyl{[1-(tributylstannyl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan (73).....	181
5.5.14 Variante 2 — <i>rac</i> -2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (34)	183
5.6 Synthesen zur Möbius-Verbindung 19.....	184
5.6.1 1,4-Bis(2'-{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)-buta-1,3-diin (105)	184
5.6.2 1,4-Bis[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin (94).....	187
5.6.3 2,2'-Bis[2'-{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin-1-yl]-1,1'-binaphthyl (107).....	190
5.6.4 2,2'-Bis{[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin-1-yl}-1,1'-binaphthyl (95) ..	194
5.6.5 1,6,11-(2,2')-Tri-1,1'-binaphthyl-cyclopentadecaphan-2,4,7,9,12,14-hexain (19)	196
5.7 Synthesen diverser Reagenzien.....	199
5.7.1 Dimethylhexylsilylacetylen (DMTSA).....	199
5.7.2 Ethinyltriisopropylsilan (TIPSA).....	200
5.7.3 (Bromethinyl)(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (137)	201
6 Anhang.....	203
6.1 Koordinaten geometrieoptimierter Strukturen	203
6.1.1 Möbius-Ring 19a/b ($ L_k = 3$).....	203
6.1.2 Möbius-Ring 19c/d ($ L_k = 1$)	205
6.1.3 Möbius-Ring 17a/b ($ L_k = 3$).....	207
7 Lebenslauf.....	209
8 Literatur.....	210

1 Einleitung

1.1 Möbius-Objekte im Alltag

Die meisten der uns im Alltag umgebenden Gegenstände sind zweiseitige Objekte mit einer Ober- und einer Unterseite. Die Vorstellung, dass sich unter alltäglichen Gegenständen auch einseitige Objekte (Möbius-Objekte) befinden, welche eine Unterscheidung von Ober- und Unterseite nicht zulassen, erscheint zunächst merkwürdig. Tatsächlich aber nimmt der Betrachter die einseitigen Möbius-Objekte nicht als solche wahr, weshalb Begriffe wie „Möbius-Objekt“ oder „einseitiges Objekt“ nur einen geringen Bekanntheitsgrad besitzen.

Die vermutlich bekanntesten Möbius-Objekte sind die Bilder und Skulpturen des niederländischen Künstlers und Grafikers Maurits Cornelis Escher und des schweizer Architekten, Künstlers und Designers Max Bill. (Abbildung 1-1) [1, 2] Aber auch alltägliche Abbildungen wie z.B. das Recycling-Logo gehören zu diesen Objekten. Das vermutlich älteste Möbius-Objekt ist der Retrogarde Kanon „Ma fin est mon commencement“ des Komponisten Guillaume de Machaut (1300-1377). Ein bekannteres Beispiel für Möbius-Musik ist der „Krebs-Kanon“ von Johann Sebastian Bach aus dem Jahre 1747 [3] und selbst in der Literatur lassen sich Möbius-Romane finden [4, 5, 6].

Viele weitere einseitige Möbius-Objekte verbergen sind in gewöhnlichen Gebrauchsgegenständen, so dass ein zweiter Blick auf diese durchaus lohnenswert sein kann.

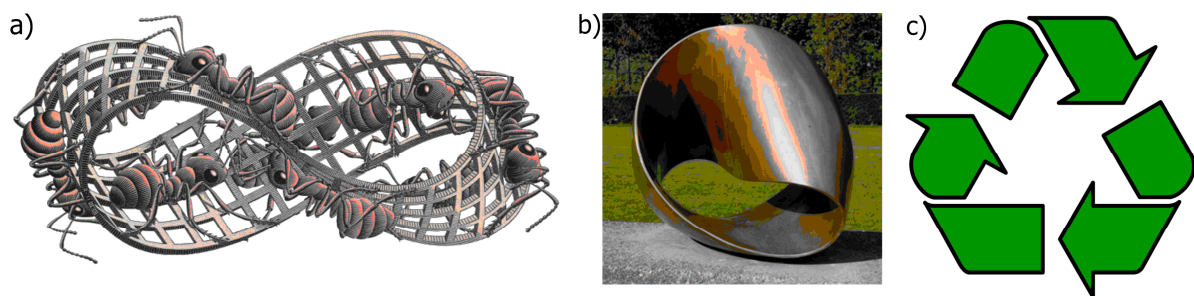
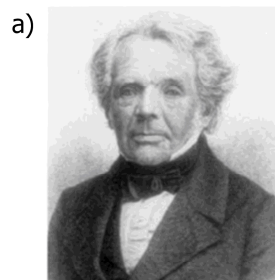


Abbildung 1-1: Möbius-Objekte: a) „Möbius Band II“ von M. C. Escher [1]; b) „Endless Ribbon“ von M. Bill [2]; c) Recycling-Logo.

1.2 Topologie

1.2.1 Definition und Namensgebung

Der Begriff „Topologie“ wurde durch die Mathematiker J. B. Listing und A. F. Möbius geprägt. Beide veröffentlichten im Jahre 1861 [7] bzw. 1865 [8] als Erste grundlegende Arbeiten zum Thema geschlossene einseitige Bänder. Obwohl Listings Publikation vier Jahre vor der von Möbius datiert ist, hat sich die Bezeichnung „Möbius-Objekt“ bzw. „Möbius-Topologie“ zur Beschreibung einseitiger Objekte mittlerweile weltweit durchgesetzt. (Abbildung 1-2)



August Ferdinand Möbius

Möbius, A. F. Über die Bestimmung des Inhaltes eines Polyeders, *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, Sitzung am 27. November **1865**, 17, 31-68.

1858 Sept. 22



Johann Benedict Listing

Listing, J. B., „Der Census räumlicher Komplexe oder die Verallgemeinerung des Euler'schen Satzes von den Polyedern“, *Abhandlungen der Mathematischen Classe der Königlich Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, vorgetragen am 7. Dez. **1861** 10, 97-182

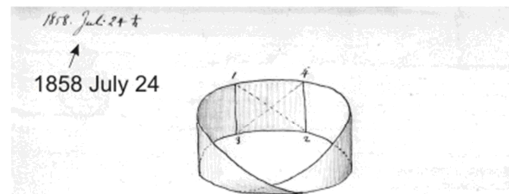
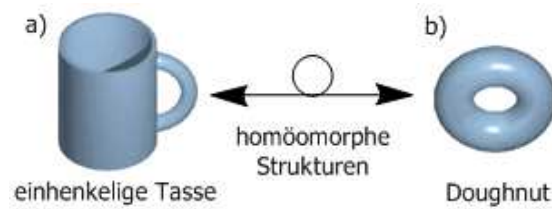


Abbildung 1-2: Auszüge aus den Arbeiten von a) A. F. Möbius [8] und b) J. B. Listing [7] zum Thema „Topologie“.

Heutzutage ist die Topologie ein weitreichendes Teilgebiet der Mathematik welches sich unter anderem mit der mathematischen Beschreibung derjenigen Eigenschaften von (ein- und zweiseitigen) Objekten bzw. geometrischen Strukturen befasst, welche bei stetigen Änderungen (topologisch erlaubte Transformationen) unverändert (invariant) bleiben. Topologisch erlaubte Transformationen sind im wesentlichen Streck- und Stauchungsoperationen bzw. sämtliche Transformationen abgesehen von Schneide-, Klebe- und Bohroperationen. [9]

Strukturen, welche durch topologisch erlaubte Transformationen ineinander überführt werden können, werden als homöomorphe Strukturen bezeichnet. Beispielsweise sind eine einhenkelige Tasse und ein Doughnut homöomorph zueinander. (Schema 1-1)



Schema 1-1: Homöomorphe Strukturen: a) einhenkelige Tasse; b) Doughnut.

1.2.2 In- und Extrinsische Eigenschaften / Topologiekategorie (Ein- und Zweiseitigkeit)

Bei der topologischen Beschreibung von Objekten wird zwischen intrinsischen (inneren) und extrinsischen (äußeren) Eigenschaften unterschieden. Intrinsische Eigenschaften sind Charakteristika eines Objektes selbst und können durch topologisch erlaubte Transformationen verändert werden. Extrinsische Eigenschaften werden durch das Verhalten des Objektes im dreidimensionalen Raum bestimmt und durch die topologisch erlaubten Transformationen nicht verändert. [9, 10, 11, 12, 13]

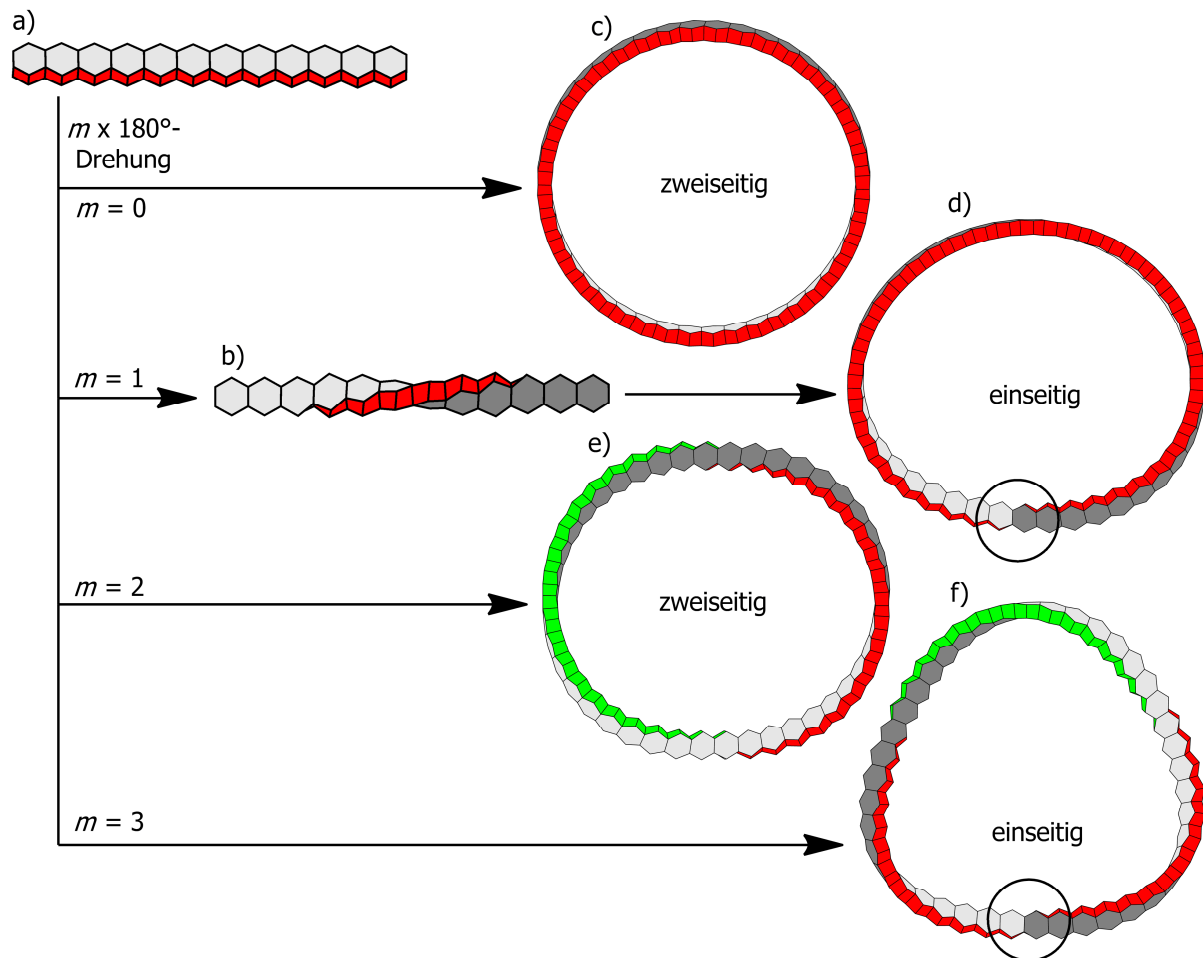
Die homöomorphen Strukturen „einhenkelige Tasse“ und Doughnut (Schema 1-1) besitzen jeweils ein „Loch“ in ihrer geometrischen Struktur. Unabhängig von der durchgeführten topologisch erlaubten Transformation, wird das Loch in jeder anderen homöomorphen Struktur wieder zu finden sein. Lediglich eine topologisch verbotene Transformation, in diesem Fall eine Klebeoperation, würde das „Loch“ schließen können. Das Vorhandensein des „Lochs“ ist somit eine extrinsische Eigenschaft. Die Größe oder die Form des „Lochs“ ist hingegen eine intrinsische Eigenschaft der jeweiligen homöomorphen Struktur.

Die Topologiekategorie bzw. die Ein- oder Zweiseitigkeit eines Objektes ist ebenfalls eine extrinsische Eigenschaft welche nur durch das Verhalten des Objektes im dreidimensionalen Raum zustande kommt. In Schema 1-2 sind vier verschiedene ein- und zweiseitige Ringe dargestellt.

Ring (c) repräsentiert den „klassischen“ (zweiseitigen) Ring mit einer Außen- (dunkelgrau) und einer Innenseite (hellgrau), sowie einer vorderen (rot) und hinteren Kante (grün; in der Abbildung nicht sichtbar). Ein Auto das gedanklich auf der Außenseite (dunkelgrau) des Ringes (c) fährt kann niemals auf die Innenseite (hellgrau) gelangen ohne dabei eine Kante (rot oder grün) zu überqueren. Um an den Ausgangsort zurückzukehren ist eine Umrundung notwendig.

Ring (d) repräsentiert den „klassischen“ (einseitigen) Möbius-Ring, welcher sich formal folgendermaßen aus Ring (c) ableiten lässt: Ring (c) wird gedanklich zerschnitten, eines der Schnittenden wird um $1 \times 180^\circ$ quer zu dessen Längsachse gedreht und schließlich mit dem anderen Schnittende wieder verklebt (Das Schneiden und Kleben gehört zu den topologisch verbotenen Transformationen). Der so entstandene Ring (d) besitzt nur eine Seite und eine Kante, illustriert durch das Aufeinandertreffen der vormals dunkelgrauen Außen- und hellgrauen Innenseite (in der

Abbildung durch den Kreis gekennzeichnet) bzw. der roten Vorder- und der grünen Hinterkante (in der Abbildung nicht sichtbar). Ein Auto das wiederum gedanklich auf dem Ring entlang fährt kann jetzt von dem hellgrauen in den dunkelgrauen Bereich wechseln ohne dabei eine Kante zu überqueren. Um an den Ausgangsort zurückzukehren sind nun zwei Umrundungen notwendig.



Schema 1-2: Konstruktion ein- und zweiseitiger Ringe (c, d, e, f) aus um $m \times 180^\circ$ verdrehten linearen Bändern (a, b).

Genaugenommen kann ein einseitiges und einkantiges Objekt keine zwei Färbungen (hell- und dunkelgrau für eine Seite bzw. rot und grün für eine Kante) aufweisen. Zur Veranschaulichung des Zustandekommens eines solchen Objektes aus klassischen zweiseitigen Objekten, wird das Prinzip der zwei Färbungen grundsätzlich beibehalten, da einseitige Objekte (visuell) nur schwerlich als solche wahrgenommen werden. Wann immer unterschiedlich gefärbte Seiten und Kanten aufeinander treffen, handelt es sich um einseitige Objekte. Treffen nur gleich gefärbte Seiten und Kanten aufeinander, so handelt es sich um zweiseitige Objekte.

Ring (e) ist zweiseitig und ergibt sich formal aus Ring (c), indem dieser zerschnitten, ein Ende um $2 \times 180^\circ$ quer zu dessen Längsachse gedreht und schließlich wieder mit dem anderen Ende verklebt wird.

Ring (f) ist einseitig und entsteht analog, nur dass in diesem Fall die Schnittenden um $3 \times 180^\circ$ gedreht werden müssen, bevor sie wieder zusammengeklebt werden.

Im Allgemeinen ist ein Ring, der aus $m \times 180^\circ$ Drehungen eines linearen Bandes (a) aufgebaut ist bzw. solche Drehungen beinhaltet, immer dann zweiseitig, wenn gilt $m = 0, 2, 4, 6$, etc. und immer dann einseitig, wenn gilt $m = 1, 3, 5$, etc. (Schema 1-2)

1.2.3 Topologische Parameter

1.2.3.1 Twist (T_w)

Wie aus Schema 1-2 hervorgeht, können verschiedene ein- und zweiseitige (topologische) Objekte unter anderem durch das Einbringen einer oder mehrerer $m \times 180^\circ$ Drehungen in den Ring konstruiert werden. Derartige Drehungen werden in dem geschlossenen Ring als Twist (T_w) bezeichnet und in Einheiten von π angegeben. Beispielsweise entspricht ein Twist (T_w) von Eins einer Drehung um 180° , ein Twist (T_w) von 1.5 einer Drehung um 270° und ein Twist (T_w) von Zwei einer Drehung um 360° . Der Twist (T_w) kann jeden Wert aus dem Zahlenbereich der reellen Zahlen annehmen.

Mathematisch betrachtet entspricht der Twist (T_w) der Summe aller Diederwinkel welche sich aus den jeweiligen im rechten Winkel zur Molekülebene (hypothetisch) konstruierten Normalvektoren ergeben. (Abbildung 1-3a,b) [14, 15]

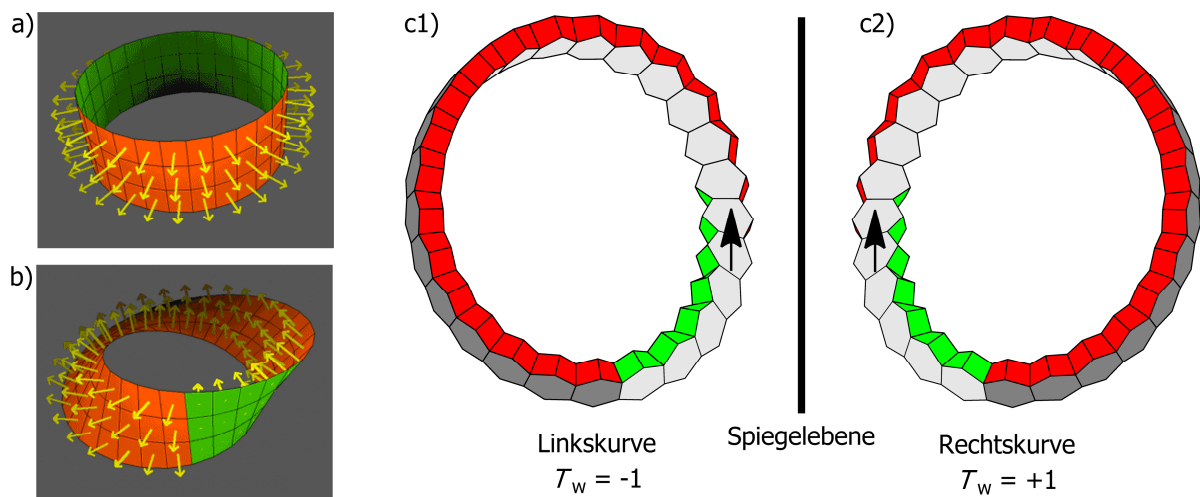
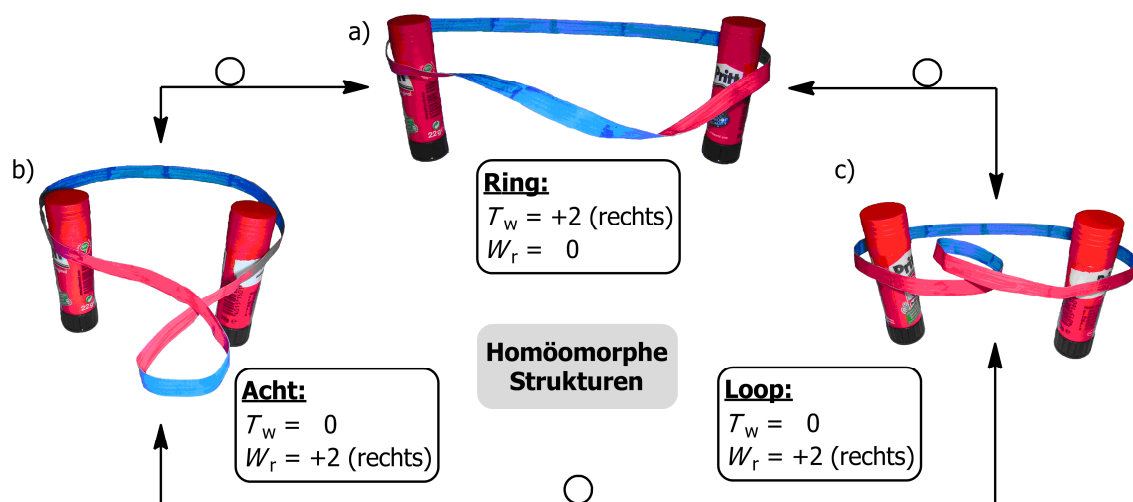


Abbildung 1-3: Senkrecht zur Ringebene konstruierte Normalenvektoren eines (a) zweiseitigen und (b) einseitigen Ringes. Aus den Diederwinkeln der Normalenvektoren wird der Twist (T_w) des Ringes bestimmt. Durch die Zuweisung einer Richtung sind die Ringe (c1) und (c2) topologisch chiral.

Wird dem Ring gleichzeitig eine Richtung zugewiesen, so ist der im geschlossenen Ring eingebrachte Twist (T_w) richtungsabhängig. Der Twist (T_w) kann entweder eine Links- oder eine Rechtskurve beschreiben. Die Richtungsabhängigkeit des Twists (T_w) wird durch das Zuweisen eines Vorzeichens ($-T_w$ für eine Linkskurve; $+T_w$ für eine Rechtskurve) definiert. (Abbildung 1-3c) Zwei Ringe mit einem unterschiedlichen Vorzeichen für den Twist (T_w) sind topologisch chiral. (Abbildung 1-3c) Auch der topologische Parameter Twist (T_w) zählt zu den intrinsischen Eigenschaften eines Objektes.

1.2.3.2 Writhe (W_r)

In Schema 1-3 sind drei homöomorphe Grenzstrukturen eines geschlossenen Ringes dargestellt. Die Strukturen (a), (b) und (c) ergeben sich allein dadurch, dass die roten Pfosten aufeinander zu oder voneinander weg bewegt werden, was topologisch erlaubten Operationen entspricht. Struktur (a) zeigt einen Ring mit zwei Twists ($T_w = 2$), Struktur (b) weist die Form einer Acht auf ohne einen Twist ($T_w = 0$) und Struktur (c) weist die Form eines Loops auf, ebenfalls ohne einen Twist ($T_w = 0$). Anstelle des Twistes (T_w) beinhalten die Strukturen (b) und (c) jeweils Selbstüberschneidungen (C) welche durch den Writhe (W_r) zum Ausdruck gebracht werden. Topologisch betrachtet wurde der Twist (T_w) aus Struktur (a) in Writhe (W_r) der Struktur (b) bzw. (c) konvertiert. [16]



Schema 1-3: Homöomorphe Grenzstrukturen (a) eines Ringes mit $T_w = 2$; (b) eines achtförmigen Gebildes mit $W_r = 2$ und (c) eines loopartigen Gebildes mit $W_r = 2$.

Der Writhe (W_r) ist definiert als die mittlere Anzahl der Selbstüberschneidungen (C) eines Objektes im dreidimensionalen Raum. [14, 15, 17] Eine exakte mathematische Definition des Writhe (W_r) wurde von Klenin und Langowski aufgestellt. [18]

Im Gegensatz zum Twist (T_w) ist der Writhe (W_r) weniger intuitiv zu verstehen und schwieriger zu „visualisieren“. Nichtsdestotrotz, in einfachen Fällen in denen unter anderem Twist (T_w) und Writhe (W_r) ganzzahlige Werte annehmen und die Selbstüberschneidung (C) annähernd senkrecht „Seite auf Seite“ oder „Kante auf Kante“ erfolgt, lässt sich der Writhe (W_r) eines Objektes visuell bestimmen. [16] Wird das Objekt parallel zu den drei kartesischen Koordinaten betrachtet ergibt sich der Writhe (W_r) aus der Summe aller positiven und negativen Selbstüberschneidungen (C) ($W_r = C_x + C_y + C_z$). Das Vorzeichen der Selbstüberschneidung (C) folgt aus der Richtung welche dem Objekt zugewiesen wurde. Folgt man dem Objekt entlang der zugewiesenen Richtung bis an einen Selbstüberschneidungspunkt, so wird dieser als positive Selbstüberschneidung (C) gewertet, wenn der darunterliegende Strang von rechts nach links verläuft. Bei einer negativen Selbstüberschneidung (C) verläuft der darunterliegende Strang von links nach rechts. (Abbildung 1-4)

In Abbildung 1-5 und Abbildung 1-6 wird die Prozedur zur visuellen Bestimmung des Writhe (W_r) anhand eines zweiseitigen Objektes illustriert.

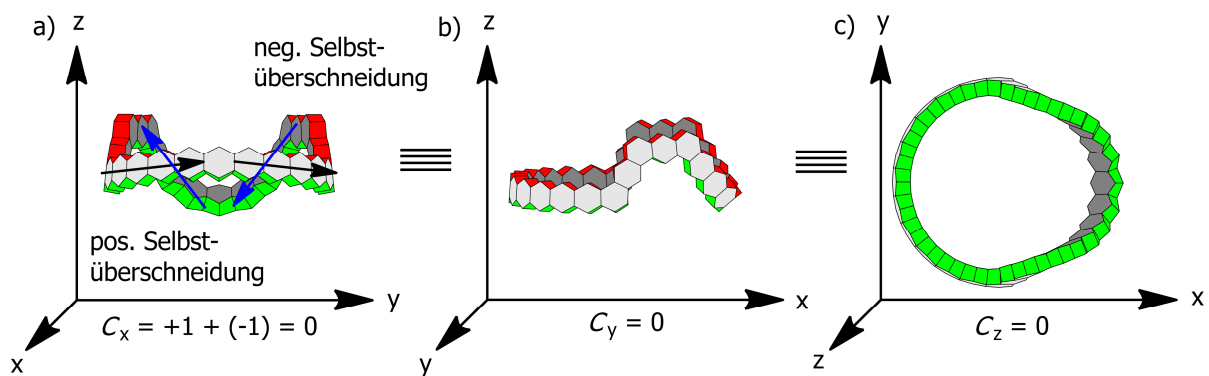


Abbildung 1-4: Vereinfachtes Prinzip zur visuellen Bestimmung des Writhe (W_r). Der Writhe (W_r) ergibt sich aus der Summe aller positiven und negativen Selbstüberschneidungen. (a) Ansicht mit je einer positiven und einer negativen Selbstüberschneidung; (b) und (c) Ansichten ohne Selbstüberschneidungen.

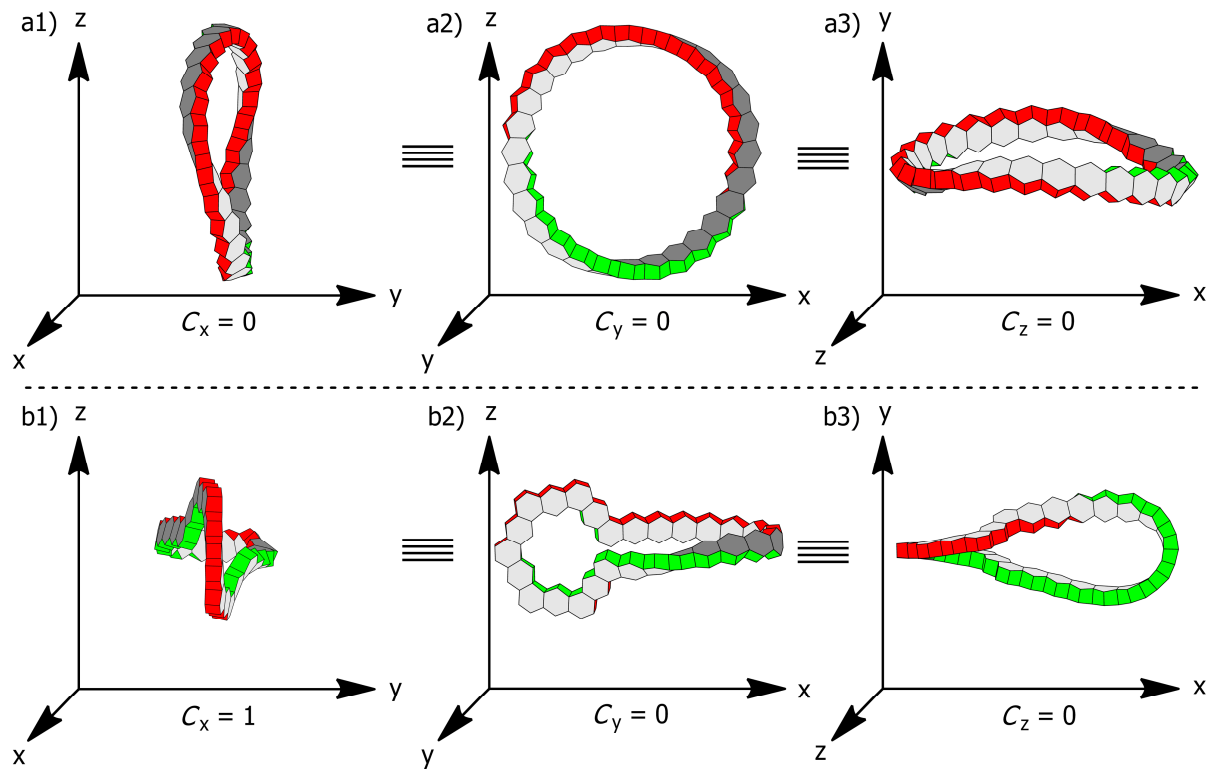


Abbildung 1-5: Bestimmung des Writhes (W_r) einer zweiseitigen Struktur. (a1) – (a3) Ansichten einer homöomorphen Grenzstruktur mit $T_w = 2$ und $W_r = 0$ ohne Selbstüberschneidungen. (b1) – (b3) Ansichten einer homöomorphen Grenzstruktur mit $T_w = 1$ und $W_r = 1$ mit einer Selbstüberschneidung.

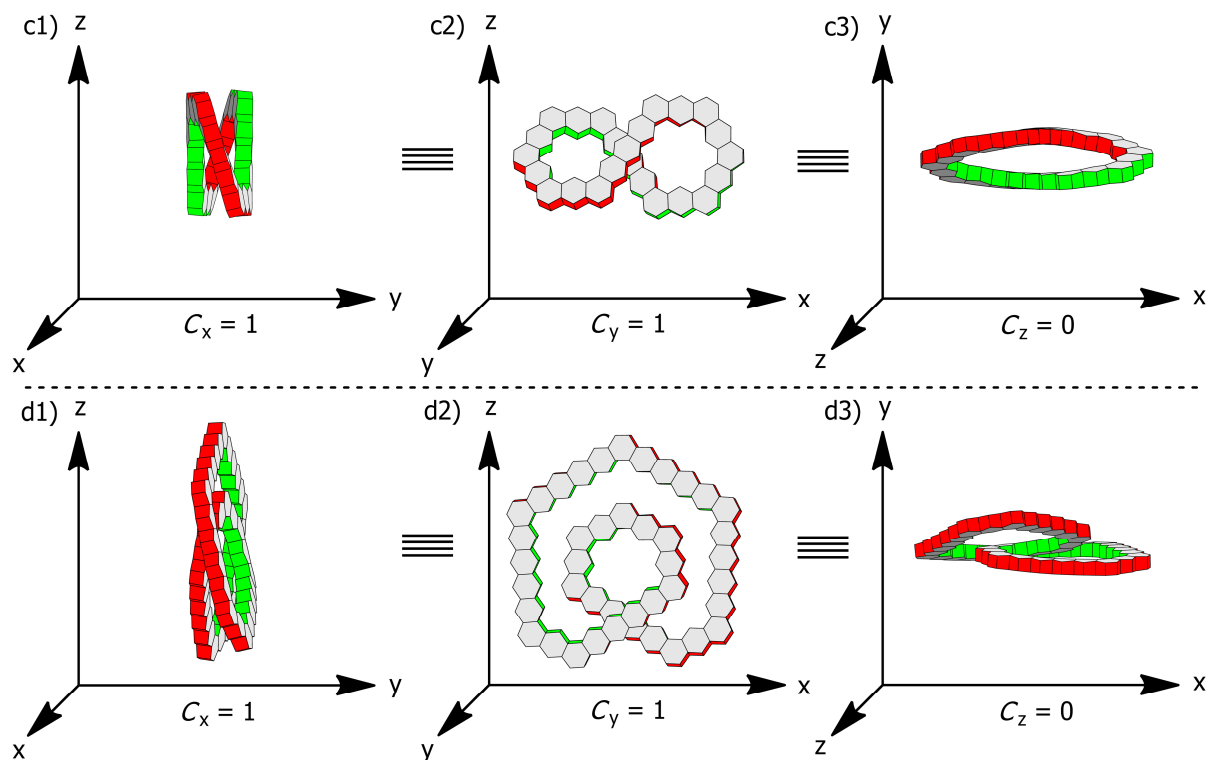


Abbildung 1-6: Bestimmung des Writhes (W_r) einer zweiseitigen Struktur. (c1) – (c3) Ansichten einer homöomorphen Grenzstruktur mit $T_w = 0$ und $W_r = 2$ mit zwei Selbstüberschneidungen. (d1) – (d3) Ansichten einer homöomorphen Grenzstruktur mit $T_w = 0$ und $W_r = 2$ mit zwei Selbstüberschneidungen.

Der Writhe (W_r) wird, wie auch der Twist (T_w), in Einheiten von π angegeben und kann jeden Wert aus dem Zahlenbereich der reellen Zahlen annehmen. Wird dem betrachteten Objekt eine Richtung zugewiesen, so ist der im Objekt eingebrachte Writhe (W_r) ebenfalls richtungsabhängig. Der Writhe (W_r) kann entweder eine Links- oder Rechtskurve beschreiben. Die Richtungsabhängigkeit des Writhe (W_r) wird durch das Zuweisen eines Vorzeichens ($-W_r$ für eine Linkskurve; $+W_r$ für eine Rechtskurve) definiert. (Schema 1-4 oben) Zwei Objekte mit unterschiedlichen Vorzeichen für den Writhe (W_r) sind topologisch chiral. Der topologische Parameter Writhe (W_r) zählt ebenfalls zu den intrinsischen Eigenschaften eines Objektes.

1.2.3.3 Linking Number (L_k)

Da Twist (T_w) und Writhe (W_r) ganz oder teilweise ineinander umwandelbar sind (Schema 1-3, Abbildungen 1-5 und 1-6) und jeden Wert aus dem Zahlenbereich der reellen Zahlen annehmen können, gehören sie zu den intrinsischen Eigenschaften eines Objektes. Zur Beschreibung der Topologiekategorie (Ein- oder Zweiseitigkeit) sind sie daher unbrauchbar.

Beide Parameter (Twist (T_w) und Writhe (W_r)) sind durch das Călugăreanu theorem miteinander verknüpft. [19] Die Summe beider Parameter ist die Linking Number (L_k), welche immer eine ganze Zahl ist und ebenfalls in Einheiten von π angegeben wird. Es gilt: $L_k = T_w + W_r$.

Die Linking Number (L_k) ist demnach eine extrinsische Eigenschaft; eine objektspezifische Konstante. Über die Linking Number (L_k) lässt sich die Topologiekategorie (Ein- oder Zweiseitigkeit) eines Objektes eindeutig beschreiben. [14, 15]

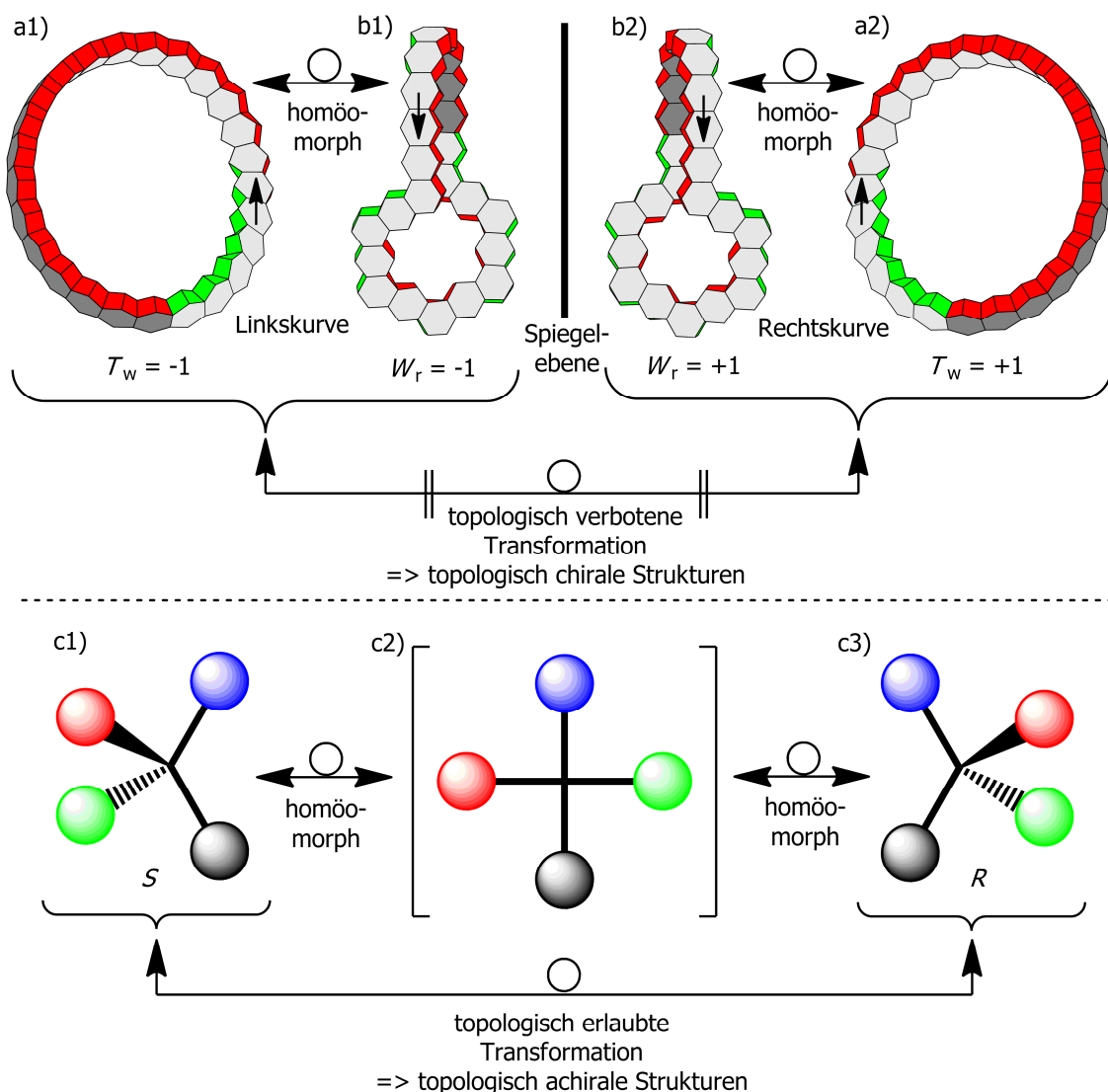
- Ist ein Objekt zweiseitig, so gilt: $|L_k| = 0, 2, 4, 6, \text{etc.}$
- Ist ein Objekt einseitig (Möbius-Objekt), so gilt: $|L_k| = 1, 3, 5, 7, \text{etc.}$

Wird dem betrachteten Objekt eine Richtung zugewiesen, so muss folglich, neben dem Twist (T_w) und dem Writhe (W_r), auch die Linking Number (L_k) richtungsabhängig sein. Eine positive Linking Number ($+L_k$) beschreibt eine Rechtskurve und eine negative Linking Number ($-L_k$) beschreibt eine Linkskurve im dreidimensionalen Raum. Da Twist (T_w) und Writhe (W_r) formal auch gegensätzliche Vorzeichen aufweisen und sich somit ganz oder teilweise kompensieren können, ist letztlich das Vorzeichen der Linking Number (L_k) ausschlaggebend für die Richtung des Objektes im dreidimensionalen Raum. Alle topologische Objekte, mit Ausnahme derjenigen mit der Linking Number Null ($L_k = 0$), sind topologisch chiral.

1.2.4 Topologische Chiralität

Die topologische Chiralität gehört zu den extrinsischen Eigenschaften und wird bei durch das Vorzeichen der Linking Number (L_k) kenntlich gemacht.

Die (in der Chemie) gängigen Chiralitätsarten (zentrale, axiale, helicale und planare Chiralität) sind, im Gegensatz zu topologischen Chiralität, intrinsische Eigenschaften und daher für topologische Betrachtungen nicht von Bedeutung. [9, 10] Im unteren Teil des Schemas 1-4 wird dieses Phänomen anhand eines Beispiels der zentralen Chiralität verdeutlicht. Die Strukturen (c1) und (c3) lassen sich durch topologisch erlaubte Transformationen (z. B. über Struktur (c2)) ineinander umwandeln; sind also identisch bzw. homöomorph.



Schema 1-4: Oben: topologisch chirale Strukturen; unten: topologisch achirale Strukturen.

Eine vergleichbare Umwandlung eines Objektes (a1) oder (b1) mit einer negativen Linking Number ($-L_k$) in eine Objekt (a2) oder (b2) mit einer positiven Linking Number ($+L_k$) (unter Beibehaltung des entsprechenden Betrages der Linking Number ($|L_k|$)) wäre nur durch eine topologisch verbotene Transformation möglich. (Schema 1-4 oben)

Im Gegensatz zu den intrinsischen Chiralitätsarten müssen sich die chiralen Isomere der topologischen Chiralität nicht wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, wenngleich sie es aber können. Topologische Chiralität liegt bereits dann vor, wenn der Betrag der Linking Number ($|L_k|$) zweier Strukturen identisch, aber deren Vorzeichen verschieden sind. So sind beispielsweise die Struktur (a1) mit den topologischen Parametern $L_k = -1$; $T_w = -1$; $W_r = 0$ und die Struktur (b2) $L_k = +1$; $T_w = 0$; $W_r = +1$ topologisch chiral, auch wenn sie sich nicht wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Topologisch betrachtet ist Struktur (a1) aber homöomorph (identisch) zu Struktur (b1) $L_k = -1$; $T_w = -1$; $W_r = 0$, welche sich zu Struktur (b2) wie ein Spiegelbild verhält. (Schema 1-4 oben)

1.2.5 “Cut-Test”

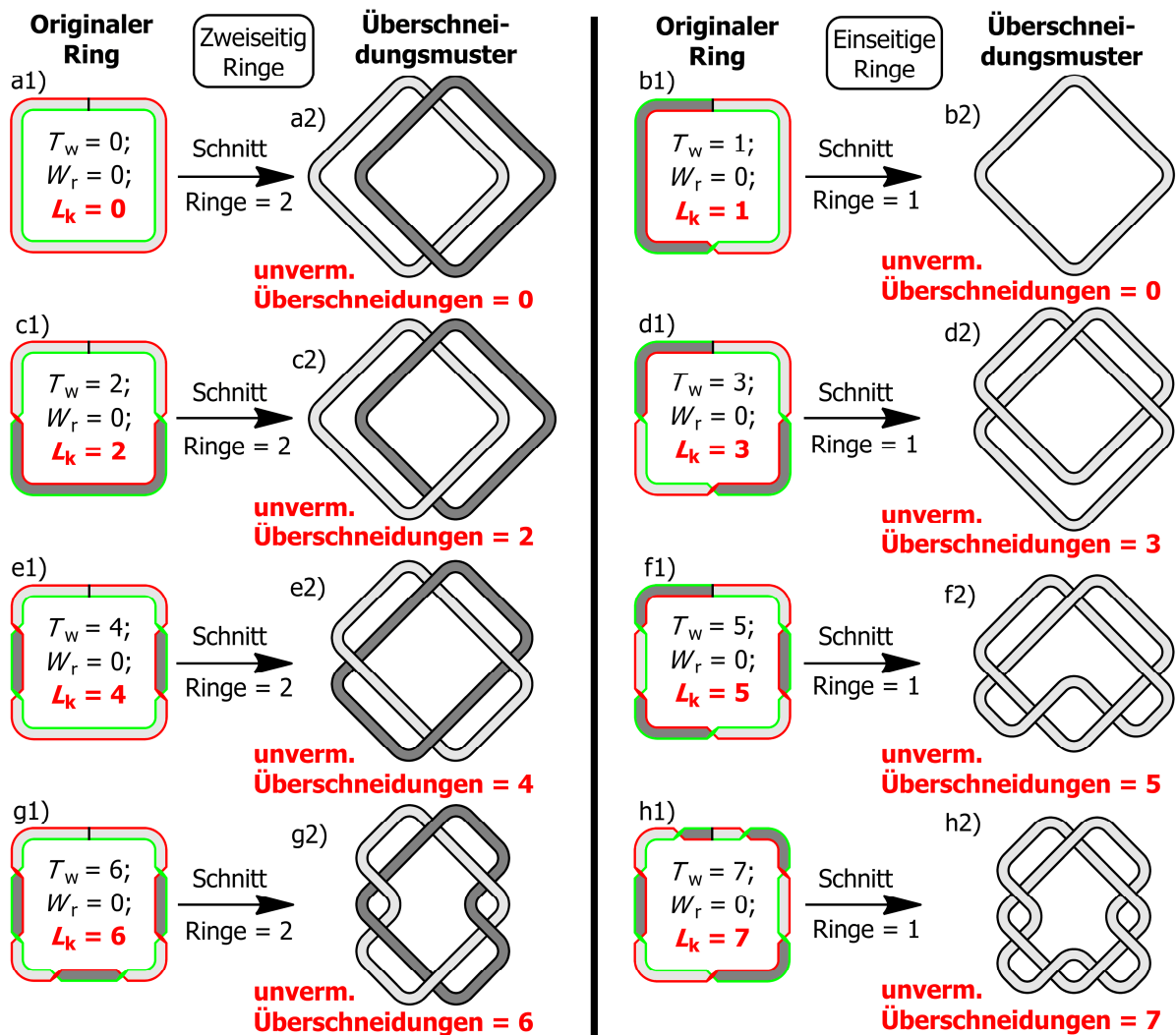
Im Gegensatz zum Zahlenwert der Linking Number (L_k), mit welchem die Topologiekategorie (Ein- oder Zweiseitigkeit) beschrieben wird, ist der genaue Zahlenwert des Twists (T_w) und des Writhe (W_r) vielfach nur von untergeordnetem Interesse. Von daher ist die mathematische Bestimmung der Linking Number (L_k) durch vorherige Berechnung des Twists (T_w) und des Writhe (W_r) eines Objektes sehr aufwendig.

Eine einfachere Methode zur (experimentellen) Bestimmung der Linking Number (L_k) wird durch den sogenannten „Cut-Test“ beschrieben. [16, 20] In Schema 1-5 wird das Prinzip des „Cut-Tests“ anhand acht verschiedenerer Ringe ($L_k = 0$ bis $L_k = 7$) demonstriert. Zur besseren Visualisierung des Prinzips setzt sich die jeweilige Linking Number (L_k) erst einmal nur aus Twists (T_w) zusammen, während der Writhe (W_r) in allen Ringen Null ist ($W_r = 0$).

Struktur (a1) zeigt einen Ring der Linking Number Null ($L_k = 0$; $T_w = 0$; $W_r = 0$). Durch Zerschneiden dieses Ringes in der Mitte (zwischen der roten und der grünen Kante), entsteht das Überschneidungsmuster der Struktur (a2), bestehend aus zwei Ringen (hell- und dunkelgrau). Wenngleich die beiden Ringe übereinander gelegt dargestellt sind, so sind es doch zwei separate Ringe, die sich nicht gegenseitig überschneiden. Das Überschneidungsmuster kann ohne unvermeidbare Überschneidungen dargestellt werden.

Struktur (b1) zeigt einen Ring der Linking Number Eins ($L_k = 1$; $T_w = 1$; $W_r = 0$). Durch Zerschneiden dieses Ringes in der Mitte (zwischen der roten und grünen Kante), entsteht das

Überschneidungsmuster der Struktur (b2), bestehend aus nur einem Ring (hellgrau). Das Überschneidungsmuster zeigt ebenfalls keine unvermeidbaren Überschneidungen.



Schema 1-5: Einfache Methode zur experimentellen Bestimmung der Linking Number (L_k). Durch Zerschneiden der ein- und zweiseitigen Ringe (a1) bis (h1) wird ein definiertes Überschneidungsmuster aus ein oder zwei Ringen erhalten aus welchem die Linking Number (L_k) des originalen Ringes direkt abgeleitet werden kann.

Struktur (c1) zeigt einen Ring der Linking Number Zwei ($L_k = 2; T_w = 2; W_r = 0$). Durch Zerschneiden dieses Ringes in der Mitte (zwischen der roten und grünen Kante), entsteht das Überschneidungsmuster der Struktur (c2), bestehend aus zwei Ringen (hell- und dunkelgrau). Diese beiden Ringe greifen wie die Glieder einer Kette ineinander und sind nicht voneinander zu trennen. Durch das Ineinandergreifen der Ringe zeigt das Überschneidungsmuster zwei unvermeidbare Überschneidungen. Unabhängig der Anordnung der Ringe, die zwei Überschneidungen treten immer auf.

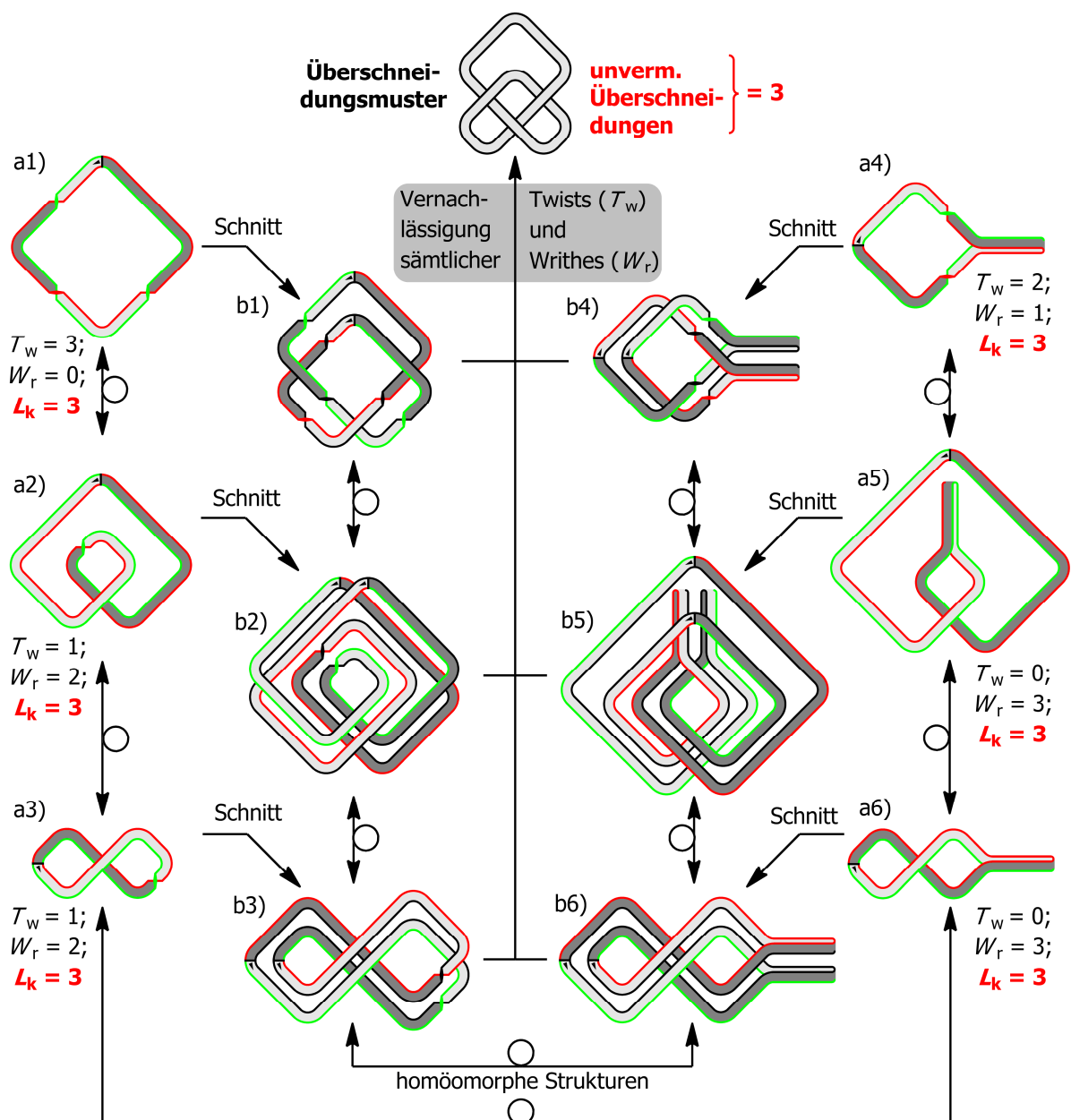
Struktur (d1) zeigt einen Ring der Linking Number Drei ($L_k = 3$; $T_w = 3$; $W_r = 0$). Durch Zerschneiden dieses Ringes in der Mitte (zwischen der roten und grünen Kante), entsteht das Überschneidungsmuster der Struktur (d2), bestehend aus nur einem Ring (hellgrau). Dieser Ring hat die Form eines Dreierknotens (trefoil knot). Das Überschneidungsmuster weist, unabhängig der Anordnung der Stränge, genau drei unvermeidbare Überschneidungen auf.

Wird das erläuterte Prinzip für die Ringstrukturen (e1) bis (h1) analog fortgeführt, lässt sich die folgende generelle Aussage ableiten: Durch das Zerschneiden eines Ringes mit einer geraden Linking Number ($L_k = 0$, gerade) resultiert immer ein Überschneidungsmuster bestehend aus zwei Ringen. Bei einem Ring mit einer ungeraden Linking Number ($L_k = \text{ungerade}$) resultiert immer ein Überschneidungsmuster bestehend aus nur einem Ring. Das jeweilige Überschneidungsmuster ist spezifisch für eine bestimmte Linking Number (L_k) des originalen Ringes. Des Weiteren korrespondiert die Anzahl der unvermeidbaren Überschneidungen des spezifischen Überschneidungsmusters direkt mit dem Wert der Linking Number (L_k) des originalen Ringes. Lediglich für den Fall der Linking Number Eins ($L_k = 1$) gibt es eine Abweichung. Bei diesem Fall entstehen, wie bei der Linking Number Null ($L_k = 0$), keine Überschneidung im resultierenden Überschneidungsmuster. Eine Abgrenzung und damit eindeutige Differenzierung beider Ringe wird aber durch die Anzahl der Ringe, aus denen das Überschneidungsmuster aufgebaut ist ($L_k = 0 \rightarrow 2$ Ringe; $L_k = 1 \rightarrow 1$ Ring), gewährleistet. In Tabelle 1-1 sind die Resultate des „Cut-Tests“ zusammengefasst. Abhängig von dem Vorzeichen der Linking Number (L_k) wird das Überschneidungsmuster als Bild oder Spiegelbild erhalten.

Tabelle 1-1: Resultate des „Cut-Tests“. Aus der Anzahl der unvermeidbaren Überschneidungen und der Anzahl der Ringe lässt sich direkt die Linking Number (L_k) des originalen Ringes bestimmen.

Originaler Ring	Schnitt	Resultierendes Überschneidungsmuster	
Linking Number (L_k)		Unvermeidbare Überschneidungen	Ringe
0	→	0	2
1	→	0	1
2	→	2	2
3	→	3	1
4	→	4	2
5	→	5	1
6	→	6	2
7	→	7	1

Die Einführung des Begriffes der „unvermeidbaren Überschneidung“ im resultierenden Überschneidungsmuster erscheint unter der bisher getätigten Annahme, dass sich die Linking Number (L_k) nur aus Twists (T_w) zusammensetzt, überflüssig. Wird der Writhe (W_r) in die Betrachtungen mit eingeschlossen, kommt dem Terminus der „unvermeidbaren Überschneidungen“ eine signifikante Bedeutung zu. In Schema 1-6 wird das Prinzip des „Cut-Tests“ unter Berücksichtigung von Twists (T_w) und Writthes (W_r) anhand homöomorpher Strukturen der Linking Number Drei ($L_k = 3$) demonstriert.



Schema 1-6: Homöomorphe Grenzstrukturen eines Gebildes der Linking Number Drei ($L_k = 3$). Abhängig von der jeweils vorliegenden Struktur wird ein anderes Überschneidungsmuster erhalten. Erst durch Vernachlässigung sämtlicher Twists (T_w) und Writthes (W_r) der zerschnittenen Strukturen wird das aussagekräftige Überschneidungsmuster zur Bestimmung der Linking Number (L_k) erhalten.

Unter der Annahme, dass der Twist (T_w) und der Writhe (W_r) nur ganze Zahlen annehmen können, lässt sich die Linking Number Drei ($L_k = 3$) durch die sechs Strukturen (a1) bis (a6) darstellen. Durch das Zerschneiden dieser Strukturen gemäß des Prinzips des „Cut-Tests“ werden die Strukturen (b1) bis (b6) erhalten. Die Anzahl der Twists (T_w) und der Writthes (W_r), welche in den originalen Strukturen enthalten sind, sind jeweils in doppelter Anzahl in der zerschnittenen Struktur vertreten, wodurch es teilweise schwierig ist das spezifische Überschneidungsmuster zu erkennen. Wie die Strukturen (a1) bis (a6), sind auch die Strukturen (b1) bis (b6) homöomorph zueinander. Je nachdem welche Struktur betrachtet wird, ergibt sich eine andere Anzahl von Überschneidungen. Zur Bestimmung der Anzahl der unvermeidbaren Überschneidungen müssen die Strukturen (b1) bis (b6) in eine Struktur umgewandelt werden, in welcher sich die Linking Number (L_k) nur aus Twists (T_w) zusammensetzt bzw. in welcher der Writhe Null ($W_r = 0$) ist. Im vorliegenden Fall müssen dazu die Strukturen (b2) bis (b6) in die Struktur (b1) umgewandelt werden. Unter Vernachlässigung der sechs Twists ($T_w = 6$) der Struktur (b1) ergibt sich schließlich das resultierende Überschneidungsmuster (mit den drei unvermeidbaren Überschneidungen). Allgemein interpretiert müssen sämtliche in den Strukturen (b1) bis (b6) enthaltenen Twists (T_w) und Writthes (W_r) vernachlässigt werden um zu dem spezifischen Überschneidungsmuster, aus welchem die Linking Number (L_k) abgeleitet werden kann, zu kommen.

In einem aus Papier konstruierten und dem „Cut-Test“ unterworfenem Gebilde lassen sich die Twists (T_w) und Writthes (W_r) durch Knüllen des resultierenden Papierstranges eliminieren. Die Anzahl der verbleibenden Überschneidungen lassen sich anschließend einfach abzählen, wodurch die Linking Number (L_k) des originalen Papiergebildes bestimmt werden kann.

1.3 Möbius-Objekte in der Chemie

1.3.1 Wie alles begann

Die Faszination für einseitige Möbius-topologische Objekte inspiriert nicht nur Künstler, sondern gleichermaßen auch Wissenschaftler. Es ist überliefert, dass im Jahre 1964 der theoretische Chemiker E. Heilbronner mit seinen Gästen F. Fechtmeyer und H. Preuss über außergewöhnliche Projekte in der Chemie diskutierte. Inspiriert von der Skulptur „Endless Ribbon“ des Schweizer Architekten Max Bill (Abbildung 1-1), welche zufälligerweise in seiner Blickrichtung stand, schlug er vor die Orbitale eines Möbius Annulens zu berechnen. Bereits am folgenden Tag präsentierte er seine Überlegungen F. Fechtmeyer welcher mit ihm um ein paar exzellente Flaschen Wein wettete, dass er es nicht wagen würde so einen „Unsinn“ in einem renommierten Journal zu publizieren. Wie wir heute wissen hat F. Fechtmeyer seine Wette verloren und das Konzept Möbius-topologischer Verbindungen fand Einzug in die Chemie. [21, 22]

1.3.2 (Anti-) Aromatizität Möbius-topologischer Verbindungen

Die Einseitigkeit eines Moleküls ist für sich genommen bereits eine bemerkenswerte Eigenschaft. Die Möbius-Topologie ($L_k = \text{ungerade}$) führt aber insbesondere in konjugierten Systemen zu weiteren „unüblichen“ elektronischen Eigenschaften.

Bereits in seinem grundlegenden ersten Artikel [22] postulierte Heilbronner, basierend auf einfachen Hückel-theoretischen Berechnungen, dass Möbius Annulene mit $4n-\pi$ -Elektronen stabilisiert und solche mit $4n+2-\pi$ -Elektronen destabilisiert sein müssen. In anderen Worten, die Hückel-Regel [23, 24] kehrt sich bei Möbius-topologischen Verbindungen ($L_k = \text{ungerade}$) um.

Im Jahre 1966 erweiterte H. E. Zimmerman das Konzept Heilbronners und entwarf ein dem Frost-Musulin-Diagramm [25] entsprechendes Zimmerman-Diagramm [26], mit welchem sich nun auch die π -Orbitalenergien Möbius-topologischer Systeme voraussagen ließen.

In Abbildung 1-7 ist die Mnemonik zur Ableitung der π -Orbitalenergien nach Frost-Musulin (für ein zweiseitiges ($L_k = 0$) Cyclopentadienyl-Kation (Cp^+) bzw. -Anion (Cp^-)) und nach Zimmerman (für ein hypothetisch planares einseitiges ($L_k = 1$) Cyclopentadienyl-Kation (Cp^+) bzw. -Anion (Cp^-)) exemplarisch dargestellt. Zur Bestimmung der Lage der π -Orbitalenergien wird das [N]Annulen als gleichseitiges Polygon in einen Kreis des Durchmessers 4β gezeichnet. Dem Mittelpunkt des Kreises wird der Energiewert α zugewiesen. Besitzt das Cyclopentadienyl-Kation bzw. -Anion eine Linking Number Null ($L_k = 0$; zweiseitig) (Abbildung 1-7 links), so wird das Polygon auf eine Spitze gestellt. Besitzt das Cyclopentadienyl-Kation bzw. -Anion eine Linking

Number Eins ($L_k = 1$; einseitig) (Abbildung 1-7 rechts), so wird das Polygon auf eine Seite gestellt. Die jeweiligen Berührungspunkte des Polygons mit dem Kreis kennzeichnen die energetische Lage der π -Orbitale im Annulensystem. Durch Auffüllen der π -Orbitale mit den jeweils zur Verfügung stehenden π -Elektronen des Cp^+ -Kations bzw. Cp^- -Anions wird ersichtlich, dass im Falle von $L_k = 0$ (Frost-Musulin-Diagramm) das Cp^+ -Kation eine Open-Shell- und das Cp^- -Anion eine Closed-Shell-Konfiguration bildet. Im Falle von $L_k = 1$ (Zimmerman-Diagramm) sind die Verhältnisse exakt umgekehrt. Das Cp^+ -Kation zeigt eine Closed-Shell- und das Cp^- -Anion eine Open-Shell-Konfiguration.

Eine Form der Klassifikation (anti-) aromatischer Systeme basiert auf dem Konzept der Open- bzw. Closed-Shell-Konfiguration der π -Elektronen in den π -Orbitalen des jeweiligen Systems. Demnach zeigen Systeme mit Open-Shell-Konfiguration antiaromatische (destabilisierende) und solche mit Closed-Shell-Konfiguration aromatische (stabilisierende) Eigenschaften. Entsprechend dieser Mnemonik sind Möbius-topologische $4n$ - π -Elektronensysteme, aromatisch und $4n+2$ - π -Elektronensysteme antiaromatisch, was im Einklang mit Heilbronners Vorhersagen ist.

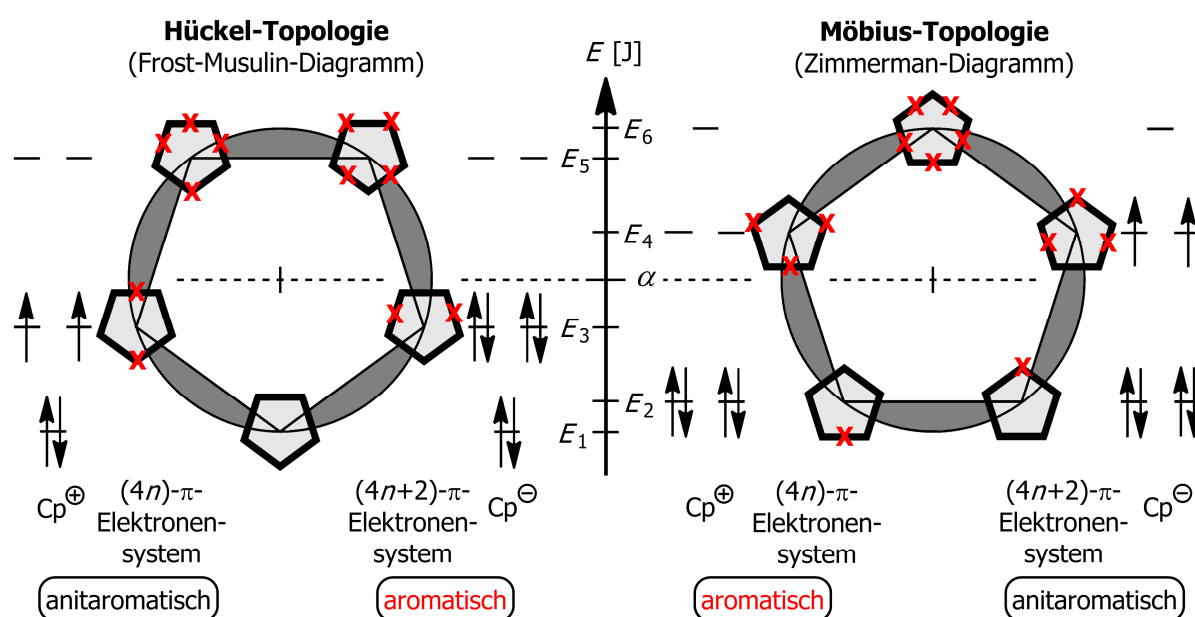
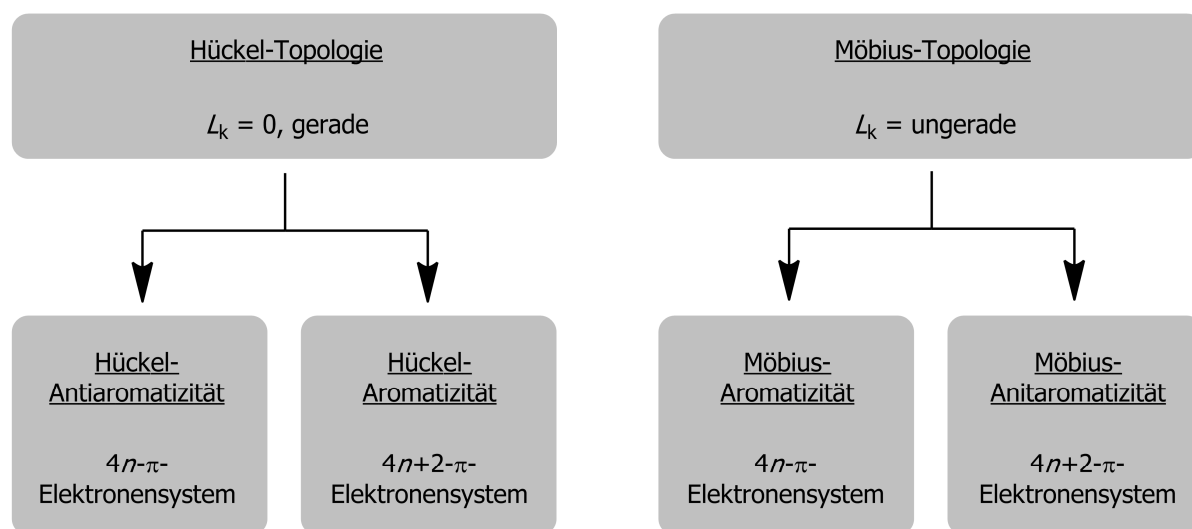


Abbildung 1-7: Diagramme zur Bestimmung der π -Orbitalenergien Hückel-topologischer (links) und Möbius-topologischer (rechts) [N]Annulene am Beispiel des Cyclopentadienyl-Kations bzw. -Anions (Cp^+ bzw. Cp^-). Die roten Kreuze markieren die Position der Knotenpunkte in den angeregten Zuständen.

In Schema 1-7 sind die substantiellen Aussagen bezüglich Topologie und Aromatizität zusammengefasst. Topologie und Aromatizität sind zwei Phänomene die grundsätzlich unabhängig voneinander betrachtet werden müssen. So besitzt zwar ein Möbius-aromatisches System immer eine Möbius-Topologie, aber umgekehrt besitzt ein Möbius-topologisches System nicht unbedingt ein Möbius-aromatisches oder Möbius-antiaromatisches System, geschweige denn überhaupt ein (konjugiertes) π -System.

In der Chemie hat sich zusätzlich die Bezeichnung Hückel-Topologie für zweiseitige ($L_k = 0$, gerade) Systeme und Möbius-Aromatizität für aromatische $4n-\pi$ -Elektronensysteme bzw. Möbius-Antiaromatizität für entsprechend antiaromatische $4n+2-\pi$ -Elektronensysteme durchgesetzt. Die entsprechenden Bezeichnungen lassen sich jedoch nicht historisch ableiten, denn die entsprechenden Namenspatronen (A. F. Möbius und E. Hückel) hatten mit dem wissenschaftlichen Arbeitsgebiet des jeweils anderen nichts zu tun. Die genannte Bezeichnungsweise wird in den folgenden Abschnitten (analog zu Schema 1-7) zur jeweiligen Beschreibung der Topologiekategorie bzw. (Anti-) Aromatizität verwendet.



Schema 1-7: Zusammenfassende Übersicht bezüglich der Nomenklatur zu Topologie und Aromatizität.

1.3.3 Theoretische Arbeiten

Nach Heilbronn's Veröffentlichung im Jahre 1964 [22] folgten zahlreiche theoretische Publikationen, in denen Konzepte zur Beschreibung entwickelt und optimiert, sowie Synthesen weiterer stabiler Möbius-Moleküle beschrieben wurden. [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]

Wegweisend sind insbesondere die theoretischen Arbeiten von H. S. Rzepa, welcher das Konzept der topologischen Parameter um Linking Number (L_k), Twist (T_w) und Writhe (W_r) (vgl.

Kapitel 1.2.3) zur Beschreibung hypothetischer Möbius-Annulensysteme weiterentwickelte. [42, 43]

Von besonderer Bedeutung sind auch die DFT-Rechnungen von R. Herges und P. v. R. Schleyer bezüglich unsubstituierter $[N]$ Annulene, welche die „einfachste“ Klasse von potentiell synthetisch zugänglicher Möbius-topologischer und Möbius-aromatischer Verbindungen darstellt. Tabelle 1-2 präsentiert einen Überblick über die jeweils stabilsten Isomere in Abhängigkeit der Ladung des $[N]$ Annulens. Demzufolge stellt unter den unsubstituierten $[N]$ Annulenen das $[13]$ Annulenkation die aussichtsreichste Verbindung für eine Realisierung einer Möbius-topologischen ($L_k = 1$) und Möbius-aromatischen Struktur dar. [31, 32, 35, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]

Tabelle 1-2: Übersicht der DFT-Berechnungen geladener und ungeladener $[N]$ Annulene. $[N]$ bezeichnet die Anzahl der C-Atome im Annulenring. Stabilstes Isomer des $[N]$ Annulens liegt laut Rechnung in Hückel- (keine Schattierung) bzw. in Möbius-Topologie (schwarze Schattierung) vor. Graue Schattierung: Topologiekategorie unbestimmt, da der Energieunterschied (ΔE) zwischen stabilsten und zweitstabilsten Isomer des $[N]$ Annulens mit umgekehrter Topologie zu gering ist ($\Delta E < 3$ kcal / mol).

$(4n-)$ π -Elektronen	Ladung der $[N]$ Annulene				
	-2	-1	0	+1	+2
8				[9]	[10]
12	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]
16	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]
20	[18]	[19]	[20]	[21]	

1.3.4 Synthetische und natürliche Möbius-Verbindungen

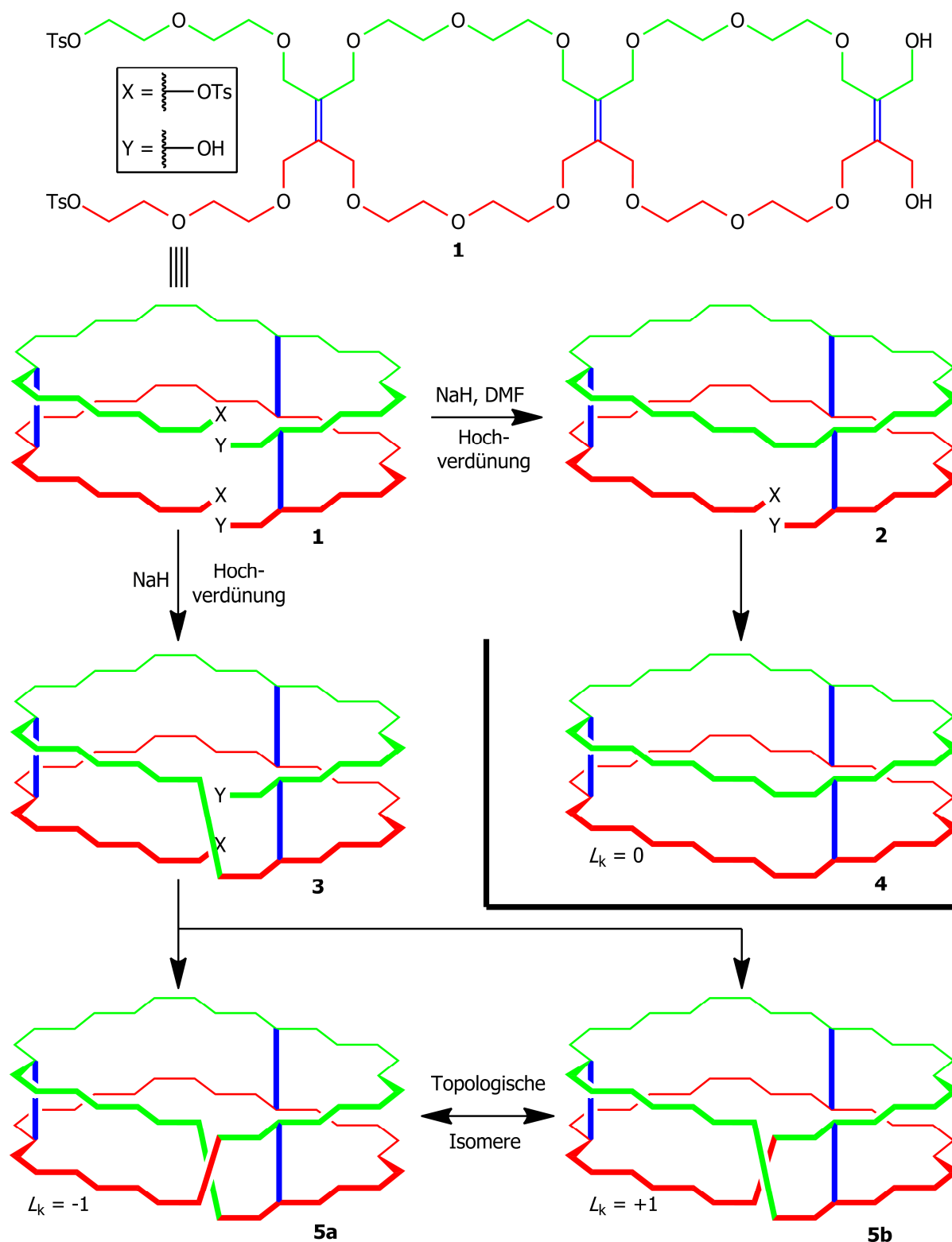
1.3.4.1 Synthesen und Konzepte von Walba

Synthetisch erzielte Walba im Jahre 1982 erste Erfolge in der Synthese einer Möbius-topologischen Verbindung. [53, 54, 55]

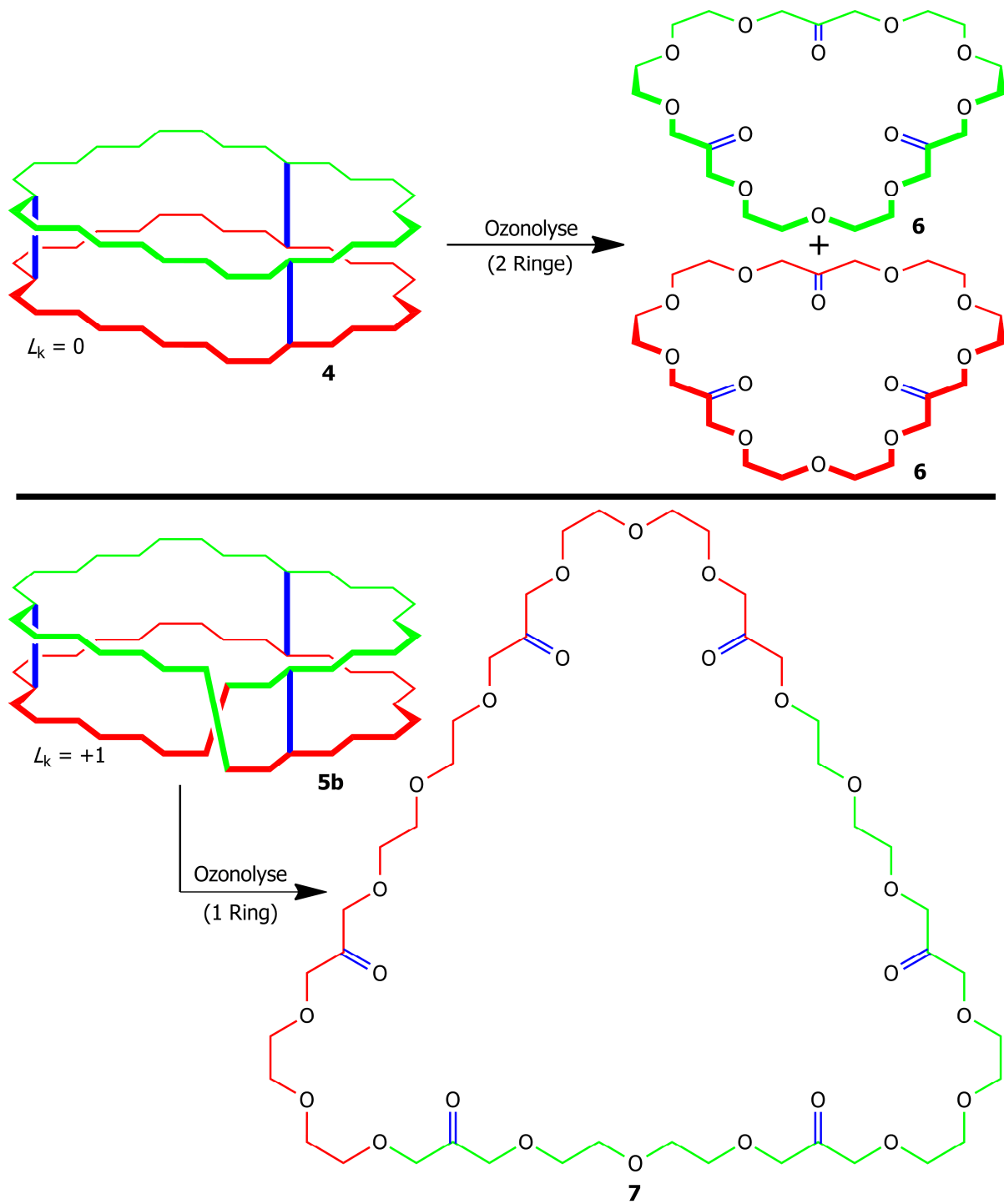
Ausgehend von einer flexiblen „strickleiterartigen“ Verbindung **1**, bestehend aus „Polyether-Seilen“ und „Ethylen-Sprossen“ wurde unter Hochverdünnung eine intramolekulare Cyclisierung durchgeführt. Über die Zwischenstufe **2** wurden das Hückel-Produkt **4** ($L_k = 0$) und über die Zwischenstufe **3** die topologisch chiralen Möbius-Produkte **5a** ($L_k = -1$) und **5b** ($L_k = +1$) erhalten. (Schema 1-8)

Die Existenz der Möbius-topologischen Verbindungen **5a** und **5b** wurde zweifelsfrei durch einen intramolekularen „Cut-Test“ nachgewiesen. Dabei wurden die „Ethylen-Sprossen“ der

Verbindungen **4** und **5** mittels Ozonolyse gespalten. Im Falle der Hückel-Verbindung **4** ($L_k = 0$), wurden zwei identische Ringe **6** mit jeweils drei Carbonyleinheiten erhalten, während für die Möbius-Verbindung **5** ($|L_k| = 1$) ein großer Ring mit sechs Carbonyleinheiten nachgewiesen wurde. (Schema 1-9)



Schema 1-8: Synthese von Walba zum Aufbau einer Möbius-topologischen Struktur ($L_k = 1$).

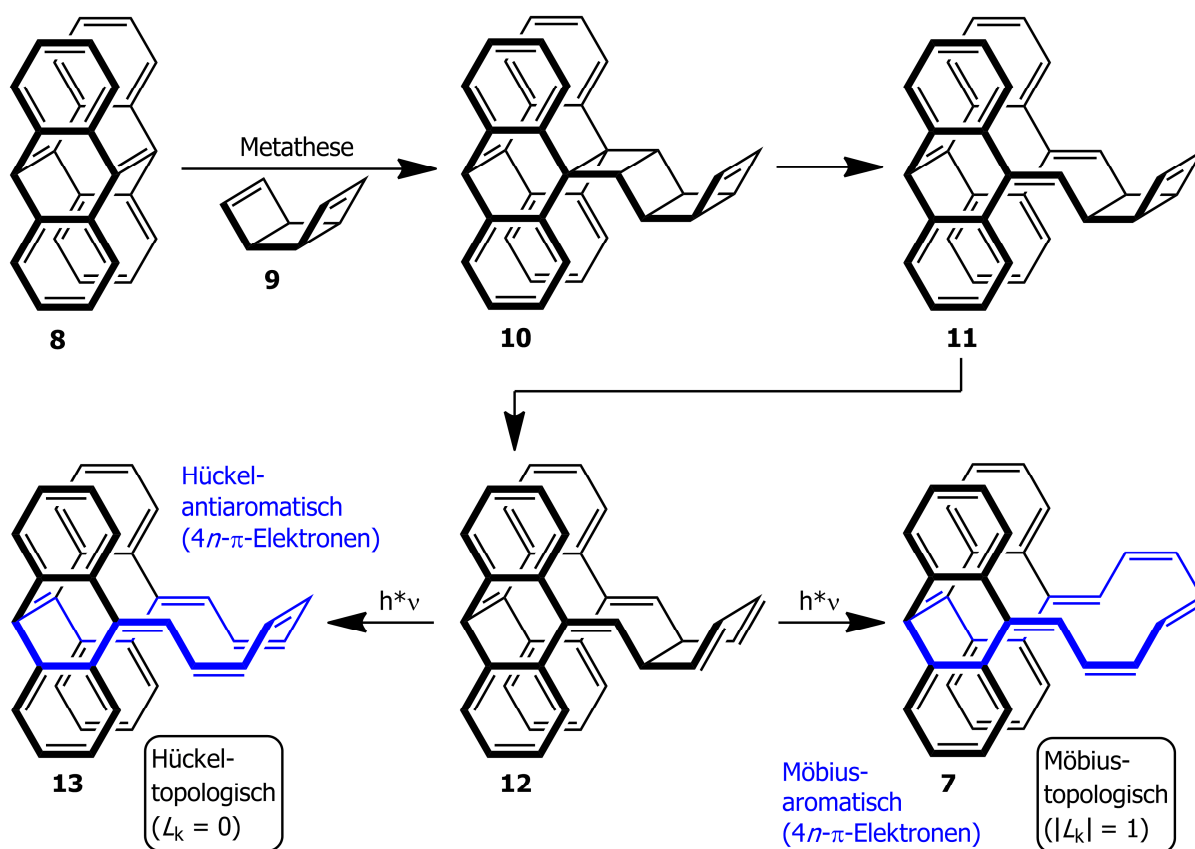


Schema 1-9: Intramolekularer „Cut-Test“ als Existenznachweis einer Möbius-topologischen Struktur ($L_k = 1$).

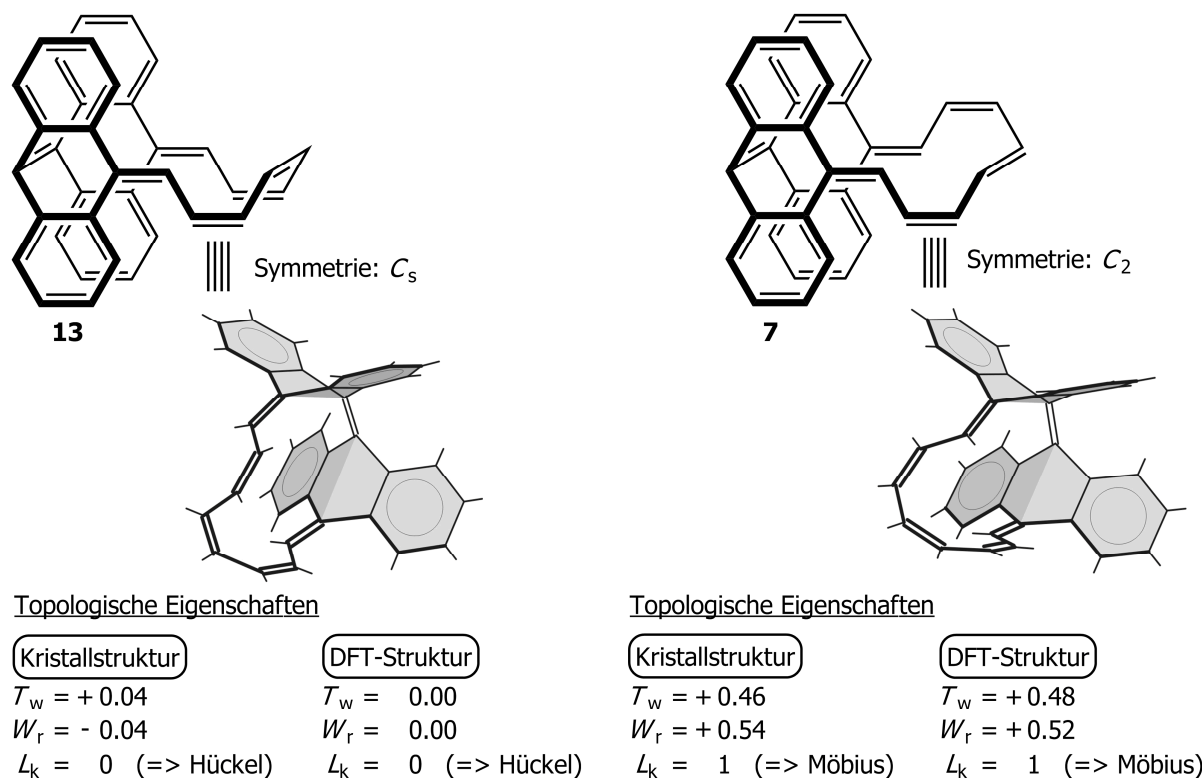
1.3.4.2 Synthesen und Konzepte von Herges

Mit der Synthese der ersten Möbius-topologischen Verbindung **5** durch Walba war ein wichtiger Schritt getan. Die Synthese einer Möbius-aromatischen Verbindung, gemäß Heilbronners theoretischen Vorhersagen, stand allerdings noch aus. Das Erreichen dieses Ziels dauerte bis zum Jahr 2003, in welchem Herges die erste Möbius-aromatische Verbindung **7**, ein [16]Annulenderivat, publizierte. [56, 57, 58]

Im Einzelnen wurde Tetradehydrodianthracen (**8**) („gürtelförmiges π -System“) in einer photochemisch induzierten Metathese-Reaktion mit *syn*-Tricyclooctadien (**9**) umgesetzt. Gefolgt von einer Kaskade elektrocyclischer Ringöffnungsreaktionen über die Zwischenstufen **10**, **11** und **12**, wurde schließlich ein Hückel-topologisches ($L_k = 0$), Hückel-antiaromatisches ($4n-\pi$ -Elektronen) Produkt **13** und ein Möbius-topologisches ($|L_k| = 1$), Möbius-aromatisches ($4n-\pi$ -Elektronen) Produkt **7** erhalten, welche beide durch eine Kristallstruktur nachgewiesen werden konnten. (Schema 1-10 und 1-11) Die topologische Analyse der Verbindungen **7** und **13** zeigt, dass die Werte der DFT-Rechnungen sehr gut mit denen der Kristallstrukturen übereinstimmen.



Schema 1-10: Synthese von Herges zum Aufbau einer Möbius-aromatischen Struktur ($L_k = 1$).



Schema 1-11: Topologische Parameter der von Herges hergestellten [16]Annulenderivate mit Möbius- und Hückel-topologie.

1.3.4.3 Synthesen und Konzepte von Osuka und Latos-Grażyński

Nach dem Bekanntwerden der erfolgreichen Synthese der ersten möbius-aromatischen Verbindung durch Herges im Jahre 2003, rückte das Interesse an Möbius-aromatischen Verbindungen wieder in den Focus weiterer Wissenschaftler. Insbesondere die Arbeitsgruppen um Osuka und Latos-Grażyński konnten eine Vielzahl weiterer Möbius-aromatischer und Möbius-antiaromatischer Porphyrine darstellen. [59, 60, 61]

Eines der interessantesten Systeme ist die Redoxreaktion zwischen [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (**14**) und [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (**15**). (Abbildung 1-8) [62] Im Zuge der Reduktion geht die Hückel-aromatische Verbindung **14** ($L_k = 0$) in die Möbius-aromatische Verbindung **15** ($L_k = 1$) über. Dieses Phänomen konnte durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie und einer Kristallstruktur nachgewiesen werden. Bei -100°C wird die sich mit zahlreichen weiteren Isomeren im Gleichgewicht befindliche Möbius-Struktur **15** bevorzugt, so dass eine Identifikation über die NMR-Verschiebungen der äußeren und inneren Protonen stattfinden kann. Die aromatische Hückel-Struktur **14** zeigt die typischen Hochfeld verschobenen NMR-Signale der inneren Protonen, hervorgerufen durch den diatropischen Ringstromeffekt. Selbige Protonen sollten in einer antiaromatischen Hückel-Struktur **15** aufgrund des paratropischen Ringstromeffektes Tieffeld verschobene NMR-Signale zeigen. Tatsächlich werden für die Struktur

15 aber Hochfeld verschobene NMR-Signale beobachtet. Dieses Phänomen lässt auf das Vorliegen eines diatropischen Ringstromeffektes schließen, welcher sich nur in einer Möbius-topologischen Verbindung ausbilden kann.

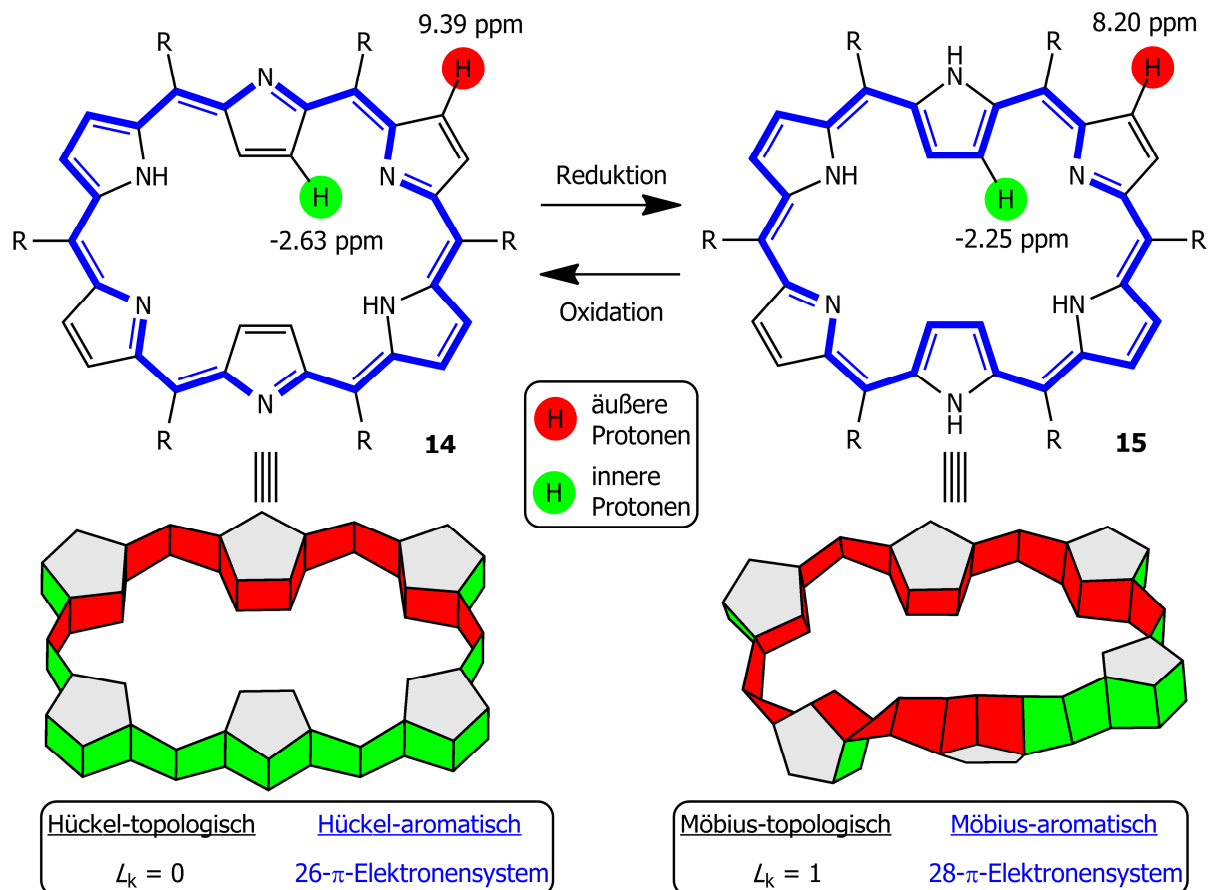


Abbildung 1-8: Hückel-aromatische Verbindung **14** (mit 26 π -Elektronen) und Möbius-aromatische Verbindung **15** (mit 28 π -Elektronen). Die inneren Protonen beider Strukturen zeigen Hochfeld verschobene NMR-Signale, was auf einen diatropen Ringstromeffekt in beiden Strukturen hinweist. Demnach müssen beide Strukturen aromatisch sein, was im Falle der Struktur **15** nur in einer Möbius-Topologie möglich ist.

1.3.4.4 Natürlich vorkommende Möbius-Verbindungen

Aufgrund der Tatsache, dass Möbius-Verbindungen nicht nötigerweise gespannt sein müssen (da der energetisch ungünstige Twist (T_w) in Writhe (W_r) projiziert werden kann), ist es nicht verwunderlich, dass selbst in der Natur Beispiele für Möbius-Moleküle zu finden sind.

Die ringförmigen Proteine Kalata B1 und Kalata B2 repräsentieren die ersten isolierten natürlich vorkommenden Möbius-topologischen Strukturen. [63, 64, 65] Ein anderes Beispiel stellen NbSb₃-Kristalle dar, welche auf der Oberfläche von Selentröpfchen u. a. Möbius-topologische Kristallverbände ausbilden. [66]

2 Aufgabenstellung

In den letzten 10 Jahren wurden in den Synthesen Möbius-topologischer und Möbius-aromatischer Verbindungen große Fortschritte erzielt. Während auf dem Gebiet der Porphyrine eine Vielzahl von Möbius-Komponenten dargestellt werden konnte, [59, 60] gibt es auf dem Gebiet der reinen Kohlenwasserstoffe bisher nur drei nachgewiesene Möbius-Strukturen [56, 67, 68]. Allen bisher hergestellten Möbius-Verbindungen ist jedoch gemein, dass sie eine Linking Number von Eins ($|L_k| = 1$) besitzen. Möbius-Moleküle mit einer Linking Number größer Eins ($|L_k| > 1$) sind noch nicht bekannt.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese einer Möbius-topologischen und Möbius-aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung mit einer Linking Number von Drei ($|L_k| = 3$). Zu diesem Zweck wurde zunächst eine neue Designstrategie für Möbius- (und Hückel-) topologische Verbindungen mit einer Linking Number größer als Eins ($|L_k| > 1$) entworfen, mit welcher die Möbius-topologische Zielverbindung dieser Arbeit entwickelt wurde.

3 Resultate und Diskussion

3.1 Design von Möbius-Verbindungen ($|L_k| = 1$)

3.1.1 Analyse des Herges-Konzeptes

Obwohl innerhalb der letzten 10 Jahre eine Vielzahl von Möbius-Komponenten synthetisiert werden konnten, vergingen doch knapp 40 Jahre seit Heilbronners theoretischer Vorhersage, [22] bevor dieser Boom mit der erfolgreichen Synthese der ersten Möbius-aromatischen Verbindung im Jahre 2003 initiiert wurde. [56] Die Bemühungen eine solche Synthese zu bewerkstelligen waren zwar stets präsent und das Ziel vieler Forschergruppen, aber nicht von Erfolg gekrönt.

Die wesentliche synthetische Herausforderung besteht darin die Torsion des π -Systems in das Molekül einzubringen und in diesem zu stabilisieren. Dabei sind zwei gegensätzliche Einflüsse zu beachten. Zum einen muss das π -System aus einer möglichst großen Anzahl von Atomen aufgebaut werden um eine möglichst große Überlappung der jeweils benachbarten π -Orbitale zu gewährleisten. Zum anderen muss das π -System aber aus einer möglichst geringen Anzahl von Atomen aufgebaut sein um dessen Flexibilität und damit dessen Möglichkeit zur intramolekularen Entdrilling gering zu halten. Eine große Bedeutung wird daher dem Prinzip von Herges zuteil, mit welchem der Aufbau einer Möbius-aromatischen Verbindung letztlich gelang. [20]

Die formale Analyse bzw. retrosynthetische Zerlegung eines Möbius-aromatischen Ringes ($|L_k| = 1$) zeigt, dass ein solcher Ring (a) grundsätzlich aus einem dreidimensionalen π -System (xyz- π -System) aufgebaut sein muss, welcher einen Anteil eines „normalen“ trigonal-planaren π -Systems (π -System liegt in xz- oder yz-Ebene) (b), und einen Anteil eines „gürtelförmigen“ pyramidalisierten π -Systems (π -System liegt in xy-Ebene) (c) beinhaltet. (Abbildung 3-1) Anders wäre eine Torsion der π -Orbitale nicht möglich.

Das Konzept von Herges zur Realisierung einer Möbius-aromatischen Verbindung ist in Schema 3-1 dargestellt und basiert auf einer intermolekularen Verknüpfung beider π -Systemtypen (a) und (b) durch eine Cycloadditionsreaktion mit anschließender elektrocyclischer Ringöffnung zu der entsprechenden Möbius-Verbindung (d) ($|L_k| = 1$) bzw. Hückel-Verbindung (e) ($L_k = 0$).

Im Zuge der elektrocyclischen Ringöffnung des Zwischenproduktes (c) entscheidet sich die Topologiekategorie (Hückel ($L_k = 0$) oder Möbius ($|L_k| = 1$)) des finalen Ringes. Eine supra-supra-faciale Ringöffnung führt zum Hückel-Ring (e), eine supra-antara-faciale Ringöffnung zum Möbius-Ring (d). Der Twist (T_w) des Möbius-Ringes wird formal durch die supra-antara-faciale Ringöffnung in das System eingebracht.

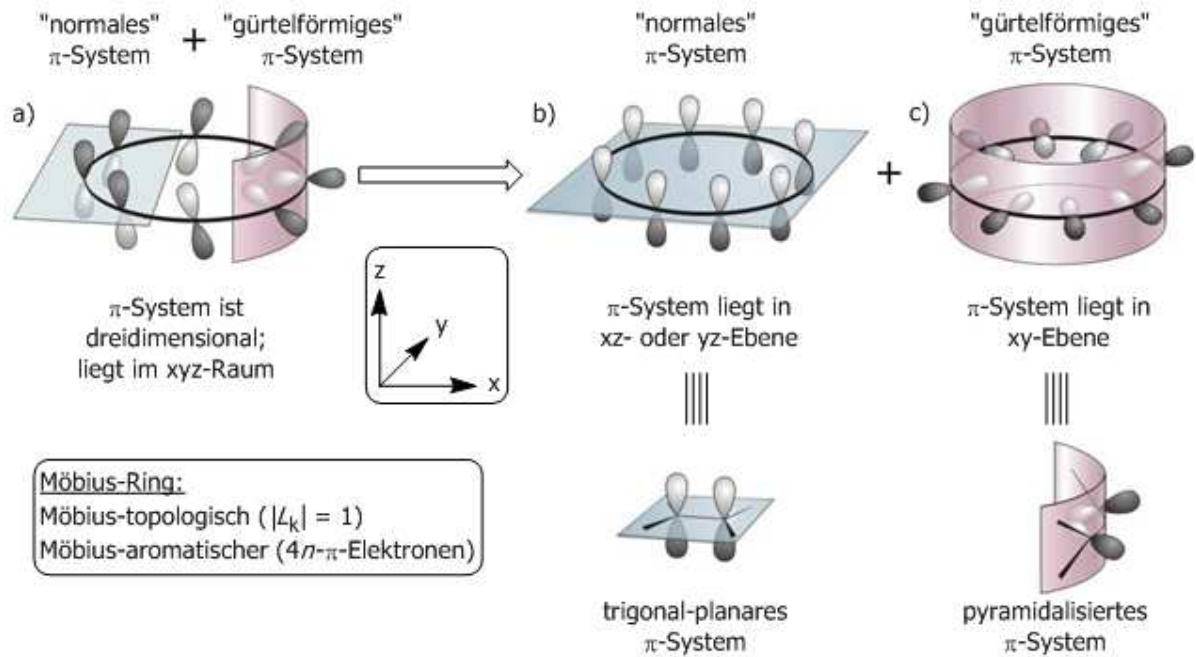
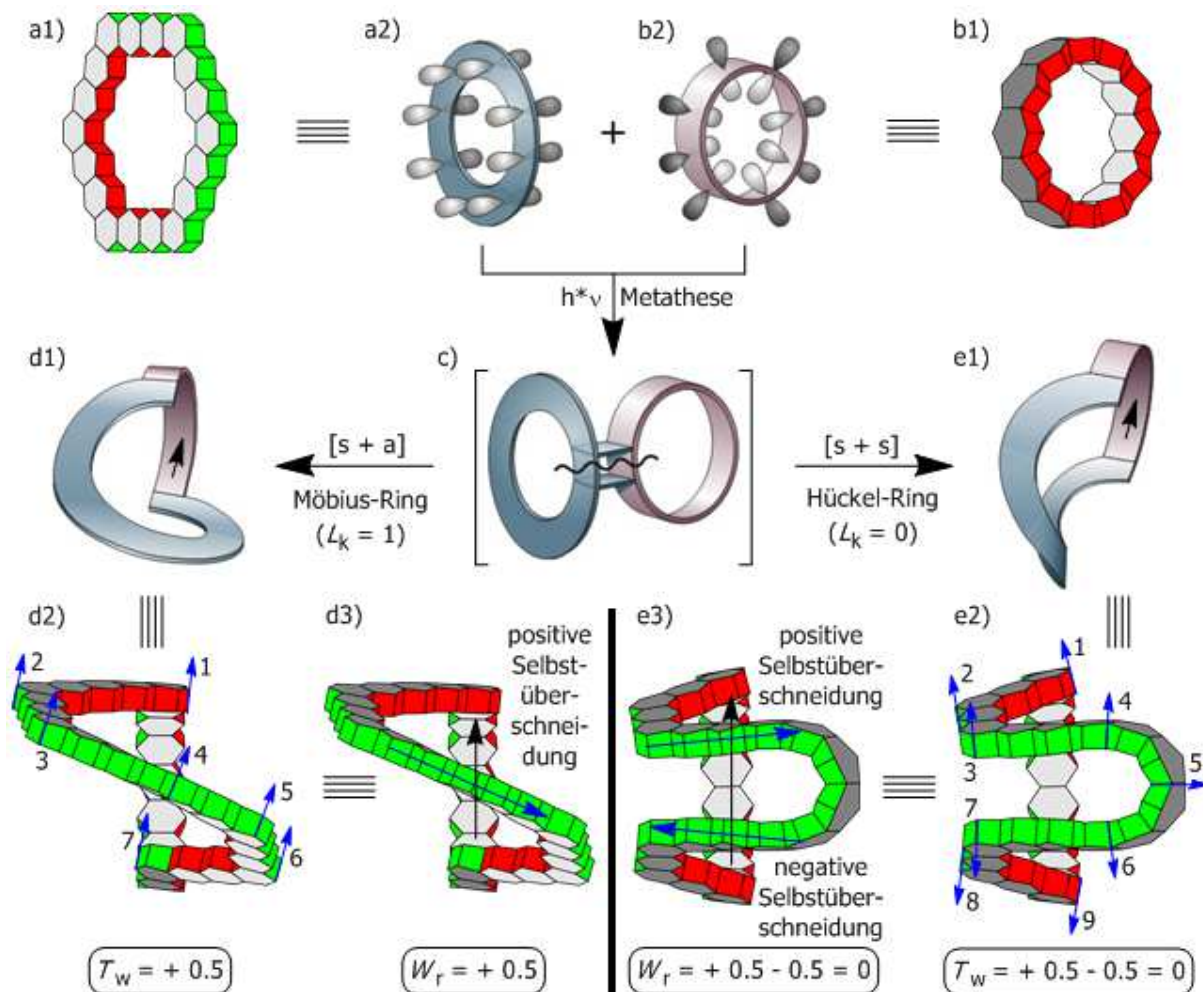


Abbildung 3-1: Retrosynthetische Zerlegung des π -Systems eines Möbius-aromatischen Ringes (a) in ein „normales“ π -System (b) und ein „gürtelförmiges“ π -System (c).



Schema 3-1: Konzept von Herges zum Aufbau einer Möbius-aromatischen Verbindung.

Im skizzierten Fall ist die supara-antara-faciale Ringöffnung (im Vergleich zur supara-supara-facialen Ringöffnung) und damit die Bildung des Möbius-Ringes bevorzugt, obwohl der Hückel-Ring eine Linking Number von Null ($L_k = 0$) und der Möbius-Ring eine Linking Number von Eins ($|L_k| = 1$) aufweist. Die Bevorzugung eines Ringes ist nicht anhand der Topologiekategorie bzw. der topologischen Parameter festzumachen, da sich diese immer auf das gesamte Objekt beziehen, in welchem sich Twist- und Writheanteile intern kompensieren können. Die (Ring-) Spannung innerhalb des Systems ist der ausschlaggebende Faktor für die Favorisierung konkurrierender Strukturen.

Eine detaillierte Analyse der topologischen Parameter Twist (T_w) und Writhe (W_r) beider Ringe (d) und (e) zeigt, dass der Hückel-Ring (e) zwei Selbstüberschneidungen (C) unterschiedlichen Vorzeichens beinhaltet, welche sich gegenseitig kompensieren (e3). Der Twist (T_w) des Hückel-Ringes (e) ergibt sich aus der Summe der Diederwinkel der senkrecht auf der Oberfläche stehenden Normalenvektoren (e2). Ausgehend von Vektor 5, sind die Vektoren 1 bis 4 und die Vektoren 6 bis 9 von unterschiedlichem Vorzeichen, mit der Folge, dass sich die entsprechenden Diederwinkel ebenfalls gegenseitig kompensieren. In seiner Gesamtheit betrachtet hat der Hückel-Ring (e) weder einen Twist ($T_w = 0$) noch eine Writhe ($W_r = 0$). Beim Möbius-Ring (d) wird nur eine Selbstüberschneidung (C) beobachtet (d3) und auch die Normalenvektoren 1 bis 7 senkrecht zur Oberfläche weisen alle das gleiche Vorzeichen auf (d2). Twist (T_w) und Writhe (W_r) werden im Möbius-Ring nicht intern kompensiert. In seiner Gesamtheit betrachtet hat der Möbius-Ring (d) jeweils einen Twist und eine Writhe von je 0.5 ($T_w = 0.5$; $W_r = 0.5$).

Eine von den topologischen Parametern unabhängige Betrachtung der π -Systeme (bzw. der Oberflächen) beider Ringe zeigt aber deutlich, dass das π -System des Hückel-Ringes (e) einer deutlich stärkeren Torsion oder Verzerrung unterworfen ist als das des Möbius-Ringes (d). In anderen Worten: Die Pyramidalisierung der Ringatome und damit die Spannung des Moleküls ist im Falle des Hückel-Ringes deutlich größer. Entsprechend ist der Möbius-Ring bevorzugt, da er die energetisch günstigere, weniger gespannte Struktur darstellt, wenngleich es einer vergleichsweise selten vorkommenden supara-antara-faciale Ringöffnung bedarf um diesen aufzubauen. Andererseits ist eine solche supara-antara-faciale Ringöffnung nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch erlaubt.

Im Vergleich zum Zwischenprodukt (c) sind beide Strukturen (d) und (e) energetisch günstiger, da die Spannung (Pyramidalisierung), welche im Wesentlichen durch das „gürtelförmige“ π -System der Struktur (b) eingebracht wird, dadurch verringert wird, dass sie auf eine größere Anzahl von Ringatomen verteilt wird. Durch die Öffnung des Vierringes wird zusätzlich Spannung im System abgebaut.

3.1.2 Problematik des bisherigen Synthesekonzeptes

Das bisherige Synthesekonzept Möbius-aromatischer Verbindungen basiert auf der Einführung und Stabilisierung eines topologischen Twists (T_w) in Kombination mit einer Torsion eines konjugierten π -Systems in der finalen Komponente. Ein wesentlicher Schwachpunkt dieser Strategie ist der bereits beschriebene gegenläufige Einfluss der Anzahl der Ringatome. Wird die Torsion des konjugierten π -Systems erhöht (z. B. von (a) 180° auf (b) 540°), so wird unter Beibehaltung der Anzahl der p-Orbitale der beteiligten Ringatome deren Überlappungsgrad um den Faktor 3 reduziert. Die drastische Verringerung der Überlappung der benachbarten p-Orbitale verursacht im σ -System der sp^2 -hybridisierten C-Atome eine enorme Spannung. Wird die Anzahl der π -Orbitale der beteiligten Ringatome proportional zur Torsion erhöht (c), steigt gleichsam die Flexibilität des Ringes mit der Folge, dass die Torsion im Ring abgebaut wird. (Abbildung 3-2) Es ist daher notwendig ein anderes Konzept zum Aufbau von Möbius-Verbindungen einer Linking Number größer Eins ($|L_k| > 1$) zu entwickeln.

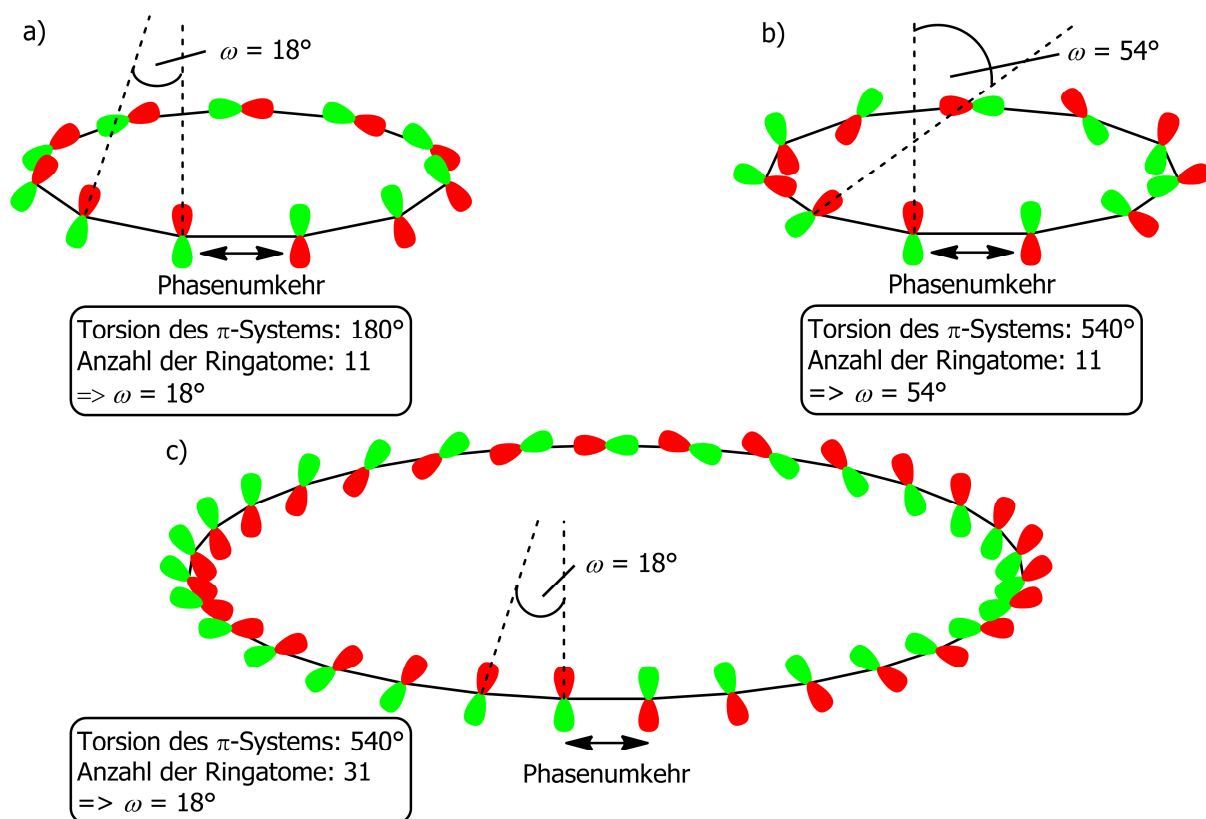


Abbildung 3-2: Zusammenhang zwischen der Anzahl der Ringatome und der Torsion des konjugierten π -Systems auf den Überlappungsgrad der beteiligten π -Orbitale.

3.2 Design von Möbius-Verbindungen ($|L_k| > 1$)

Die Synthese Möbius-aromatischer Verbindungen der Linking Number Drei ($|L_k| = 3$) mit einem konjugierten π -System welches eine Torsion von 540° aufweist, also topologisch betrachtet drei Twists ($|T_w| = 3$) enthält, stellt eine große synthetische Herausforderung dar, welche mit dem bisherigen Synthesekonzept nicht zu bewältigen ist. Daher ist es notwendig zunächst ein neuartiges Synthesedesign zum Aufbau Möbius-aromatischer Verbindungen zu entwickeln.

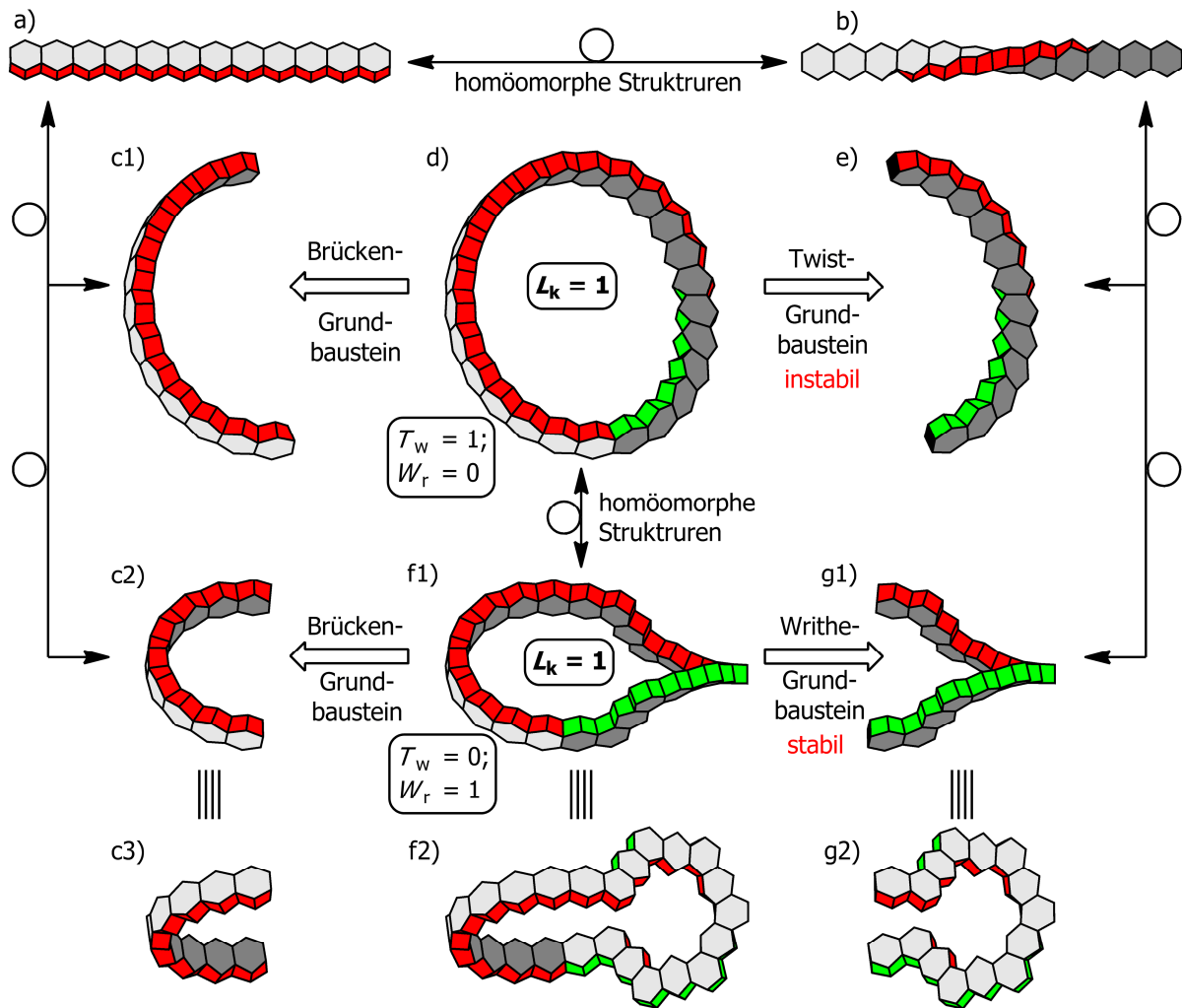
Eine Möbius-aromatische Verbindung der Linking Number Drei ($|L_k| = 3$) muss zum einen das Möbius-Aromatizitätskriterium erfüllen, wonach das $[N]$ Annulen-Basissystem konjugiert und aus $4n-\pi$ -Elektronen aufgebaut sein muss. Zum anderen muss die Verbindung das Möbius-Topologiekriterium erfüllen, wonach die Linking Number Drei ($|L_k| = 3$) betragen muss. Das Topologiekriterium stellt die notwendige beider Bedingungen dar, weswegen eine Separierung der Kriterien sinnvoll ist. Entsprechend wird der Focus zunächst einmal auf die Konstruktion der Möbius-topologischen Verbindung gelegt.

3.2.1 (Twist- und Writhe-) Grundbausteine

In Schema 3-2 wird die grundlegende Idee des neuen Synthesekonzeptes anhand einer Möbius-Verbindung der Linking Number Eins ($|L_k| = 1$) erläutert. Der Ring (d) ($L_k = 1$; $T_w = 1$; $W_r = 0$) lässt sich retrosynthetisch in einen Brücken-Grundbaustein (c) und einen Twist-Grundbaustein (e) zerlegen. Beide Grundbausteine lassen sich auf die lineare Vorstufe (a) zurückführen. Da zunächst nur die Topologie Berücksichtigung finden soll, ist die Biegung des Brücken-Grundbausteins (c) nicht problematisch, denn anstatt der gespannten, gleichmäßigen Biegung in der Struktur kann auch eine spannungsfreie Struktur mit zwei 90° Ecken zur Überbrückung verwendet werden. Der Twist-Grundbaustein (e) ist hingegen kaum aufzubauen. Er ist derart instabil (gespannt), dass es sofort zu einer Entdrillung in die lineare Ausgangsstruktur (a) kommt, da die Verdrillung im System (e) bzw. (b) nicht stabilisiert ist. Ein Möbius-Ring ist aus einem solchen Grundbaustein nicht aufzubauen.

Anstelle der bisherigen (fast ausschließlichen) Fixierung auf das Einbringen eines Twists (T_w) zum Aufbau eines Möbius-Ringes wird sich jetzt das Konzept der Homöomorphie zunutze gemacht. (Schema 1-3) Ein linearer um 180° verdrehter Papierstreifen dessen Enden kreisförmig zusammengeführt und verklebt werden, zeigt nicht etwa die (gespannte) Struktur eines Ringes mit einem Twist von Eins ($T_w = 1$), sondern eine (ungespanntere) Struktur ähnlich der Form einer Acht, in welcher der Twist (T_w) bereits teilweise in den Writhe (W_r) überführt ist. Während sich im Zuge dieser Umwandlung die topologischen Parameter Twist (T_w) und Writhe (W_r) verändern, bleibt die

entscheidende Linking Number (L_k) unverändert. Lediglich die Spannung des Systems wurde reduziert. (Abbildung 3-3) Ein Streifen Papier ist aufgrund seiner Beschaffenheit nicht unendlich flexibel, weswegen nicht der gesamte Twist (T_w) in Writhe (W_r) umgewandelt werden kann. Eine gewisse „Restspannung“ bleibt in diesem Fall im System erhalten.



Schema 3-2: Twist- und Writhe-Grundbausteine zum Aufbau eines Möbius-Ringes. Die Möbius-Struktur (f1) mit $T_w = 0$ und $W_r = 1$ ist deutlich weniger gespannt als die homöomorphe Möbius-Struktur (d) mit $T_w = 1$ und $W_r = 0$.

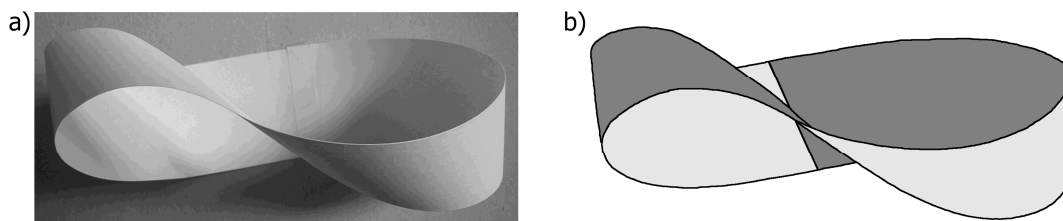


Abbildung 3-3: Modell eines Gebildes der Linking Number Eins ($|L_k| = 1$): (a) Photo eines Papiermodells; (b) Idealisiertes Modell. Das Zusammenfügen der Enden eines einfach verdrehten linearen Bandes, ergibt eine Struktur mit einem Twist kleiner Eins ($T_w < 1$). In etwa gilt: $T_w = 0.5$ und $W_r = 0.5$.

Rein topologisch betrachtet lässt sich der Ring (d) ($L_k = 1$; $T_w = 1$; $W_r = 0$) jedoch über eine topologisch erlaubte Transformation in einen homöomorphen Ring (f) ($L_k = 1$; $T_w = 0$; $W_r = 1$) überführen, in welchem der Twist (T_w) (nahezu komplett) in Writhe (W_r) überführt wird. Durch diese Umwandlung wird dem System ein großer Anteil der Spannung genommen.

Der Ring (f) ($L_k = 1$; $T_w = 0$; $W_r = 1$) lässt sich retrosynthetisch in einen Brücken-Grundbaustein (c) und einen Writhe-Grundbaustein (g) zerlegen. Beide Grundbausteine lassen sich wiederum auf die lineare Vorstufe (a) zurückführen. Der helikale Writhe-Grundbaustein (g) zeichnet sich dadurch aus, dass sich dessen Enden gerade überlappen. Dadurch ist ein Ausweichen in eine günstigere planare Anordnung ausgeschlossen. Im Gegensatz zum Twist-Grundbaustein (e), ist der Writhe-Grundbaustein (g) deutlich weniger gespannt und stabilisiert sich quasi durch die Überlappung von selbst.

Im Hinblick auf den Aufbau einer Struktur der Linking Number größer Eins ($|L_k| > 1$), für welche mehrere Twist- und / oder Writhe-Grundbausteine miteinander kombiniert werden müssen, ist die bevorzugte Verwendung von stabilen (wenig gespannten) Writhe-Grundbausteinen offensichtlich.

Unter chemischen Gesichtspunkten entspricht der Writhe-Grundbaustein z. B. einem [6]Helicen, welches synthetisch betrachtet vergleichsweise einfach zugänglich ist. Zuzüglich beinhalten die [n]Helicene das zum Aufbau der Möbius-Aromatizität notwendige konjugierte π -System.

3.2.2 Chiralität der (Writhe-) Grundbausteine

Die Verwendung von (helikal chiralen) [n]Helicenen (mit $n > 5$) als Writhe-Grundbausteine bedarf einer näheren Betrachtung der damit verbundenen Einführung von Chiralität in den finalen Ring. In Kapitel 1.2.4 wurde der Unterschied zwischen den (in der Chemie) gängigen Chiralitätsarten (zentrale, axiale, planare und helikale Chiralität) und der topologischen Chiralität erklärt. Unter rein topologischen Aspekten ist die Chiralität der Writhe-Grundbausteine ([n]Helicene) bedeutungslos, da der Grundbaustein als unbegrenzt flexibel angesehen wird. Lediglich die Verhältnisse im finalen Ring (Rechts- oder Linkskurve; positive oder negative Linking Number) sind ausschlaggebend.

In der (synthetischen) Praxis lässt sich mit einer solchen Definition nicht arbeiten. Die Writhe-Grundbausteine haben ein (starres) chirales Gerüst, eine Eigenschaft die bei der Verwendung dieser Grundbausteine zum Aufbau eines Möbius-Ringes Berücksichtigung finden muss.

In Abbildung 3-4 ist der formale Aufbau eines Möbius-Ringes ($|L_k| = 1$) aus chiralen Writhe-Grundbausteinen (*M*- bzw. *P*-Helicene) skizziert. Demnach führt die Verwendung eines *M*-Helicens (a) zu einem Möbius-Ring mit negativer Linking Number ($L_k = -1$; (c)) und die Verwendung eines *P*-Helicens (b) zu einem entsprechenden Ring mit positiver Linking Number ($L_k = +1$; (d)). Die helikal chirale Information (*M*- oder *P*-Stereodeskriptor) der Writhe-Grundbausteine (in diesem Fall der [*N*]Helicene) wird in topologische chirale Information (Vorzeichen der Linking Number: $-L_k$ oder $+L_k$) des Ringes transformiert.

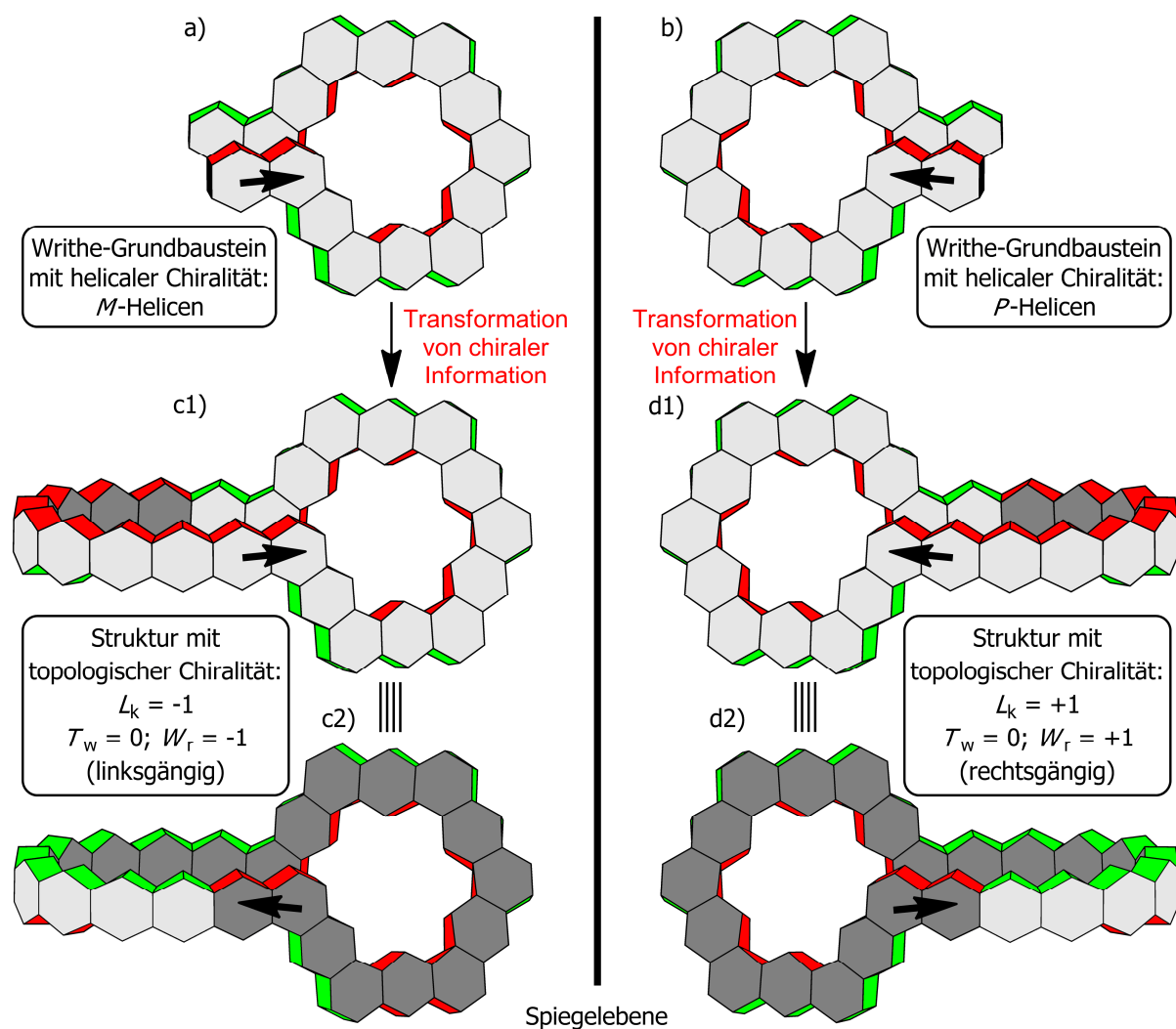


Abbildung 3-4: Transformation helikal chiraler Informationen der Writhe-Grundbausteine in topologische Chiralität der Ringe.

In der gewählten Darstellungsweise der Ringe (c) und (d), in denen sich die Linking Number (L_k) nur aus einem Writhe (W_r) zusammensetzt, ist das Vorzeichen der Linking Number (L_k) (der Links- bzw. Rechtsgängigkeit) nicht einfach zu bestimmen. Durch eine (gedankliche) Überführung beider Ringe in deren homöomorphe Grenzstrukturen in denen sich die Linking Number (L_k) nur

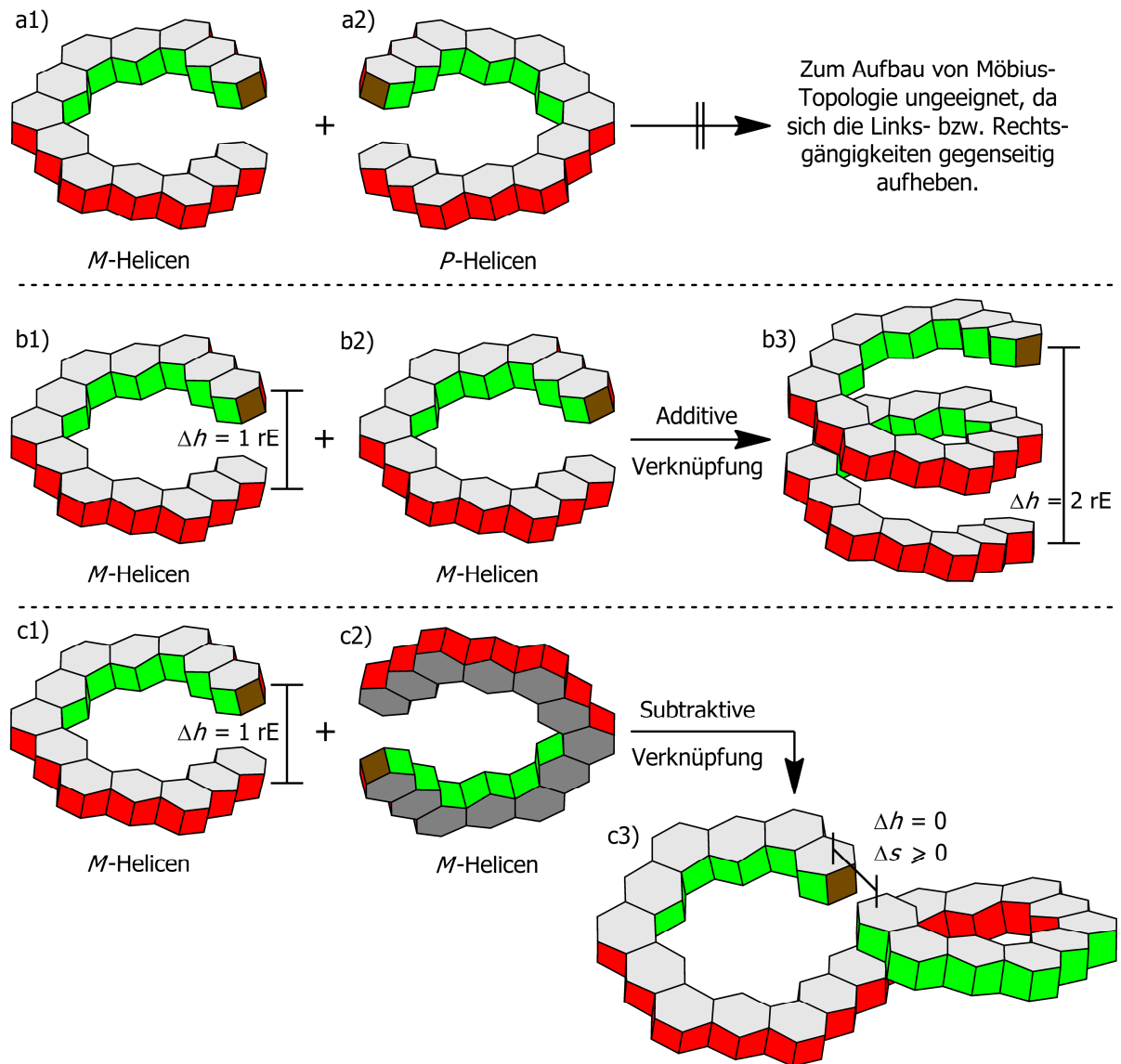
aus einem Twist (T_w) zusammensetzt (Schema 1-4) wird das Vorzeichen der Linking Number (L_k) deutlich ersichtlich.

3.2.3 Verknüpfung der (Writhe-) Grundbausteine

Die notwendige Berücksichtigung der Chiralität der Writhe-Grundbausteine führt zu wesentlichen Konsequenzen in Bezug auf die Verknüpfung dieser Grundbausteine. So wird mit jeder Verknüpfung ein weiteres Stereozentrum in die (Ring-) Vorstufe eingeführt, was zu einer exponentiellen Zunahme unbrauchbarer Isomere führt.

Wie sich aus Abbildung 3-4 ergibt, führt die Verwendung von Writhe-Grundbausteinen unterschiedlicher Chiralität zu Ringen mit unterschiedlichem Vorzeichen der Linking Number (L_k). Die Kombination chiraler Writhe-Grundbausteine unterschiedlicher Chiralität ist demzufolge ungeeignet, denn ebenso wie sich zwei gegensätzliche Stereodeskriptoren gegenseitig kompensieren, heben sich auch die daraus resultierenden unterschiedlichen Vorzeichen der Linking Number (L_k) gegenseitig auf. Zum Aufbau von Ringen mit einer Linking Number größer als Eins ($|L_k| > 1$) ist daher nur die Verknüpfung von Writhe-Grundbausteinen identischer Chiralität von Bedeutung. (Schema 3-3) Nichtsdestotrotz, müssen die zwei möglichen Verknüpfungsarten dieser Writhe-Grundbausteine, die additive und die subtraktive Verknüpfung, berücksichtigt werden. (Schema 3-3) Bei der additiven Verknüpfung werden zwei Writhe-Grundbausteine gleicher Chiralität (b1) und (b2) derart kombiniert, dass sich eine spiralförmige Struktur (b3) ergibt, dessen Enden, im Vergleich zum einzelnen Grundbaustein, einen doppelt so großen Höhenunterschied ($\Delta h = 2$) aufweisen. Je weiter die beiden Enden auseinander liegen (je größer Δh), desto schwieriger ist eine finale Verknüpfung beider Enden zu einer Ringstruktur. Bei der subtraktiven Verknüpfung werden zwei Writhe-Grundbausteine gleicher Chiralität (c1) und (c2) derart kombiniert, dass sich eine achtförmige Struktur (c3) ergibt. Die Enden der Struktur (c3) sind auf gleicher Höhe ($\Delta h = 0$), weswegen eine finale Verknüpfung beider Enden einfacher durchzuführen ist. Abhängig von der Beschaffenheit der verwendeten Writhe-Grundbausteine kann der Abstand (Δs) der Enden variiert werden.

Bei Verwendung von mehr als zwei Writhe-Grundbausteinen, können additive und subtraktive Verknüpfung auch innerhalb einer (Ring-) Vorstufe kombiniert werden.

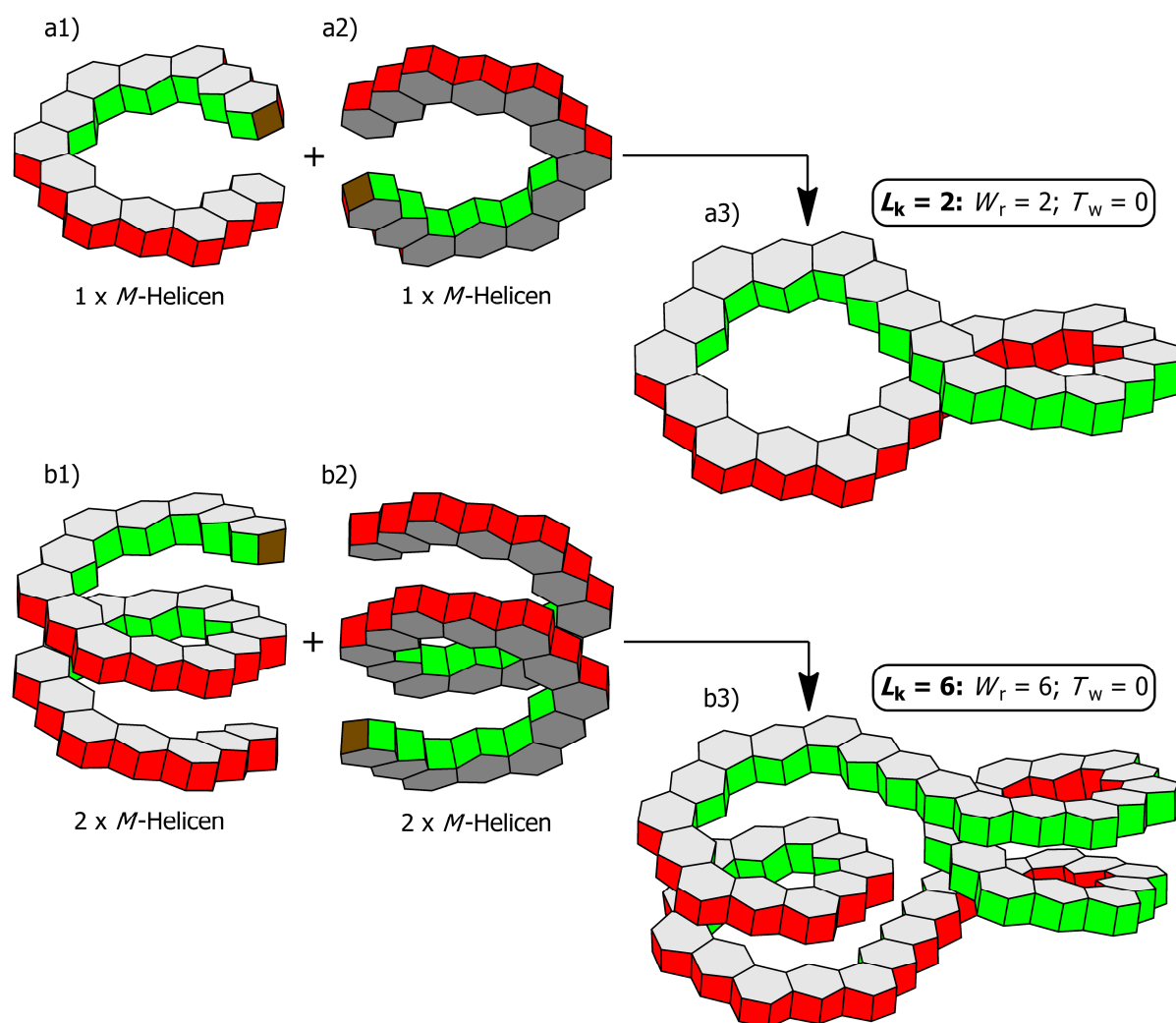


Schema 3-3: Verknüpfung von Writhe-Grundbausteinen. (a) Ungeeignete Kombination; (b) Additive Verknüpfung und (c) Subtraktive Verknüpfung.

3.2.4 Konstruktionsprinzip Hückel-topologischer ($|L_k| > 0$, gerade) Verbindungen

Der im Zuge der additiven und subtraktiven Verknüpfung der Writhe-Grundbausteine entstehende Höhenunterschied (Δh) der Enden, in der zur Cyclisierung finalen (Ring-) Vorstufe, ist ein wesentlicher Aspekt für den Erfolg einer solchen Cyclisierung. Je näher die Enden einander sind (je geringer Δh), desto wahrscheinlicher ist eine erfolgreiche finale Cyclisierung.

Hückel-topologische Verbindungen mit einer geraden Linking Number größer als Null ($|L_k| > 0$, gerade) können vergleichsweise einfach konstruiert werden, da entsprechende Cyclisierungsvorstufen durch gezielte additive und subtraktive Verknüpfungen von Writhe-Grundbausteinen derart designed werden können, dass deren Enden keine Höhenunterschied ($\Delta h = 0$) aufweisen. (Schema 3-4)



Schema 3-4: Konstruktion Hückel-topologischer ($|L_k| > 0$, gerade) Strukturen durch gezielte Verknüpfung von Writhe-Grundbausteinen.

Tatsächlich ist eine solche Hückel-topologische ($|L_k| = 2$) Verbindung bereits im Jahre 1976 von Wennerström synthetisiert worden. [69] Es ist aber zu vermuten, dass die außergewöhnlichen topologischen Eigenschaften damals nicht erkannt wurden. Gleiches gilt wahrscheinlich auch für die weiteren derartigen Hückel-topologischen ($|L_k| = 2$) Strukturen von Müllen (1990), Fallis (2000) und Hopf (2006). (Abbildung 3-5) [70, 71, 72]

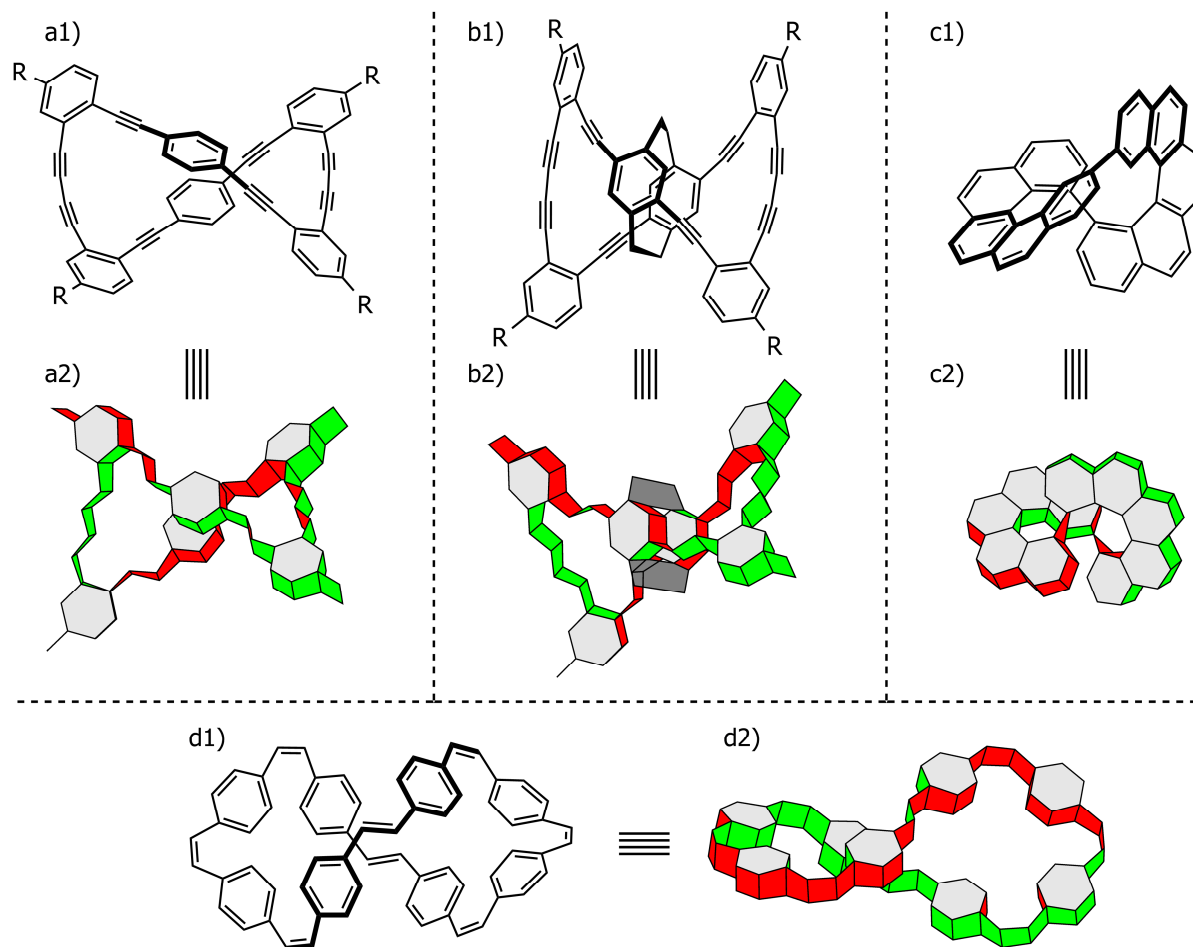
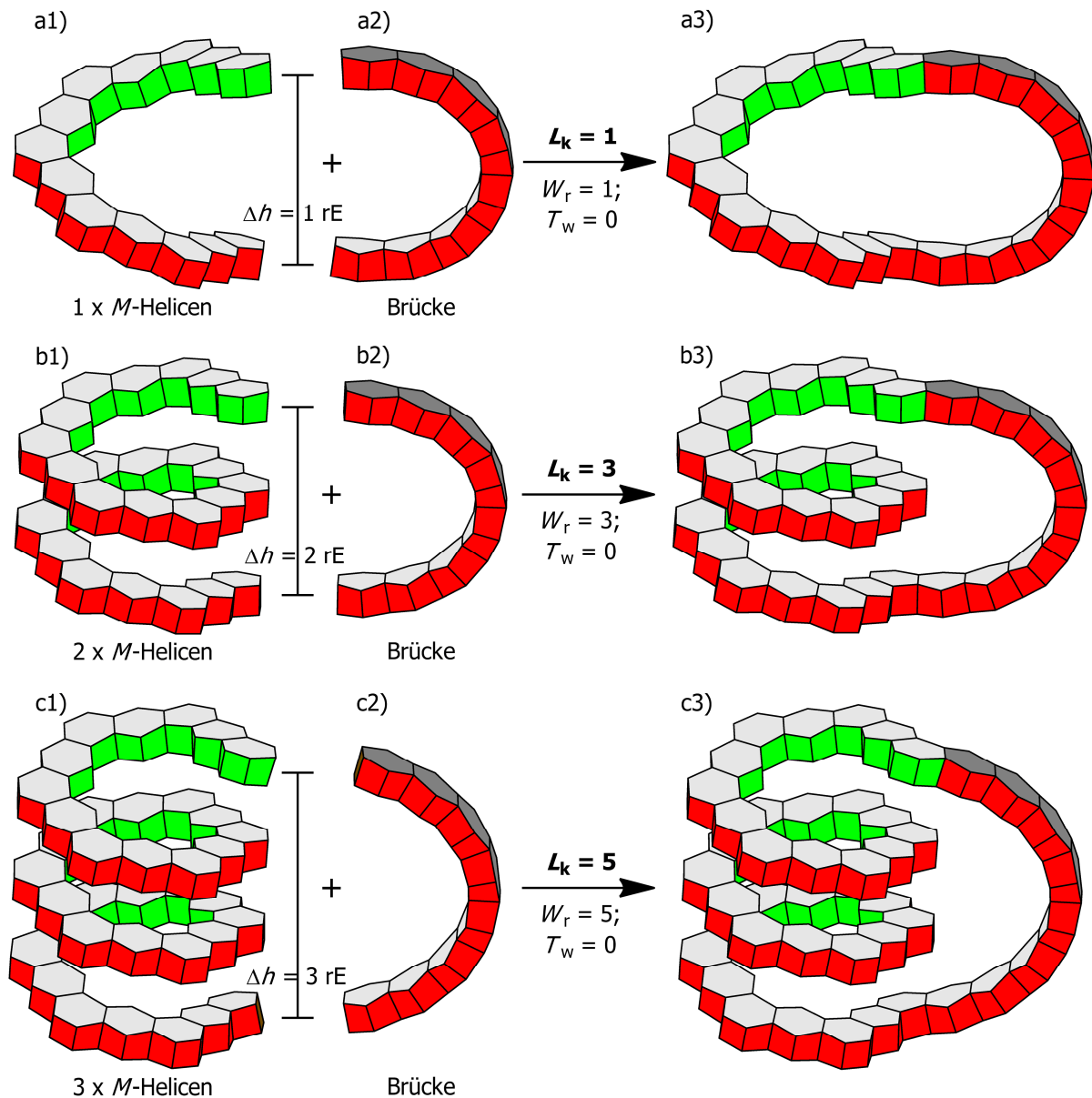


Abbildung 3-5: Existierende Hückel-topologische ($|L_k| = 2$) Verbindungen. a) Fallis (2000); b) Hopf (2006); c) Wennerström (1976) und d) Müllen (1990).

3.2.5 Konstruktionsprinzip Möbius-topologischer ($|L_k| > 1$, ungerade) Verbindungen

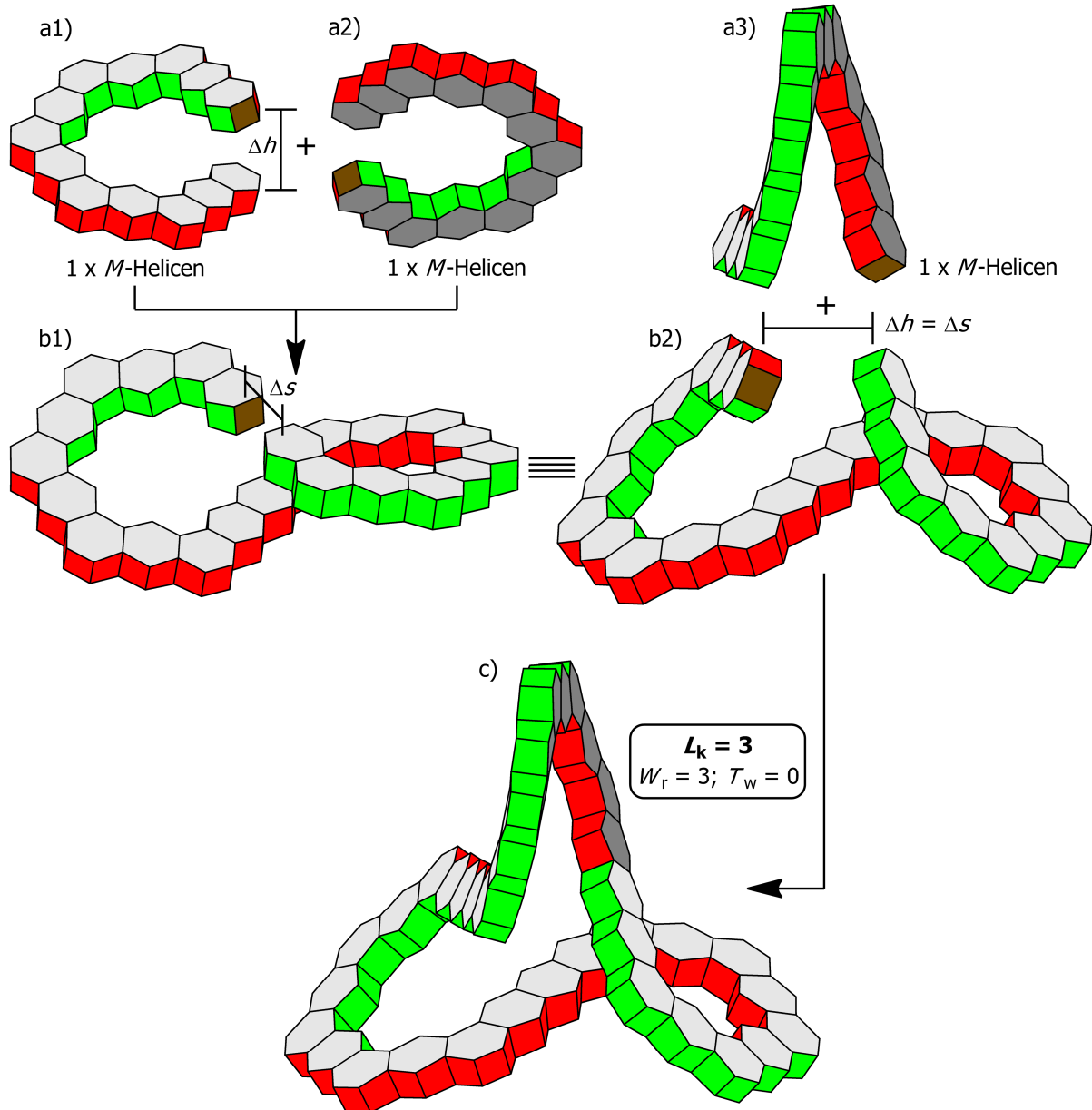
Im Gegensatz zu den Hückel-topologischen ($|L_k| > 0$, gerade) Verbindungen, lassen sich Möbius-topologische ($|L_k| > 1$, ungerade) Verbindungen nicht so einfach konstruieren. Unabhängig der Anordnungen, welche sich durch die additiven und subtraktiven Verknüpfungsmöglichkeiten der Writhe-Grundbausteine ergeben, weisen die Enden der finalen (Ring-) Vorstufe immer einen Höhenunterschied (Δh) auf. Eine finale intramolekulare Cyclisierung kann daher nicht für den Ringaufbau verwendet werden, da sich die entsprechenden (reaktiven) Enden der Vorstufe nicht in räumlicher Nähe zueinander befinden. Vielmehr bedarf es dem zusätzlichen Design einer entsprechenden Brückenkompone zur Überbrückung des Höhenunterschiedes (Δh) und damit zum finalen Ringschluss. (Schema 3-5)



Schema 3-5: Konstruktion Möbius-topologischer ($|L_k| \geq 1$, ungerade) Strukturen durch additive Verknüpfung von Writhe-Grundbausteinen und Überbrückung des resultierenden Höhenunterschiedes (Δh) durch eine Brückenkomponente.

In einigen Spezialfällen lässt sich die mit dem Höhenunterschied (Δh) zusammenhängende Problematik aber geschickt umgehen. Dies ist immer dann der Fall, wenn ein Writhe-Grundbaustein selbst als Brückenkomponente verwendet werden kann. In Schema 3-6 wird das Konstruktionsprinzip anhand des Aufbaus einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Struktur exemplarisch erläutert. Demnach wird zunächst aus zwei identischen Writhe-Grundbausteinen (a1) und (a2) durch subtraktive Verknüpfung eine Zwischenstufe (b1) bzw. (b2) konstruiert, deren (reaktive) Enden keinen Höhenunterschied ($\Delta h = 0$) aufweisen, aber einen definierten Abstand ($\Delta s > 0$) voneinander besitzen. Ist das Design der Zwischenstufe (b) derart angelegt, dass der Abstand

(Δs) der Enden dem Höhenunterschied (Δh) eines verwendeten Writhe-Grundbausteins entspricht ($\Delta s = \Delta h$), so kann der Writhe-Grundbaustein (a3) (formal um 90° gekippt) zur Überbrückung des Abstand (Δs) verwendet werden. Eine separate Brückenkomponente ist in diesem Fall nicht mehr notwendig um eine Möbius-topologische ($|L_k| = 3$) Struktur (c) aufzubauen.

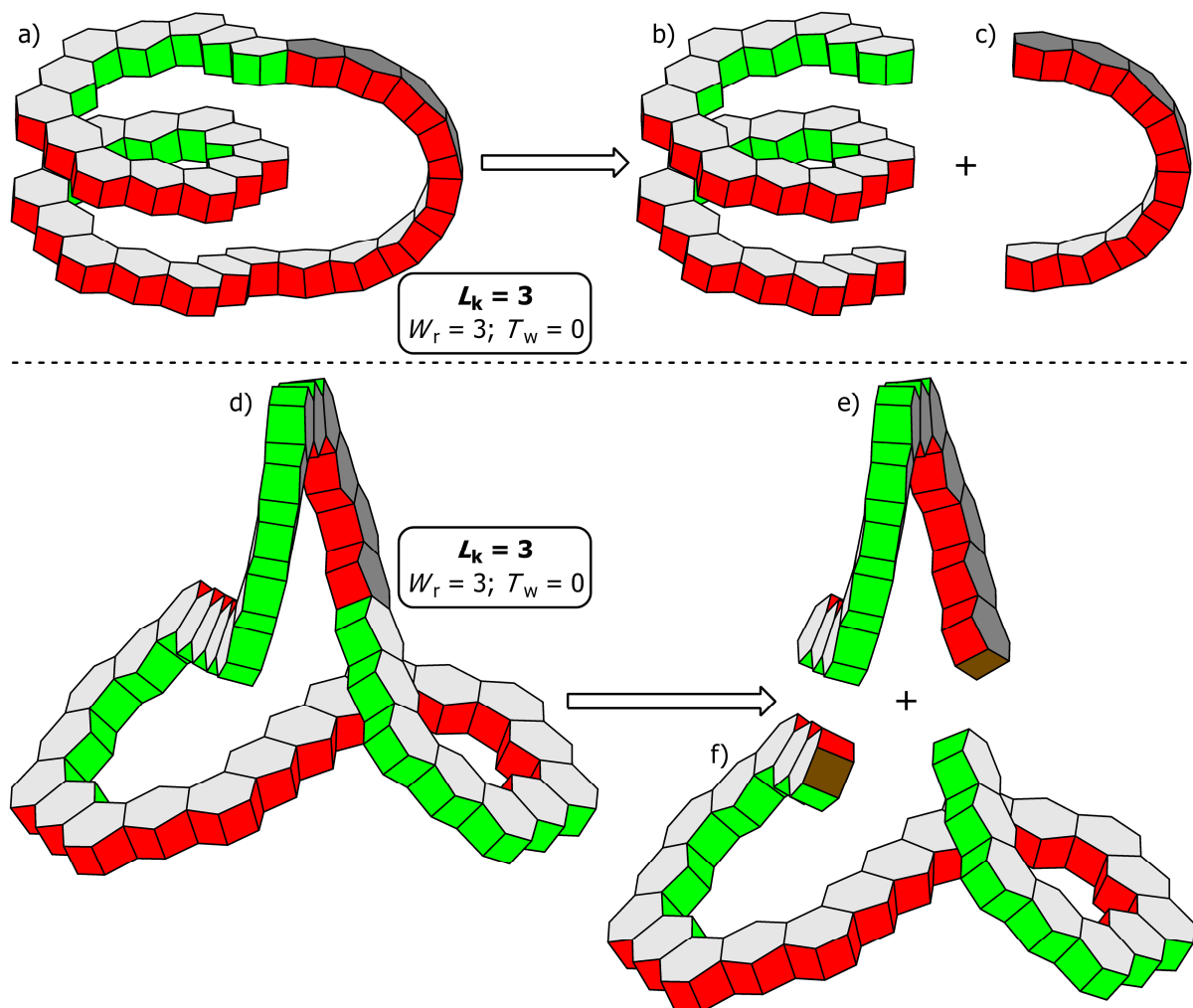


Schema 3-6: Konstruktion einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$, ungerade) Struktur durch Verwendung eines Writhe-Grundbausteins als Brückenkomponente.

3.2.6 Konstruktionsprinzip Möbius-topologischer ($|L_k| = 3$) Verbindungen

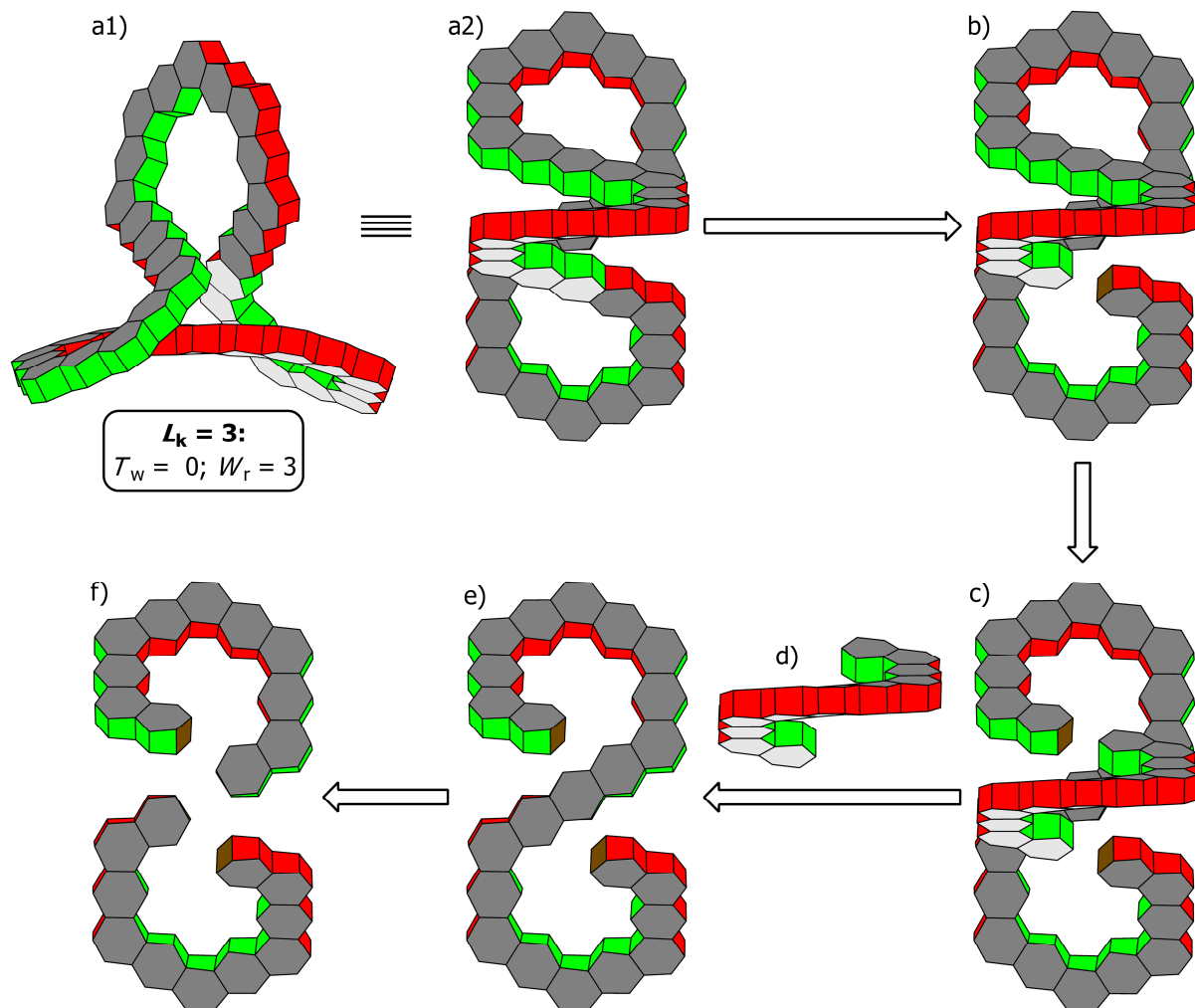
3.2.6.1 Gegenüberstellung der Konstruktionspläne

Die zwei im vorherigen Abschnitt skizzierten Konstruktionspläne zum Aufbau einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Struktur sind in Schema 3-7 gegenübergestellt. Eine Analyse der zum Aufbau nötigen Komponenten zeigt, dass im ersten Fall zunächst zwei identische Writhe-Grundbausteine additiv miteinander verknüpft werden müssen (b), bevor deren Enden mit einer Brückenkomponente (c) zum Ring (a) geschlossen werden können. Im zweiten Fall werden zwei identische Writhe-Grundbausteine zunächst subtraktiv miteinander verknüpft (f), bevor deren Enden mit einem identischen dritten Writhe-Grundbaustein (e) zum finalen Ring (d) geschlossen werden. Während im ersten Fall zwei verschiedene Komponenten (Writhe-Grundbaustein und Brückenkomponente) zum Aufbau notwendig sind, ist im zweiten Fall eine Komponente (der Writhe-Grundbaustein) ausreichend. Dem zweiten Konstruktionsplan ist daher Vorzug zu gewähren, da der synthetischen Aufwand geringer ist.



Schema 3-7: Konstruktionspläne zum Aufbau einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Struktur.

In Schema 3-8 ist der bevorzugte (retrosynthetische) Konstruktionsplan zum Aufbau der Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Struktur detailliert abgebildet. Es wird deutlich, dass eine entsprechende Konstruktion zu einem hochsymmetrischen (Punktgruppe: D_3) kaum gespannten Gebilde führt.



Schema 3-8: Detaillierter (retrosynthetischer) Konstruktionsplan einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Struktur.

Das in Abbildung 1-4 erläuterte vereinfachte Prinzip zur visuellen Bestimmung des Writhe (W_r) lässt sich für die in Abbildung 3-6 dargestellte Struktur (a) nicht mehr anwenden. Die Betrachtung der Struktur (a) entlang aller drei kartesischer Achsen (b), (c) und (d) zeigt deutlich mehr als die drei erwarteten Selbstüberschneidungen (C). Eine mathematische Berechnung der topologischen Parameter Twist (T_w) und Writhe (W_r) ist für die komplexen Möbius-topologischen ($|L_k| > 1$, ungerade) Strukturen unabdingbar.

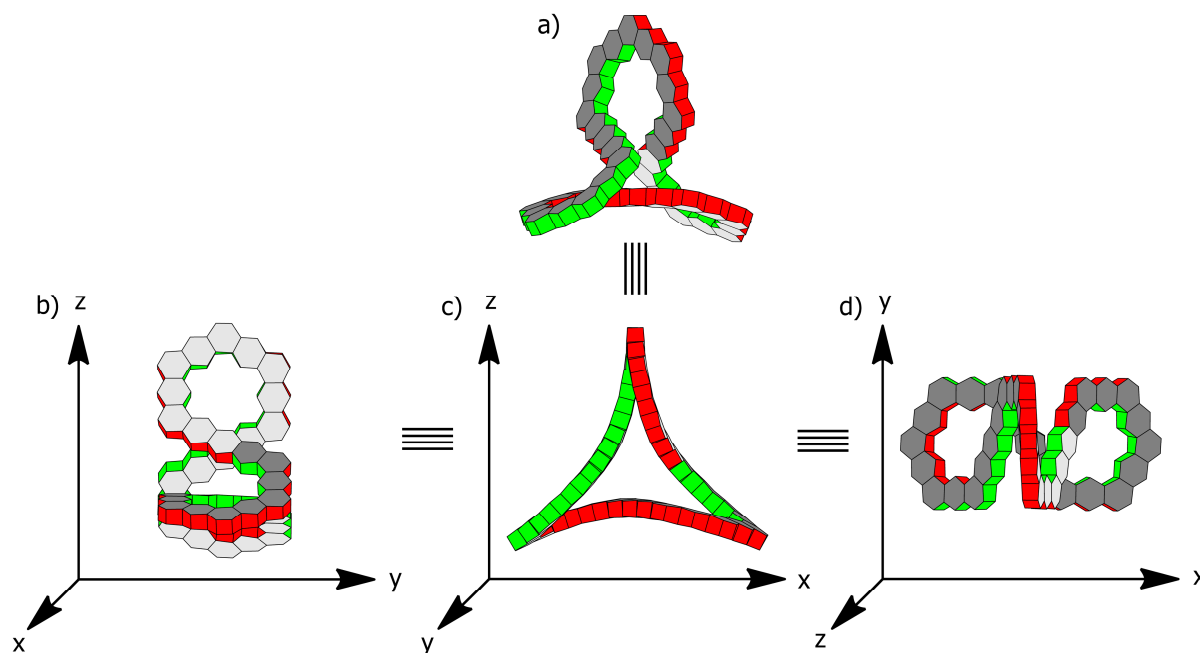


Abbildung 3-6: Betrachtung einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Struktur entlang der drei kartesischen Achsen.

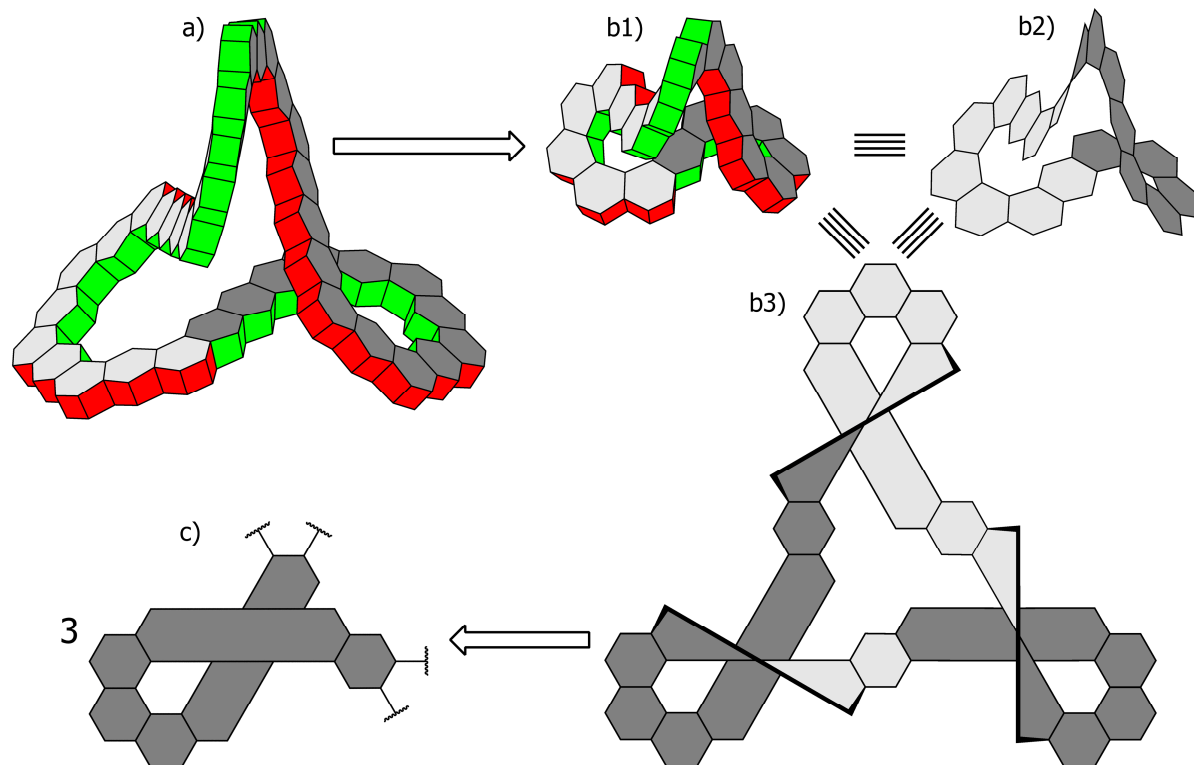
3.2.6.2 Vom Konstruktionsplan zur (chemischen) Synthese

Auf die strukturelle Verwandtschaft zwischen den Writhe-Grundbausteinen und der chemischen Klasse der $[n]$ Helicene wurde bereits hingewiesen. Durch Überlappung des C-Gerüsts der $[n]$ Helicene wird deren nicht planare Anordnung verursacht und fixiert bzw. stabilisiert. Ein Ausweichen in eine energetisch günstigere planare Struktur ist aus sterischen Gründen nicht möglich. Des Weiteren besitzen die $[n]$ Helicene das zum Aufbau von Möbius-Aromatizität notwendige konjugierte π -System.

Unter Zugrundelegung der in Schema 3-8 konstruierten Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Struktur (a) lässt sich eine aus drei identischen $[6]$ Helicen-Einheiten ($3 \times (M)$ - $[6]$ Helicen oder $3 \times (P)$ - $[6]$ Helicen) bestehende Verbindung (b) ableiten. (Schema 3-9)

In Schema 3-10 wird die dreidimensionale Struktur b) formal in eine zweidimensionale chemische Strukturformel überführt. Während die dreidimensionale Struktur b) die Möbius-Topologie (Einseitigkeit) noch durch das Aufeinandertreffen der hell- und dunkelgrauen Seiten illustriert, ist eine solche Kenntlichmachung in den zweidimensional dargestellten Verbindungen **16** bis **19** nicht mehr möglich. Im Gegenteil, die Verbindungen **16** bis **19** suggerieren sogar fälschlicherweise eine Hückel-Topologie (zweiseitige Struktur), wie sich beispielsweise aus einem gedanklichen Abschreiten der Oberfläche der Struktur **16** ergibt. Obwohl die zweidimensionale Darstellungsweise die Topologiekategorie (Hückel- oder Möbius-Topologie) nicht richtig wiedergeben kann, wird diese, aus zeichnerischen Gründen, im Folgenden zunehmend verwendet. Es ist daher

essentiell sich die tatsächlichen, mit den zweidimensionalen Strukturen zusammenhängenden topologischen Eigenschaften, zuvor bewusst zu machen und diese stets mit den entsprechenden Verbindungen zu assoziieren.

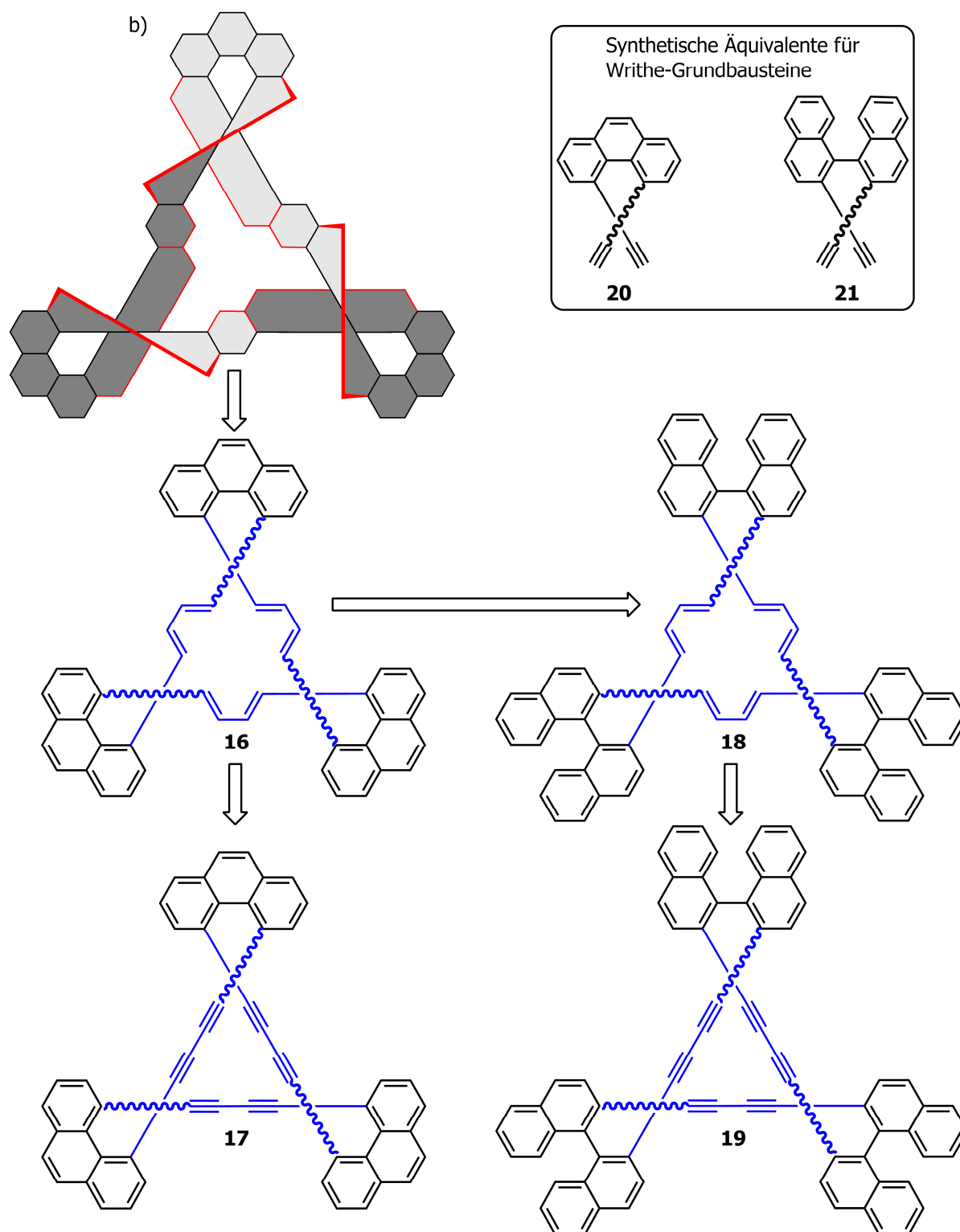


Schema 3-9: Zurückführung einer allgemeinen Möbius-topologische ($|L_k| = 3$) Struktur (a) auf eine aus drei [6]Helicen (c) bestehende Verbindung (b).

Durch das Entfernen der rot markierten Bindungen der Struktur (b) wird der „triangulare“ *cis*-butadienyl verbrückte Phenanthren-Macrocyclus **16** erhalten, welcher sich aus drei (doppelsträngigen) Phenanthren-Ecken (schwarz) und drei (einsträngigen) *cis*-Butadienyl-Schenkeln (blau) zusammensetzt. Die einsträngigen Schenkel sind von besonderer Bedeutung, da sie eine freie Rotation der Phenanthren-Ecken in einer noch offenen Cyclisierungsvorstufe ermöglichen. Aufgrund dessen muss, unter synthetischen Gesichtspunkten, die Art der Verknüpfung der Phenanthren-Ecken (additiv oder subtraktiv) nicht berücksichtigt werden, wodurch die Komplexität der Synthese maßgeblich verringert wird.

Die mit dem diastereoselektiven Aufbau der drei *cis*-Butadienyl-Schenkel verbundenen Komplikationen lassen sich durch formale Reduktion der *cis*-Butadienyl-Einheiten in Diethinyl-Einheiten einfach umgehen. Auf diese Weise wird der Phenanthren-Macrocyclus **17** erhalten,

welcher aus drei identischen (*M*)- oder (*P*)-4,5-Diethinylphenanthren-Einheiten **20** (synthetisches Äquivalent eines Writhe-Grundbausteins) aufgebaut ist.



Schema 3-10: Retrosynthetische Transformation der Möbius-topologischen Struktur (b) in die chemischen Strukturformeln **16** bis **19**. Die Verbindungen **20** und **21** repräsentieren die synthetischen Äquivalente der zum Aufbau der Macrocyclen **17** und **19** notwendigen Writhe-Grundbausteine.

Phenanthren lässt sich zwar auch als [3]Helicen bezeichnen, doch im Gegensatz zu den höheren [N]Helicenen ($N \geq 6$) ist es nicht helikal-chiral, sondern planar und damit als synthetisches Äquivalent für einen Writhe-Grundbaustein zunächst einmal unbrauchbar. Die Chiralität des Phenanthrens muss erst durch geeignete Substitution in der 4- und 5-Position „erzwingen“ werden. Wenngleich dies eine lösbare Aufgabe ist, bedeutet die Erzwingung und Fixierung der helikal-chiralen Struktur die Einführung einer signifikanten Spannung, wodurch unerwartete Nebenreaktionen im Zuge der Synthese wahrscheinlicher werden.

Eine in seinen strukturellen Eigenschaften einem helikal-chiralen Phenanthren sehr ähnliche Verbindung stellt das Binaphthyl dar, welches im Gegensatz zum helikal-chiralen Phenanthren aber nicht gespannt und daher einfacher handhabbar ist. Anstelle der helikalen Chiralität (mit den Stereodeskriptoren M und P) tritt jetzt lediglich eine axiale Chiralität (mit den Stereodeskriptoren S_a und R_a), während alle anderen Eigenschaften beibehalten werden.

Entsprechend lässt sich aus dem Phenanthren-Macrocyclus **16** zunächst der „triangulare“ *cis*-Butadienyl verbrückte Binaphthyl-Macrocyclus **18** konstruieren und daraus, analog zu Macrocyclus **17**, der „triangulare“ Diethinyl verbrückte Binaphthyl-Macrocyclus **19** ableiten, welcher aus drei identischen (S_a)- oder (R_a)-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl-Einheiten **21** (synthetisches Äquivalent eines Writhe-Grundbausteins) aufgebaut ist. (Schema 3-10)

Die Ableitung der Struktur des Möbius-topologischen Binaphthyl-Macrocycluses **19** ist ein Ergebnis der neuentwickelten Designstrategie Möbius-topologischer ($|L_k| = 3$) Verbindungen (auf Basis der Verknüpfung chiraler Writhe-Grundbausteine). Verbindung **19** repräsentiert die zu synthetisierende Zielverbindung dieser Arbeit.

3.3 Synthese einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Verbindung

Die im vorherigen Abschnitt entwickelte Möbius-Struktur **19** gehört formal zur Klasse der Cyclophane und wird laut IUPAC folgendermaßen benannt: 1,6,11-(2,2’)-Tri-1,1’-binaphthylacyclopentadecaphan-2,4,7,9,12,14-hexain (**19**). Sie stellt die Zielverbindung der vorliegenden Arbeit dar.

3.3.1 Computergestützte Analyse der konstruierten Möbius-Verbindung 19

Wie aus dem Konstruktionsplan hervorgeht, erfüllt der Macrocyclus **19** statisch betrachtet die notwendige Bedingung der Möbius-Topologie und sollte zudem vergleichsweise ungespannt vorliegen. Über die tatsächlichen Verhältnisse im Molekül können auf Basis des Konstruktionsplanes allerdings keine Aussagen getroffen werden. Es ist nicht grundsätzlich auszuschließen, dass das Molekül **19** eine Dynamik besitzt um eine stabilere Hückel-topologische Konformation einzunehmen. Insbesondere die durch die drei einsträngigen Schenkel zusätzlich eingebrachten Rotationsfreiheitsgrade im Molekül geben Anlass die Struktur zunächst genauer zu analysieren.

Zur Validierung der Möbius-topologischen Eigenschaft der Verbindung **19** wurde dessen Struktur zunächst einer computergestützten Geometrieoptimierung (DFT-Level: B3LYP/6-31G*) unterworfen, bevor die topologischen und strukturellen Eigenschaften aus der optimierten Struktur bestimmt wurden. (Abbildung 3-7)

Die topologischen Parameter (Linking Number (L_k), Twist (T_w) und Writhe (W_r) wurden aus der geometrieoptimierten Struktur **19** mit Hilfe des Computerprogramms „ANewWrithe“ berechnet. [73] Nach Klenin und Langowski bedarf die Berechnung des Writhe (W_r) allerdings einer durchgehend doppelsträngigen Struktur. [18] Diese Problematik umgeht das ursprünglich zur Berechnung der topologischen Parameter von (einsträngigen) $[N]$ Annulenen entwickelte Programm dadurch, dass der Doppelstrang zunächst aus den beiden senkrecht zur Moleküloberfläche stehenden π -Orbitallappen selbständig generiert und erst dann die Berechnung durchgeführt wird. Aufgrund dessen kann jede Verbindung die zumindest ein formales $[N]$ Annulen-Stammsystem aufweist mit dem Programm analysiert werden. Im Falle der Struktur **19** wurde das konjugierte System bestehend aus den drei Schenkeln (blau) und den drei Ecken (rot) als $[N]$ Annulen-Stammsystem für die Berechnung definiert. (Abbildung 3-7)

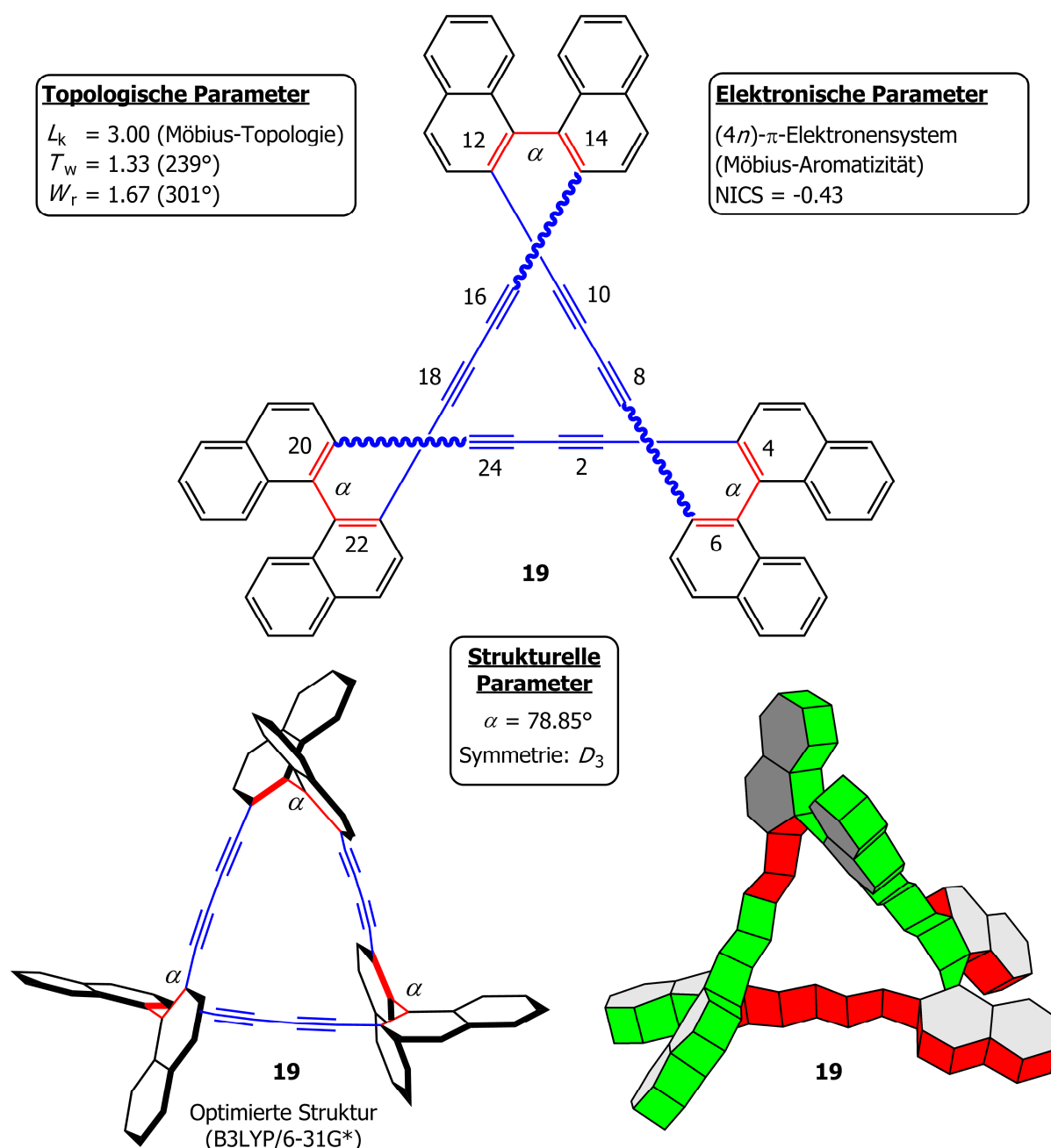


Abbildung 3-7: Topologische, elektronische und strukturelle Eigenschaften der Zielverbindung **19**.

In Abbildung 3-7 sind die berechneten Ergebnisse der Eigenschaften von Struktur **19** zusammengefasst. Demnach handelt es sich bei der Komponente **19** um eine Möbius-topologische Verbindung der Linking Number Drei ($|L_k| = 3$), welche sich aus einem Twist (T_w) von 1.33 (239°) und einem Writhe (W_r) von 1.67 (301°) zusammensetzt. Die durch die einsträngigen Schenkel zusätzlich eingebrachten Rotationsfreiheitsgrade führen nicht zu einer Umwandlung in eine Hückel-topologische Konformation. Der im Vergleich zur theoretischen Ableitung der Struktur **19** hohe Wert des Twists (T_w) resultiert aus der Verwendung der Binaphthyl-, anstelle der Phenanthren-Ecken, welche deutlich flexibler sind und daher eine sterisch günstigere Anordnung einnehmen. Die drei rot markierten Diederwinkel (α) der Binaphthyl-Ecken weisen einen Wert von

je ca. 80° auf, welches in der Summe quasi dem kompletten Wert des Twists (T_w) entspricht. Strukturell betrachtet stellt der fast ausschließlich in den drei Binaphthyl-Ecken lokalisierte Twist (T_w) kein Problem dar, da die Spannung innerhalb des Moleküls dadurch eher verringert als erhöht wird. Elektronisch betrachtet bedeutet eine derartige Lokalisierung des Twists (T_w) jedoch eine Unterbrechung des konjugierten π -Systems. Obwohl der Macrocyclus **19** formal aus einem konjugierten 24 π -Elektronensystem aufgebaut ist und damit die Voraussetzung der Möbius-Aromatizität erfüllt, ist eine solche nicht zu erwarten. Die Konjugation beschränkt sich im Molekül **19** jeweils auf die drei Schenkel. Mit einem berechneten NICS-Wert von -0.43 ist Struktur **19** als nicht-aromatische Verbindung zu klassifizieren.

3.3.2 (Retro-) Synthetische Überlegungen

Auch wenn nicht davon auszugehen ist, dass Macrocyclus **19** Möbius-Aromatizität zeigt, so stellt diese Verbindung dennoch ein lohnenswertes synthetisches Ziel dar, da Möbius-topologische Verbindungen mit einer Linking Number größer Eins ($|L_k| > 1$) noch nicht bekannt sind.

Unabhängig der Möbius-topologischen Eigenschaften stellt die Zielverbindung **19** zunächst einmal einen Macrocyclus dar für welchen es drei wesentliche Synthesestrategien gibt: [74]

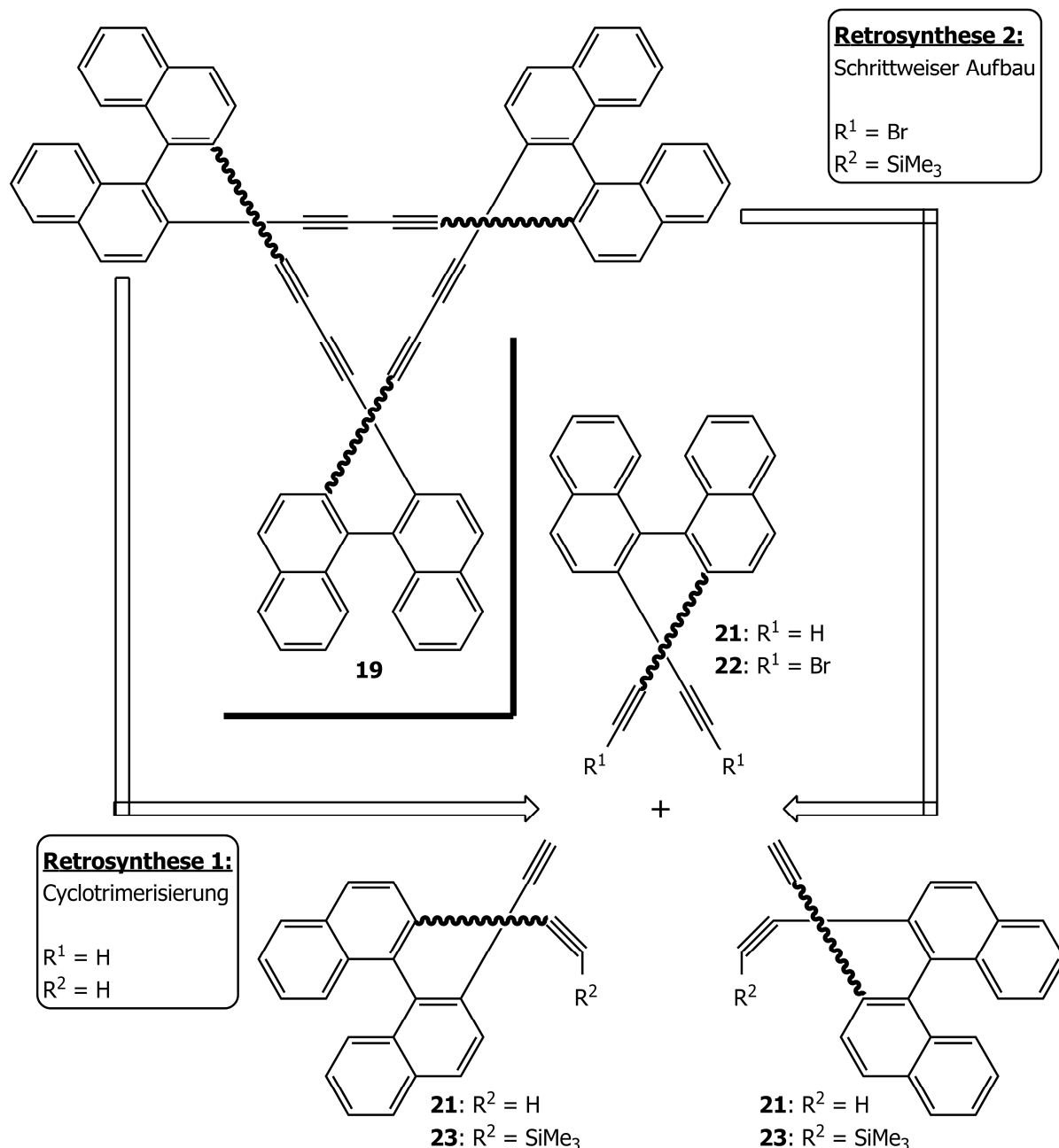
- a) Cyclisierende Eintopfsynthese einfacher Edukte.
- b) Schrittweiser Aufbau einer Cyclisierungs-Vorstufe mit anschließender intramolekularer Cyclisierung.
- c) Templat-Synthese.

Sämtliche Strategien haben ihre Vor- und Nachteile. Die Templat-Synthese kommt für den Aufbau von Verbindung **19** nicht in Frage, da diese, als reine Kohlenwasserstoff-Verbindung, einem Templat keinerlei „Andockpunkte“ bietet. Von daher wird Templat-Synthesestrategie nicht weiter diskutiert.

Im Vergleich zur cyclisierenden Eintopfsynthese liefert die intramolekulare Cyclisierung einer schrittweise aufgebauten Vorstufe zwar die deutlich bessere Ausbeute (Größenordnung: 5 % versus 75 %) und auch die finale Isolierung des Produktes ist einfacher, doch ist der synthetische Aufwand zur Herstellung der Vorstufe deutlich größer. Zwischen den Extremen der Strategien a) und b) gibt es noch diverse weitere Konzepte, wie beispielsweise die Cyclodimerisierung von Halbringen, Cyclotrimerisierung von Drittelringen, etc. Da es sich bei Komponente **19** aber um einen relativ kleinen, aus lediglich drei Binaphthyl-Untereinheiten **21** bestehenden Macrocyclus

handelt, reduzieren sich die synthetischen Aufbaumöglichkeiten auf die in Abbildung 3-11 dargestellten zwei Varianten:

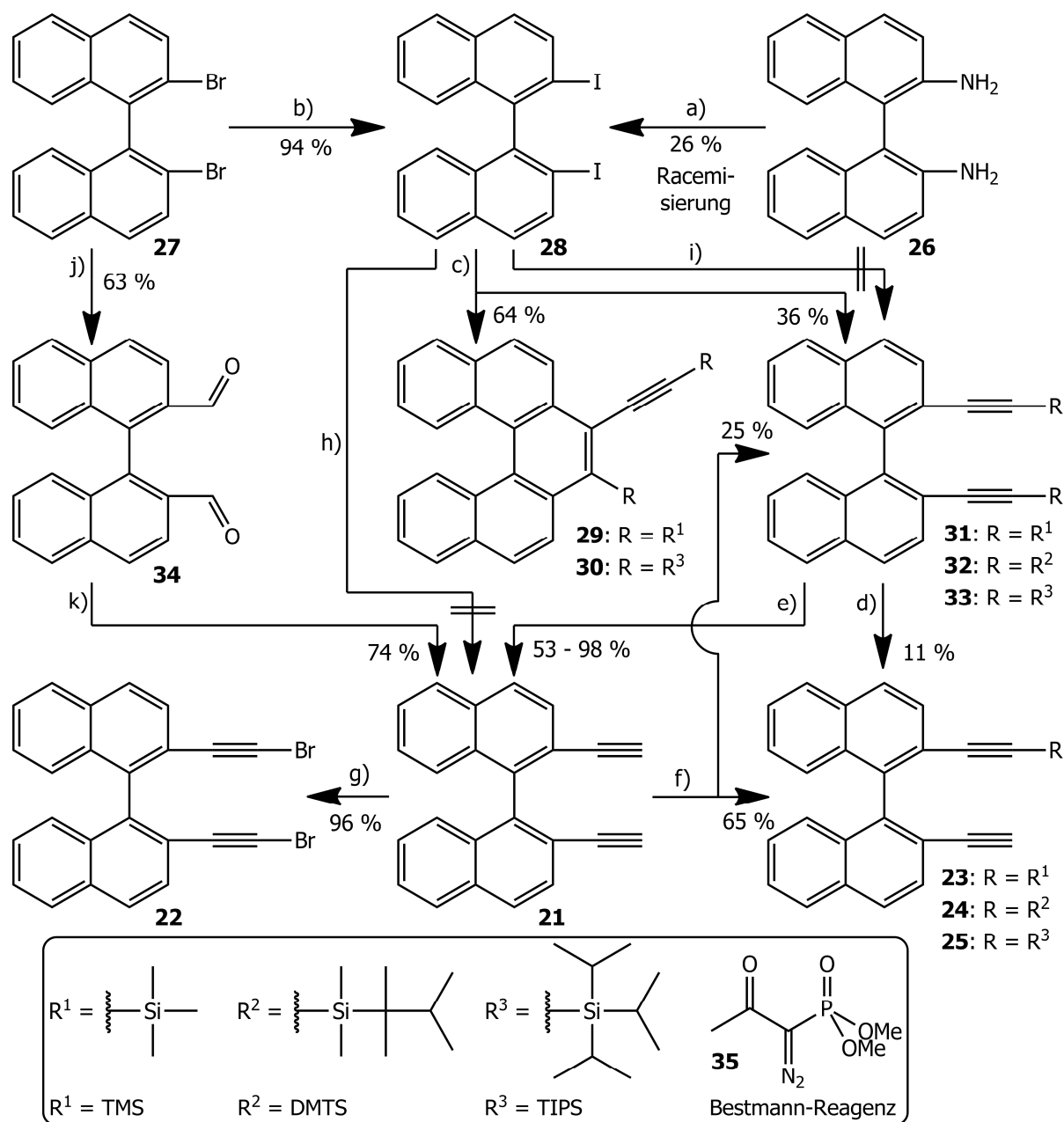
- 1) Cyclotrimerisierung der symmetrischen Binaphthyl-Komponente **21**.
- 2) Schrittweiser Aufbau eines offenen Trimers aus einer symmetrischen **22** und zwei unsymmetrischen Binaphthyl-Komponenten **23** mit anschließender intramolekularer Cyclisierung.



Schema 3-11: Retrosynthetische Ansätze zum Aufbau der Möbius-topologischen Komponente **19**. Retrosynthese 1: Cyclotrimerisierung drei identischer Untereinheiten **21**. Retrosynthese 2: Schrittweiser Aufbau aus den Komponenten **22** und **23**.

3.3.3 Synthese der Grundkomponenten auf Basis eines Binaphthyl-Grundgerüsts

Da sich die beiden für den schrittweisen Aufbau benötigten Binaphthyl-Komponenten **22** und **23** aus der für die Cyclotrimerisierung benötigten Binaphthyl-Komponente **21** herstellen lassen, unterscheiden sich die beiden Synthesevarianten letztlich nur in der Verknüpfung der drei Einzelkomponenten zum Macrocyclus **19**. Die effektive Darstellung der Binaphthyl-Grundkomponente **21** ist daher ein essentiell Bestandteil beider Synthesevarianten. (Schema 3-12)



Schema 3-12: Syntheseppläne zur Darstellung der Grundkomponenten **21**, **22** und **23**. Reagenzien: a) 1) NaNO_2 , F_3CCOOH 2) KI , H_2O ; b) 1) $n\text{-BuLi}$, THF 2) I_2 ; c) $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CZnCl}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF; d) KOH , THF; e) TBAF, THF; f) 1) $\text{LiN}(\text{TMS})_2$, THF 2) R_3SiCl ; g) NBS, AgNO_3 , Aceton; h) $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$, THF; i) $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , NEt_3 , THF; j) 1) $n\text{-BuLi}$, THF 2) DMF; k) Bestmann-Reagenz **35**, K_2CO_3 , MeOH.

Im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Binaphthyl-Stammsystem unterscheidet sich Komponente **21** formal lediglich durch die in 2- und 2'-Position eingeführten Ethinyl-Gruppen. Von daher sollte die Schlüsselkomponente **21** durch entsprechende Substitution einer in 2- und 2'-Position funktionalisierten Binaphthyl-Vorstufe zugänglich sein. In Schema 3-12 sind die zur Darstellung der Schlüsselkomponente **21** verfolgten Synthesepäne auf Basis eines bestehenden Binaphthyl-Grundgerüsts zusammengefasst. Demnach sind die aussichtsreichsten Schlüsselreaktionen zum Aufbau von Komponente **21** metallorganische Kupplungsreaktionen (Negishi-, Sonogashira- oder Grignard-Kupplung) oder eine 1,2-Umlagerung mit Hilfe des Bestmann-Reagenzes **35**.

3.3.3.1 Syntheseplan A: Negishi-Route — Enantioselektiv

Wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert, bedarf es zum Aufbau einer Möbius-topologischen ($|L_k| = 3$) Verbindung der Verknüpfung drei identischer Writhe-Grundbausteine. D. h., 2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**) (synthetisches Äquivalent eines Writhe-Grundbausteins) muss idealerweise als ((S_a)- oder (R_a)-) enantiomerenreine Schlüsselkomponente synthetisiert werden. Die Enantiomerentrennung von *rac*-**21** (in die Enantiomere (S_a)-**21** und (R_a)-**21**) vor der Weiterverarbeitung ist kaum möglich, da die Verbindung keinerlei Andockpositionen für ein chirales Auxiliar bietet.

Als enantiomerenreine Startverbindung wurde (R_a)-2,2'-Diamin-1,1'-binaphthyl (**26**) gewählt, welche sich in einer Sandmeyer-Reaktion in (R_a)-2,2'-Diiod-1,1'-binaphthyl (**28**) umwandeln lassen sollte. (Schema 3-12; Reaktion a)) [75] Zur Vermeidung einer Racemisierung wurde die Reaktion bei -10 °C durchgeführt. Trotz aller Sorgfalt wurde nur *rac*-**28** erhalten, wie durch eine Analyse des Drehwertes bestätigt wurde.

In Tabelle 3-1 sind die Racemisierungsbarrieren und Racemisierungshalbwertszeiten von Binaphthyl und 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl in Abhängigkeit vom Solvents dargestellt. [76] Die Racemisierungsbarrieren sind vergleichsweise gering (100 bis 150 kJ / mol) da diese bei 2,2'-substituierten-1,1'-Binaphthyl-Komponenten in erster Linie durch die H-Atome in der 8- und 8'-Position bestimmt werden. Erst wenn sterisch anspruchsvollere Substituenten in die 2- und 2'-Position eingebracht werden, leisten diese einen signifikanten Beitrag zu Erhöhung der Racemisierungsbarriere.

Im Zuge der Sandmeyer-Reaktion von Diamin **26** zu Diiodid **28** entstehen (nach Abspaltung von Stickstoff) ein bzw. zwei intermediäre Naphthylradikale (an der 2- bzw. 2'-Position), mit der Folge, dass die Racemisierungsbarriere zusätzlich herabgesetzt und damit die Racemisierung begünstigt wird.

Tabelle 3-1: Racemisierungsbarrieren und Racemisierungshalbwertszeiten von Binaphthyl und 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl in Abhängigkeit vom Solvents. [76]

System	Solvents	T °C	$\Delta G_{\text{rac}}^{\#}$ kJ / mol	$t_{\text{rac}}^{0.5}$ min
Binaphthyl	Benzol	44	100.7	68
	DMF	50	98.5	14.5
2,2'-Dihydroxy- 1,1'-binaphthyl	Naphthalin	195	155.5	270
	Ph ₂ O	220	158.0	60

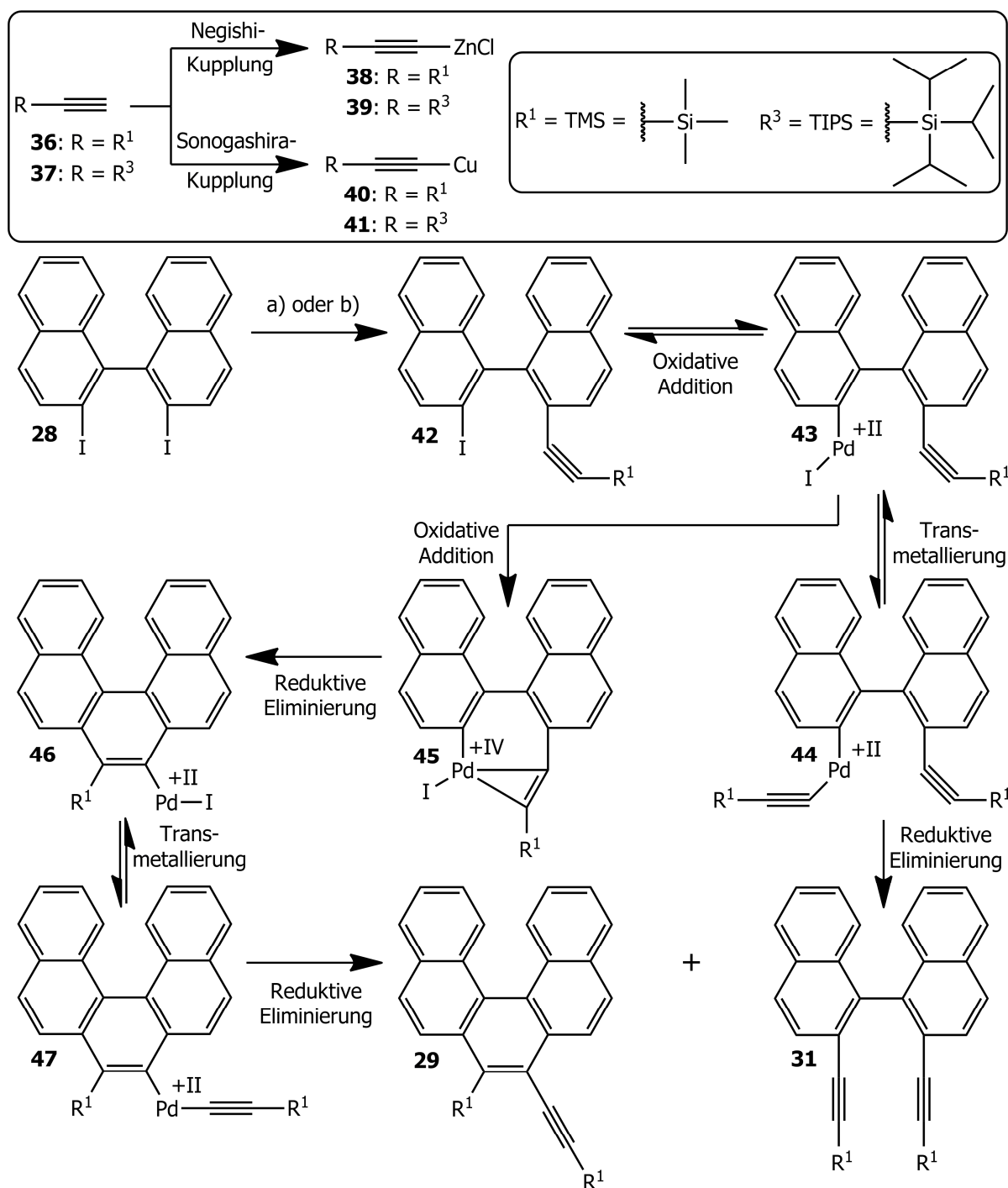
In Anbetracht der niedrigen Racemisierungsbarriere, sowie der geringen Ausbeute (26 %), kommt eine Optimierung der Reaktionsbedingungen oder ein Ausweichen auf eine andere Reaktion zur selektiven Darstellung eines enantiomerenreinen Diiodids **28** nicht in Frage. Angenommen enantiomerenreines Diiodid **28** würde vorliegen, so ist anzunehmen, dass dieses im Zuge der anschließenden Negishi-Kupplung (welche in siedendem THF (bp = 65 °C) durchgeführt wird) sofort racemisiert. Aufgrunddessen wurde die Synthese der enantiomerenreinen Schlüsselkomponente **21** bereits an dieser Stelle aufgegeben. Stattdessen wurde der Fokus auf die Darstellung eines racemischen Gemisches der Schlüsselkomponente **21** gelegt, obgleich dieses im weiteren Verlauf der Synthese zu Selektivitätsproblemen führen wird.

3.3.3.2 Synthesepan B: Negishi-Route — Racemisch

Der Entschluss die Schlüsselkomponente **21** racemisch statt enantiomerenrein herzustellen ermöglicht es von deutlich kostengünstigeren racemischen Startverbindungen auszugehen. (Schema 3-12; Reaktion b), c), e)) Des Weiteren kann durch die Verwendung von *rac*-2,2'-Dibrom-1,1'-binaphthyl (**27**), anstelle von *rac*-Diamin **26**, die ausbeuteschwache Sandmeyer-Reaktion (26 % Ausbeute) durch einen effizienteren und synthetisch weniger aufwendigeren *n*-BuLi vermittelten Brom-Iod-Austausch ersetzt werden. Die Herstellung von *rac*-2,2'-Diiod-1,1'-binaphthyl (**28**) gelingt nach diesem Protokoll mit 94 % Ausbeute.

Für die zweifache Kupplung der Trimethylsilylethynyl-Komponente (TMSA; **36**) an das *rac*-Diiodid **28** zum symmetrischen *rac*-2,2'-Di-(trimethylsilylethynyl)-1,1'-binaphthyl (**31**) war zunächst eine Sonogashira-Kupplung geplant. [77] Diese lieferte jedoch ausschließlich das Nebenprodukt *rac*-Trimethyl{[4-(trimethylsilyl)dibenzo[*c,g*]phenanthren-3-yl]ethynyl}silan (**29**). Erst durch den Wechsel zur verwandten Negishi-Kupplung konnte das Produkt *rac*-**31** in moderaten 36 % Ausbeute neben dem *rac*-[5]Helicen-Derivat **29** in 64 % Ausbeute erhalten werden. [78, 79, 80] Eine detaillierte Betrachtung des Mechanismus dieser metallorganischen Kupplung erklärt die

ausschließliche bzw. bevorzugte Bildung des Nebenproduktes **29** im Zuge der Sonogashira- bzw. Negishi-Kupplung. (Schema 3-13)



Schema 3-13: Mechanismus zur Bildung von *rac*-Di-(trimethylsilylethynyl) **31** und *rac*-[5]Helicen-Derivat **29**.
 Reagenzien: a) Negishi-Kupplung: $R_3SiC\equiv CZnCl$, $Pd(PPh_3)_4$, THF; b) Sonogashira-Kupplung: $R_3SiC\equiv CH$, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , NEt_3 , THF.

Statistisch betrachtet geschieht die Kupplung des metallorganischen Reagenzes **38** (Negishi-Kupplung) bzw. **40** (Sonogashira-Kupplung) mit Diiodid **28** in zwei Schritten. Nach dem ersten Durchlauf des Katalysezykluses bildet sich zunächst Iodid **42** als Zwischenprodukt, welches erneut in den Katalysezyklus eintritt. Nach oxidativer Addition einer Pd(0)-Spezies bildet sich eine Pd(+II)-Intermediat **43**, welcher sich jetzt zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion bieten. Einerseits kann eine weitere Transmetallierung (mit dem metallorganischen Reagenzes **38** oder **40**) zum Intermediat **44** mit anschließender reduktiver Eliminierung zum gewünschten Produkt **31** erfolgen. Andererseits kann das Pd(+II)-Intermediat **43** auch eine weitere oxidative Addition mit der bereits eingeführten Dreifachbindung der Trimethylsilylethynyl-Gruppe eingehen. In diesem Fall kommt es zur Bildung des Pd(+IV)-Intermediats **45**, welche bereits nach reduktiver Eliminierung das [5]Helicen-Gerüst des Pd(+II)-Intermediates **46** aufbaut. Erst jetzt kommt es zur zweiten Transmetallierung (mit dem metallorganischen Reagenzes **38** oder **40**) zum Intermediat **47** mit anschließender reduktiver Eliminierung zum Nebenprodukt **29**.

Die Entscheidung über die Bildung des Produktes **31** oder Nebenproduktes **29** fällt nach der Entstehung des Intermediates **43**. Dabei ist die oxidative Addition, welche schließlich zum Nebenprodukt **29** führt, aus zwei Gründen bevorzugt. Erstens ist die oxidative Addition eine intramolekulare Reaktion mit einer räumlich sehr gut vororientierten Dreifachbindung, während die konkurrierende Transmetallierung eine intermolekulare Reaktion ist und der Zuführung des metallorganischen Reagenzes bedarf. Zweitens wird durch die Bildung des [5]Helicen-Derivates die Reversibilität der Katalyseschritte aufgehoben, da das [5]Helicen-Derivat, aufgrund des ausgeweiteten konjugierten π -Systems, energetisch deutlich bevorzugt gegenüber dem Binaphthyl-System ist. Während zwischen den Katalyseintermediaten **43** und **44** ein Gleichgewicht herrscht, reagiert die Zwischenstufe **45** bevorzugt zum Intermediat **46** ab und befindet sich daher nicht im Gleichgewicht mit der Zwischenstufe **43**.

Im Gegensatz zur Negishi-Kupplung wird bei der Sonogashira-Kupplung das für die Transmetallierung nötige metallorganische Reagenz **40** nicht separat, sondern in situ gebildet. Aufgrund dessen ist die Konzentration des metallorganischen Reagenzes während der gesamten Reaktionsdauer vergleichsweise gering. Die intramolekulare oxidative Addition der Pd(+II)-Zwischenstufe **43** zur Pd(+IV)-Zwischenstufe **45** und damit die Bildung des Nebenproduktes **29** ist dadurch deutlich wahrscheinlicher als eine intermolekulare Transmetallierung und Reaktion zum Produkt **31**.

Auf Grundlage der mechanistischen Analyse konnte die Reaktionsführung signifikant verbessert werden. Durch den Wechsel zur Negishi-Kupplung und der Verwendung eines acht- bis zehnfachen Überschusses des metallorganischen Reagenzes **38** in Verbindung mit einem minimalen

Einsatz von Lösungsmittel, wird für eine permanent hohe Konzentration des Reagenzes **38** in der Reaktionsmischung gesorgt. Infolgedessen wird die Wahrscheinlichkeit der Transmetallierungsreaktion unterstützt, so dass die Ausbeute des Binaphthyl-Produktes **31** auf 36 % gesteigert werden konnte.

Die Verwendung von Triisopropylsilylethynyl (TIPSA; **37**) anstelle von Trimethylsilylethynyl (TMSA; **36**) als Kupplungspartner, welches analog zu Schema 3-13 zum Produkt *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) und zum Nebenprodukt *rac*-Triisopropyl{[4-(triisopropylsilyl)dibenzo[*c,g*]phenanthren-3-yl]ethynyl}silan (**30**) reagiert, brachte hingegen keine Steigerung der Ausbeute mit sich. Die Absicht die intramolekulare oxidative Addition durch die sterisch anspruchsvollere TIPS-Gruppe zu behindern bzw. zu verlangsamen um der Zuführung des metallorganischen Reagenzes für die intermolekulare Transmetallierung mehr „Zeit“ zu verschaffen führte nicht zum Erfolg. Die Ausbeute des entsprechenden Binaphthyl-Produktes **33** blieb mit 37 % nahezu unverändert. Offenbar wird der positive Effekt (die Verlangsamung der intramolekularen Oxidation) der sterisch anspruchsvollen TIPS-Gruppe dadurch kompensiert, dass die schnellere Zuführung des zweiten ebenso sterisch anspruchsvollen metallorganischen Reagenzes **39** gleichermaßen behindert wird. [81, 82]

Die Entschützung der silyl-geschützten Binaphthyl-Komponenten **31** bzw. **33** zur Schlüsselkomponente *rac*-2,2'-Diethynyl-1,1'-binaphthyl (**21**) durch Anwendung von TBAF gelingt mit einer Ausbeute von 53 bis 98 %. [83] Der Grund für die große Spannweite der Ausbeute liegt in der Aufarbeitungsprozedur der entsprechenden Vorstufen begründet. Die im Zuge der Negishi-Kupplung gebildeten Verbindungen **31** und **29** bzw. **33** und **30** sind (im präparativ nötigen Maßstab) trotz mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung kaum vollständig voneinander zu trennen. Liegt die Binaphthyl-Verbindung **31** bzw. **33** gereinigt vor, so liefert die TBAF-Entschützung erwartungsgemäß eine nahezu quantitative Ausbeute. In der Praxis werden die Binaphthyl-Komponenten **31** bzw. **33** (durch die säulenchromatographische Reinigung) gegenüber ihrem jeweiligen [5]Helicen-Derivat **29** bzw. **30** nur im Verhältnis (ca. 2 zu 1) angereichert. Die TBAF-Entschützung wird dann mit der Mischung durchgeführt, wonach die Komponente *rac*-**21** nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation erhalten wird. In einem solchen Fall liegt die Ausbeute in der Regel um 50 %, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Ausbeute der Negishi-Kupplung fehlerhaft ist bzw. deutlich unter 36 % liegt. Präparativ sinnvoller wäre es daher die Ausbeute über beide Stufen hinweg (Negishi-Kupplung und TBAF-Entschützung) als Referenz zu verwenden.

3.3.3.3 Syntheseplan C: Grignard-Route

Wenngleich die Negishi-Route einen Weg zur Darstellung der Schlüsselkomponente **21** eröffnet, so ist dieser Weg aufgrund der aufwendigen und zeitintensiven Abtrennung des [5]Helicen-Derivates, sowie der geringen Ausbeute nicht optimal. Einen weitaus einfacheren Zugang bietet häufig die Grignard-Reaktion. (Schema 3-12; Reaktion h, i)

Ausgehend von *rac*-Dibromid **27** oder besser *rac*-Diiodid **28** ließe sich Schlüsselkomponente **21** direkt durch Reaktion mit dem kommerziell erhältlichen Grignard-Reagenz Ethynylmagnesiumbromid herstellen. [84, 85, 86] Andererseits ließe sich auch *rac*-Diiodid **28** selbst durch Umpolung mit Magnesium als Grignard-Reagenz verwenden, welches dann beispielsweise mit (Bromethinyl)trimethylsilan [87, 88, 89, 90] zum entsprechenden *rac*-2,2'-Di-(trimethylsilyl-ethinyl)1,1'-binaphthyl (**31**) reagieren würde.

Trotz einer Vielzahl von Versuchen mit Variationen der Reaktionsbedingungen wurde in allen Fällen lediglich das eingesetzte Edukt zurückgewonnen. Die Grignard-Route wurde daher nicht weiter verfolgt.

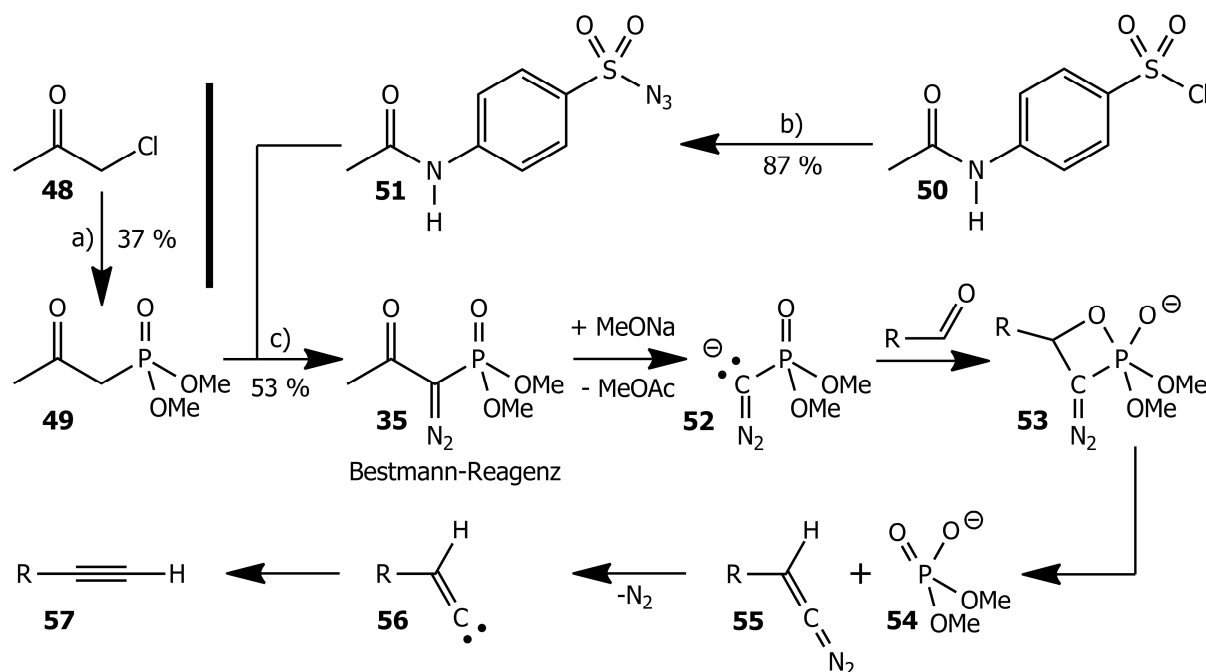
3.3.3.4 Syntheseplan D: Bestmann-Route

Die terminalen Alkine der Schlüsselkomponente **21** können auch über eine Bestmann-Reaktion erzeugt werden. Dazu wird *rac*-Dibromid **27** zunächst in das *rac*-2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (**34**) überführt. (Schema 3-12; Reaktion j, k) [91] Diese Reaktion basiert auf einer *n*-BuLi vermittelten Substitution des Bromids durch DMF, welches im Anschluss HNMe₂ abspaltet und das Dicarbaldehyd **34** in 63 % Ausbeute generiert. Unter Einwirkung des Bestmann-Reagenzes **35** wird das Dicarbaldehyd **34** in ein Carben transformiert, welches eine 1,2-Umlagerung eingeht und Schlüsselkomponente **21** in 74 % Ausbeute hervorbringt. [92]

Das Bestmann-Reagenz **35** ist kommerziell erhältlich, kann aber auch in einer dreistufigen Synthese mit guten Ausbeuten im präparativen Maßstab hergestellt werden. In Schema 3-14 sind die Synthese des Bestmann-Reagenzes **35** und der Mechanismus der Bestmann-Reaktion abgebildet. [93]

Die für die Synthese des Bestmann-Reagenzes **35** nötigen Vorstufen Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (**49**) und 4-Acetamidobenzensulfonylazid (**51**) werden jeweils durch nucleophile Substitution mit P(OMe)₃ aus Chloraceton (**48**) bzw. mit NaN₃ aus 4-Acetamidobenzol-1-sulfonylchlorid (**50**) hergestellt. Nach baseninduzierter Enolatbildung von Verbindung **49** folgt ein nucleophiler Angriff auf das terminale N-Atom des Sulfonylazids **51**, in dessen Verlauf sich das

Bestmann-Reagenz **35** bildet und das Sulfonylazid **51** in ein entsprechendes Sulfonamid transformiert wird.



Schema 3-14: Synthese des Bestmann-Reagenzes **35** und Mechanismus der Bestmann-Reaktion. Reagenzien: a) 1) KI, Aceton, MeCN 2) P(OMe)₃; b) 1) TBAC, CH₂Cl₂ 2) NaN₃, H₂O; c) 1) NaH, Toluol; 2) **51**, THF.

Der Aufbau eines terminalen Alkins mittels des Bestmann-Reagenzes **35** wird basisch unter Abspaltung von Methylacetat eingeleitet. Diazo(dimethoxyphosphoryl)methanid (**52**) bildet mit einem Aldehyd zunächst eine Betain-Struktur **53**, welche in Dimethylphosphat (**54**) und ein 1-Diazoalkyl-1-en **55** zerfällt. Unter Abspaltung von Stickstoff entsteht das Carben **56**, das eine 1,2-Umlagerung zum Alkin **57** eingeht.

Die Bestmann-Route ermöglicht einen äußerst effizienten Zugang zur Schlüsselkomponente **21**. Im Vergleich zur Negishi-Route konnte die Gesamtausbeute um den Faktor 2.5 (47 % statt 18 %) gesteigert werden. Ausschlaggebender ist jedoch der deutlich reduzierte synthetische und zeitliche Aufwand, da keine langwierigen Trennoperationen durchgeführt werden müssen. Binnen kürzester Zeit kann Schlüsselkomponente **21** (*rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl) im präparativ notwendigen Gramm-Maßstab synthetisiert werden.

3.3.3.5 Synthesen auf Basis der Schlüsselkomponente **21**

Nach der Entwicklung einer leistungsstarken Synthese für die Schlüsselkomponente **21** kann mit der Darstellung der beiden für den schrittweisen Aufbau der Möbius-topologischen Verbindung **19** benötigten Binaphthyl-Komponenten **22** und **23** begonnen werden. (Schema 3-12; Reaktion d), f), g))

Während *rac*-2,2'-Bis(bromethinyl)-1,1'-binaphthyl (**22**) mit Hilfe eines Silber-Katalysators (AgNO_3) und NBS als Bromquelle auf sehr einfache Art und Weise in 96 % Ausbeute erhalten wird, [88] ist die Synthese des unsymmetrischen *rac*-{[2'-Ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}-trimethylsilans (**23**) aufwendiger. Sowohl eine Einfach-Entschützung einer Alkinfunktion von *rac*-2,2'-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,1'-binaphthyl (**31**) als auch eine Einfach-Schützung einer Alkinfunktion von *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**) kommen zur Darstellung der gewünschten unsymmetrischen Komponente **23** in Frage.

Da beide Alkin-Gruppen mit der gleichen Trialkyl-Schutzgruppe versehen sind, ist eine selektive Entschützung nur einer Schutzgruppe nicht möglich. Von daher muss unter statistischen Gesichtspunkten gearbeitet werden. Die Verwendung von nur einem Äquivalent Reagenz zum Entschützen sollte das unsymmetrische Produkt in 50 % Ausbeute, sowie das Edukt und das zweifach entschützte Produkt in je 25 % Ausbeute liefern. Da die Stabilität der Trialkylsilyl-Schutzgruppen auf dem unterschiedlichen sterischen Anspruch der Alkyl-Gruppen beruht, ist davon auszugehen, dass die Ausbeute des unsymmetrischen Produktes deutlich unterhalb von 50 % liegt. Ist das unsymmetrische Produkt **23** (mit einer Schutzgruppe) gebildet, ist dessen sterische Hinderung gegenüber dem Edukt **31** (mit zwei Schutzgruppen) reduziert, so dass das Entschützensreagenz einen besseren Zugang hat. Entsprechend wird das unsymmetrische Produkt **23** bevorzugt zum zweifach entschützten *rac*-2,2'-Diethinyl **21** abgebaut. Um diesen Effekt etwas zu verringern wurde nicht mit der TMS-geschützten Verbindung **31**, sondern mit der äquivalenten TIPS-geschützten Verbindung *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) gearbeitet. Die am korrespondierenden unsymmetrischen Produkt *rac*-{[2'-Ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}triisopropylsilan (**25**) verbleibende TIPS-Gruppe sollte dem nucleophilen Angriff des Entschützensreagenzes länger standhalten können, so dass ein entsprechender Angriff am Edukt, aufgrund dessen höherer Konzentration, wahrscheinlicher wird. Trotz einer Vielzahl an Variationen der Reaktionsbedingungen (Menge des Entschützensreagenzes, Dauer der Reaktion) konnte das unsymmetrische Produkt **25** nur in 0 % bis 10 % Ausbeute isoliert werden. Die restlichen 90 % bis 100 % der isolierten Verbindungen bestanden aus variierenden Anteilen des Eduktes **33** und des zweifach entschützten Diethinyls **21**.

Die alternative Einfach-Schützung des Diethynyls **21** war hingegen erfolgreich. Dazu wurde das Diethynyl **21** zunächst mit zwei Äquivalenten Base in ein Diacetylid überführt, woraus anschließend mit einem Äquivalent Trialkylsilylchlorid und nach wässriger Aufarbeitung die unsymmetrische Binaphthyl-Komponente erzeugt wurde. Auch in diesem Fall kann nur mit einer statistischen Produktverteilung (50 % Produkt und je 25 % Edukt und zweifach geschütztes Nebenprodukt) kalkuliert werden. Durch Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Trialkylsilylchlorids kann der Produktanteil jedoch erhöht werden, da nach Einführung der ersten voluminösen Trialkylsilyl-Gruppe die zweite reaktive Stelle sterisch etwas abgeschirmt ist. Mit Dimethylhexylsilylchlorid (DMTSCI) als sterisch anspruchsvollem Trialkylsilylchlorid konnte Diethynyl **21** mit einer Ausbeute von 65 % in die unsymmetrische Binaphthyl-Komponente *rac*-(2,3-Dimethylbutan-2-yl){[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}dimethylsilan (**24**) überführt werden. Zusätzlich wurden das zweifach-geschützte Nebenprodukt *rac*-2,2'-Bis{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-1,1'-binaphthyl (**32**) und Edukt **21** mit einer Ausbeute von 25 % bzw. 10 % erhalten. [94]

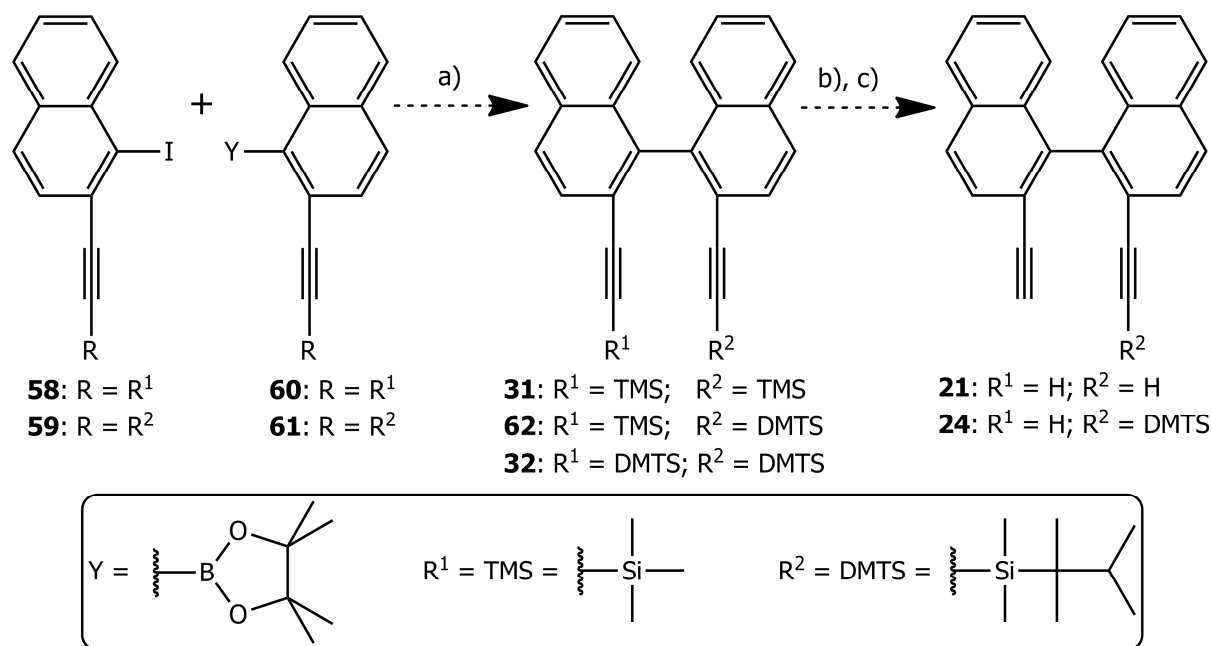
Da das Edukt **21** zurückgewonnen und Nebenprodukt **24** nahezu vollständig (unter Einwirkung von TBAF) in Edukt **21** zurücktransformiert werden kann, wird aus der statistischen Produktverteilung quasi eine quantitative Umsetzung. Die säulenchromatographische Trennung der drei Verbindungen **24**, **32** und **21** stellt kein Problem dar. Allein durch die variierende Anzahl der voluminösen DMTS-Gruppen wird ein derart signifikanter Einfluss auf die drei Verbindungen ausgeübt, dass sich deren R_f -Werte deutlich unterscheiden (R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.43 (für **32**), 0.24 (für **24**) und 0.14 (für **21**)). Essentiell für die Reaktion ist die Verwendung der richtigen Base zur Erzeugung des Diacetylids. Sämtliche Versuche mit *n*-BuLi als Base waren erfolglos (obwohl in der Literatur beschrieben) und resultierten ausschließlich in der Rückgewinnung des Eduktes **21**. [95, 96] Erst mit dem Wechsel auf Lithium Bis(trimethylsilyl)amid (LiN(TMS)₂) als Base konnte die unsymmetrische Binaphthyl-Komponente **24** erhalten werden. [94]

3.3.4 Synthese der Grundkomponenten durch Kupplung von Naphthyl-Einheiten

Das bisherige Konzept zur Synthese der Schlüsselkomponente **21** basiert auf der Funktionalisierung eines bestehenden Binaphthyl-Grundgerüsts. Wenngleich über die Bestmann-Route die Schlüsselkomponente **21** schnell und einfach aufzubauen ist, so liegt der Nachteil in dem vergleichsweise hohen Preis des Eduktes *rac*-Dibromid **27** (5 g zu 300 Euro). Diese ungünstige Ausgangsbedingung wird jedoch erst dadurch ausschlaggebend unökonomisch, dass aufgrund der Verwendung des racemischen Eduktes **27** letztlich nur 25 % der finale Cyclisierungsvorstufe überhaupt verwendet werden können, da nur dieser Bruchteil die richtige Stereochemie (S_a, S_a, S_a

bzw. R_a, R_a, R_a) aufweist um zur Möbius-Verbindung **19** reagieren zu können. Die restlichen 75 % sind Diastereomere, welche nicht cyclisieren können und als polymerer Ausschuss enden. Entsprechend groß muss die finanzielle Investition in das Edukt **27** sein um quantitative Mengen der Cyclisierungsvorstufe mit korrekter Stereochemie bereitzustellen zu können.

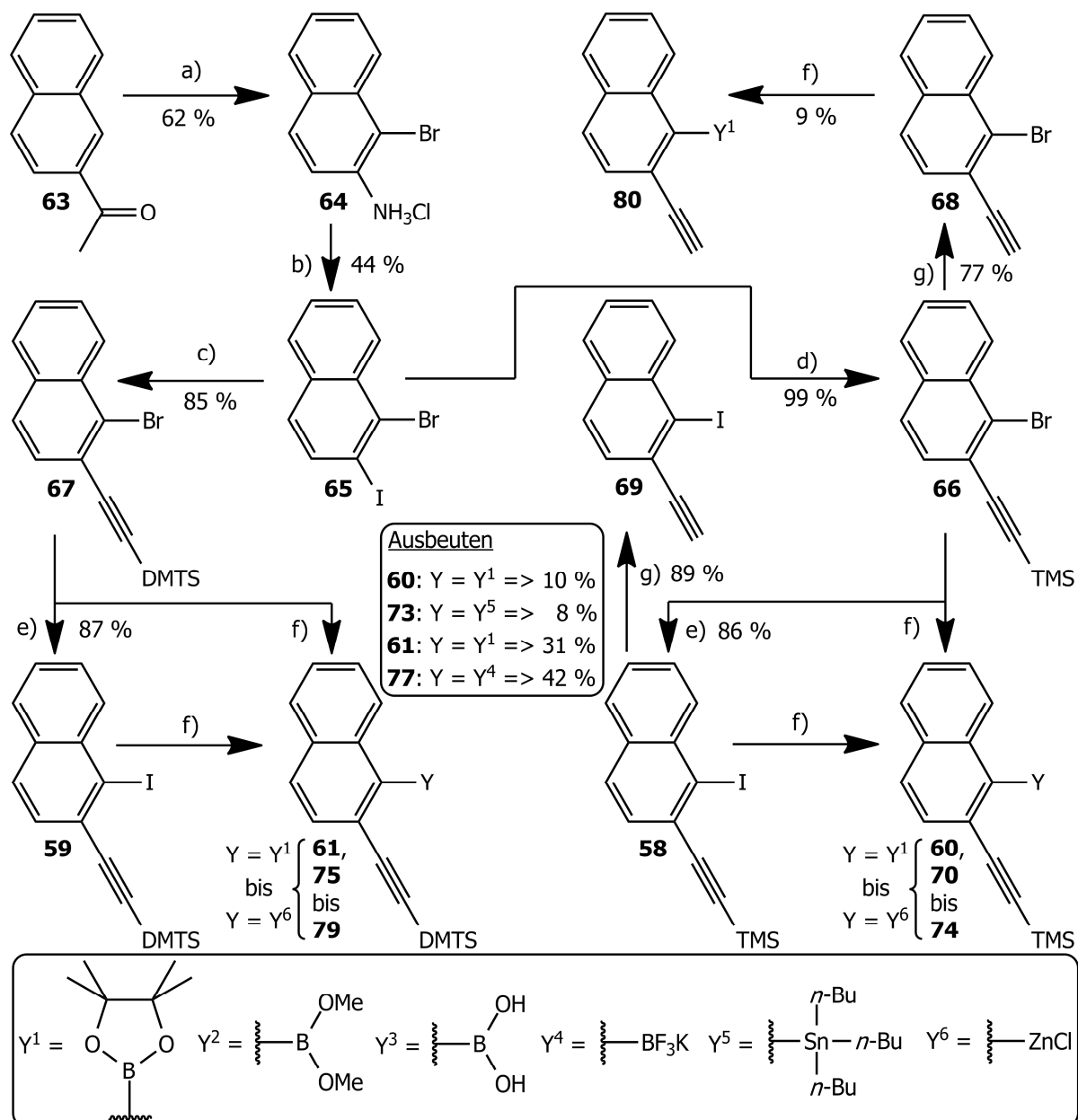
Eine kostengünstige Alternative stellen Naphthyl-Einheiten dar. Nach geeigneter Funktionalisierung können die Naphthyl-Hälften zu den entsprechenden Binaphthyl-Komponenten metallkatalysiert gekuppelt werden. (Schema 3-15) Sowohl Homokupplungen (z. B. Ullmann-Kupplung [97, 98, 99, 100]) als auch Kreuzkupplungen (z. B. Suzuki- [101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111], Stille- [112, 113] oder Negishi-Kupplungen [114]) kommen in Frage, da die Produkte beider Varianten problemlos in das bestehende Synthesekonzept integriert werden können bzw. bereits Bestandteil dieses sind. (Schema 3-12) Die eleganteste Variante stellt die Kreuzkupplung (z. B. Suzuki-Kupplung) dar. Durch Kupplung der Naphthyl-Einheiten **58** mit **61** bzw. **59** mit **60** wird direkt eine unsymmetrische Binaphthyl-Einheit **62** generiert, welche in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen (K_2CO_3 , MeOH versus TBAF, THF) entweder in die unsymmetrische Monoethinyl-Komponente **24** oder in die symmetrische Diethinyl-Komponente **21** umgewandelt werden kann. [82] Die zuvor nötige Trennoperation bei der Darstellung der Monoethinyl-Komponente **24** aus der Diethinyl-Komponente **21** kann bei dieser Vorgehensweise vermieden werden.



Schema 3-15: Konstruktionsprinzip funktionalisierter Binaphthyl-Komponenten mittels metallkatalysierter Kupplung substituierter Naphthyl-Einheiten. Reagenzien: a) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol; b) TBAF, THF; c) 1) $LiN(TMS)_2$, THF 2) DMTSCl.

3.3.4.1 Synthese der substituierten Naphthyl-Einheiten

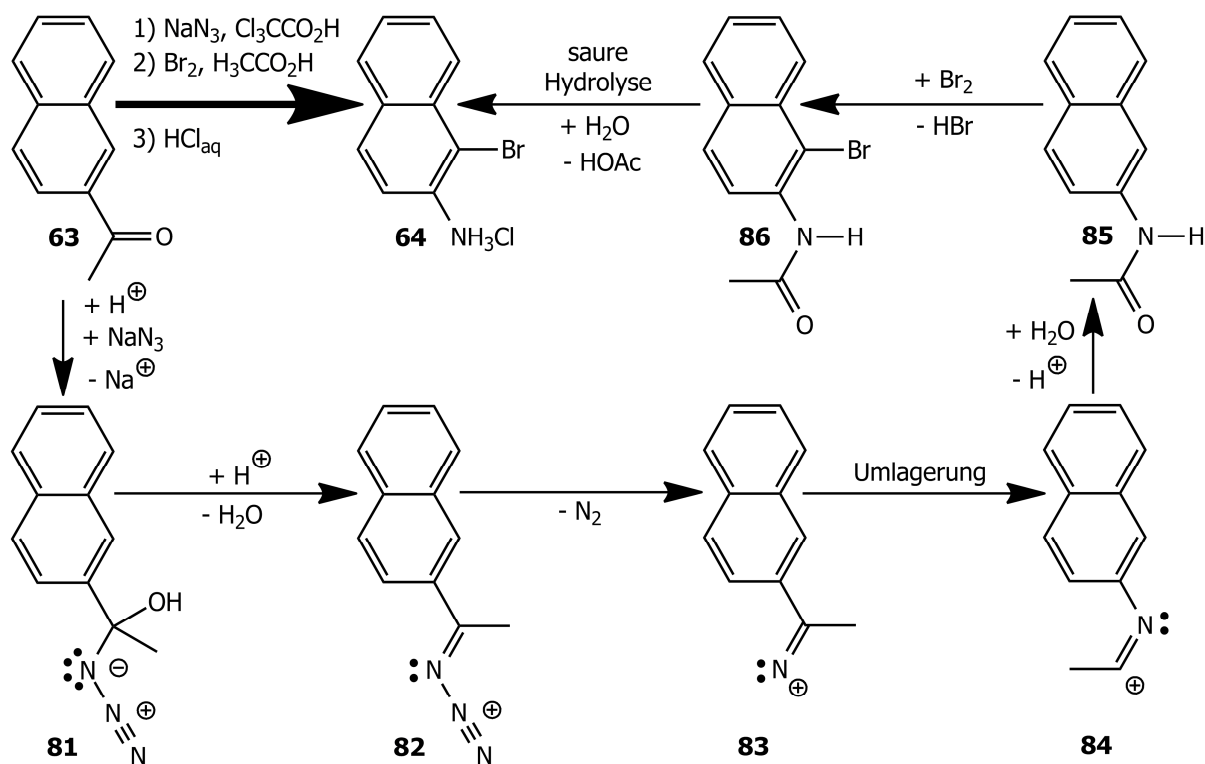
In Schema 3-16 ist das Syntheschema zur Darstellung der für die metallkatalysierte Kreuz- oder Homokupplung notwendigen Naphthyl-Hälften skizziert.



Schema 3-16: Synthese funktionalisierter Naphthyl-Einheiten. Reagenzien: a) 1) NaN_3 , Cl_3CCOOH 2) Br_2 , $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$, 3) HCl_{aq} ; b) 1) NaNO_2 , HCl_{aq} 2) I_2 , KI , H_2O ; c) DMTSA , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , NEt_3 , THF ; d) TMSA , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , NEt_3 , THF ; e) 1) $n\text{-BuLi}$, THF 2) I_2 ; f) 1) $n\text{-BuLi}$, THF 2) Y -Vorstufe; g) TBAF , THF .

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen und günstigen (250 g zu 50 Euro) 1-(Naphthyl-2-yl)ethanon (**63**) beginnt die Synthese mit einer dreistufigen Eintopf-Synthese zur Erzeugung von 1-Bromnaphthyl-2-aminhydrochlorid (**64**). (Schema 3-17) [115] Im Einzelnen wird Verbindung **63** zunächst mittels Schmidt-Reaktion über die Zwischenstufen **81** bis **84** in N -(Naphthyl-2-

yl)acetamid (**85**) überführt. In der anschließenden elektrophilen Aromatensubstitution mit Brom wird der Brom-Substituent selektiv in der 1-Position eingeführt. Einerseits übt der Acetamid-Substituent in der 2-Position einen *ortho*-dirigierenden Effekt aus und andererseits ist die Reaktion am α -H-Atom des Naphthyls aufgrund kinetischer Kontrolle (geringere Aktivierungsenergie) bevorzugt. Das resultierende *N*-(1-Bromnaphthyl-2-yl)acetamid (**86**) wird schließlich durch saure Hydrolyse in Verbindung **64** transformiert.



Schema 3-17: Mechanismus der Schmidt-Reaktion.

Mittels Sandmeyer-Reaktion wird Molekül **64** in 1-Brom-2-iodnaphthyl (**65**) überführt. [116] Die Ausbeute über die letzten beiden Stufen beträgt zwar nur 27 %, jedoch lässt sich Komponente **65** problemlos im 100 g Maßstab synthetisieren, weswegen die geringe Ausbeute am Anfang der Synthesesequenz nicht ins Gewicht fällt.

Durch Variation des Reagenzes (TMSA bzw. DMTSA) im Zuge einer Sonogashira-Kupplung werden die Trialkylsilyl-geschützten Ethinyl-Gruppen eingeführt. [77] Die Reaktion gelingt mit guten Ausbeuten von 99 % für [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**66**) bzw. 85 % für [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl](2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (**67**). Sofern mit nur einem Äquivalent Reagenz (TMSA oder DMTSA) gearbeitet wird, erfolgt die Kupplung selektiv am Iod-Substituenten, da die oxidative Addition in die C-I-Bindung erleichtert ist. Die C-I-Bindung ist im Vergleich zur C-Br-Bindung schwächer, da die Orbitalüberlappung zwischen dem sp^2 -

Hybridorbital des C-Atoms und dem 5p-Atomorbital des I-Atoms geringer als zwischen dem sp^2 -Hybridorbital des C-Atoms und dem 4p-Atomorbital des Br-Atoms ist. Entsprechend der geringeren Orbitalüberlappung ist die Bindungsenthalpie (ΔH_B) der C-I-Bindung ($\Delta H_B = 218$ kJ / mol) geringer und der Abstand (d) der Kerne größer ($d = 214$ pm) als bei der C-Br-Bindung ($\Delta H_B = 285$ kJ / mol; $d = 194$ pm). [117]

Durch einen *n*-BuLi vermittelten Brom-Iod-Austausch werden die Brom-Komponenten **66** und **67** mit einer Ausbeute von 86 % bzw. 87 % in die korrespondierenden Iod-Verbindungen [(1-Iodnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**58**) bzw. (2,3-Dimethylbutan-2-yl)[(1-iodnaphthyl-2-yl)ethinyl]dimethylsilan (**59**) überführt. Für die metallorganische Homokupplung (Ullmann-Kupplung) repräsentieren die Iod-Verbindungen bereits die benötigten Naphthyl-Hälften. Für die metallorganische Kreuzkupplung (Suzuki-, Stille- oder Negishi-Kupplung) entsprechend eine der beiden benötigten Naphthyl-Hälften.

Die Behandlung mit TBAF führt, ausgehend vom Bromid **66** bzw. Iodid **58**, zur Ethinylverbindung 1-Brom-2-ethinyl-naphthyl (**68**) (77 % Ausbeute) bzw. 2-Ethinyl-1-iodnaphthyl (**69**) (89 % Ausbeute). [83]

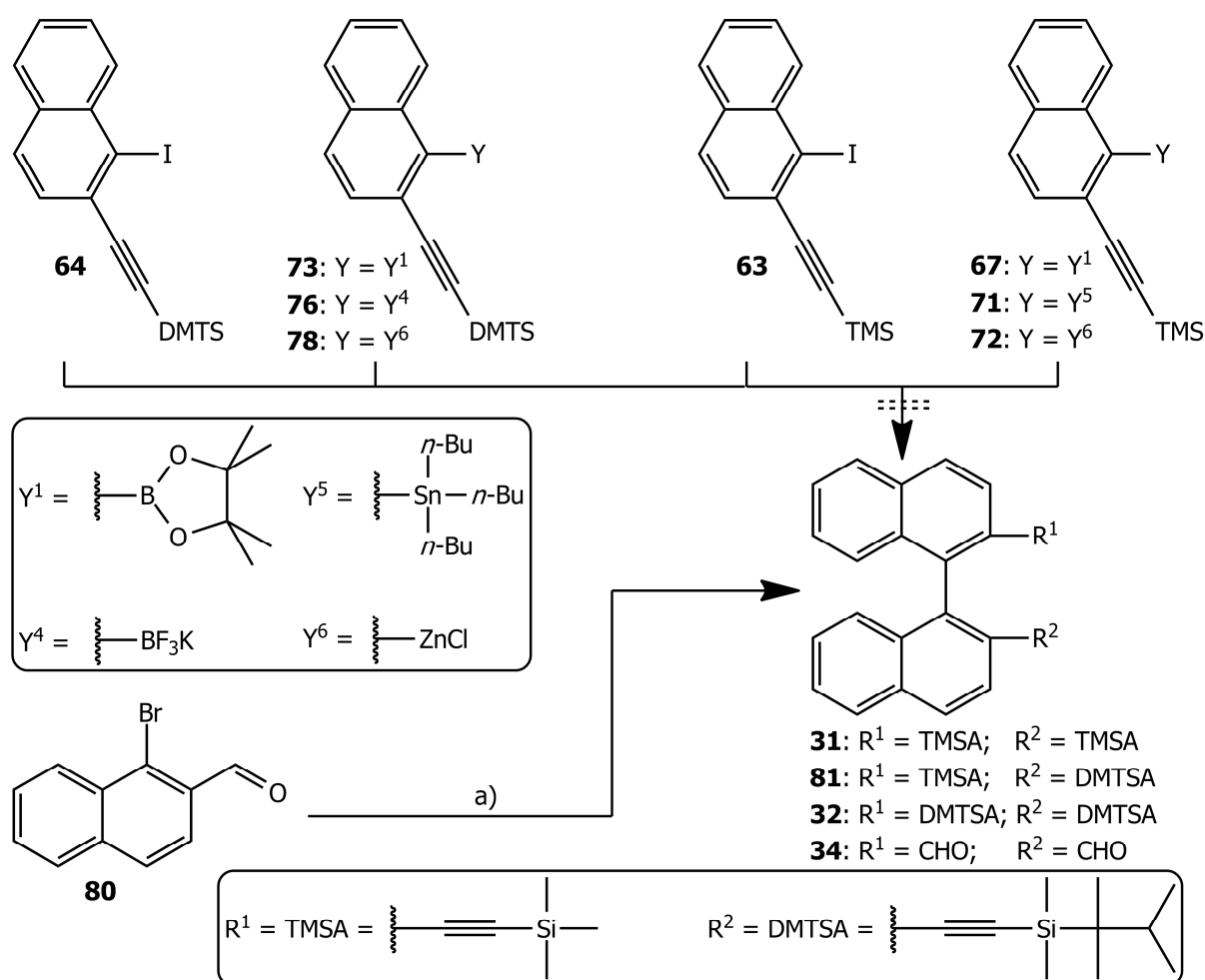
Die Brom-Komponenten **66** und **67** stellen gleichzeitig die Ausgangsverbindung zur Generierung des Transmetallierungsreagenzes (der anderen Hälfte der für die metallorganische Kreuzkupplung benötigten Naphthyl-Hälften) dar. Der Typ der Kreuzkupplung (Suzuki-, Stille- oder Negishi-Kupplung) ist lediglich vom Metall abhängig, mit welchem das Transmetallierungsreagenz aufgebaut ist. Beinhaltet das Transmetallierungsreagenz Bor, so handelt es sich um eine Suzuki-Kupplung, im Falle von Zinn oder Zink um eine Stille- bzw. Negishi-Kupplung. Von daher lässt sich die Synthese des Transmetallierungsreagenzes typübergreifend diskutieren. In allen Fällen wird die Brom-Komponente (**66** oder **67**) zunächst mittels *n*-BuLi lithiiert und anschließend mit einer entsprechenden Vorstufe des Metalls (z. B. $B(OMe)_3$, $Sn(n-Bu)_3Cl$, $ZnCl_2$) umgesetzt. Trotz einer Vielzahl an Variation bezüglich der Reaktionsbedingungen und der Metall-Vorstufe, konnten nur unerwartet geringe Ausbeuten zwischen 0 % und 40 % erzielt werden. (Schema 3-16) Häufigstes Nebenprodukt war die jeweils protonierte Verbindung, die sich nur im Zuge der wässrigen Aufarbeitung bilden kann. Daraus lässt sich ableiten, dass die lithiierte Verbindung nicht bzw. nur zu einem geringen Anteil mit der verwendeten Metall-Vorstufe reagiert. Dafür scheinen zwei Faktoren verantwortlich zu sein. Zum Einen schirmt die sterisch anspruchsvolle Trialkylsilyl-Gruppe die reaktive Stelle effektiv ab und zum Anderen fungiert die zur reaktiven Stelle benachbarte Ethinyl-Gruppe als intramolekularer π -Donor-Ligand. Das Li-Atom wird quasi derart gut stabilisiert bzw. sterisch abgeschirmt, dass die Substitution mit der Metall-Vorstufe

praktisch nicht stattfindet. Erst im Zuge der wässrigen Aufarbeitung wird dann das Li-Atom durch ein Proton ersetzt, wodurch die Bildung des Nebenproduktes zu erklären ist.

Trotz der geringen Ausbeuten bei der Generierung der Transmetallierungsreagenzien ist diese Variante des Aufbaus eines Binaphthylgrundgerüsts, mittels metallorganischer Kupplung zweier Naphthyl-Hälften noch ökonomisch, da die entsprechenden Vorstufen günstig sind und problemlos im 100 g Maßstab hergestellt werden können. Des Weiteren ist die Problematik der Synthese des Transmetallierungsreagenzes nur für die Kreuzkupplungsvariante relevant, denn für die Homokupplung bedarf es kein separates Transmetallierungsreagenz.

3.3.4.2 Metallorganische Kupplungen: Ullmann-, Suzuki-, Stille- und Negishi-Kupplung

In Schema 3-18 sind die zur Homo- bzw. Kreuzkupplung eingesetzten Naphthyl-Hälften dargestellt. Die jeweils verwendete Kombination, der eingesetzte Katalysator, sowie die Reaktionsbedingungen, sind für einige ausgewählte Reaktionen in Tabelle 3-1 aufgeführt.

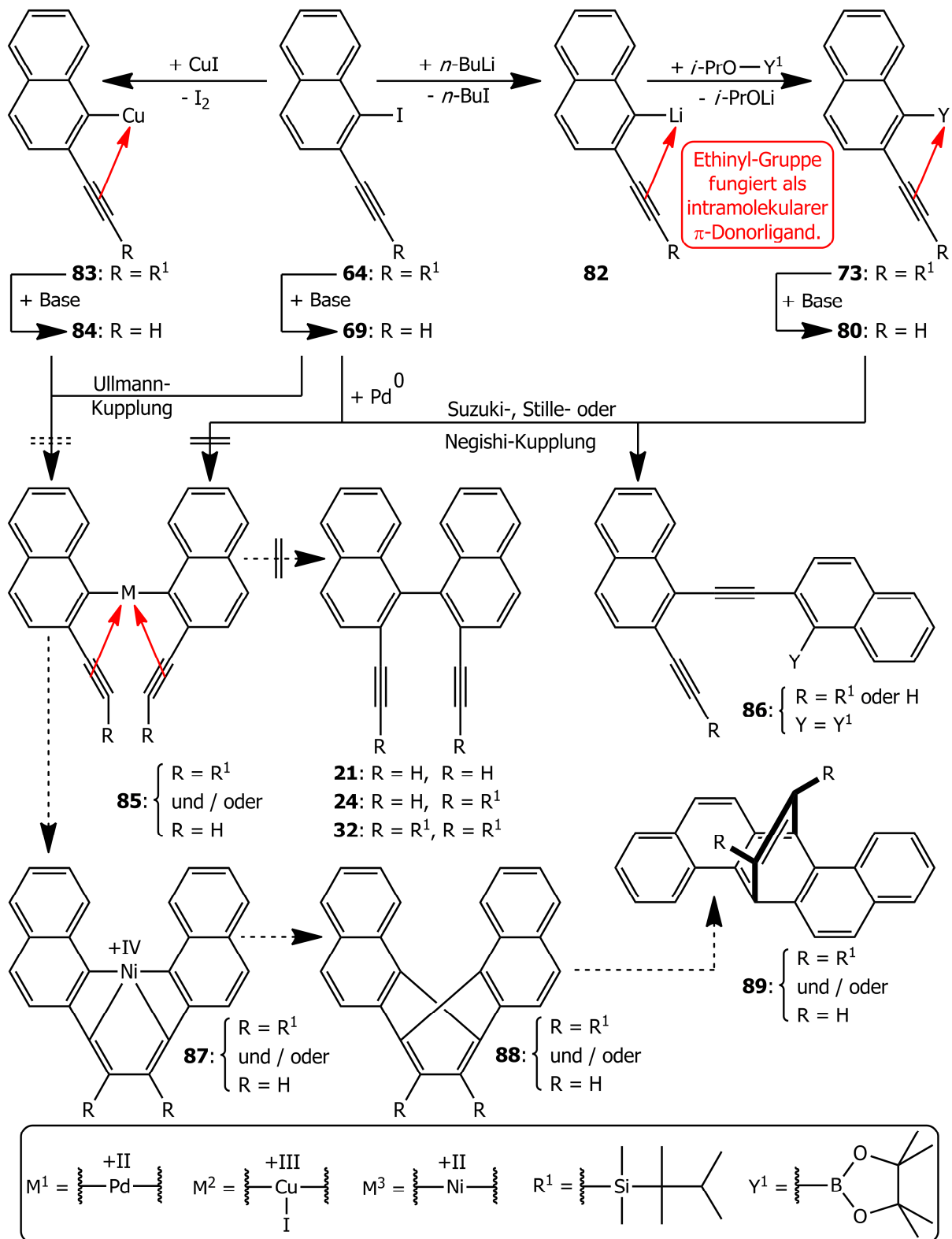


Schema 3-18: Durchgeführte Homo- und Kreuzkupplungen synthetisierter Naphthyl-Hälften. Reagenzien: a) Cu, DMF.

Tabelle 3-1: Auswahl einiger gewählter Reaktionsbedingungen für die Homo- und Kreuzkupplungen der synthetisierten Naphthyl-Hälften. a) Eindeutiger Nachweis der Produktsignale im Massenspektrum, aber aufgrund der geringen Menge an Rohprodukt wurden weder eine weitere Aufreinigung noch eine Bestimmung der Ausbeute durchgeführt.

Ed. 1	Ed. 2	Katalysator	Base	Solvents	Temp. °C	Zeit h	Ausb. %	Lit
Suzuki-Kreuzkupplung								
64	67	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃	Toluol	reflux	24	0	[102]
63	73	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃	Toluol	reflux	24	0	[102]
63	76	PdCl ₂ (dppf)	Cs ₂ CO ₃	THF	reflux	12	0	[106]
69	73	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃	Toluol	reflux	24	0	[102]
Stille-Kreuzkupplung								
64	71	Pd(PPh ₃) ₄	---	Toluol	reflux	96	0	[112]
64	71	Pd(PPh ₃) ₄	---	DMF	reflux	48	0	[112]
Negishi-Kreuzkupplung								
63	78	Pd(PPh ₃) ₄	---	THF	reflux	24	0	[114]
Negishi-Homokupplung								
63	72	Pd(PPh ₃) ₄	---	THF	reflux	24	0	[114]
Ullmann-Homokupplung								
63	63	Cu, CuI	---	DMF	reflux	12	0	[97]
63	63	Ni(cod) ₂	Bipyridin	THF	reflux	24	0	[105]
Ullmann-Homokupplung (mit Aldehyd)								
80	80	Ni(cod) ₂	Bipyridin	THF	reflux	12	0	[105]
80	80	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ , Zn	NaH	Toluol	90	7	0	[118]
80	80	Cu, CuI	---	DMF	reflux	12	> 0 ^{a)}	[97, 119]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in keinem Fall, in welchem Ethinyl-substituierte Naphthyl-Hälften zur Kupplung eingesetzt worden, ein Binaphthyl-Produkt isoliert werden konnte. Ursächlich für diese Bilanz sind drei Faktoren. (Schema 3-19) Erstens müssen zwei Naphthyl-Hälften zusammengebracht werden dessen reaktive Zentren durch sterisch anspruchsvolle Trialkylsilyl-Gruppen abgeschirmt sind. Zweitens wirkt die Ethinyl-Gruppe auch auf das Metall-Atom des Transmetallierungsreagenzes als π -Donorligand. (Schema 3-19, Struktur **73**, **80**, **82**, **83**, **84**). Die Transmetallierung (bei Verwendung eines Pd-Katalysators) bzw. die oxidative Addition (bei Verwendung eines Cu-Katalysators) wird durch diese zusätzliche Stabilisierung behindert.



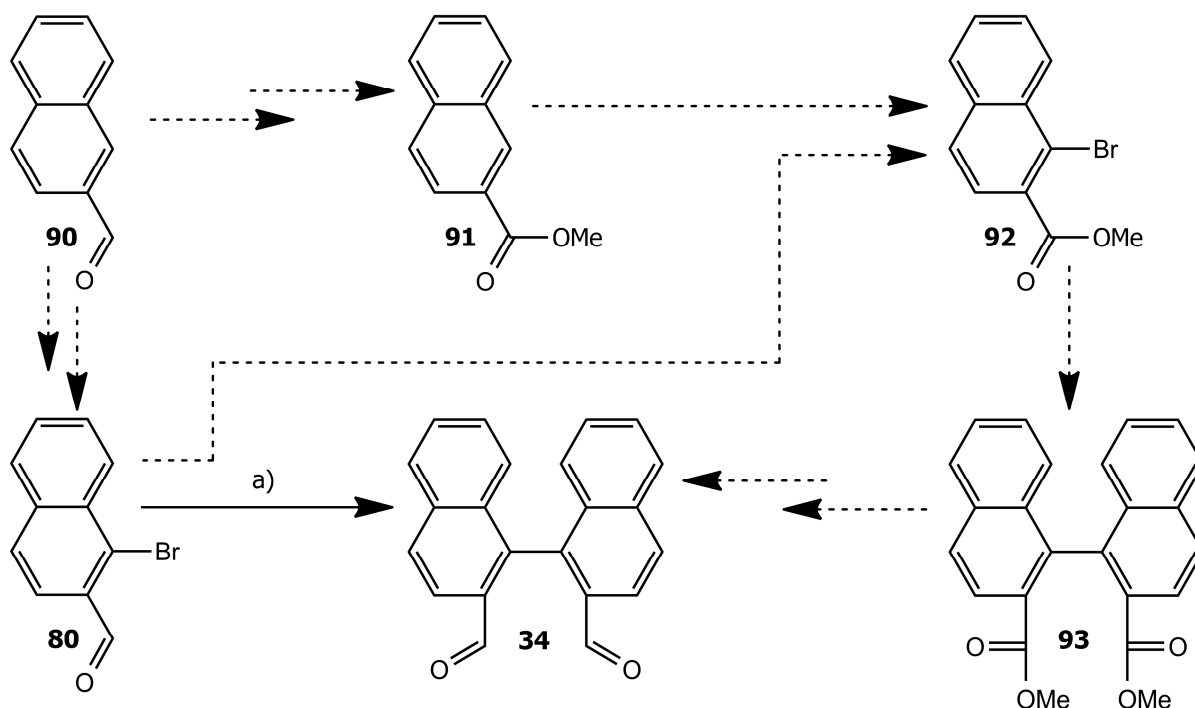
Schema 3-19: Kupplungsproblematik Ethynyl-substituierter Naphthyl-Einheiten.

Im Falle der Cu-katalysierten Ullmann-Reaktion ist die Stabilisierung derart effektiv, dass es zu keiner Reaktion kommt. [97] Nach der Aufarbeitung wird in der Regel die Iod-Komponente **64** oder **69** sowie die protonierte Metallspezies **83** oder **84** zurückgewonnen. Beide Punkte sind schon als ausschlaggebende Faktoren für die geringen Ausbeuten bei der Generierung des Transmetallierungsreagenzes angesprochen worden. Als dritter Faktor kommt jetzt noch der Zusatz der Base bzw. die Verwendung eines basischen Lösungsmittels hinzu. Für die Pd-katalysierte Kreuzkupplung ist die Base insofern wichtig, da sie durch Bindung an das Metallzentrum des Transmetallierungsreagenzes dieses mit Elektronendichte versorgt. Dadurch wird die Bindungsstärke des Metalls zum zu übertragenden Rest verringert, wodurch der Transmetallierungsvorgang erleichtert wird. Allerdings spaltet die Base auch die basenlabilen Trialkylsilyl-Gruppen ab, was zur Freisetzung von terminalen Ethinyl-Gruppen führt. (Schema 3-19, Struktur **69**, **80**, **84**) Diese können unter den herrschenden Kreuzkupplungsbedingungen (Verwendung eines Pd-Katalysators) z. B. eine Sonogashira-Reaktion eingehen, [77] so dass nicht das Binaphthyl-Produkt **32** über die Zwischenstufe **85** gebildet wird, sondern das Nebenprodukt **86**. Im Vergleich zum Binaphthyl-Produkt **32** ist der sterische Anspruch um die reaktiven Stellen für die Kupplung zum Nebenprodukt **86** deutlich verringert, weswegen eine solche Reaktion wahrscheinlich bevorzugt ist. Die Verwendung von Nickel als Katalysator führt nachgewiesener Weise zu Kupplungsprodukten. Allerdings handelt es sich bei diesen Produkten nicht um Binaphthyl-Einheiten, wie durch den Vergleich entsprechender NMR-Spektren nachgewiesen werden kann. Wahrscheinlich kommt es zwischen dem Ni-Atom und den optimal vororientierten Ethinyl-Gruppen zu einer weiteren Cyclisierungsreaktion. Demnach könnte es zur Bildung der Intermediate **87** und **88** kommen, welche schließlich zum Nebenprodukt **89** führen.

Da sich in der Literatur auch keine Beispiele für Kupplungen Ethinyl-substituierte Naphthyl- zu Binaphthyl-Einheiten finden lassen, scheint eine solche Kupplung aussichtslos. Hingegen sind in der Literatur entsprechende Kupplungen mit Ester-substituierten Naphthyl-Einheiten beschrieben. [119, 120] In Anbetracht der Tatsache, dass sich die Bestmann-Reaktion zur Darstellung von Ethinyl- aus Aldehyd-Gruppen bewährt hat, macht die Kupplung eines entsprechenden 1-Brom-2-naphthylaldehyds (**80**) zu *rac*-2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (**34**) zu einer sinnvollen Variante. (Schema 3-18) Während die Ni-katalysierte Ullmann-Reaktion auch mit dem Edukt **80** keinerlei Anzeichen für die Bildung des Produktes **34** liefert, [105, 118] sind im Massenspektrum des Rohproduktes der Cu-katalysierten Reaktion eindeutig die zu Verbindung **34** gehörigen Signale erkennbar. [97, 119]

Die nachteiligen Effekte der Ethinyl- bzw. Trialkylsilylethinyl-Gruppe sind in der Aldehyd-Gruppe nicht präsent. Sowohl der sterische Anspruch der Gruppe, als auch dessen Wirkung als π -

Donorlingand sind deutlich reduziert. Die Anwesenheit einer Base ist jedoch auch bei Verwendung einer Aldehyd-Gruppe kritisch zu betrachten, wenngleich die Problematik eine andere ist. Eine nucleophile Addition der Base an das reaktive Carbonyl-C-Atom der Aldehyd-Gruppe ist nicht auszuschließen, obwohl ähnliche Reaktionen in der Literatur beschrieben sind. [121] In der Literatur wird die Cu-katalysierte Ullmann-Kupplung von Methyl-1-brom-2-naphthoat (**92**) zu *rac*-Dimethyl-(1,1'-binaphthyl)-2,2'-dicarboxylat (**93**) mit einer quantitativen Ausbeute beschrieben, [119] wohingegen (in einem ersten Versuch) bei der analog durchgeführten Reaktion von 1-Brom-2-naphthylaldehyd (**80**) zu *rac*-2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (**34**) das Produkt nur massenspektrometrisch detektiert werden konnte. (Schema 3-20) Dieses Resultat untermauert die Annahme, dass die Aldehyd-Gruppe unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Von daher müssten sich weitere Kupplungsversuche primär auf die literaturbeschriebene Kupplungsreaktion der Komponente **92** konzentrieren. [119] Die Synthese vom Dicarbaldehyd **34** ausgehend vom Edukt **80** über die Zwischenprodukte **92** und **93** ist zwar naheliegend, doch ist das Edukt **80** (1 g zu 100 Euro) deutlich teurer als das Edukt *rac*-Dibromid **27** (5 g zu 300 Euro), welches für die Synthese auf Basis eines bestehenden Binaphthyl-Grundgerüsts eingesetzt wird. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Synthesestufen und der höheren Kosten für die Startverbindung ist die Kupplung ausgedung von Edukt **80** nicht ökonomisch. (Schema 3-20)



Schema 3-20: Alternativer Zugang zu funktionalisierten Binaphthyl-Einheiten mittels Kupplungsreaktion. Reagenzien: a) Cu, CuI, DMF.

Einzig der Aufbau von Verbindung **92** aus einer günstigen Vorstufe im 100 g Maßstab würde eine weitere Beschäftigung mit der metallorganischen Kupplung rechtfertigen. Als günstige Ausgangsverbindung käme dafür beispielsweise 2-Naphthylaldehyd (**90**) (25 g zu 100 Euro) in Frage. Dieses ließe sich möglicherweise mittels *ortho*-Lithiierung in Komponente **80** überführen. Unter Umständen müsste die Aldehyd-Gruppe dafür allerdings zuvor z. B. als Ester **91** geschützt werden.

Eine derart angelegte Synthese von Dicarbaldehyd **34** bedarf zunächst einmal einem hohen zeitlichen Forschungsaufwand, da sämtliche Reaktionsschritte erst entwickelt und optimiert werden müssen. Ob diese Synthesesequenz letztlich mit der einstufigen Synthese von Dicarbaldehyd **34** (aus *rac*-Dibromid **27**) mithalten kann (Schema 3-12) bleibt abzuwarten. Von daher wird dieser alternative Zugang zu Dicarbaldehyd **34** vorerst nicht weiter verfolgt und der Fokus auf den weiteren Aufbau des Möbius-Moleküls **19** gelegt.

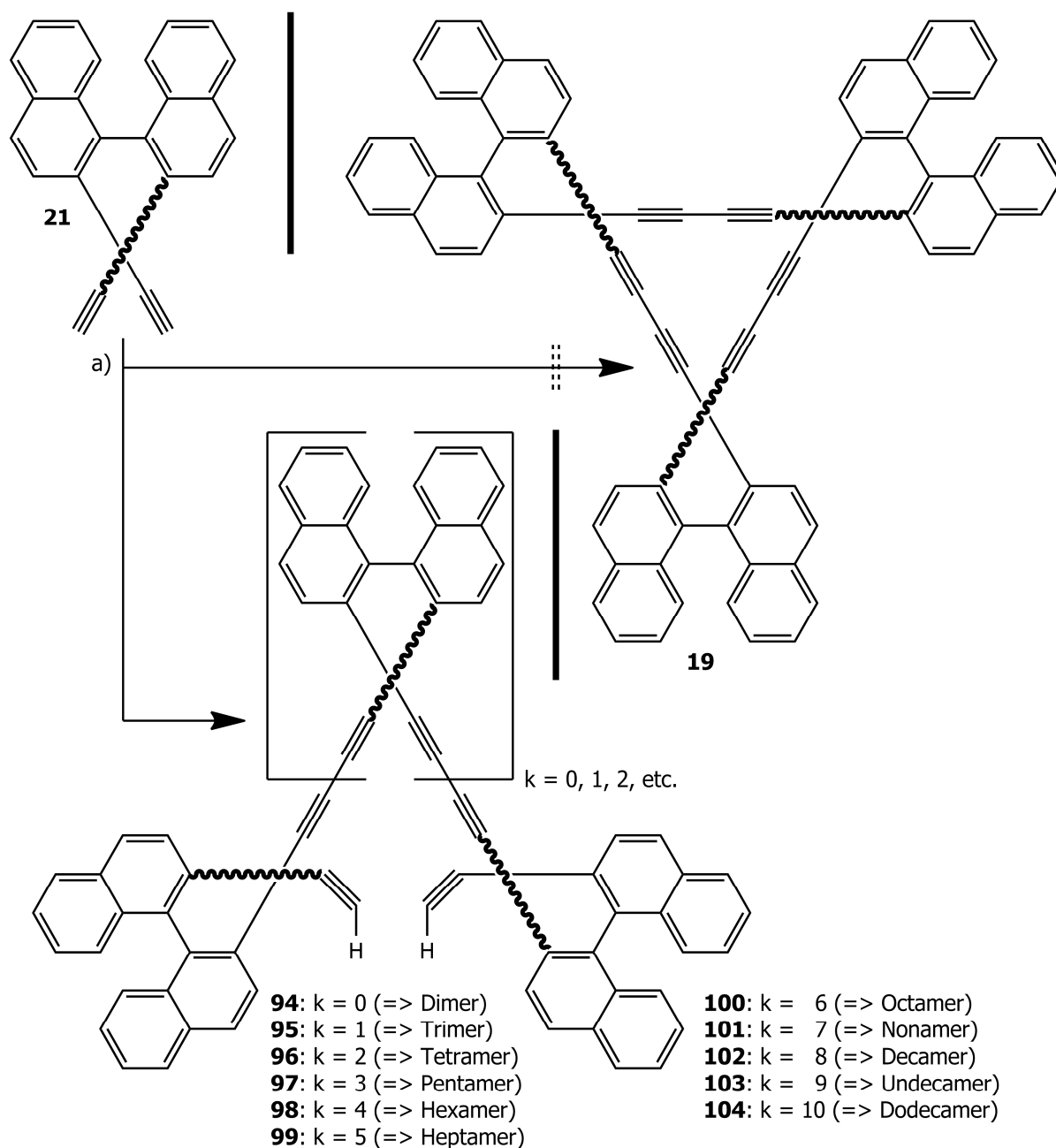
3.3.5 Synthese des Möbius-Moleküls **19** durch Cyclotrimerisierung

Die Bestmann-Route (vgl. Abschnitt 3.3.3.4) ermöglicht einen äußerst effizienten Zugang zur Schlüsselkomponente **21** im präparativ nötigen Maßstab. Eine Cyclotrimerisierung der Komponente **21** im Zuge einer Eglinton-Kupplung [122, 123, 124] liefert die Zielverbindung **19** in nur einem einzigen Syntheseschritt. (Schema 3-21) Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Bildung der Ringkomponente **19** in Konkurrenz zur Bildung linearer Polymerketten **94** bis **104** steht. (Schema 3-21)

Der Möbius-Ring **19** kann nur dann aufgebaut werden, wenn sich zuvor drei Moleküle der Schlüsselkomponente **21** mit identischer axialer Chiralität (S_a, S_a, S_a oder R_a, R_a, R_a) zum entsprechenden Trimer **95** zusammengefunden haben. In allen anderen Fällen ist nur die Bildung langkettiger Polymere möglich. Von daher ist, statistisch betrachtet, die Wahrscheinlichkeit der Entstehung der Ring-Komponente **19** äußerst gering. Weder eine Einflussnahme auf die korrekte stereochemische Verknüpfung der Ausgangsverbindung **21**, noch eine unterstützende Steuerung der Reaktionsbedingungen hin zu einer bevorzugten Bildung eines Trimers **95** ist möglich.

In Abbildung 3-8 ist ein Auszug des MALDI-TOF-Spektrums des Rohproduktes der Cyclotrimerisierung abgebildet. Erwartungsgemäß werden alle linearen Polymere **94**, **95**, **96** und **97** detektiert. In Tabelle 3-2 sind die berechneten m/z – Werte sowie deren prozentuale Verteilung für den jeweiligen Molekülpeak ausgewählter linearer Polymere aufgeführt. Die relevanten Werte für das Trimer **95** und den Möbius-Ring **19** sind dunkelgrau unterlegt. Es wird deutlich, dass sich der m/z – Wert beider Verbindungen nur um zwei Einheiten unterscheidet. Statistisch betrachtet muss sich zwar der Ring **19** gebildet haben, doch aufgrund der Tatsache, dass dieser Anteil

verschwindend gering ist, lässt eine Verifizierung auf Basis des MALDI-TOF-Spektrums des Rohproduktes nicht zu. Die Ausschnittvergrößerung des MALDI-TOF-Peaks im Bereich $m/z = 900$ bringt ebenfalls keine weiteren Erkenntnisse. Zwar sind Peaks bei $m/z = 900$ zu finden, doch anstatt von Ring **19** zu stammen könnte es sich bei diesen Peaks auch um Fragmentierungspeaks (z. B.: $[M - H]^+$ bzw. $[M - 2 \times H]^+$) vom Trimer **95** handeln.



Schema 3-21: Synthese des Möbius-Moleküls **19** durch Cyclotrimerisierung von Schlüsselkomponente **21**. Reagenzien:
 a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Pyridin, MeOH.

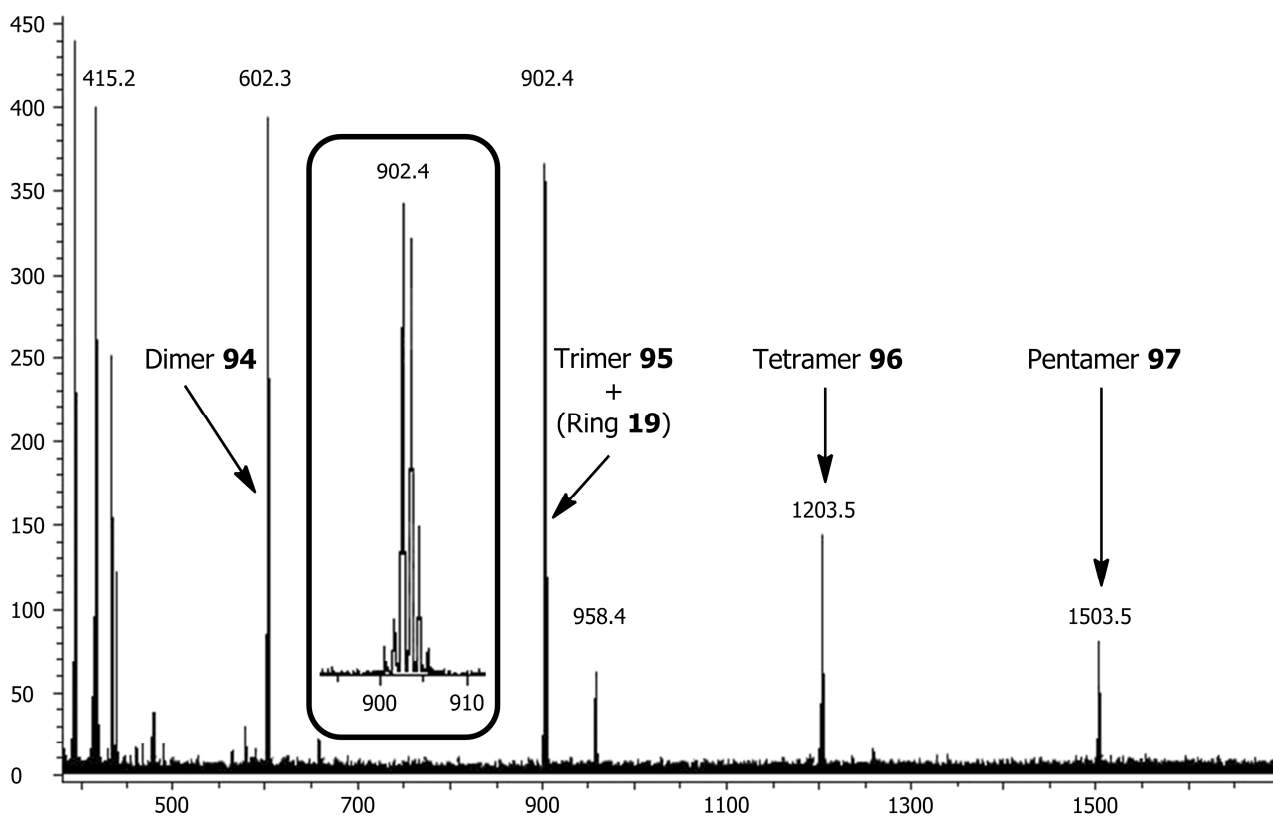


Abbildung 3-8: MALDI-TOF-Spektrum des Rohproduktes vom Möbius-Molekül **19** inklusive einer Ausschnittvergrößerung im Bereich um $m/z = 900$.

Tabelle 3-2: Berechnete m/z -Werte und deren prozentuale Verteilung ausgewählter linearer Polymere sowie des Möbius-Ringes **19**.

Verbindung	Monomer 21	Dimer 94	Ring 19	Trimer 95
Formel	$C_{24}H_{14}$	$C_{48}H_{26}$	$C_{72}H_{36}$	$C_{72}H_{38}$
berechnet m/z (%)	302.11 (100 %)	602.20 (100 %)	900.28 (100 %)	902.30 (100 %)
für $[M]^+$	303.11 (26 %)	603.21 (52 %)	901.29 (78 %)	903.30 (78 %)
	304.11 (3 %)	604.21 (13 %)	902.29 (30 %)	904.30 (30 %)
Isomere	2	3	4	6
Verbindung	Tetramer 96	Hexamer 98	Nonamer 101	Dodecamer 104
Formel	$C_{96}H_{50}$	$C_{144}H_{74}$	$C_{218}H_{118}$	$C_{292}H_{162}$
berechnet m/z (%)	1202.39 (96 %)	1803.58 (100 %)	2735.93 (85 %)	3669.27 (94 %)
für $[M]^+$	1203.39 (100 %)	1804.59 (78 %)	2736.93 (100 %)	3670.28 (100 %)
Isomere	10			

Eine chromatographische Trennung der Komponenten des Rohproduktes ist zum eindeutigen Nachweise der Möbius-Verbindung **19** unumgänglich. Aufgrund der axialen Chiralität der Ausgangsverbindung **21** kommen die linearen Polymere in einer großen Anzahl an Isomeren (Enantiomere und Diastereomere) vor. In Tabelle 3-2 ist die Anzahl der Isomere vom Monomer bis zum Tetramer aufgelistet. Zwar ist die Anzahl der Isomere aufgrund der Symmetrie etwas geringer als 2^n (n = Anzahl der axialen Stereozentren im Polymer), doch trotzdem besitzt Tetramer **96** bereits 10 Isomere. Da es keine Referenz über das Laufverhalten des Produktes (R_f -Wert) gibt, ist eine säulenchromatographische Trennung aussichtslos. Selbst die Separation sämtlicher auf der DC lokalisierter Spots wäre nicht hilfreich, da nicht auszuschließen bzw. sogar wahrscheinlich ist, dass unter den gewählten Bedingungen die R_f -Werte des Rings **19** und eines beliebigen Nebenproduktes nahezu identisch sind. Aufgrund der statistischen Verteilung würde eine solche Fraktion geringe Mengen an Ring **19** neben sehr vielen Nebenprodukten enthalten. Die MALDI-TOF-Analytik einer derartigen Mischfraktion würde aber nur das Nebenprodukt detektieren, während die Signale des Rings **19** im Grundrauschen untergehen würden. Eine verlässliche Aussage über die Entstehung des Möbius-Moleküls **19** lässt sich derart nicht treffen. Nichtsdestotrotz könnte die Cyclotrimerisierung eine schnelle Synthesevariante zu Verbindung **19** darstellen, sofern Referenzmaterial zur Verfügung steht, mit welchem u. a. ein Abgleich bezüglich des Laufverhaltens stattfinden kann. In einem solchen Fall wäre eine Einengung des Rohmaterials auf nur wenige Mischfraktionen schnell möglich, welche anschließend detaillierter aufgetrennt werden könnten.

3.3.6 Synthese des Möbius-Moleküls **19** durch schrittweisen Aufbau

Wesentlicher Schwachpunkt der Cyclotrimerisierungsvariante zur Synthese des Möbius-Moleküls **19** ist die damit verbundene Entstehung einer Vielzahl von Isomeren, welche eine Identifizierung und Isolierung des Ringes **19** unmöglichen machen. Durch einen schrittweisen Aufbau von Molekül **19** wird die Anzahl der Polymere (und deren Isomere) drastisch reduziert, bei gleichzeitiger Steigerung der Ausbeute an Ring **19**. Der zunächst erhöhte synthetische und zeitliche Aufwand wird durch eine zügigere Separation des Produktes **19** kompensiert.

Die Synthese eines Ringes mit einer ungeraden Anzahl (hier Drei) an Untereinheiten ist grundsätzlich komplizierter zu realisieren als eine Synthese mit gerader Anzahl an Untereinheiten. Grund dafür ist, dass nicht mit identischen Vorstufen gearbeitet werden kann, sondern mindestens zwei unterschiedliche Vorstufen benötigt werden. Für einen schrittweisen Aufbau kommen zwei Varianten in Frage. Zum Einen kann zunächst ein Dimer synthetisiert werden, welches dann mit dem Monomer zum Trimer und anschließend zum Ring umgesetzt wird. Zum Anderen kann auch direkt das Trimer hergestellt werden, welches dann zum Ring cyclisiert wird. Beide

Reaktionsrouten bedürfen zunächst einer detaillierten Analyse unter Berücksichtigung der Entstehung unbrauchbarer Isomere aufgrund des Vorhandenseins einer axialen Chiralität im Ausgangsmonomer **24**.

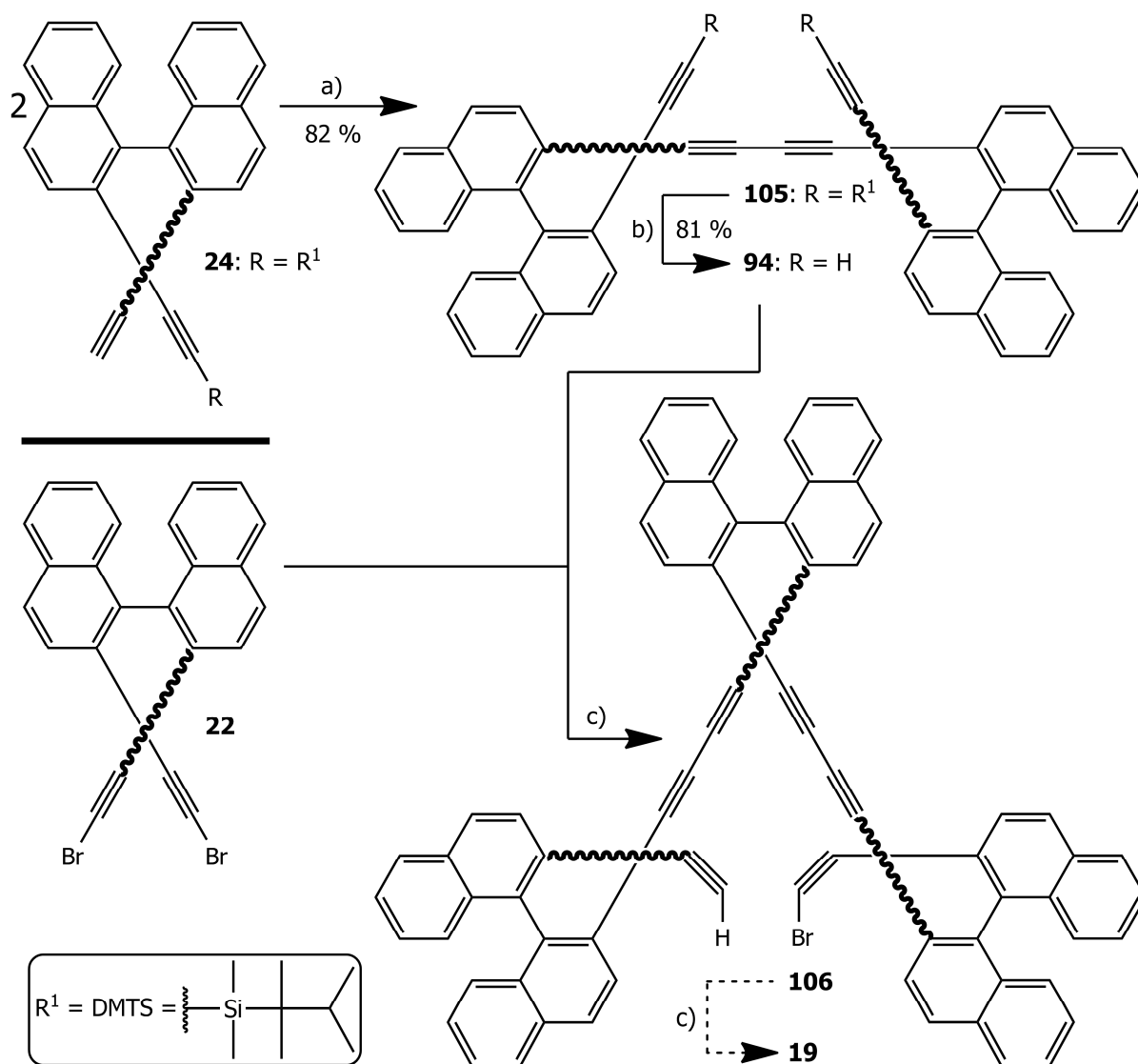
3.3.6.1 Variante A — Cyclisierung des Dimers **94**

In Schema 3-22 ist die Synthesestrategie auf Basis einer dimeren Zwischenstufe dargestellt. Demnach werden zunächst zwei asymmetrische Monomer-Einheiten **24** mittels Eglinton-Kupplung zum trialkylsilyl-geschützten Dimer 1,4-Bis(2'-{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)buta-1,3-diin (**105**) umgesetzt. [122] Nach anschließender Freisetzung der terminalen Ethinyl-Gruppe durch Verwendung von TBAF entsteht 1,4-Bis[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin (**94**), [83] welches in einer Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung erst intermolekular mit Komponente **22** zur trimeren Zwischenstufe 2-(Bromethinyl)-2'-{[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin-1-yl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)buta-1,3-diin-1-yl]-1,1'-binaphthyl (**106**) und im Anschluss intramolekular zum Möbius-Ring **19** kuppelt. [89, 90, 125, 126, 127]

Im Gegensatz zur Cyclotrimerisierungsreaktion von Komponente **21**, lässt sich diese finale Cyclisierung durch die Wahl der Reaktionsbedingungen etwas beeinflussen. Werden die Cyclisierungsvorstufen **22** und **105** unter Hochverdünnung im gleichen Verhältnis vorgelegt, so ist die Generierung von Trimer **106** mit anschließender Weiterreaktion zum Möbius-Ring **19** am wahrscheinlichsten. Nichtsdestotrotz ist die Entstehung sämtlicher linearer Polymere denkbar, da unter den Reaktionsbedingungen der Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung sowohl die Verbindung **22** als auch die Verbindung **94** jeweils mit sich selbst reagieren und weiterreagieren kann. Des Weiteren ist auch eine Dimerisierung bzw. Polymerisierung des Trimers **106** denkbar.

In Schema 3-23 ist das zur Synthese (Schema 3-22) gehörige Reaktionsfließschema dargestellt. Dieses berücksichtigt die Entstehung sämtlicher Isomere bis zum Trimer **106**, wobei die rot markierten Isomere die jeweils brauchbaren Isomere repräsentieren. Das Schema verdeutlicht, dass eine Trennung der Isomere **105a/b** von **105c** nicht hilfreich ist. Trotz einer hypothetischen Separation an dieser Stelle kommt es bei der späteren Reaktion von Komponente **94a/b** mit **22a/b** zu einer ähnlichen Mischung aus linearen Polymeren und dem Produkt **19a/b**. In beiden Fällen muss die Zwischenstufe **106** durchlaufen werden, welche sowohl zu Polymeren, als auch zum Ring **19a/b** weiterreagieren kann. Eine finale Separation des Ringes **19a/b** von den Polymeren ist unumgänglich und auch nicht einfacher, wenn im Vorfeld bereits eine Trennung durchgeführt wurde. Theoretisch kann sich neben dem Möbius-Ring **19a/b** ($|L_k| = 3$) auch noch ein Möbius-Ring **19c/d** ($|L_k| = 1$) bilden. (Abbildung 3-9) Ein Vergleich der Energien beider geometrieoptimierter (B3LYP/6-31G*) Strukturen zeigt jedoch, dass die relative Energie der

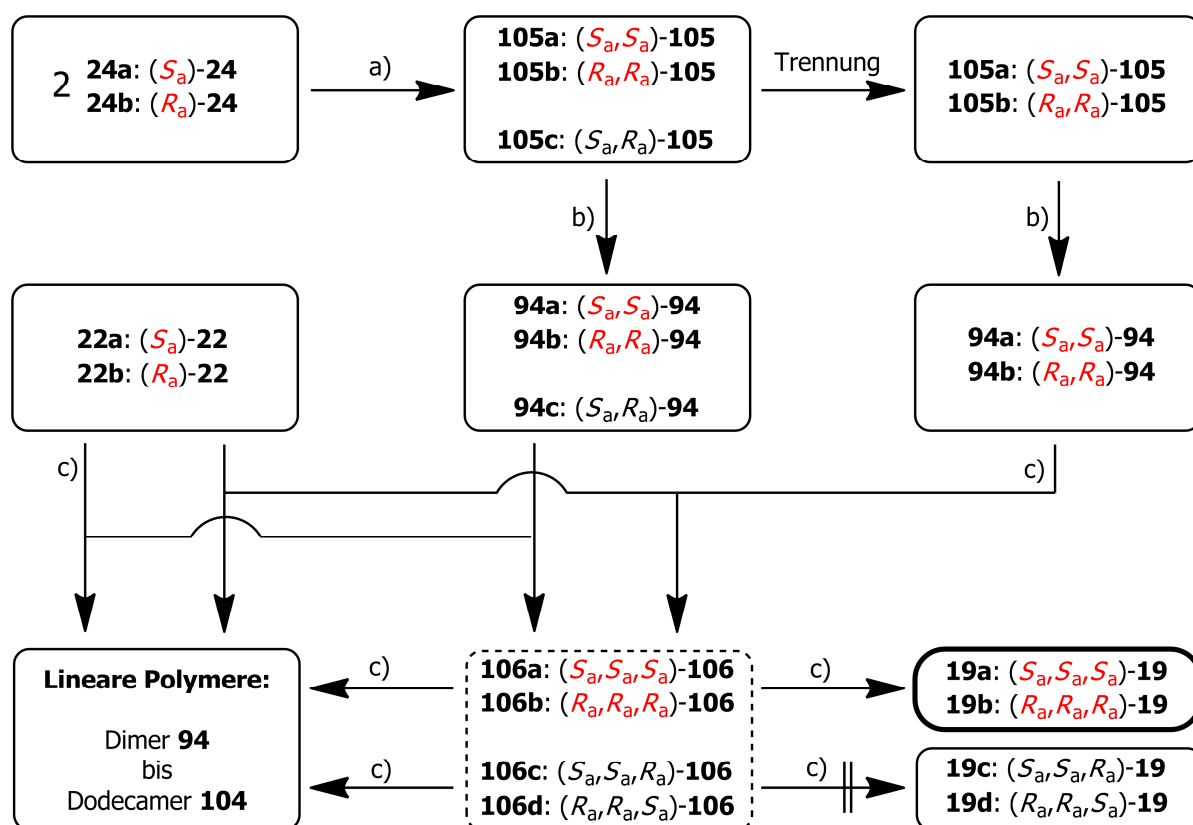
Ringstruktur **19c/d** um 16.41 kJ / mol erhöht ist. Infolgedessen kann die Bildung der Struktur **19c/d** ausgeschlossen werden. (Tabelle 3-3)



Schema 3-22: Synthese des Möbius-Moleküls **19** unter Verwendung dimerer Vorstufen (Komponente **105** bzw. **94**). Reagenzien: a) $Cu(OAc)_2$, Pyridin, MeOH; b) TBAF, THF; c) $Pd_2(dba)_3, LiI, CuI$, PMP, DMSO.

Grundsätzlich gilt, je ähnlicher sich die Komponenten sind, desto schwieriger ist deren Separation. Konsequenterweise muss es daher das Ziel sein, im Zuge der finalen Cyclisierung möglichst wenig Trimere zu produzieren, da diese der Ringstruktur **19a/b**, die ebenfalls aus drei Monomer-Einheiten besteht, strukturell am nächsten liegt. Auf die Problematik der MALDI-TOF-Analyse in Bezug auf die Trennung eines Gemisches bestehend aus Trimer **95** und Ring **19** wurde bereits im vorherigen Abschnitt (3.3.5) eingegangen. Eine ähnliche Problemstellung ergibt sich auch in diesem Fall, da die Brom-Ethynyl-Bindung des Trimers **106** derart schwach ist, dass im MALDI-TOF-Spektrum kein Molekülpeak ($m/z = 982.21 [M]^+$) zu erwarten ist, sondern nur das

Fragmentierungssignal bei $m/z = 901.29$ für $[M - \text{Br}]^+$. Insofern ist eine sichere Unterscheidung zum Molekülpeak des Ringes **19** ($m/z = 900.28$ $[M]^+$) nicht zu treffen. Für die finale inter- / intramolekulare Cyclisierung der dimeren Vorstufe **94** mit Monomer **22** ist die trimere Zwischenstufe **106** allerdings essentiell. Desweiteren ist die Bildung kurzketziger linearer Polymere auch noch dadurch begünstigt, dass ausschließlich (kurzkettige) Vorstufen (Monomer und Dimer) eingesetzt werden müssen. Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren ist die Variante A (Cyclisierung des Dimers **94**) nicht als erste Wahl zum Aufbau des Möbius-Rings **19** anzusehen. Nichtsdestotrotz stellt die Darstellung des Dimers **105** bzw. **94** ein lohnendes Ziel zur Erkenntnisgewinnung in Bezug auf die Synthese, Separation und Analytik entsprechender Polymere dar. Die Dimerisierung unter den Bedingungen der Eglinton-Kupplung von Komponente **24** kann ausschließlich zum Dimer **105** führen. [122] Neben den beiden Diastereomeren **105a/b** und **105c**, die je einen Anteil von 50 % im Produkt ausmachen sollten, können keine weiteren Nebenprodukte entstehen, so dass eine Isolierung des Diastereomergemisches und gegebenenfalls der Diastereomere selbst möglich sein sollte.



Schema 3-23: Reaktionsfließschema zur Synthese des Möbius-Moleküls **19a/b** unter Berücksichtigung der Entstehung relevanter Isomere. Die rot markierten Isomere stellen die jeweils brauchbaren Isomere dar. Reagenzien: a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Pyridin, MeOH; b) TBAF, THF; c) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3, \text{LiI}$, CuI, PMP, DMSO.

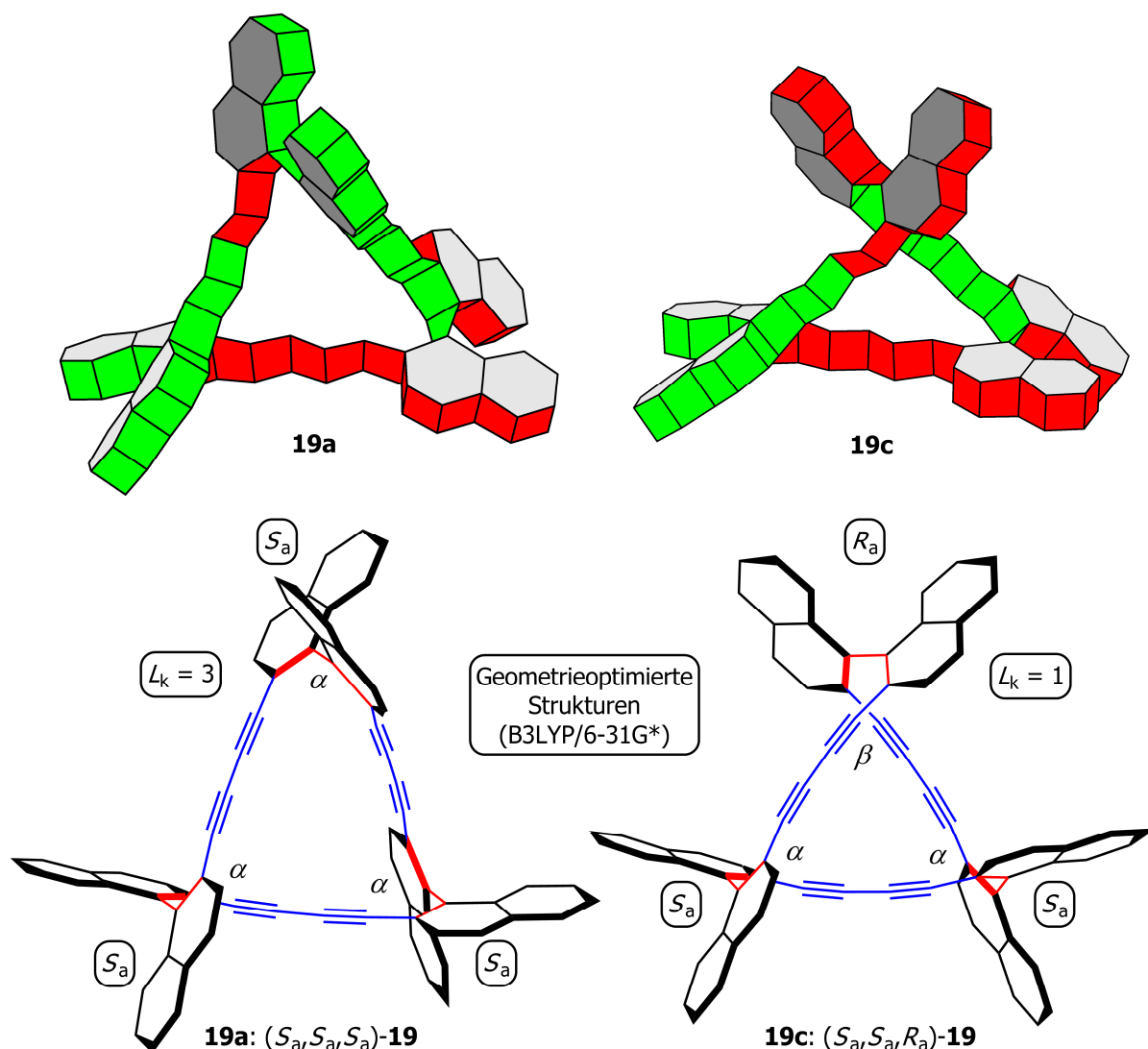


Abbildung 3-9: Vergleich der Strukturen **19a** ($L_k = 3$) und **19c** ($L_k = 1$). Oben: Idealisierte Strukturen. Unten: Geometrieoptimierte Strukturen (B3LYP/6-31G*).

Die entsprechende Reaktion liefert das Dimer **105** mit einer Ausbeute von 82 %. Die säulenchromatographische Reinigung der Diastereomerenmischung **105** von Nebenprodukten ist erwartungsgemäß problemlos und ermöglicht die eindeutige Identifikation des Dimers **105** auf der DC-Platte. Eine Trennung der Diastereomere **105a/b** und **105c** ist mittels Säulenchromatographie jedoch nicht möglich. Dazu bedarf es einer Separation mittels HPLC, welche jedoch nicht weiter untersucht wurde, da wie bereits erwähnt, diese Trennung im Verlauf der weiteren Synthese kaum nutzbringend wäre. Desweiteren wäre eine Trennung mittels HPLC in den präparativ nötigen Mengen (5 g Maßstab) auch eine äußerst langwierige und damit uneffiziente Angelegenheit.

Tabelle 3-3: Berechnete Parameter der Ringe **19a/b** und **19c/d**.

Parameter		19a: (S_a,S_a,S_a)-19	19c: (S_a,S_a,R_a)-19
		19b: (R_a,R_a,R_a)-19	19d: (R_a,R_a,S_a)-19
		B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Topologische Parameter	Linking Number (L_k)	3.00	1.00
	Twist (T_w)	1.33	0.37
	Writhe (W_r)	1.67	0.63
Strukturelle Parameter	Diederwinkel α	78.85	75.69
	Diederwinkel β	---	-80.29
	Punktgruppe	D_3	C_2
Elektronische Parameter	E_{rel} [kJ / mol]	0.00	16.41
	NICS	-0.43	-0.52

Trotz des Vorliegens einer Diastereomerenmischung **105** (Summenformel $2 \times C_{64}H_{62}Si_2$), ist eine quantitative Auswertung des NMR-Spektrums möglich. Dies ist vor allem der Symmetrie der Verbindungen, sowie deren statistischer Häufigkeit geschuldet. Die Enantiomere **105a** und **105b** machen einen statistischen Anteil von je 25 % der Mischung aus. Als Enantiomerenpaar **105a/b** zeigen sie identische Signale im NMR-Spektrum, wobei aufgrund ihrer Symmetrie nur der halbe Signalsatz beobachtet wird. In Gegensatz dazu beträgt der statistische Anteil von Diastereomer **105c** 50 % in der Mischung. Eine Symmetrie liegt nicht vor, so dass diese Verbindung den kompletten Signalsatz im NMR-Spektrum zeigt. Unter Vernachlässigung der NMR-Signale für die Trialkylsilyl-Gruppen werden im 1H -NMR-Spektrum 12 Signale für Verbindung **105a/b** und 24 Signale für Verbindung **105c** erwartet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden 24 Signale für Verbindung **105a/b** und 48 Signale für Verbindung **105c** erwartet. Aufgrund der statistischen Häufigkeit der Verbindungen **105a/b/c** im Substanzgemisch sind alle Signale (im 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum) jeweils von identischer Häufigkeit und Intensität vorhanden. Die jeweiligen Spektren entsprechen den Erwartungen. Eine detaillierte Analyse inklusive Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

Von daher wird die Diastereomerenmischung **105** direkt mittels TBAF in die Diastereomerenmischung **94** überführt. [83] Die Freisetzung der beiden terminalen Ethinyl-Gruppen gelingt mit einer Ausbeute von 81 %. Auch die säulenchromatographische Isolierung der Dimerenmischung **94** ist problemlos, wohingegen die einzelnen Diastereomere **94a/b** und **94c** erwartungsgemäß nicht getrennt werden können. Eine Trennung mittels HPLC ist aus den gleichen Gründen, wie bei der Diastereomerenmischung **105** beschrieben, nicht von Nutzen. Bei der Auswertung der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren verhält es sich bei der Diastereomerenmischung **94** analog zu **105**. In Abbildung 3-10

ist der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Diastereomerenmischung **94** (Summenformel $2 \times \text{C}_{48}\text{H}_{26}$) dargestellt. Unter Berücksichtigung der erhöhten Integralintensität des Multipllett bei $\delta = 7.21 - 7.27$ ppm (10.7 anstelle von 8.0) aufgrund der dortigen Überlappung mit dem Lösungsmittelsignal ($\delta = 7.26$ ppm) ergibt die Summe aller Integralintensitäten exakt 52 und entspricht somit genau der formulierten Erwartung. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird deutlich, dass eine Zuordnung der Signale, aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen beider Diastereomere **94a/b** und **94c** nicht möglich ist. Das Vorliegen der Verbindung **94** kann jedoch, in Verbindung mit einer massenspektrometrischen Analyse, NMR-spektroskopisch durch die terminalen Ethinyl-H-Atome belegt werden. Die beiden Signale identischer Intensität bei $\delta = 2.71$ ppm können den Ethinyl-H-Atomen eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund der Symmetrie und statistischen Häufigkeit der Diastereomere **94a/b** und **94c**, wird für jedes der beiden Diastereomere exakt ein Signal für die Ethinyl-H-Atome erwartet.

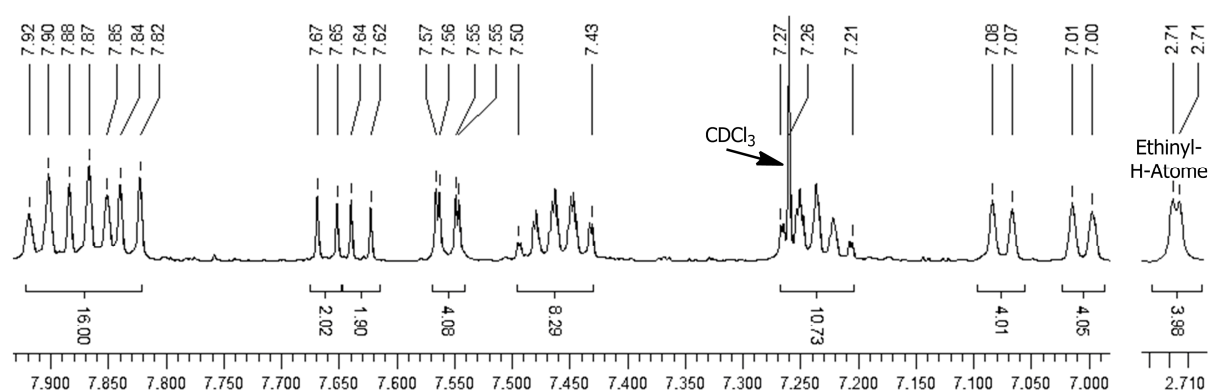


Abbildung 3-10: Ausschnitte des Aromaten- und Alkylbereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (500 MHz) der Diastereomerenmischung **94**.

Die theoretische Analyse einer finalen inter- / intramolekularen Cyclisierung des Dimers **94** zur Möbius-Komponente **19a/b** ergab keine optimalen Voraussetzungen, weswegen diese Variante nicht weiter verfolgt wird. Dennoch konnten durch die Darstellung der Verbindung **94** wichtige Informationen bezüglich dessen Isolierung und analytischen Identifizierung erhalten werden.

3.3.6.2 Variante B — Cyclisierung des Trimers 95

3.3.6.2.1 Synthese und Isolierung des Trimers 107

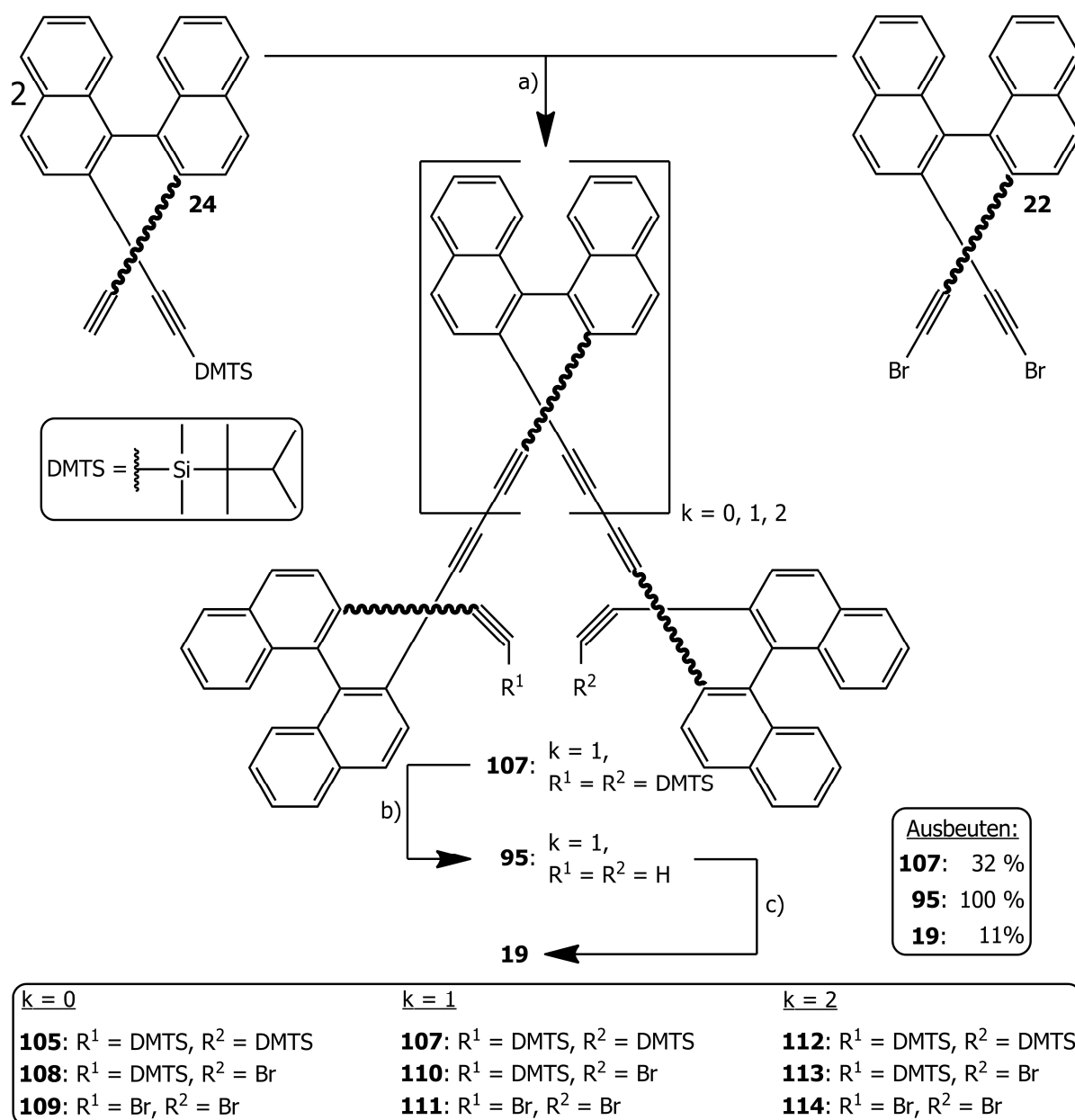
Die bisherigen Erkenntnisse bezüglich des Aufbaus der Möbius-Verbindung **19a/b** laufen alle darauf hinaus, dass insbesondere das Entstehen trimerer Nebenprodukte im Zuge der finalen Cyclisierung zu vermeiden ist. Die Identifizierung der Ringkomponente **19a/b** im Rohprodukt und in den einzelnen Trennungsfractionen kann nur dann mit Sicherheit erfolgen, wenn der Anteil trimerer Nebenprodukte vernachlässigbar gering ist. Gerade diese Bedingung erfüllt eine finale inter- / intramolekulare Cyclisierung des Dimers **94** nicht. Die Entstehung trimerer Nebenprodukte kann nur vermieden werden, wenn kleinere Fragmente (insbesondere Monomere und Dimere) nicht Bestandteil der finalen Cyclisierung sind. Infolgedessen muss der Möbius-Ring **19a/b** im Zuge einer finalen intramolekularen Cyclisierung einer entsprechenden trimeren Vorstufe **95** aufgebaut werden.

In Schema 3-24 ist der Syntheseweg zur Darstellung des nötigen Trimers **95** illustriert. Ausgehend von den auf Basis der Schlüsselkomponente **21** erhaltenen Monomeren **24** und **22** wird das trialkylsilyl-geschützte Trimer 2,2'-Bis[(2'-{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)buta-1,3-diin-1-yl]-1,1'-binaphthyl (**107**) in einer Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung mit einer Ausbeute von 32 % erhalten. [89, 90, 125, 126, 127]

Die vergleichsweise geringe Ausbeute begründet sich in der Vielzahl weiterer Polymere (im wesentlichen Dimer **105** und Tetramer **112**), welche im Zuge der trimolekularen Reaktion zusätzlich gebildet werden. Die wahrscheinlichste Reaktion zu Beginn ist die Kupplung eines Monomers **24** entweder mit sich selbst zum Dimer **105** oder mit Komponente **22** zum Dimer **108**. Dimer **108** besitzt noch eine reaktive Stelle, weswegen es entweder mit sich selbst zum Tetramer **112** oder mit Monomer **24** zum trimeren Produkt **107** weiterreagiert. Die Bildung weiterer Dimere (**109**), Trimere (**110**, **111**), Tetramere (**113**, **114**) mit einer oder mehreren reaktiven Stellen sowie davon ableitbare längerkettige Polymere ist zwar möglich, doch zunehmend unwahrscheinlicher. Aufgrund der Tatsache, dass Monomer **24** nur eine reaktive Stelle besitzt, kommt es vermehrt zu Kupplungsprodukten welche keine reaktive Stelle mehr aufweisen. Von daher machen die Komponenten **105**, **107** und **112** (ohne reaktive Stellen) den Hauptanteil in der Reaktionsmischung aus.

Wird die Reaktionszeit entsprechend lang gewählt, so ist sichergestellt, dass die Edukte und kurz-kettigen Polymere, sofern sie nicht zu den Hauptkomponenten (**105**, **107** und **112**) umgesetzt worden sind, komplett zu länger-kettigen Polymeren abreagiert sind. Von daher sind bei der säulenchromatographischen Isolierung des Trimers **107** im Wesentlichen nur die beiden anderen Hauptkomponenten Dimer **105** und Tetramer **112** zu berücksichtigen. Alle Hauptkomponenten

repräsentieren ein Gemisch mehrerer Diastereomere, aufgrund der axialen Chiralität der Monomere **22** und **24**. Die Diastereomere des Di-, Tri- und Tetramers sind sich jedoch derart ähnlich, dass sie im Zuge einer säulenchromatographischen Trennung nur als jeweilige Diastereomerenmischung voneinander separiert werden können. In Tabelle 3-4 sind die m/z -Werte der jeweiligen Molekülpeaks der möglichen Di-, Tri- und Tetramere aufgelistet. Es wird deutlich, dass die Molekülpeaks der Hauptkomponenten **105**, **107** und **112** (dunkelgrau unterlegt) deutlich voneinander abgrenzbar sind. Aufgrunddessen ist eine Zuordnung der einzelnen Fraktionen der säulenchromatographischen Trennung möglich. Eine NMR-analytische Identifizierung eines solchen Diastereomergemisches ist nicht möglich.



Schema 3-24: Synthese des Möbius-Moleküls **19a/b** unter Verwendung trimerer Vorstufen (Komponente **107** bzw. **95**).
 Reagenzien: a) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3, \text{LiI}, \text{CuI}, \text{PMP}, \text{DMSO}$; b) TBAF, THF ; c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2, \text{Pyridin}, \text{MeOH}$.

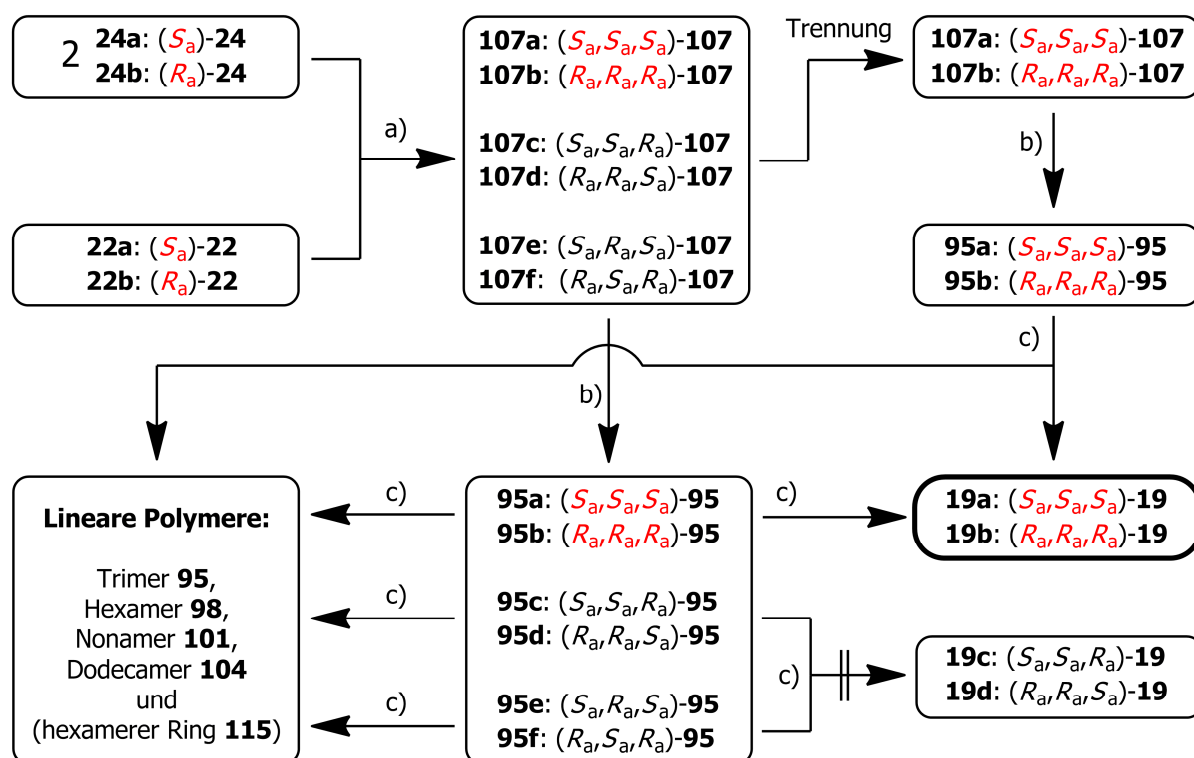
Tabelle 3-4: Berechnete m/z -Werte potentiell auftretender dimerer, trimerer und tetramerer Nebenprodukte der Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung der Komponenten **22** und **24** zum Trimer **107**. Die jeweilige Struktur der polymeren Nebenprodukte lässt sich mit Hilfe der genannten Parameter aus der Struktur **107** aus Schema 3-24 ableiten.

k = 0: Dimere Nebenprodukte					
Molekül Nr	Rest R^1	Rest R^2	Summen- Formel	Berechnet m/z (%) für	
				$[M]^+$	[relevante Fragmente] ⁺
105	DMTS	DMTS	$C_{64}H_{62}Si_2$	886.44 $[M]^+$	
108	DMTS	Br	$C_{56}H_{43}BrSi$	822.23 $[M]^+$	743.31 $[M - Br]^+$
109	Br	Br	$C_{48}H_{24}Br_2$	758.02 $[M]^+$	679.11 $[M - Br]^+$ 600.19 $[M - 2 \times Br]^+$
k = 1: Trimeres Produkt und trimere Nebenprodukte					
107	DMTS	DMTS	$C_{88}H_{74}Si_2$	1186.53 $[M]^+$	
110	DMTS	Br	$C_{80}H_{55}BrSi$	1122.33 $[M]^+$	1043.41 $[M - Br]^+$
111	Br	Br	$C_{72}H_{36}Br_2$	1058.12 $[M]^+$	979.20 $[M - Br]^+$ 900.28 $[M - 2 \times Br]^+$
k = 2: Tetramere Nebenprodukte					
112	DMTS	DMTS	$C_{112}H_{86}Si_2$	1486.63 $[M]^+$	
113	DMTS	Br	$C_{104}H_{67}BrSi$	1422.42 $[M]^+$	1343.50 $[M - Br]^+$
114	Br	Br	$C_{96}H_{48}Br_2$	1358.21 $[M]^+$	1279.29 $[M - Br]^+$ 1200.38 $[M - 2 \times Br]^+$

3.3.6.2.2 Diastereomerentrennung und Isomerisierung des Trimers **107**

Mit der erfolgreichen Isolierung des Trimers **107** stellt sich auch bei dieser Diastereomerenmischung die Frage nach der Notwendigkeit einer Diastereomerentrennung. In Schema 3-25 ist das zur Synthese (Schema 3-24) gehörige Reaktionsfließschema unter Berücksichtigung sämtlicher Isomere dargestellt. Die jeweils rot markierten Isomere repräsentieren die brauchbaren Isomere. Das Schema verdeutlicht, dass eine Abtrennung der brauchbaren Isomere **107a/b** von **107c/d** und **107e/f**, wie auch im Fall des Dimers **105** (Schema 3-23), nicht hilfreich ist. Unabhängig davon, ob nach der Freisetzung der terminalen Ethinyl-Gruppen mittels TBAF das Trimer **95** als Diastereomergemisch oder als reines Diastereomer **95a/b** in der finalen Cyclisierung eingesetzt wird, die zu erwartenden Nebenprodukte (lineare Polymere) sind identisch. Eine finale Separation des Möbius-Ringes **19a/b** von den Polymeren ist unumgänglich und auch nicht einfacher, wenn im Vorfeld bereits eine Abtrennung unbrauchbarer Diastereomere durchgeführt wurde. Auch in diesem

Fall ist die Bildung des theoretisch möglichen Möbius-Ringes **19c/d** auszuschließen, da dessen relative Energie nach wie vor um 16.41 kJ / mol über derjenigen des Möbius-Ringes **19a/b** liegt.

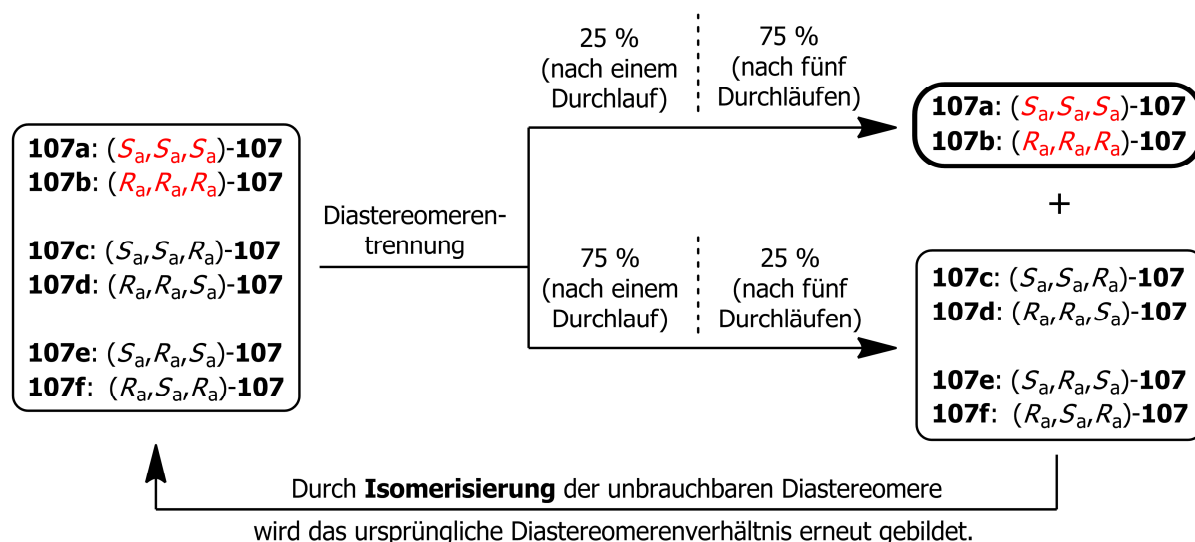


Schema 3-25: Reaktionsfließschema zur Synthese des Möbius-Moleküls **19a/b** unter Berücksichtigung der Entstehung relevanter Isomere. Die rot markierten Isomere stellen die jeweils brauchbaren Isomere dar. Reagenzien: a) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3, \text{LiI}, \text{CuI}, \text{PMP}, \text{DMSO}$; b) TBAF, THF; c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2, \text{Pyridin}, \text{MeOH}$.

Statistisch betrachtet besteht die Diastereomerenmischung **107** zu 25 % aus dem brauchbaren Trimer **107a/b** und zu 50 % bzw. 25 % aus den unbrauchbaren Trimeren **107c/d** bzw. **107e/f**. Ungeachtet dessen, dass die 75 % unbrauchbaren Trimere im Folgenden zu länger-kettigen Polymeren umgesetzt und dadurch leicht vom Ring **19a/b** abzutrennen sind, stellt deren Polymerisierung eine beträchtliche Vergeudung dieser trimeren Ressource dar. Insbesondere aufgrund dieses 75 prozentigen Verlustes ist es nötig die Synthese bis zu diesem Punkt im Gramm-Maßstab durchzuführen, da anderenfalls nicht genügend Material für die finale Cyclisierung zum Möbius-Ring **19a/b** vorrätig ist.

Eine potentielle Verwertung der unbrauchbaren Diastereomere **107c/d/e/f** stellt deren Isomerisierung dar. Unter der Annahme, dass mittels Temperaturerhöhung die Isomerisierungsbarrieren sämtlicher Diastereomere **107** überschritten werden können, müssten (statistisch gesehen) die zuvor abgetrennten 75 % der unbrauchbaren Diastereomerenmischung **107c/d/e/f** zur Ausgangsverteilung (25 % **107a/b**, 50 % **107c/d**, 25 % **107e/f**) zurückkehren. Durch erneute Separation und fünfmaliger Wiederholung der beschriebenen Prozedur ließe sich der Anteil an

brauchbarem Trimer **107a/b** deutlich (auf etwa 75 %) steigern. (Schema 3-26) Dieses Recycling der Diastereomere **107c/d/e/f** setzt allerdings voraus, dass sowohl eine Separation (in einem vertretbaren Zeitrahmen), als auch die Isomerisierung mittels Temperaturerhöhung möglich ist.



Schema 3-26: Recyclingsschema des Trimers **107**.

Die Aussicht auf ein Recycling der Trimere **107c/d/e/f** rückt die Trennung der Diastereomerenmischung **107** in ein anderes Licht und rechtfertigt eine detaillierte Beschäftigung mit dieser Problematik. Durch den Einsatz einer Recycling HPLC, unter Verwendung einer Umkehrphasensäule des Typs COSMOSIL 5C18-AR als stationäre Phase und eines Lösungsmittelgemisches $\text{HCCl}_3 / \text{MeOH}$ (20 / 80) als mobile Phase, kann die Mischung **107** in die einzelnen Diastereomere getrennt werden. In Abbildung 3-11 ist das Trennungschromatogramm abgebildet. Die Trennung ist allerdings nur im analytischen Maßstab durchführbar. Im abgebildeten Fall wurden lediglich 1.7 mg Mischung **107** getrennt, wobei 11 Recycling-Zyklen durchlaufen werden mussten, was eine reine Trennungszeit von 3 h in Anspruch nahm. Eine Trennung im präparativen Gramm-Maßstab scheidet daher aus. Nichtsdestotrotz sind die getrennten Substanzmengen ausreichend für eine separate $^1\text{H-NMR}$ -Analytik der drei diastereomeren Trimere **107a/b**, **107c/d** und **107e/f**. Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen ist eine Identifizierung der Substanzen nicht möglich. Durch Abgleichen des Peakverhältnisses (1 zu 2 zu 1) im Trennungsdiagramm mit der statistisch zu erwartenden Produktverteilung (25 % **107a/b**, 50 % **107c/d**, 25 % **107e/f**) ist anzunehmen, dass es sich bei Fraktion 2 um die Diastereomere **107c/d** handelt.

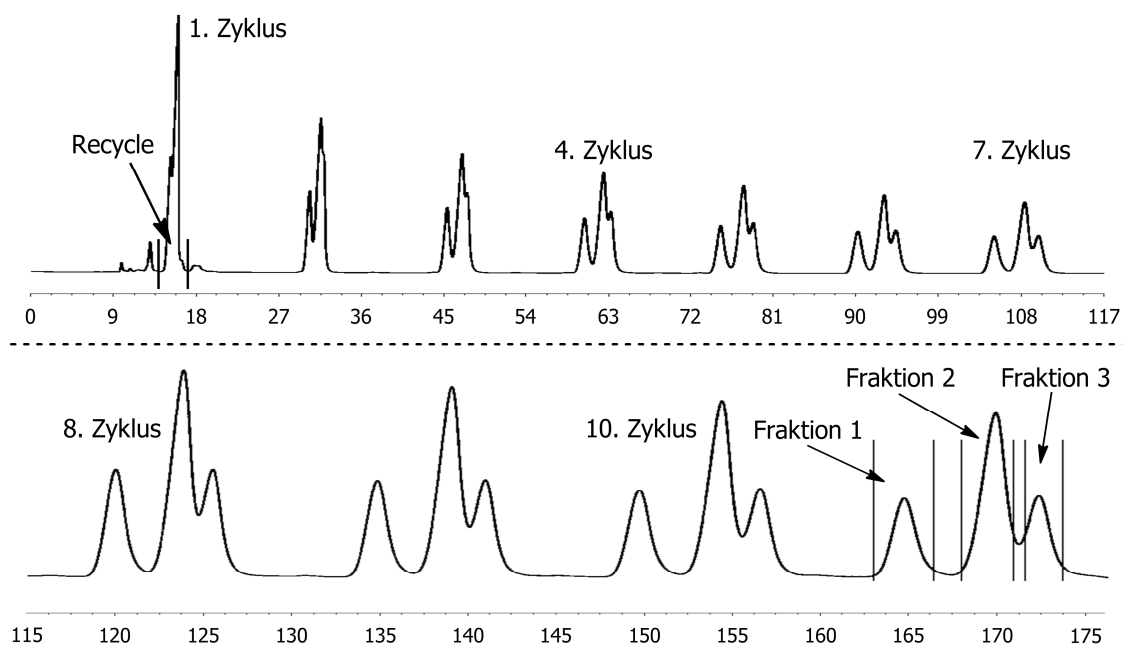


Abbildung 3-11: HPLC-Trennungsschromatogramm der Diastereomerenmischung des Trimers **107**.

Wie im Trennungsdiagramm ersichtlich, ist der erste Peak am einfachsten zu separieren. Aufgrunddessen und der Tatsache, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung (**107a/b** oder **107e/f**) einige gut aufgelöste Signale erkennbar sind, wurde diese Fraktion für die Isomerisierungsversuche ausgewählt. Das Erhitzen einer Probe im NMR-Spektrometer ist mit den zur Verfügung stehenden Geräten nur bis etwa $80\text{ }^\circ\text{C}$ möglich. Da in diesem Temperaturbereich keine Isomerisierung beobachtet wurde, wurde die in $\text{DMSO-}d_6$ gelöste Substanz in einem externen Siliconölbad schrittweise erhitzt und nach Abkühlung jeweils im NMR-Spektrometer vermessen. Ausschnitte der so erhaltenen VT- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abbildung 3-12 dargestellt.

Spektrum a) zeigt die Signale vom reinen Diastereomer **107a/b** oder **107e/f** bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich $\delta = 6.6$ bis 8.2 ppm. Diese Basissignale liegen im Spektrum b) bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ nahezu unverändert vor. Erst im Spektrum c) bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ sind einige zusätzlich Signale zu erkennen. Im Spektrum d) bei $185\text{ }^\circ\text{C}$ sind schließlich keine Basissignale mehr erkennbar. Stattdessen sind die zusätzlichen Signale aus Spektrum c) jetzt die einzig vorhandenen Signale. Ein Vergleich der Spektren a) und d) zeigt zwar eine deutliche Veränderung der Signale, doch sollte die Isomerisierungsbarriere erreicht bzw. überschritten worden sein, dürften die Basissignale nicht vollkommen eliminiert werden, sondern müssten etwa 25% der Gesamtsignale ausmachen. Aufgrund der komplett anderen Signalstruktur des Spektrums d) ist davon auszugehen, dass es sich um das Spektrum eines Zersetzungsproduktes handelt. Demnach liegt die Isomerisierungsbarriere der Trimere **107** in einem Temperaturbereich überhalb der Zersetzungsschwelle. Von daher und aufgrund der schwierigen Trennung ist ein Recyclen der unbrauchbaren Diastereomere **107c/d** und

107e/f nicht möglich. Mit diesem Resultat erübrigt sich auch die detaillierte NMR-Analytik in Bezug auf die eindeutige Identifizierung des brauchbaren Trimers **107a/b**, da die Synthese im Folgenden mit der Diastereomerenmischung **107** fortgeführt wird.

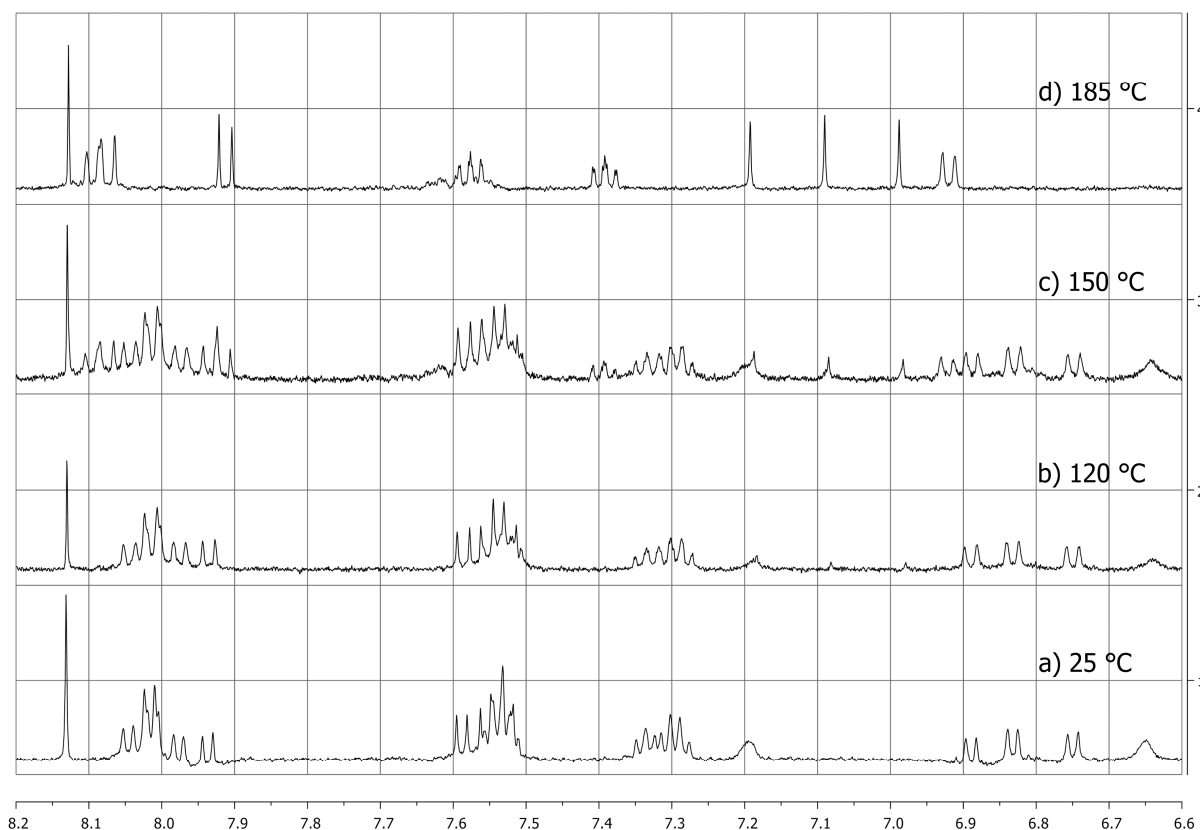


Abbildung 3-12: Ausschnitte der VT- ^1H -NMR-Spektren (500 MHz) in $\text{DMDO-}d_6$ vom reinen Diastereomer **107a/b** oder **107e/f** bei a) $T = 25\text{ °C}$, b) $T = 120\text{ °C}$, c) $T = 150\text{ °C}$ und d) $T = 185\text{ °C}$.

3.3.6.2.3 Synthese und Isolierung des Möbius-Ringes **19a/b**

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, ist eine Trennung der trialkylsilyl-geschützten Diastereomerenmischung **107** für die Synthese des Möbius-Ringes **19a/b** in keiner Weise hilfreich. Von daher wird die Synthese mit der Freisetzung der terminalen Ethinyl-Gruppen mittels TBAF fortgesetzt. Die Umsetzung von Komponente **107** mit TBAF generiert 2,2'-Bis{[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-dien-1-yl}-1,1'-binaphthyl (**95**) mit einer Ausbeute von 100 %. Analog zu Verbindung **107** wird auch die Komponente **95** als Diastereomerenmischung in der prozentualen Verteilung 25 % **95a/b**, 50 % **95c/d** und 25 % **95e/f** erhalten. [83]

Der Nachweis über die Entstehung der Komponente **95** erfolgt indirekt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Während sich im Tieffeld-NMR-Bereich kaum Unterschiede zwischen den Trimeren **107** und **95** abzeichnen sind diese im Hochfeld-NMR-Bereich umso größer. Zum einen entfallen die diversen Signale der Trialkylsilyl-Gruppen und zum anderen kommen die

signifikanten Signale der terminalen Ethinyl-H-Atome dazu. Aufgrund von Symmetrie und statistischer Wahrscheinlichkeit (25 % **95a/b**, 50 % **95c/d**, 25 % **95e/f**) muss die Diastereomerenmischung **95** für die terminalen Ethinyl-H-Atome exakt vier Signale gleicher Intensität im NMR-Bereich $\delta = 2.00$ bis 3.00 ppm aufweisen. In Abbildung 3-13 ist das ^1H -NMR-Spektrum der Diastereomerenmischung **95** dargestellt. Erwartungsgemäß sind die vier Ethinyl-H-Atome gleicher Intensität im Bereich $\delta = 2.69$ bis 2.74 ppm zu finden. In Kombination mit einem MALDI-TOF-Spektrum kann die Generierung der Verbindung **95** als sicher angenommen werden.

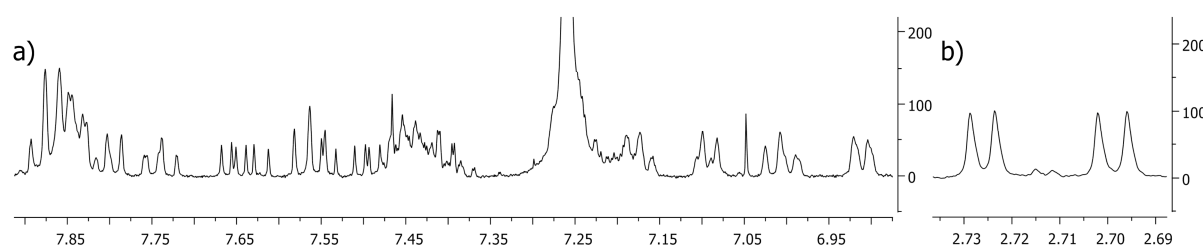


Abbildung 3-13: ^1H -NMR-Spektrum von Diastereomerenmischung **95**. a) Aromatischer Bereich; b) Ethinyl-H-Atome.

Die finale intramolekulare Cyclisierung der Diastereomerenmischung **95** geschieht im Zuge einer Eglinton-Kupplung unter Hochverdünnung und liefert, neben den linearen Polymeren Hexamer **98**, Nonamer **101** und Dodecamer **104**, den gewünschten Möbius-Ring **19a/b** (1,6,11-(2,2')-Tri-1,1'-binaphthyla-cyclopentadecaphan-2,4,7,9,12,14-hexain) mit einer Ausbeute von 11 %. [122] Wird berücksichtigt, dass nur 25 % der eingesetzten Diastereomerenmischung **95** brauchbares Edukt darstellen und damit überhaupt die Möglichkeit besitzen zum Möbius-Ring **19a/b** zu reagieren, so kann die Ausbeute darauf bezogen mit 44 % angegeben werden. Zur Unterstützung der Ringbildung wird die Reaktion zunächst etwa 3 Wochen bei Raumtemperatur durchgeführt bevor die Temperatur täglich um etwa $10\text{ }^\circ\text{C}$ auf letztlich $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wird, bei welcher die Reaktion noch 3 d fortgesetzt wird. Das als Edukt eingesetzte Trimer **95** wird im Laufe der Reaktion vollständig umgesetzt. (Abbildung 3-14a-c).

Im Gegensatz zur Cyclotrimerisierungsvariante oder zur intermolekularen Cyclisierung des Dimers **94**, wo der Einsatz einer monomeren Edukeinheit unabdingbar ist, ist in diesem Fall das Trimer **95** (Edukt) die kleinste polymere Einheit in der Reaktionsmischung. Dies schränkt die Vielfalt der entstehenden Nebenprodukte stark ein. Es können nur Vielfache des trimeren Eduktes als Nebenprodukte entstehen. (Abbildung 3-14d) Während sich der gebildete Ring **19a/b** nicht weiter umsetzen kann, besitzen die linearen polymeren Nebenprodukte nach wie vor zwei reaktive Enden und fügen sich somit im Laufe des Reaktionsprozesses zu immer längeren Polymereinheiten zusammen. Dies ist für die Isolierung des Möbius-Ringes **19a/b** von Vorteil, da größere

Polymereinheiten im Zuge einer säulenchromatographischen Trennung einfach abgetrennt werden können.

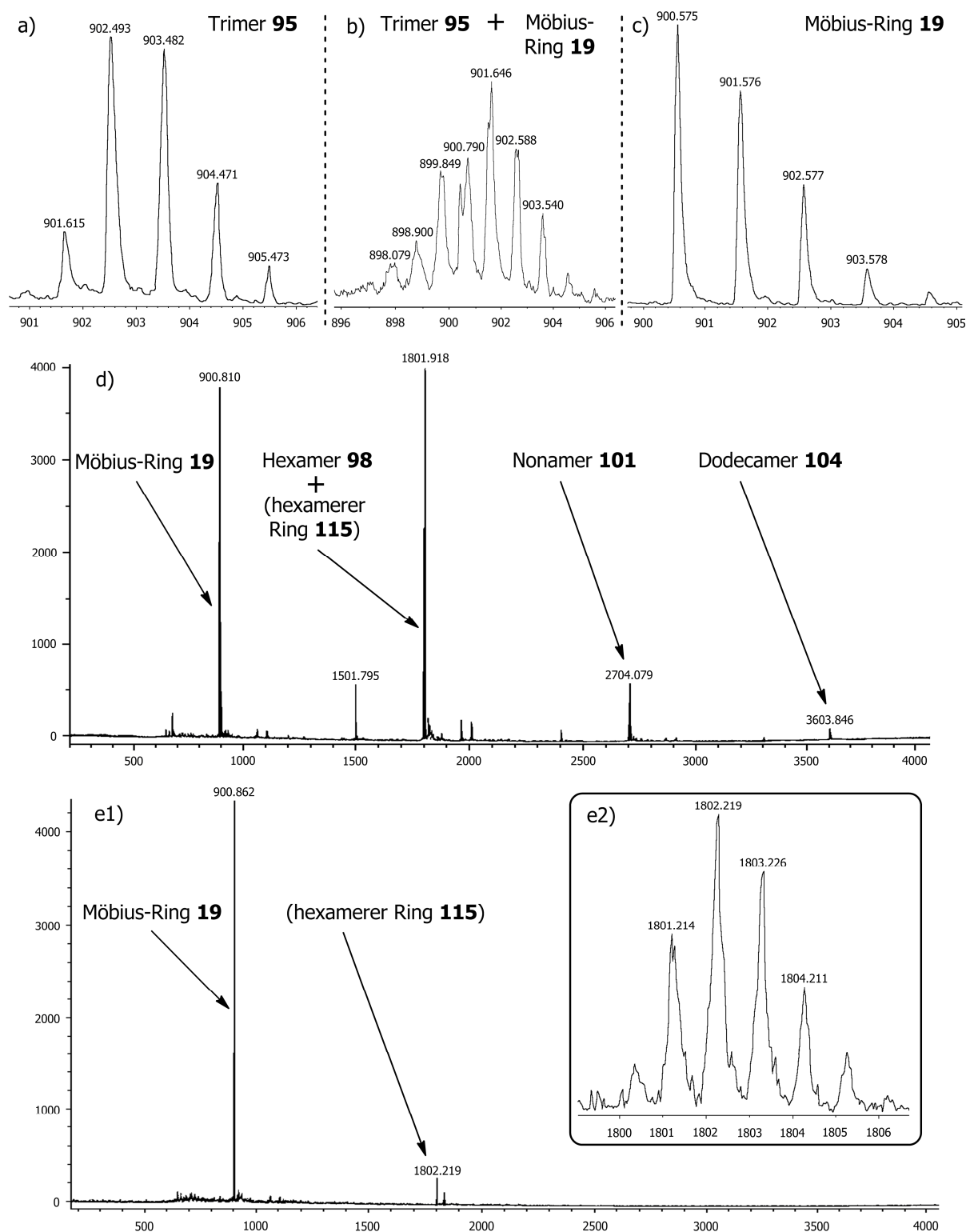


Abbildung 3-14: Relevante Ausschnitte aus den MALDI-TOF-Spektren. a) Vom Trimer **95** (Edukt); b) Aus der Reaktionsmischung nach 25 d; c) Aus der Reaktionsmischung nach 31 d; d) MALDI-TOF-Spektrum des Rohproduktes nach Aufarbeitung; e1) MALDI-TOF-Spektrum des Rohproduktes nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung; e2) Vergrößerung des Bereiches um $m/z = 1800$.

Bei den vorherigen Cyclisierungsvarianten war der Nachweis des Möbius-Ringes **19** im Rohprodukt und in den einzelnen Fraktionen der säulenchromatographischen Trennungen nicht möglich. Aufgrund der ständigen Reproduktion des Trimers **95** und damit im Vergleich zum Ring **19** permanent hohen Konzentration im Reaktionskolben, war eine Identifizierung mittels MALDI-TOF-Spektroskopie ausgeschlossen. Diese Problematik tritt bei der intramolekularen Cyclisierungsvariante nicht auf. Trimer **95** wird während der Reaktion nicht nachgebildet, so dass dessen Konzentration permanent abnimmt, während diejenige des Ringes **19** permanent zunimmt. Wie in Abbildung 3-14a-c dargestellt, lässt sich der Reaktionsfortschritt in diesem Fall mittels MALDI-TOF-Spektren bestimmen. Die Reaktion kann exakt dann beendet werden, wenn das gesamte Edukt (Trimer **95**) verbraucht ist.

Wie bereits erwähnt, wird Trimer **95** vollständig umgesetzt und die längerkettigen Polymere Nonamer **101** und Dodecamer **104** lassen sich einfach durch säulenchromatographische Trennungen entfernen. Gleiches gilt für den Großteil an Hexamer **98**. Lediglich die Trennung des Möbius-Ringes **19a/b** von den letzten Resten an Hexamer **98** bedarf einer intensiveren Behandlung. Dies könnte darin begründet liegen, dass es sich bei den hexameren Verunreinigungen möglicherweise gar nicht um das lineare Hexamer **98**, sondern um den entsprechenden hexameren Ring **115** handelt. (Abbildung 3-14e) Eine eindeutige Aussage diesbezüglich ist mittels MALDI-TOF-Spektroskopie nicht möglich, da die m/z -Werte beider Verbindungen zu ähnlich sind. Desweiteren ist zu berücksichtigen, dass sowohl das lineare Hexamer **98**, als auch der hexamere Ring **115** je sechs axiale Stereozentren beinhalten, also ein Gemisch aus diversen Diastereomeren repräsentiert. Trotzdem sollte das chemische Verhalten zwischen den Ringen **19a/b** und **115** ähnlicher sein als zwischen Ring **19a/b** und Hexamer **98**, weswegen die vollständige Reinigung der Ringkomponente **19a/b** erschwert ist.

Die vollständige Reinigung kann durch den Einsatz einer Recycling HPLC unter Verwendung einer GPC-Säule des Typs JAIGEL-1H-40 als stationäre Phase und HCCl_3 als mobile Phase vollzogen werden. Dafür wird das säulenchromatographisch vorgereinigte Rohprodukt in HCCl_3 gelöst und portionsweise (20 mg Portionen) der Trennungsprozedur zugeführt. Wie aus dem GPC-Trennungschromatogramm in Abbildung 3-15a ersichtlich, werden zwei Fraktionen erhalten. Fraktion 1 beinhaltet die Nebenprodukte (Hexamer **98** und hexamerer Ring **115**), während Fraktion 2 den Möbius-Ring **19a/b** enthält. Die nach Abbildung 3-15a durchgeführte Trennung führt jedoch nicht zu einem absolut sauberen Produkt **19a/b**, da eine Basislinientrennung der Peaks nicht abgewartet wurde. Aufgrund der großen Menge an Rohprodukt (ca. 800 mg) aber nur geringen Aufgabemenge auf die Chromatographiesäule (20 mg), ist auf eine vollständige Trennung verzichtet worden, da diese sehr zeitintensiv ist. Nichtsdestotrotz ist eine Basislinientrennung der

Peaks möglich, was mit einer Charge Rohprodukt für analytische Zwecke durchgeführt wurde. (Abbildung 3-15b) Für die vollständige Reinigung werden vier Trennungszyklen benötigt, wobei das Nebenprodukt nach jedem Zyklus weitmöglichst aus dem Trennungskreislauf entfernt wird (Fraktionen 3a bis 3d). Schließlich wird Möbius-Ring **19a/b** als reines Produkt erhalten (Fraktion 4). Das nach dem Prinzip in Abbildung 3-15a dargestellte, stark angereicherte Produkt **19a/b** wird durch eine abschließenden Umkristallisation aus Trifluortoluol als weißer Feststoff erhalten.

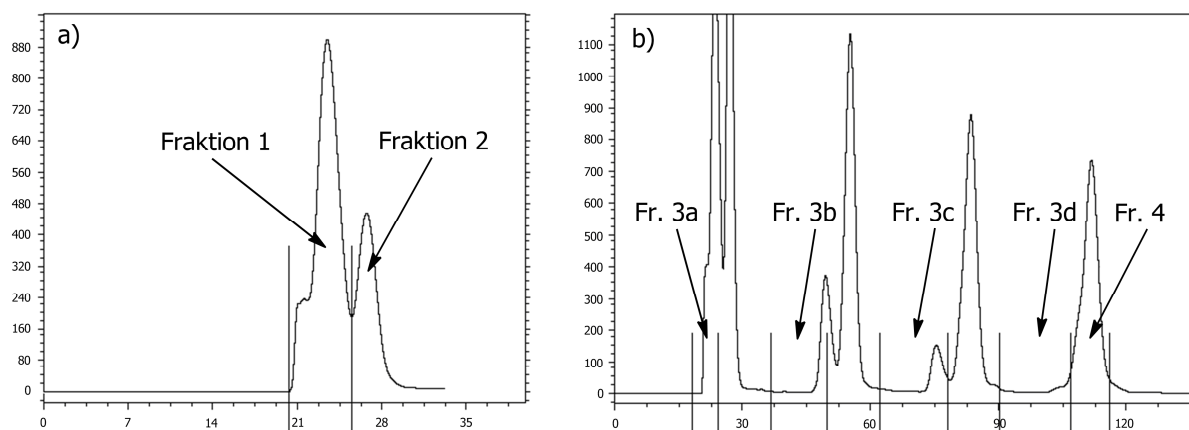


Abbildung 3-15: GPC-Trennungsschromatogramm. a) Grobe Trennung: Fraktion 1 sind Nebenprodukte, Fraktion 2 ist Möbius-Ring **19a/b**. b) Feine Trennung: Fraktion 3a bis 3d beinhalten Nebenprodukte, Fraktion 4 ist Möbius-Ring **19a/b**.

3.3.6.2.4 Analytik des Möbius-Ringes **19a/b**

Das MALDI-TOF-Spektrum des Möbius-Ringes **19** liefert bereits ein starkes Indiz für die Generierung des gewünschten Ringes **19a/b** aus dem trimeren Edukt **95**. (Abbildung 3-14c) Den Nachweis über die korrekte Stereochemie des Ringes **19a/b** liefert die NMR-Spektroskopie. Die Möbius-Ringe **19a/b** ((S_a, S_a, S_a) -**19** und (R_a, R_a, R_a) -**19**) besitzen mit der Symmetriepunktgruppe D_3 eine sehr hohe Symmetrie, wohingegen die Möbius-Ringe **19c/d** ((S_a, S_a, R_a) -**19** und (R_a, R_a, S_a) -**19**) mit der Symmetriepunktgruppe C_2 eine deutlich geringere Symmetrie aufweisen. Infolgedessen wird für den Ring **19a/b** (Summenformel: $C_{72}H_{36}$) ein deutlich reduzierter Signalsatz im NMR-Spektrum erwartet. Im 1H -NMR-Spektrum sollten lediglich sechs verschiedene Signale gleicher Intensität auftreten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden 12 Signale erwartet: sechs Signale für die tertiären C-Atome der Naphthyl-Einheiten, vier Signale für die quaternären C-Atome der Naphthyl-Einheiten und zwei Signale für die quaternären C-Atome der Ethinyl-Einheiten. In Abbildung 3-16 ist das 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **19a/b** dargestellt. Anzahl und Eigenschaften der Signale entsprechen exakt den theoretischen Erwartungen für das ausschließliche

Vorhandensein des Möbius-Ringes **19a/b**. Ein Hinweis auf die (zusätzliche) Bildung des Möbius-Ringes **19c/d** lässt sich nicht finden. (Abbildung 3-9)

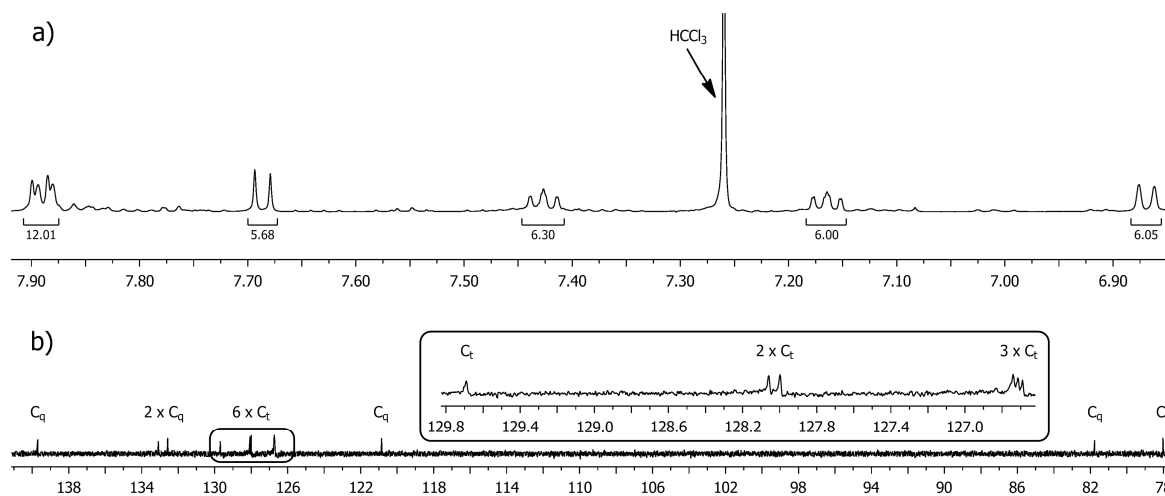


Abbildung 3-16: Relevante Ausschnitte aus den NMR-Spektren des Möbius-Ringes **19a/b**. a) ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz). b) ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz).

Der NICS-Wert des Ringes **19a/b** ($\text{NICS} = -0.43$), sowie die Tatsache, dass die Verbindung **19a/b** keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich besitzt bestätigen die fehlende Konjugation. Ursache dafür sind die drei Diederwinkel (α) der Binaphthyl-Einheiten welche mit einem Wert von jeweils etwa 80° (Abbildung 3-7) keine ausreichende Überlappung des π -Systems in diesen Bereichen zulassen. Konsequenterweise zeigt der Möbius-Ring **19a/b** keine Anzeichen für Möbius-Aromatizität, obwohl er formal aus einem konjugierten 24 π -Elektronensystem aufgebaut ist. Die Verbindung ist als nicht-aromatisch zu klassifizieren.

Während die Bildung des Ringes **19a/b** mittels NMR-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen ist, ist zum Nachweis des Vorliegens einer Möbius-topologischen Verbindung der Linking Number Drei ($|L_k| = 3$) ein ergänzender kristallographischer Strukturbeweis notwendig.

Die Züchtung von Einkristallen der Struktur **19a/b** gelingt problemlos. Das weiße Pulver der Verbindung **19a/b** wird zunächst in Chloroform gelöst bevor der Kolben mit einem Plastikstopfen verschlossen wird. Während das Lösungsmittel langsam verdampft und durch den Plastikstopfen entweicht bilden sich die ersten kleinen Kristalle. Die Kristalle sind farblos und schwimmen an der Oberfläche des Lösungsmittels. Im Laufe der kontinuierlichen Verdampfung des Lösungsmittels kommt es zu Anhaftungen der Kristalle an den Gefäßwänden. Um ein weiteres Größenwachstum dieser Kristalle zu gewährleisten wird das Lösungsmittel im Kolben leicht geschwenkt, so dass die an den Gefäßwänden anhaftenden Kristalle zurück ins Lösungsmittel fallen. Diese Prozedur wird täglich wiederholt bis etwa $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels verdampft ist und sich ausreichende Mengen an brauchbaren Einkristallen des Möbius-Ringes **19a/b** gebildet haben.

Im Gegensatz zur Bildung der Kristalle ist deren kristallographische Strukturbestimmung nicht trivial. In Lösung (HCCl_3 , bp = 61 °C) sind die Kristalle stabil und bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Werden die Kristalle der Lösung entnommen, werden sie binnen Sekunden milchig-trüb und für eine kristallographische Strukturbestimmung unbrauchbar. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Kristallen um ein Solvat mit Lösungsmittelmolekülen innerhalb des Hohlraumes der Struktur **19a/b**, welche im Zuge der Entnahme aus der Lösung verdampfen und die Kristalle unbrauchbar werden lassen.

Diese Problematik ließe sich möglicherweise durch Züchtung der Kristalle in einem höher siedenden Lösungsmittel umgehen. Entsprechende Versuche mit Trifluortoluol (bp = 102 °C), Chlorbenzol (bp = 132 °C) oder Tetrachlorethan (bp = 146 °C) als Solventien waren jedoch nicht erfolgreich. In allen Fällen kam es lediglich zu einer Ausfällung der Verbindung **19a/b**, nicht aber zu einer Kristallisation. Es ist anzunehmen, dass die verwendeten Lösungsmittel zu voluminös sind um in den Hohlraum der Struktur **19a/b** zu gelangen. Aufgründessen wird die Löslichkeit des Möbius-Ringes **19a/b** derart verringert, dass selbst bei einer sehr langsamen Verdampfung des Lösungsmittels nur eine Ausfällung der Komponente **19a/b** erreicht wird. Die Besetzung des Hohlraumes der Struktur **19a/b** mit Lösungsmittelmolekülen passender Größe scheint essentiell für die Bildung stabiler Kristalle zu sein.

Aufgründessen wurden weitere Kristallisationsversuche mit weniger voluminösen Solventien durchgeführt. Die Verwendung von Kohlenstoffdisulfid (bp = 46 °C) als Solvents führte erwartungsgemäß zu einer deutlichen Steigerung der Löslichkeit des Möbius-Ringes **19a/b**. Kristalle ließen sich jedoch nicht erhalten, da bereits geringste Mengen an Kohlenstoffdisulfid zu einer vollständigen Solvatisierung der Komponente **19a/b** führten.

Abgesehen von Chloroform wurde kein weiteres Lösungsmittel gefunden welches brauchbare Kristalle lieferte. Von daher musste eine Prozedur zur (temporären) Stabilisierung der empfindlichen HCCl_3 -Solvatkristalle **19a/b** außerhalb der Kristallisationslösung gefunden werden, welche eine kristallographische Strukturbestimmung ermöglichen würde. Entsprechende Versuche wurden von Prof. Dr. K. Rissanen und seinen Mitarbeitern von der Universität Jyväskylä in Finnland durchgeführt. Es stellt sich heraus, dass die Möbius-Kristalle **19a/b** außerhalb der Kristallisationslösung gegenüber jeglichen Änderungen extrem empfindlich reagierten und binnen Sekunden für eine kristallographische Strukturbestimmung unbrauchbar wurden. Jeder Versuch die Kristalle für die Dauer der kristallographischen Strukturbestimmung zu stabilisieren führte zum Zerfall der Kristalle. Selbst in perfluoriertem Öl bei einer Temperatur von -150 °C waren die Kristalle nicht stabil. Die Versuche einen Einkristall zusammen mit etwas Kristallisationslösung in einer Kapillare einzuschmelzen stellen derzeit die aussichtsreichste Variante dar mit welcher die

kristallographische Strukturbestimmung des Möbius Ringes **19a/b** noch gelingen könnte. Nach diesem Schema wurden bereits 40 Versuche durchgeführt. Die unzureichende Qualität des jeweils verwendeten Kristalles oder technische Probleme wie z. B. eine unzureichende Versiegelung der Kapillare ließen einen Erfolg bisher nicht zu. Ob die verbleibende Menge der Möbius-Verbindung **19a/b** noch ausreichend ist um weitere Versuche durchzuführen ist derzeit ungeklärt. Gegebenenfalls muss weiteres Material synthetisiert werden.

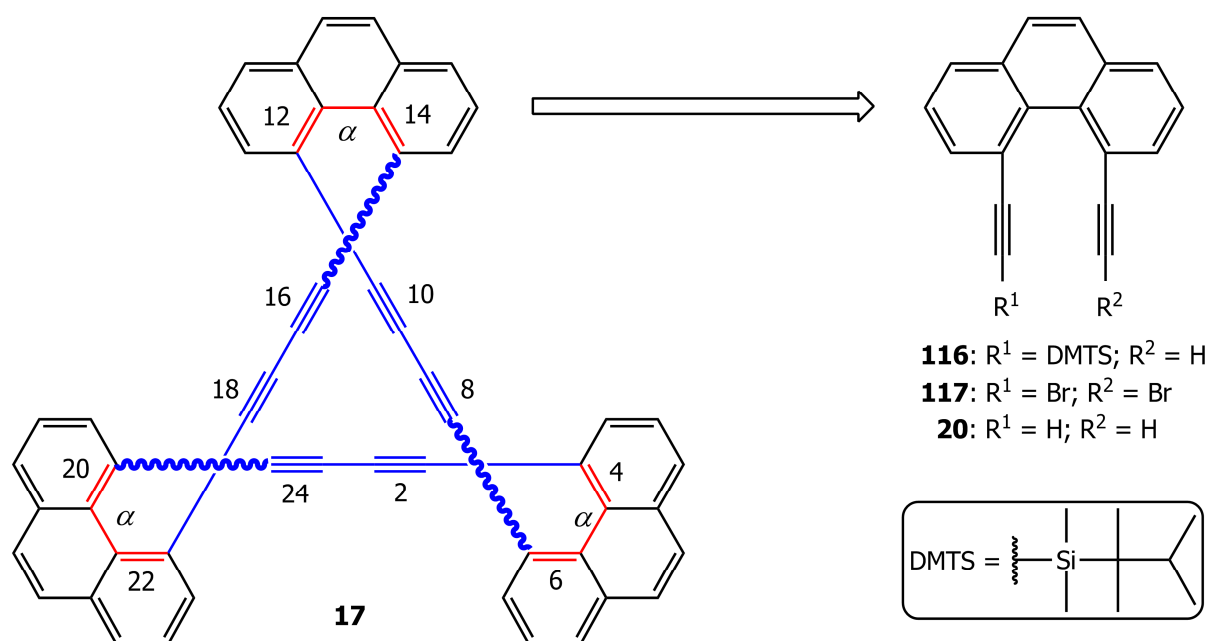
3.3.7 Alternative Möbius-Moleküle

Trotz der erfolgreichen Synthese des ersten Möbius-topologischen Ringes **19a/b** mit einer Linking Number von Drei ($|L_k| = 3$) kommt die erhoffte Möbius-Aromatizität, obwohl ein konjugiertes 24- π -Elektronensystem vorhanden ist, nicht zustande. Der ausschlaggebende Grund dafür liegt in den mit jeweils etwa 80° zu großen Diederwinkeln (α) der Binaphthyl-Einheiten, die eine ausreichende Überlappung des π -Systems unterbinden. (Abbildung 3-7) Folglich kann die Ausbildung einer Möbius-Aromatizität durch Verringerung dieser Diederwinkel unterstützt werden.

Durch eine geringfügige strukturelle Modifikation des Möbius-Ringes **19a/b** lässt sich dieser in den Möbius-Ring **17** überführen. Die wesentlichen topologischen und elektronischen Parameter beider Ringe sind identisch. Lediglich die drei entsprechenden Diederwinkel (α) der Phenanthren-Einheiten verringern sich gegenüber den Binaphthyl-Einheiten auf je etwa 27°, wodurch eine bessere Überlappung des π -Systems zustande kommt. [128] Analog der Rückführung des Möbius-Ringes **19a/b** auf die Binaphthyl-Schlüsselkomponente **21**, lässt sich der Möbius-Ring **17** nun über die Phenanthren-Einheiten **116** und **117** auf die Phenanthren-Schlüsselkomponente 4,5-Diethinylphenanthren (**20**) zurückführen. (Schema 3-11 und Schema 3-27) Aufgründessen kann der Aufbau des Ringes **17** auf Basis der erprobten und optimierten Vorschriften des Möbius-Ringes **19a/b** erfolgen. (Schema 3-28)

Die Darstellung der Komponente **20** nach Schema 3-28 wurde von dieser Arbeit entkoppelt und als separates Thema in Form einer Diplomarbeit an C. A. Hennings vergeben. [128] Im Folgenden werden die Ergebnisse der Diplomarbeit kurz zusammengefasst. Ausgehend von Phenanthren (**118**) kann 4,5-Diodphenanthren (**119**) durch eine *n*-BuLi vermittelte Substitution mit Iod erhalten werden. [129, 130] Die anschließende *n*-BuLi vermittelten Substitution mit DMF führt jedoch nicht zum erwarteten Produkt Phenanthren-4,5-dicarbaldehyd (**122**), sondern zum Lacton **123**, welches allerdings mit LiAlH_4 zu Phenanthren-4,5-diyldimethanol (**124**) reduziert werden kann. [131] Die Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) führt jedoch wieder zum Lacton **123** und nicht zum Dialdehyd **122**. [131] Grund für die bevorzugte Bildung des Lactons **123** ist dessen vergleichsweise geringe Spannungsenergie aufgrund der Tatsache, dass das Lacton **123** eine

planare Anordnung annehmen kann, während das Dialdehyd **122** aus der Molekülebene gezwungen wird. Aus dem gleichem Grund führt die Negishi-Kupplung des metallorganischen Reagenzes **38** mit dem Diiodid **119** nicht zum 4,5-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]phenanthren (**121**), sondern zum Pyren-Derivat **120** (Trimethyl{5-[(trimethylsilyl)ethynyl]pyren-4-yl}silan). Diese Problematik wurde bereits im Zusammenhang mit der vergleichbaren Darstellung der Binaphthyl-Komponente **31** (Schema 3-13) diskutiert. Die Ausgangslage ist in diesem Fall, aufgrund der deutlich erhöhten Spannungsenergie der Ausgangssubstanz **119**, noch stärker zu Ungunsten der Verbindung **121**. Sie wird bestenfalls in Spuren gebildet. [128]

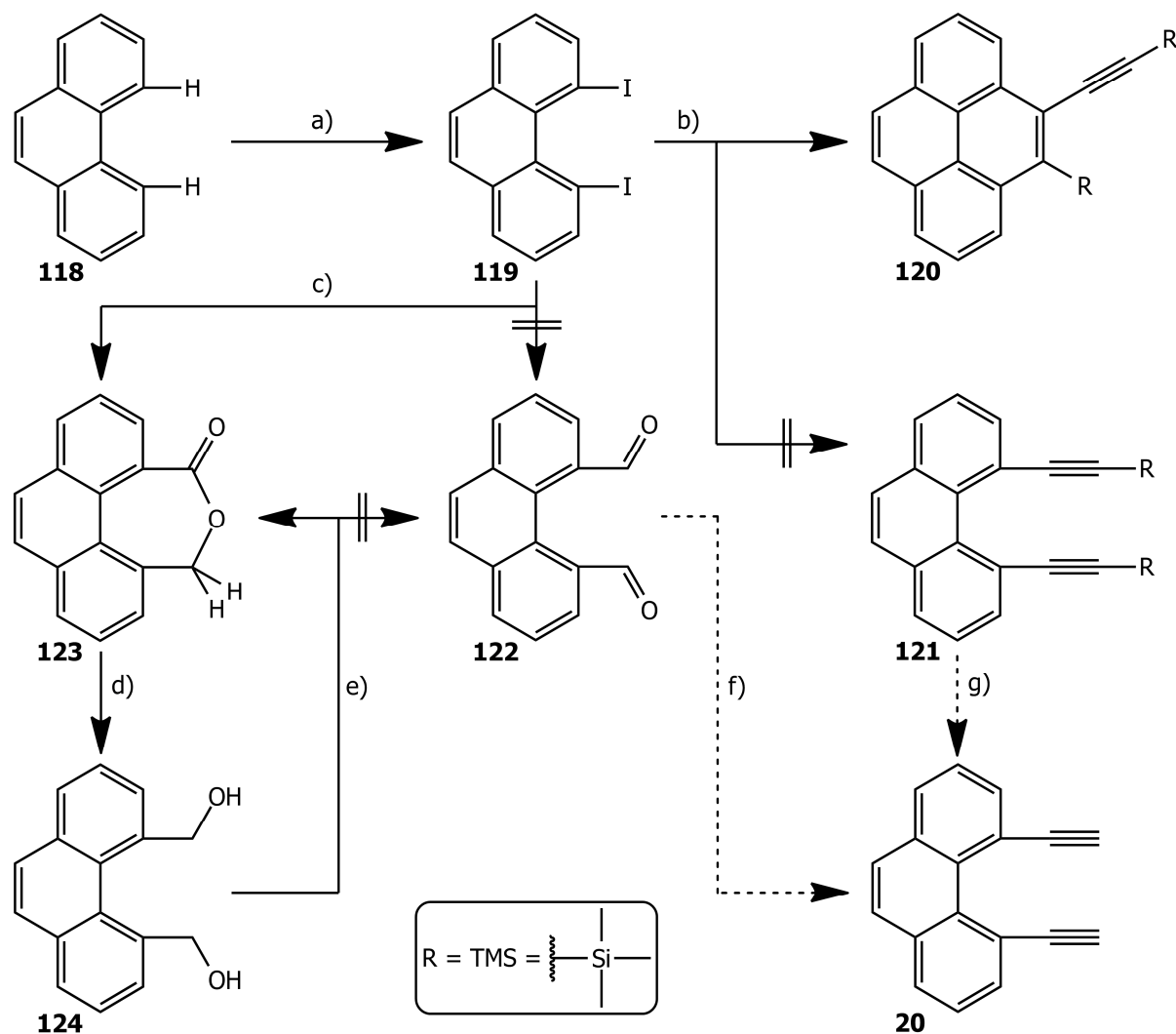


Schema 3-27: Retrosynthetische Analyse des auf einer Phenanthren-Grundeinheit basierenden alternativen Möbius-Ringes **17**. Die Diederwinkel (α) dieser Struktur betragen je nur etwa 27° , während die topologischen und elektronischen Eigenschaften im Vergleich zum Binaphthyl-Möbius-Ring **19a/b** unverändert bleiben.

Die Ergebnisse der Diplomarbeit von C. A. Hennings führten zu dem Schluss, dass die Phenanthren-Schlüsselkomponente **20** nicht analog zur Binaphthyl-Schlüsselkomponente **21** hergestellt werden kann. [128] Die Vorstufen **121** bzw. **122** lassen sich mit den gewählten Verfahren nicht generieren. Die Spannungsenergie der aus der Planarität gezwungenen Intermediate ist zu groß, weswegen es ausschließlich zur Bildung der spannungsfreien, planaren Nebenprodukte **120** bzw. **123** kommt.

Von daher bedarf es der Entwicklung eines völlig neuen Konzeptes zur Synthese der Phenanthren-Schlüsselkomponente **20**. In Schema 3-29 ist ein alternatives Konzept dargestellt. Demnach wird 3-Brombenzaldehyd (**125**) zunächst in einer McMurry-Kupplung zu 1,2-Bis(3-bromphenyl)ethen (**126**) umgesetzt, [132] bevor die Ethynyl-Gruppen in Zuge einer Sonogashira-

Kupplung eingeführt werden. [77] Das resultierende 1,2-Bis{3-[(trimethylsilyl)ethinyl]-phenyl}ethen (**127**), kann im Anschluss mit einer electrocyclischen Ringschlussreaktion in die Phenanthren-Komponente 4,5-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]phenanthren (**121**) überführt werden, [132] welche nach Behandlung mit TBAF die Phenanthren-Schlüsselkomponente **20** liefert. [83]

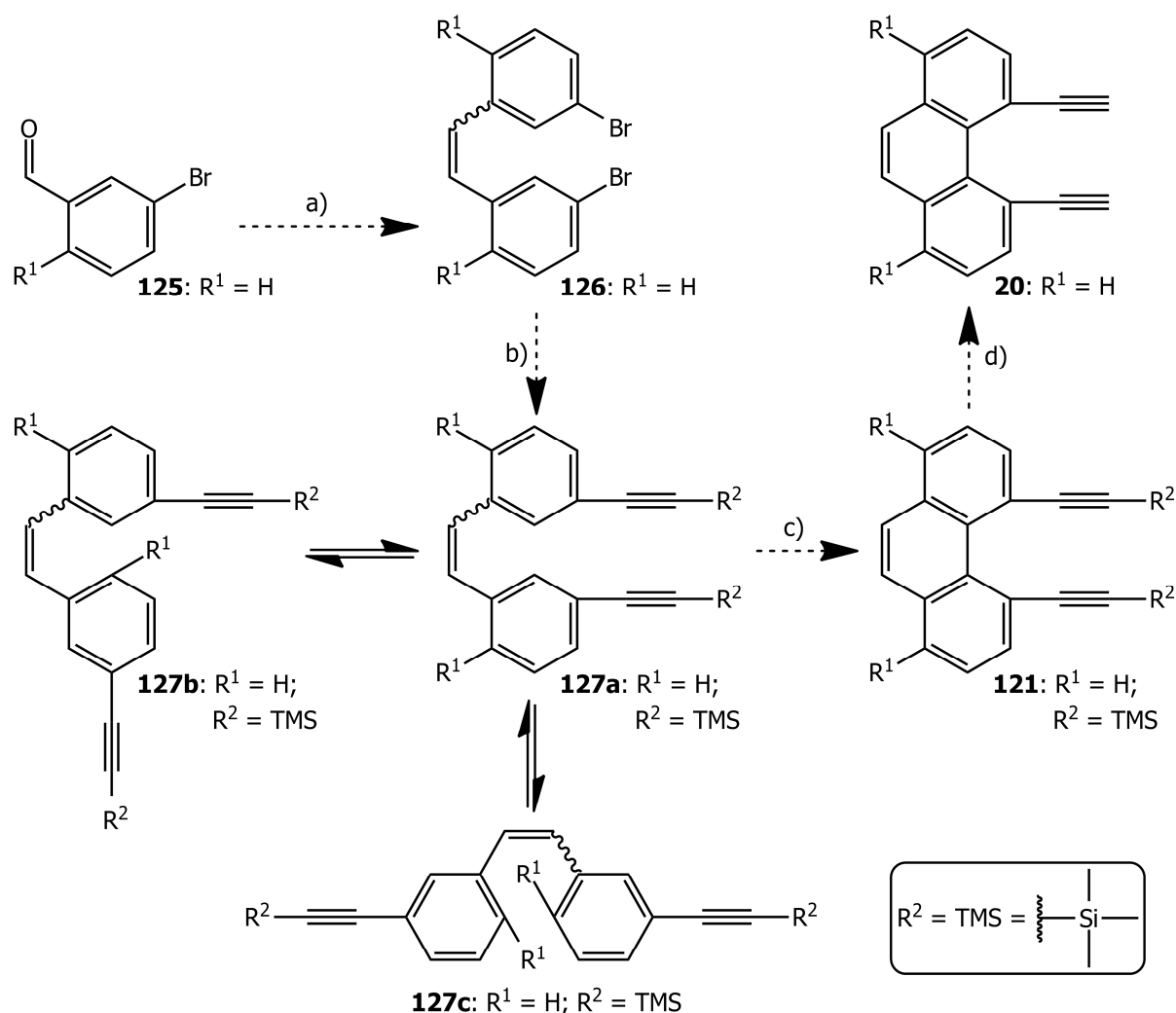


Schema 3-28: Synthesekonzept zur Darstellung der Phenanthren-Schlüsselkomponente **20**. Reagenzien: a) 1) *n*-BuLi, TMEDA 2) I_2 , THF; b) $Pd(PPh_3)_4$, **38**; c) 1) *n*-BuLi, THF 2) DMF; d) $LiAlH_4$, THF; e) PCC, CH_2Cl_2 ; f) Bestmann-Reagenz **35**, K_2CO_3 , MeOH; g) TBAF, THF.

Bei der electrocyclischen Ringschlussreaktion ist zu beachten, dass die Vorstufe **127** im Gleichgewicht mit den Strukturen **127a**, **127b** und **127c** vorliegt und nur die Cyclisierung der Vorstufe **127a** das richtige Produkt liefert. Unter den beschriebenen Voraussetzungen ist die Struktur **127a**, aufgrund der sterischen Effekte der Ethinyl-Gruppe die ungünstigste Struktur, so dass nur von einer geringen Ausbeute an Komponente **121** ausgegangen werden kann. Durch geeignete Substitution der Startverbindung **125** an der mit R^1 gekennzeichneten Position kann eine

Bevorzugung der substituierten Struktur **127a** geschaffen werden, wodurch die Ausbeute am entsprechend substituierten Produkt **121** erhöht werden sollte.

Der wesentliche Unterschied der in Schema 3-28 und Schema 3-29 skizzierten Synthesepäne zur Darstellung von Komponente **20** ist der „Zeitpunkt“ der Einführung der Spannung. Im ersten Fall wird mit der Erzeugung der Iod-Komponente **119** bereits in der ersten Stufe Spannung in das Molekül eingebracht, da sich dieses durch die sterisch anspruchsvollen I-Substituenten aus der Planarität bewegen muss. Entsprechend schwierig sind sämtliche weiteren Reaktionen, da immer eine Tendenz des Moleküls zur Rückkehr in die Planarität zu berücksichtigen ist. Im zweiten Fall werden sämtliche Substitutionsreaktionen an spannungsfreien Vorstufen durchgeführt. Erst in der letzten Stufe, im Zuge des electrocyclischen Ringschlusses zu Verbindung **121**, wird das Molekül aus der Planarität gezwungen und somit mit Spannungsenergie versehen.



Schema 3-29: Alternatives Synthesekonzept zur Darstellung der Phenanthren-Schlüsselkomponente **20**. Reagenzien: a) TiCl_4 , Zn-Staub, THF; b) TMSA, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, NEt_3 , THF; c) $h\nu$, I_2 , Toluol; d) TBAF, THF.

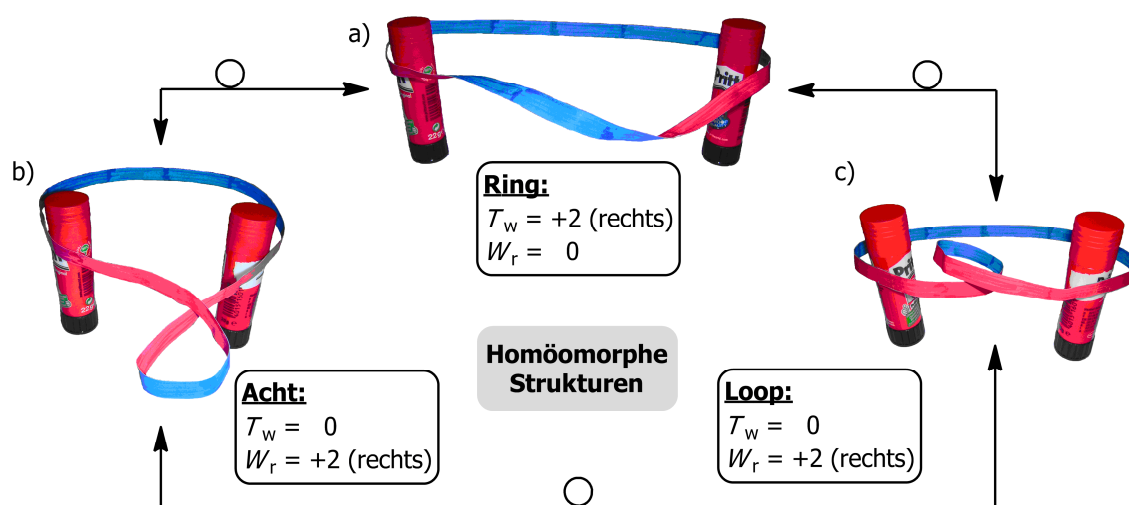
4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese einer Möbius-topologischen und Möbius-aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung mit einer Linking Number von Drei ($|L_k| = 3$). Zu diesem Zweck wurde zunächst eine neue Designstrategie für Möbius- (und Hückel-) topologische Verbindungen mit einer Linking Number größer als Eins ($|L_k| > 1$) entworfen, aus welcher die Möbius-topologische Zielverbindung dieser Arbeit (Möbius-Ring **19**) theoretisch abgeleitet wurde. Auf Basis des neuen Designkonzeptes wurde eine Synthesestrategie zu Realisierung der Möbius-Komponente **19** erarbeitet, mit welcher die Darstellung der ersten Möbius-topologischen Verbindung mit einer Linking Number von Drei ($|L_k| = 3$) erfolgreich umgesetzt werden konnte.

4.1.1 Topologische Parameter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die relevanten topologischen Parameter Linking Number (L_k), Twist (T_w) und Writhe (W_r) erläutert und anhand von Beispielen illustriert. Die topologischen Parameter (Călugăreanu Theorem: $L_k = T_w + W_r$) dienen zur Beschreibung der Möbius- und Hückel-topologischen Verbindungen und bilden die Grundlage zum Verständnis des neuen Designkonzeptes, das sich das Homöomorphie-Prinzip zu Nutze macht. Homöomorphe Strukturen sind topologisch äquivalente Gebilde deren Linking Number (L_k) konstant ist, aber aus variierenden Anteilen von Twists (T_w) und Writhe (W_r) zusammengesetzt ist ($|L_k| = \text{konstant} = T_w + W_r$). (Schema 4-1)

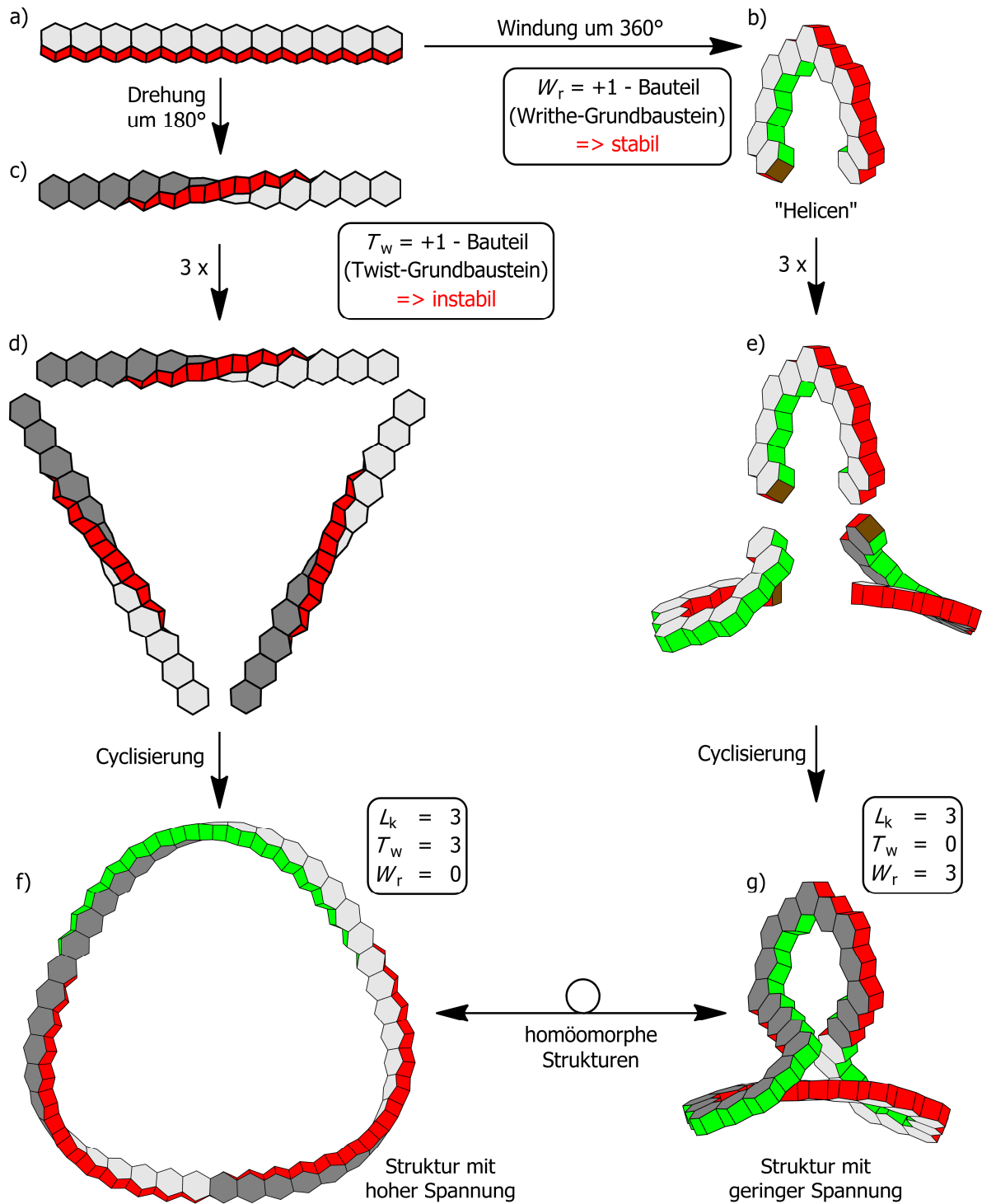


Schema 4-1: Homöomorphe Grenzstrukturen eines Gebildes der Linking Number Zwei ($L_k = 2$). a) Ring mit $T_w = 2$ und $W_r = 0$; b) Achtförmiges Gebilde mit $T_w = 0$ und $W_r = 2$; c) Loopartiges Gebilde mit $T_w = 0$ und $W_r = 2$.

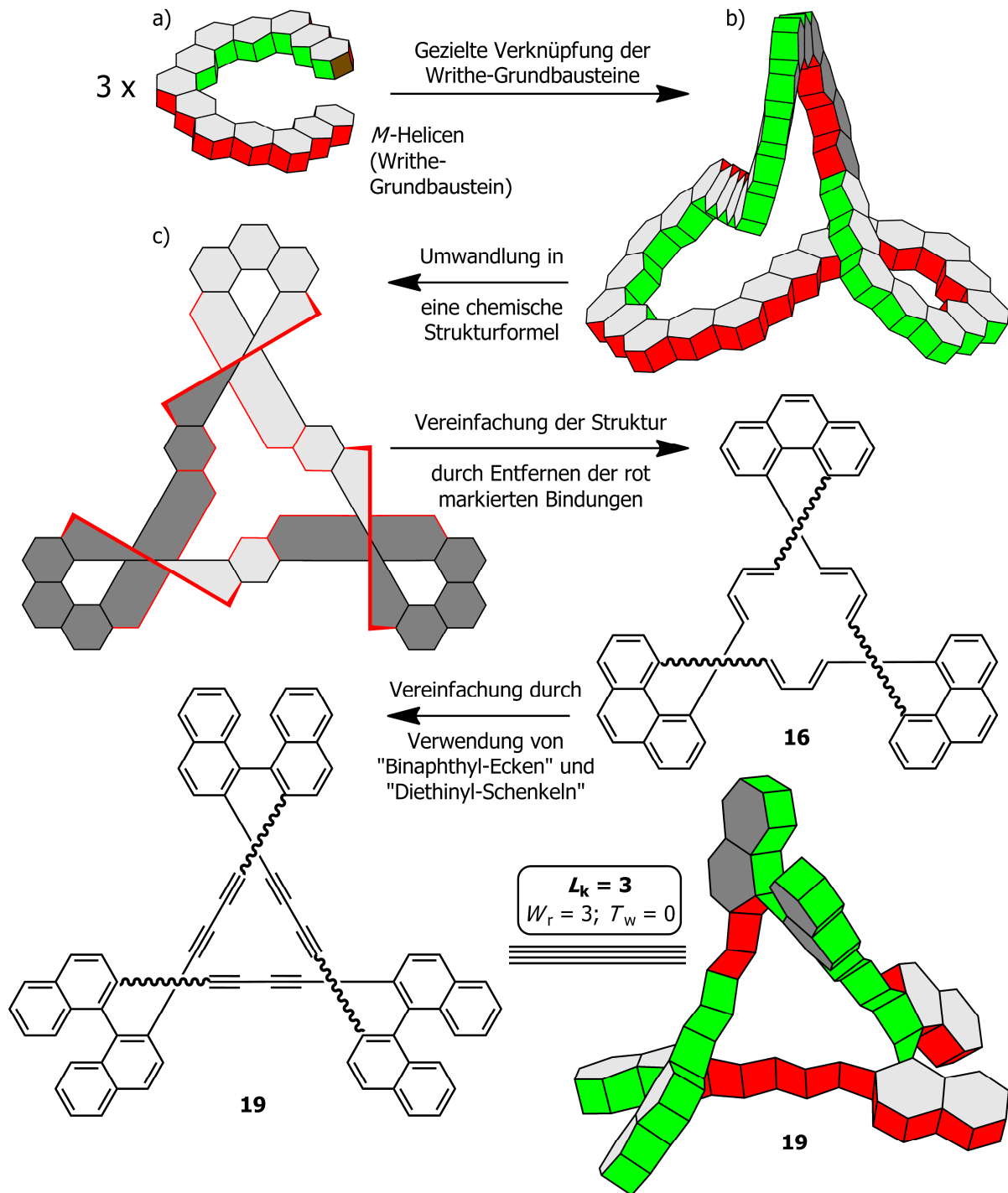
4.1.2 Design Möbius-topologischer und Möbius-aromatischer Kohlenwasserstoffe

In Schema 4-2 ist das Konzept der neuen Synthesestrategie Möbius-topologischer (und Möbius-aromatischer) Kohlenwasserstoffe ($|L_k| \geq 1$) dargestellt. Statt wie bisher einen Möbius-Ring (f) über instabile Twist-Grundbaustein (c, d) aufzubauen, wird jetzt zunächst der Möbius-Ring (f) in einen homöomorphen Möbius-Ring (g) überführt, im welchem der Twist (T_w) möglichst vollständig in Writhe (W_r) umgewandelt ist. Für den Ring ist diese Art der Umwandlung bedeutungslos, da die entscheidende Linking Number (L_k) unverändert bleibt. In Bezug auf den (synthetischen) Aufbau eines solchen Ringes ist diese „vorgeschaltete“ Umwandlung allerdings von essentieller Bedeutung und repräsentiert die wesentliche Neuerung im neuen Synthesekonzept. Wie aus der strukturellen Analyse des Ringes (g) hervorgeht, ist dieser nun über stabile Writhe-Grundbaustein (b, e) zugänglich. Die Twist- (c) und Writhe-Grundbausteine (b) repräsentieren jeweils eine aus der planaren Vorstufe (a) abgeleitete, nicht planare energetisch ungünstige Anordnung. Im Gegensatz zum Twist-Grundbaustein (c) ist beim Writhe-Grundbaustein (b) eine Rückkehr zur planaren Struktur (a) aus sterischen Gründen nicht möglich. Von daher ist der Writhe-Grundbaustein stabil und kann zum Aufbau des Möbius-Ringes verwendet werden.

Mit der Identifizierung der chiralen [*n*]Helicene als synthetische Äquivalente für die Writhe-Grundbausteine war es möglich mit dem Aufbau eines topologischen Baukastensystems zu beginnen. Durch gezielte (additive und subtraktive) Verknüpfung der Writhe-Grundbausteine können vergleichsweise spannungsfrei Gebilde mit beliebiger (Hückel- oder Möbius-) Topologie ($|L_k| \geq 0$) zusammengesetzt werden. Nach diesem Prinzip wurde die Möbius-topologische Zielverbindung **19** ($|L_k| = 3$) generiert. (Schema 4-3) Die Möbius-Topologie konnte durch Bestimmung der topologischen Parameter aus der geometrieoptimierten Struktur (DFT-Level: B3LYP/6-31G*) bestätigt werden.



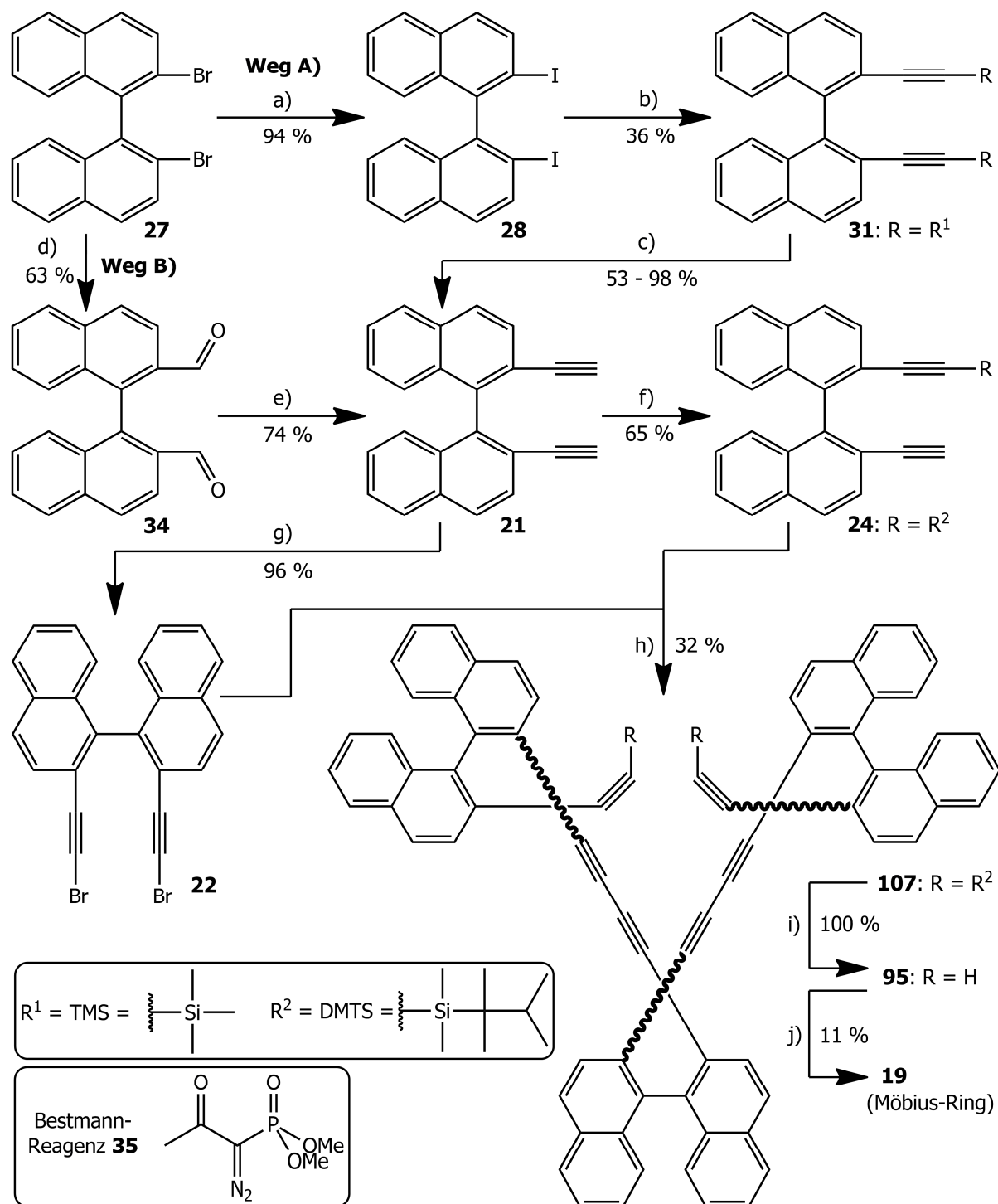
Schema 4-2: Aufbau eines Ringes der Linking Number Eins ($L_k = 3$) über einen instabilen Twist- und einen stabilen Writhe-Grundbaustein.



Schema 4-3: Generierung einer Möbius-topologischen ($L_k = 3$) Verbindung (b) durch Verknüpfung von drei Writhe-Grundbausteinen (a). Nach Übertragung der Struktur (b) in eine chemische Strukturformel (c) wird über Verbindung **16** die Zielverbindung **19** abgeleitet.

4.1.3 Synthese des Möbius-Ringes 19a/b

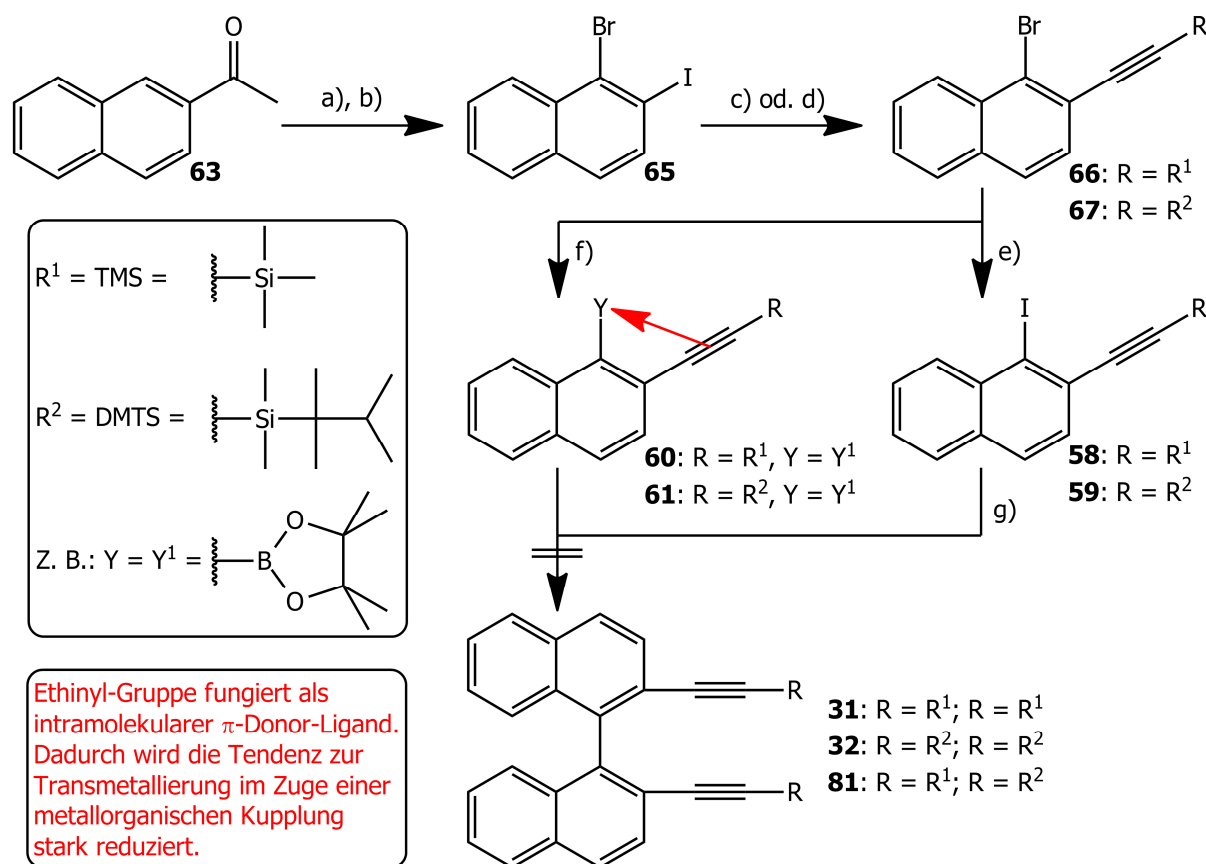
Die Möbius-topologische Zielverbindung **19a/b** ($|L_k| = 3$) konnte erfolgreich, nach dem in Schema 4-4 dargestellten Syntheseweg hergestellt werden. Sie repräsentiert die erste Möbius-topologische Verbindung mit einer Linking Number größer Eins ($|L_k| > 1$).



Schema 4-4: Synthese des Möbius-Ringes **19**. Reagenzien: a) 1) *n*-BuLi, THF 2) I_2 ; b) $R_3SiC\equiv CZnCl$, $Pd(PPh_3)_4$, THF; c) TBAF, THF; d) 1) *n*-BuLi, THF 2) DMF; e) Bestmann-Reagenz **35**, K_2CO_3 , MeOH, f) 1) $LiN(TMS)_2$, THF 2) R_3SiCl ; g) NBS, $AgNO_3$, Aceton; h) $Pd_2(dba)_3, LiI, CuI, PMP, DMSO$; i) TBAF, THF; j) $Cu(OAc)_2$, Pyridin, MeOH.

Ausschlaggebend für die Darstellung des Möbius-Ringes **19** war das Finden eines effektiven synthetischen Zugangs zur Schlüsselkomponente **21**, welche bereits einen Drittelring der Zielverbindung repräsentiert. Die Generierung von Komponente **21** konnte sowohl durch eine metallorganische Kupplung von Ethinyl-Einheiten an das Binaphthyl-Grundgerüst (Weg A) als auch durch eine 1,2-Umlagerung im Zuge einer Bestmann-Reaktion (Weg B) erreicht werden. Insbesondere der Reaktionsweg B ermöglichte die schnelle und einfache Produktion der Schlüsselkomponente **21** im notwendigen Gramm-Maßstab.

Alternative Synthesewege zur Darstellung von Verbindung **21**, wie beispielsweise die metallorganische Kupplung (unter Ullmann-, Negishi-, Stille- und Suzuki-Bedingungen) entsprechend substituierter Naphthyl-Hälften, wurden getestet. Obwohl die Synthese der Naphthyl-Hälften gelang, war eine Kupplung letztlich nicht möglich. Als Ursache dafür konnte die zu dem Metallzentrum in *ortho*-Position stehende Ethinyl-Gruppe ausgemacht werden. Die Ethinyl-Gruppe fungiert als intramolekularer π -Donorligand, wodurch die Tendenz zur Transmetallierung der metallorganischen Komponente stark reduziert wird. (Schema 4-5)



Schema 4-5: Synthese und Kupplung funktionalisierter Naphthyl-Einheiten. Reagenzien: a) 1) NaN_3 , Cl_3CCOOH 2) Br_2 , $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$, 3) HCl_{aq} , 66 %; b) 1) NaNO_2 , HCl_{aq} 2) I_2 , KI , H_2O , 44 %; c) TMSA, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , NEt_3 , THF, 99 %; d) DMTSA, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , NEt_3 , THF, 85 %; e) 1) *n*-BuLi, THF 2) I_2 , 86 % bzw. 87 % f) 1) *n*-BuLi, THF 2) Y-Vorstufe, 10 %.

Mehrere Varianten zum Aufbau des Möbius-Ringes **19** auf Basis der Schlüsselkomponente **21** wurden untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die synthetisch sinnvollste Variante zur Generierung des Möbius-Ringes **19** eine unter Hochverdünnung ablaufende finale intramolekulare Cyclisierung einer schrittweise aufgebauten trimeren Vorstufe **95** war. (Schema 4-4) Die für die Darstellung des Trimers **107** bzw. **95** notwendigen Edukte **22** und **24** konnten ausgehend von der Schlüsselkomponente **21** in je einem Schritt synthetisiert werden. Sowohl eine Cyclotrimerisierung von Komponente **21**, als auch eine inter- / intramolekulare Cyclisierung einer dimeren Vorstufe **94** mit einem geeigneten Monomer **22** führten bevorzugt zur Bildung linearer Polymerketten und scheideten daher als Alternativen aus.

Die Gesamtausbeute der sechsstufigen Synthese betrug zwar nur 1.6 %, dennoch konnten durch Optimierung des Syntheseweges und Upscaling insgesamt 160 mg an Möbius-Ring **19a/b** isoliert werden. Es konnten Kristalle der Verbindung **19a/b** erhalten werden, welche für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es zeigte sich, dass es sich bei den Einkristallen sehr wahrscheinlich um Solvat-Kristalle handelt, welche außerhalb der Kristallisationslösung extrem empfindlich reagierten. Sämtliche Versuch die Kristalle für eine kristallographische Strukturbestimmung zu präparieren führten zum Zerfall der Kristalle. Durch das Fehlen der topologischen und strukturellen Parameter der Kristallstrukturanalyse konnte die Möbius-Topologie der Verbindung **19a/b** noch nicht eindeutig belegt werden. Ein Vergleich der Daten mit denjenigen aus der geometrieoptimierten Struktur (DFT-Level: B3LYP/6-31G*) muss noch erfolgen.

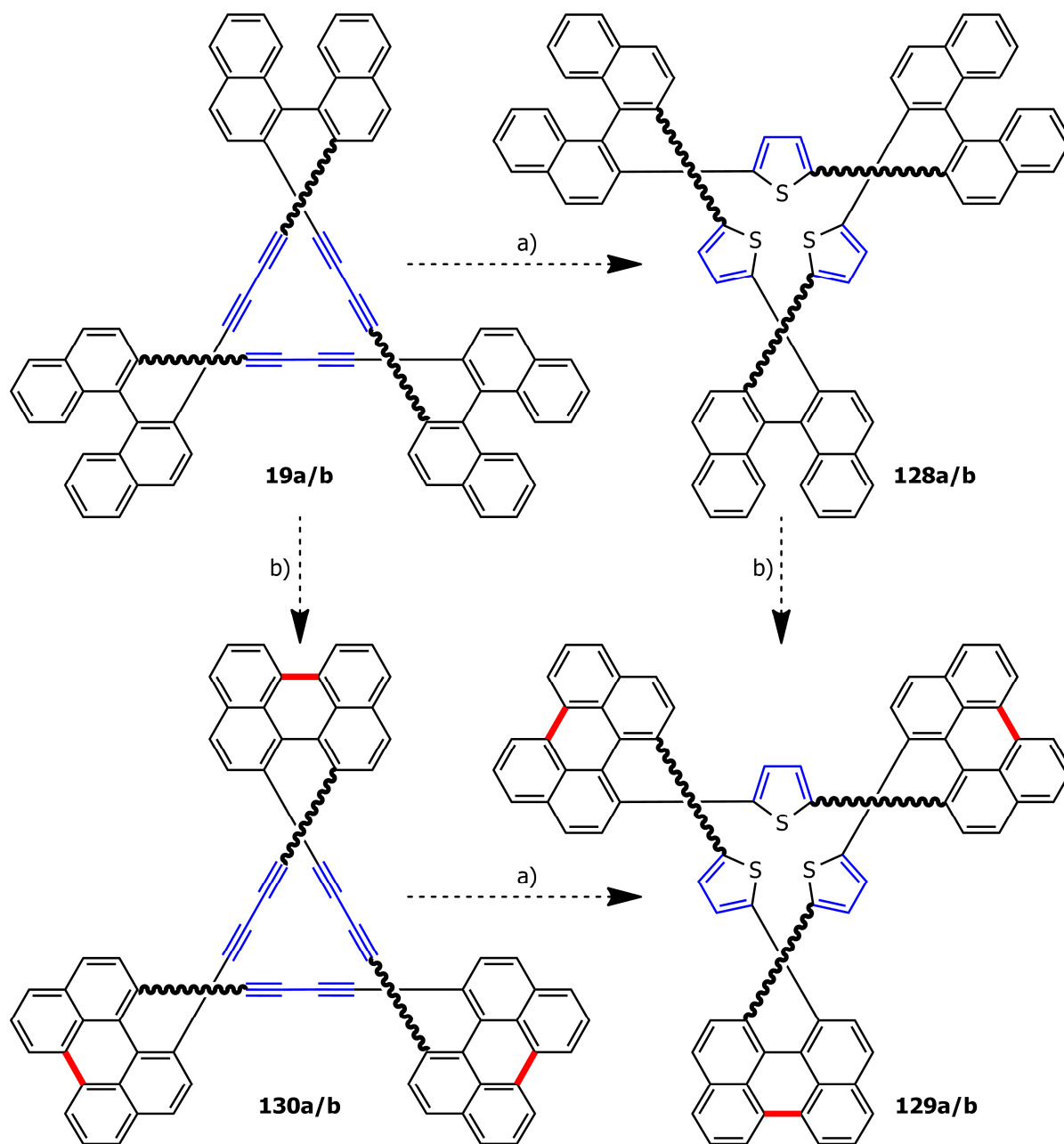
4.2 Ausblick

Obwohl sich aus den strukturellen und topologischen Parametern der geometrieoptimierten Struktur **19a/b** (DFT-Level: B3LYP/6-31G*) bereits vor Beginn der Synthese ableitete, dass Komponente **19a/b** das Aromatizitätskriterium aufgrund der Unterbrechung des konjugierten π -Systems in den drei Binaphthyl-Ecken (Diederwinkel je etwa 80°) nicht erfüllen würde, ist mit der Synthese der ersten Möbius-topologischen Verbindung der Linking Number Drei ($|L_k| = 3$) eine wesentliche Grundlage zur Erreichung dieses letzten Zieles geschaffen worden.

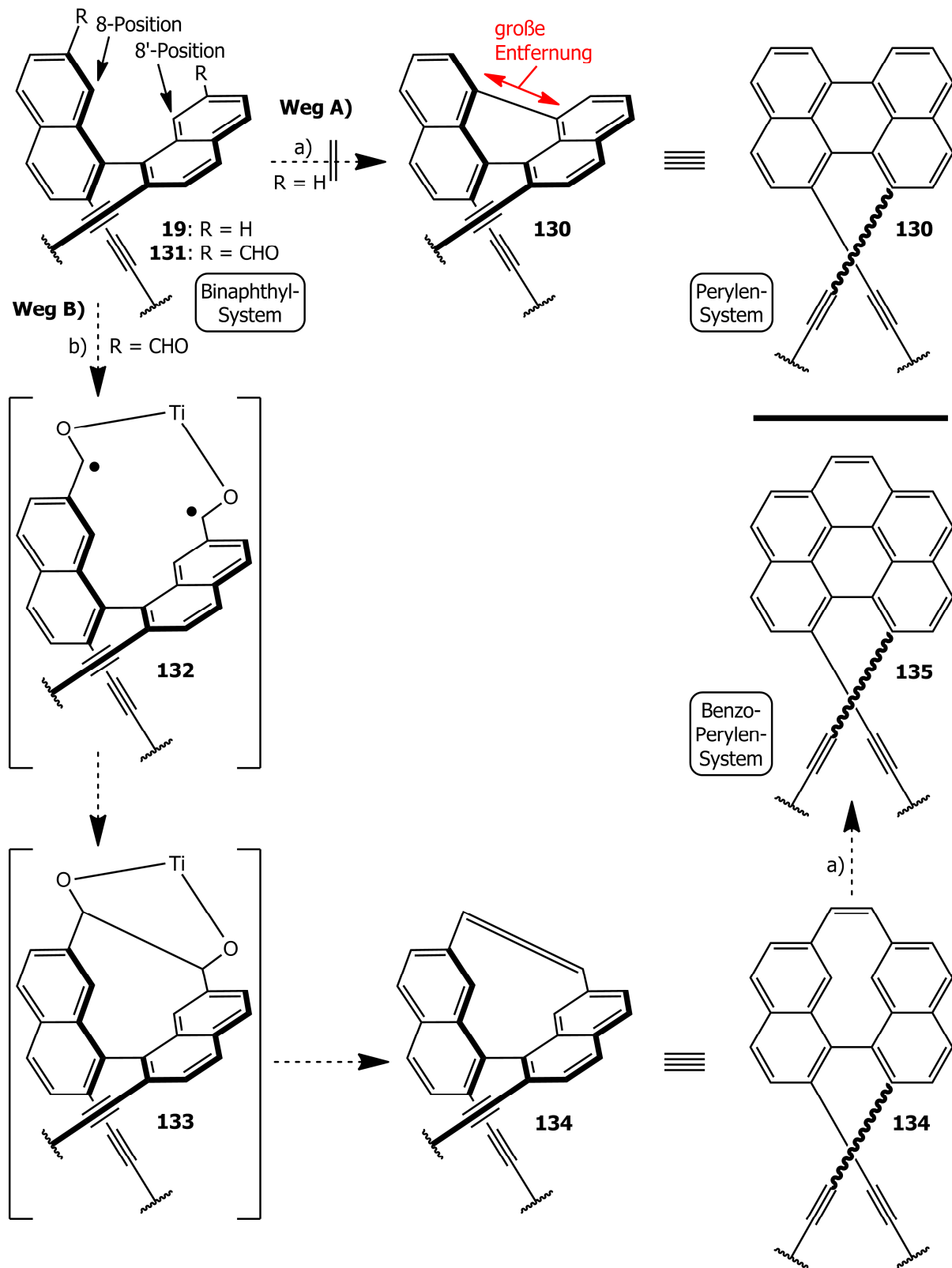
Vorrangige Aufgabe ist es die Basisstruktur **19** derart zu optimieren, dass sich Aromatizität im System ausbilden kann. Zu diesem Zweck muss die Konjugation sowohl über die Binaphthyl-Ecken, als auch über die Diethinyl-Schenkel verbessert werden. Letzteres kann durch Verwendung von Thiophen-Einheiten ermöglicht werden. Mit Na_2S lassen sich Diethinyl-Einheiten von Komponente **19a/b** bzw. **130a/b** in Thiophen-Einheiten der Ringe **128a/b** bzw. **129a/b** umwandeln. (Schema 4-6) [133] Die Verkleinerung der Diederwinkel der Binaphthyl-Ecken ist hingegen deutlich aufwendiger. Theoretisch würde die Verwendung von Perylen-Ecken, welche durch eine electrocyclische Ringschlussreaktion zwischen der 8- und 8'-Position der Binaphthyl-Ecken mit anschließender Oxidation aufgebaut werden könnten, zu der gewünschten Reduzierung der Diederwinkel führen. Abhängig von der Reaktionsführung müsste dazu entweder Komponente **19a/b** in Ring **130a/b** oder Komponente **128a/b** in Ring **129a/b** überführt werden. (Schema 4-6)

Aufgrund der großen Diederwinkel der Binaphthyl-Ecken ist die Entfernung zwischen der 8- und 8'-Position recht groß, so dass eine electrocyclische Ringschlussreaktion hin zu den Perylen-Ecken eher unwahrscheinlich ist. (Weg A in Schema 4-7) Durch geeignete Substitution der Binaphthyl-Einheiten in der 7- und 7'-Position (z. B. durch eine Aldehyd-Gruppe (Komponente **131**)) könnte die electrocyclische Ringschlussreaktion durch eine vorgelagerte McMurry-Reaktion unterstützt werden. (Weg B in Schema 4-7) [132] Zwar ist der Abstand der beiden Carbonylgruppen in Komponente **131** ebenfalls groß, doch durch das Einbringen von Ti(0) gelingt es möglicherweise die beiden Naphthyl-Hälften etwas aufeinander zuzubewegen und zu fixieren. Nach Durchlaufen der Intermediate **132** und **133** könnte es demnach zur Bildung der Verbindung **134** kommen, in welcher die 8- und 8'-Position für eine electrocyclische Ringschlussreaktion optimal vororientiert sind. Die Weiterreaktion zum Benzoperylen-System **135** sollte im Anschluss problemlos verlaufen. Allerdings bedarf der Aufbau des Benzoperylen-Systems **135** einer Überarbeitung der Synthese der Binaphthyl-Schlüsselkomponente **21**, da zwei zusätzliche Aldehyd-Gruppen eingefügt werden müssen. Unter diesem Aspekt könnte die erneute Beschäftigung mit der

metallorganischen Kupplung entsprechend substituierter Naphthyl-Hälften nochmals an Bedeutung gewinnen. (Schema 3-20)



Schema 4-6: Potentielle Vorgehensweise zur Verbesserung der Konjugation. Transformation der Diethynyl- in Thiophen-Schenkel (blau) und Überführung der Binaphthyl- in Perylen-Ecken (rot). Reagenzien: a) Na_2S , Aceton; b) 1) $h\nu$, THF, 2) I_2 .



Schema 4-7: Verringerung des Diederwinkels der Binaphthyl-Einheiten durch Überführung dieser Gruppen in Benzo-Perylen-Einheiten. Die für eine finale electrocyclische Reaktion optimale Vororientierung der Naphthyl-Hälften wird durch eine vorgelagerte McMurry-Reaktion erreicht. Reagenzien: a) 1) $h\nu$, THF, 2) I_2 ; b) $TiCl_3$, Zn, THF;

5 Experimenteller Teil

5.1 Abkürzungen

AgNO ₃	Silbernitrat
AO	Atomorbital
bp	Siedepunkt
B(OMe) ₃	Trimethylborat
Br ₂	Brom
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuBr	<i>n</i> -Butylbromid
<i>n</i> -BuH	<i>n</i> -Butan
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
Cl ₃ CCOOH	Trichloressigsäure
CuI	Kupfer(I)iodid
Cu(OAc) ₂	Kupfer(II)acetat
<i>d</i>	Durchmesser
δ	Chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTS	Dimethylhexylsilyl
DMTSA	Dimethylhexylsilylacetylen
DMTSCI	Dimethylhexylsilylchlorid
EA	Elementaranalyse
	Ber. = Berechnet, M = Molgewicht, SF = Summenformel
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
F ₃ CCOOH	Trifluoressigsäure
ges	gesättigt
GPC	Gel Permeation Chromatography
H ₃ CCOOH	Essigsäure
HCl _{aq}	Salzsäurelösung

HNMe ₂	Dimethylamin
HO	Hybridorbital
H ₂ O	Wasser
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I ₂	Iod
Int	Integral / Intensität
IR	Infrarot
	w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
KI	Kaliumiodid
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
LiCl	Lithiumchlorid
LiI	Lithiumiodid
LiN(TMS) ₂	Lithiumbis(trimethylsilyl)amid
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MO	Molekülorbital
mp	Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometrie
	EI = Electron Impact; CI = Chemical Ionization, ESI = Electron Spray Ionization, MALDI-TOF = Matrix-Assisted Laser Desorption / Ionization – Time of Flight
<i>M</i>	Multiplizität
NaH	Natriumhydrid
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaN ₃	Natriumazid
NaNO ₂	Natriunitrit
Na ₂ S ₂ O ₃	Natriumthiosulfat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NEt ₃	Triethylamin

NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
NICS	Nucleus Independent Chemical Shift
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
	s = Singlet, d = Dublet, dd = Dublet vom Dublet, dt = Dublet vom Triplet, t = Triplet, tt = Triplet vom Triplet, q = quartet, quint = Quintet, m = Multiplet
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PE	Petroleumether
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
Pd(PPh ₃) ₄ Cl ₂	Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid
PMP	1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin
P(OMe) ₃	Trimethoxyphosphin
PPh ₃	Triphenylphosphin
<i>rac</i>	Racemisches Gemisch
<i>R_f</i>	Verhältnis zur Front
RT	Raumtemperatur
TBAC	Tetrabutylammoniumchlorid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TiCl ₄	Titantetrachlorid
TIPS	Triisopropylsilyl
TIPSA	Triisopropylsilylacetylen
TIPSCl	Triisopropylsilylchlorid
TMEDA	Tetramethylethandiamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSOH	Hydroxytrimethylsilan
TMSOMe	Methoxytrimethylsilan
UV / Vis	Ultraviolett / Visible
ZnCl ₂	Zink(II)chlorid
ZnCl ₂ ·2H ₂ O	Zink(II)chlorid-dihydrat

5.2 Generelle Methoden und Instrumente

5.2.1 Analytik

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden von der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der CAU auf folgenden Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen:

Gerätetyp	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
Bruker AC 200	200.1 MHz	50.3 MHz
Bruker ARX 300	300.1 MHz	75.5 MHz
Bruker DRX 500	500.1 MHz	125.8 MHz
Bruker AV 600	600.1 MHz	150.9 MHz

Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und wurden, sofern nicht anders bemerkt, bei 300 K gemessen.

Die ¹³C-NMR-Verschiebungen entstammen ¹H-breitbandentkoppelten Spektren.

Sofern nicht anders bemerkt, wurden die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, je nach verwendetem Lösungsmittel, folgendermaßen kalibriert:

Kern	Lösungsmittel			
	CDCl ₃ / TMS	CDCl ₃	CD ₂ Cl ₂	DMSO
¹ H	0.00	7.26	5.30	2.50
¹³ C	77.00	77.00	53.52	39.52

Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hz angegeben und auf die erste Nachkommastelle gerundet.

Die ¹³C-NMR-Signale sind mit „CH₃“ für primäre, „CH₂“ für sekundäre, „CH“ für tertiäre und „C“ für quartäre Kohlenstoffatome bezeichnet.

Die Nummerierung der C-Atome innerhalb der Moleküle erfolgt fortlaufend und richtet sich nicht nach der IUPAC-Nomenklatur. Die Zuordnung der entsprechenden Signale wurde in der Regel anhand von ¹H-, ¹³C- und 135-Dept-Spektren vollzogen. Nur in Ausnahmefällen wurden 2D-Spektren (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) aufgenommen. Daher ist die Zuordnung der Wasserstoff- und Kohlenstoffsignale nicht immer eindeutig. In Zweifelsfällen wurden Gruppen von Signalen zusammengefasst.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden von der spektrometrischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der CAU aufgenommen. Je nach Anforderung wurde eins der folgenden Massenspektrometer verwendet:

EI (70 eV) / CI (CI-Isobutan)	MAT 8200 der Firma Finnigan
ESI	Mariner™ 5280 Biospectrometry Workstation der Firma Applied Biosystems.
MALDI-TOF	Biflex™ III der Firma Bruker

Die Signalintensitäten werden im prozentualen Verhältnis zum Basispeak angegeben.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden einem FT-IR Spektrometer Paragon 1000 der Firma Perkin Elmer gemessen. Sowohl Feststoffe, als auch Flüssigkeiten wurden pur aufgetragen und mit einem MKII Golden Gate Single Reflection ATR System der Firma Smith Industries gemessen.

UV / Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Lambda 14 Spektrometer der Firma Perkin Elmer in 10 mm dicken Quarzküvetten gemessen.

Schmelzpunkt

Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillarröhrchen in einem Melting Point Gerät B-540 der Firma Büchi bestimmt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem Euro EA 3000-Gerät der Firma Euro Vector im Institut für Anorganische Chemie der CAU gemessen.

Röntgenstrukturanalyse (X-Ray)

Die Kristallstrukturen wurden im Institut für Anorganische Chemie der CAU (Arbeitsgruppe C. Näther) angefertigt. Die Auswertung der Daten wurde mit dem Programm SHELXS-97 durchgeführt.

5.2.2 Arbeitstechniken

Generelle Details

Alle Reaktionen, welche luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien oder Intermediate beinhalten, wurden unter Stickstoffatmosphäre, in ausgeglühten Apparaturen, durchgeführt.

Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders bemerkt, nach gängigen Methoden gereinigt und getrocknet, es sei denn diese wurden für Extraktionen oder Säulenchromatographien verwendet.

NEt₃ wurde über KOH destilliert.

Et₂O und THF wurden über Natrium destilliert.

CH₂Cl₂ wurden über CaH₂ destilliert.

Reagenzien

Die Edukte und Reagenzien wurden kommerziell erworben und, sofern nicht anders bemerkt, wie erhalten eingesetzt.

Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf Merck Kieselgel 60 F₂₅₄ Aluminiumplatten durchgeführt. Die Identifikation erfolgte mit einer UV-Lampe (254 nm, 366 nm) der Firma Lamag.

Säulenchromatographie

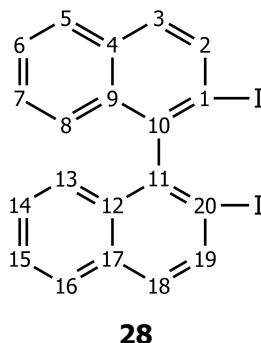
Für die Säulenchromatographie wurden Glassäulen (∅ cm × Packungshöhe cm) mit Kieselgel der Firma Merck (Korngröße 0.004 – 0.016 mm) als stationäre Phase verwendet.

HPLC / GPC

Für die präparative Trennung wurde das Recycling HPLC- / GPC-System LC-9130 NEXT der Firma Japan Analytical Industries verwendet. Je nach Anforderung wurde entweder eine Umkehrphase-Chromatographiesäule des Typs COSMOSIL 5C18ARII oder eine GPC-Chromatographiesäule des Typs JAIGEL-1H-40 benutzt.

5.3 Synthesen der Grundkomponenten auf Basis von Binaphthyl

5.3.1 Variante 1 — *rac*-2,2'-Diiod-1,1'-binaphthyl (**28**)



Reaktion [75]

In einem Kolben wird (*R_a*)-2,2'-Diamin-1,1'-binaphthyl (**26**) (1.00 g, 3.52 mmol, 1 eq) in Trifluoressigsäure (20 mL), unter Einwirkung von 10 min Ultraschall, gelöst. Die lilafarbende Lösung wird auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, bevor portionsweise NaNO_2 (0.85 g, 12.3 mmol, 3.5 eq), wobei die Temperatur der Reaktionslösung konstant bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe wird für 1.5 h bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ geüht, währenddessen sich die Lösung orange-rot verfärbt.

In einem separaten Kolben wird KI (1.75 g, 10.6 mmol, 3 eq) in dest. H_2O (8 mL) gelöst und anschließend auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. In die gekühlte Lösung wird die zuvor hergestellte Reaktionslösung langsam mittels Pipette derart zugetropft, dass die Temperatur immer unterhalb $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ verbleibt. Während der Zugabe kommt es zu einer kurzzeitigen Schaumbildung und der Bildung eines braunen Feststoffes, der sich mit der Zeit absetzt.

Die Mixtur wird mit dest. H_2O (200 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 ($3 \times 300\text{ mL}$) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und nacheinander mit dest. H_2O ($2 \times 100\text{ mL}$), ges. NaHCO_3 -Lösung ($2 \times 100\text{ mL}$), ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ($2 \times 100\text{ mL}$) und dest. H_2O ($2 \times 100\text{ mL}$) gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo ohne Verwendung von Hitze entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (868 mg) als Feststoff erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3×25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (90 / 10) als mobile Phase verwendet wird. *rac*-2,2'-Diiod-1,1'-binaphthyl (**28**) wird als weißer pulverartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute

28 (0.57 g, 0.90 mmol, 26 %); R_f (PE / CH_2Cl_2 = 90 / 10) = 0.44.

Analytik von 28 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.06	d	$^3J = 8.7$	2	2, 19 oder 3, 18	7.29	ddd	$^3J = 8.5$	2	7, 14
7.93	d	$^3J = 8.2$	2	5, 16			$^3J = 6.8$		
7.72	d	$^3J = 8.7$	2	2, 19 oder 3, 18			$^4J = 1.2$		
7.51	ddd	$^3J = 8.2$	2	6, 15	7.08	dd	$^3J = 8.5$	2	8, 13
		$^3J = 6.8$					$^5J = 0.7$		
		$^4J = 1.1$							

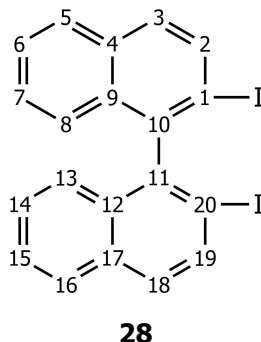
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
144.71	C	2	10, 11	127.27	CH	2	2, 3, 5, 6, 7, 8,
135.61	CH	2		126.55	CH	2	13, 14, 15,
132.92	C	4	4, 9, 12, 17	126.35	CH	2	16, 18, 19
129.62	CH	2	Zu CH:	99.69	C	2	1, 20
128.18	CH	2	Siehe rechts				

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
506	57	$[\text{M}]^+$	253	46	$[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{I}]^+$
379	7	$[\text{M} - \text{I}]^+$	252	100	$[\text{M} - 2 \times \text{I}]^+$

5.3.2 Variante 2 — *rac*-2,2'-Diiod-1,1'-binaphthyl (**28**)



Reaktion

In einem Kolben wird unter N_2 -Atmosphäre *rac*-2,2'-Dibrom-1,1'-binaphthyl (**27**) (3.72 g, 9.02 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (220 mL) gelöst. Die Mischung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, bevor eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (7.94 mL, 19.80 mmol, 2.2 eq) mittels Spritze zügig hinzugegeben wird. Während der Zugabe verfärbt sich die Lösung von gelb zu milchig gelb. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 1.5 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor die Lösung binnen 1 h auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht wird. Anschließend wird portionsweise Iod (5.50 g, 21.70 mmol, 2.4 eq) zugegeben, das Kühlbad entfernt und für weitere 12 h gerührt, wobei sich die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Die braune Mischung wird mit ges. $Na_2S_2O_3$ -Lösung ($3 \times 100\text{ mL}$) gewaschen. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Et_2O ($3 \times 100\text{ mL}$) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, auf 200 mL in vacuo eingedunstet und mit $MgSO_4$ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (4.58 g) als gelber Feststoff erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5×25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. *rac*-2,2'-Diiod-1,1'-binaphthyl (**28**) wird als weißer pulverartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute

28 (4.30 g, 8.50 mmol, 94 %); R_f (PE / CH_2Cl_2 = 90 / 10) = 0.44.

Analytik von **28**

Siehe Abschnitt 5.3.1

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10 bis 80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es werden Rohprodukt B (695 mg) und *rac*-Trimethyl{[4-(trimethylsilyl)dibenzo[c,g]phenanthren-3-yl]ethinyl}silan (**29**) jeweils als rotes Öl erhalten.

Rohprodukt B wird säulenchromatographisch (5 × 20) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10) als mobile Phase verwendet wird. Es werden *rac*-2,2'-Di-(trimethylsilylethinyl)-1,1'-binaphthyl (**31**) wird als gelbes Öl und *rac*-Trimethyl{[4-(trimethylsilyl)dibenzo[c,g]phenanthren-3-yl]ethinyl}silan (**29**) als rotes Öl erhalten.

Ausbeute

31 (357 mg, 0.80 mmol, 36 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.26.

29 (629 mg, 1.41 mmol, 64 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.34.

Analytik von **31**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.90	d	³ J = 8.2	2	2, 3, 5,	7.45 – 7.49	m		2	
7.89	d	³ J = 8.5	2	6, 7, 8	7.30 – 7.32	m		4	
7.66	d	³ J = 8.5	2	13, 14, 15, 16, 18, 19	-0.27	s		18	23, 24, 25, 28, 29, 30

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
141.13	C	2	10, 11	126.47	CH	2	Zu CH:
133.05	C	2	4, 9,	126.35	CH	2	siehe links
132.49	C	2	12, 17	121.29	C	2	1, 20
127.96	CH	2	2, 3, 5,	104.79	C	2	21, 22,
127.82	CH	2	6, 7, 8	98.43	C	2	26, 27
127.63	CH	2	13, 14, 15,	-0.66	CH ₃	6	23, 24, 25, 28, 29, 30
126.63	CH	2	16, 18, 19				

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
446	100	[M] ⁺	431	22	[M – CH ₃] ⁺

Analytik von 29 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
9.39	dd	$^3J = 8.6$ $^4J = 1.4$	1	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	7.86	d	$^3J = 8.6$	1	25, 26, 27 28, 29, 30
8.49 – 8.52	m		2		7.79	d	$^3J = 8.5$	1	
8.07	d	$^3J = 8.5$	1		7.51 – 7.53	m		4	
7.91 – 7.95	m		2		0.60	s		9	
					0.42	s		9	

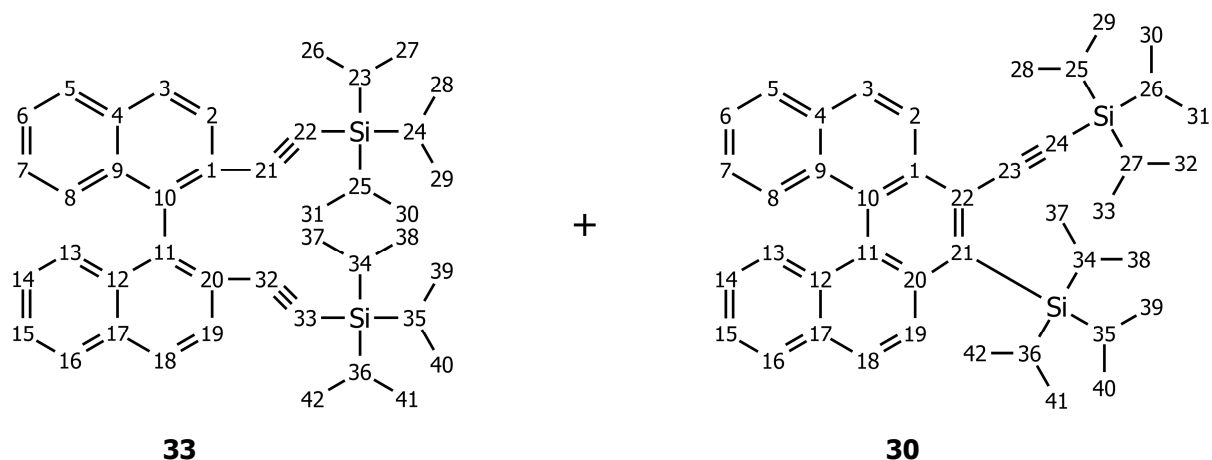
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
153.61	C	1	1, 4, 9, 10, 11, 12, 17, 20, 21, 22	127.67	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19
139.09	C	1		127.59	CH	1	
138.17	C	1		127.44	CH	1	
138.08	C	1		126.32	CH	1	
136.79	C	1		125.87	CH	1	
135.15	C	1		125.64	CH	1	
134.82	C	1		125.04	CH	1	
128.51	C	1		124.84	CH	1	
128.37	CH	1	Zu CH: siehe rechts	122.98	CH	1	23, 24
128.33	CH	1		122.60	CH	1	
128.12	C	1	Zu C: siehe oben	116.73	C	1	
127.78	C	1		108.78	C	1	
				1.19	CH_3	3	25, 26, 27
				-0.12	CH_3	3	28, 29, 30

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
446	100	$[\text{M}]^+$

5.3.4 *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) und *rac*-Triisopropyl{[4-(triisopropylsilyl)dibenzo[*c,g*]phenanthren-3-yl]ethynyl}silan (**30**)



Reaktion [78]

In einem Kolben wird unter N_2 -Atmosphäre Triisopropylsilylethynyl (TIPSA; **37**) (13.0 g, 71.3 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (240 mL) gelöst. Die Mischung wird auf 0 °C gekühlt, bevor eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (34.2 mL, 85.5 mmol, 1.2 eq) mittels Spritze tropfenweise hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 1.5 h bei 0 °C gerührt, bevor eine Lösung aus $ZnCl_2$ (12.1 g, 89.1 mmol, 1.25 eq) in wasserfreiem THF (60 mL) mittels Spritze hinzugegeben wird. Das Rühren wird 1 h bei 0 °C fortgesetzt, bevor das Kühlbad entfernt, die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 12 h gerührt wird. Die farblose Lösung wird, unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung zum entsprechenden metallorganischen Reagenz [(Triisopropylsilyl)ethynyl]zink(II)chlorid (**39**) (2.00 g, 71.3 mmol, 1 eq), ohne weitere Aufarbeitung oder Analyse umgesetzt.

In einem Kolben werden unter N_2 -Atmosphäre *rac*-2,2'-Diod-1,1'-binaphthyl (**28**) (4.48 g, 8.85 mmol, 1 eq) und $Pd(PPh_3)_4$ (511 mg, 0.44 mmol, 50 meq) in wasserfreiem THF (50 mL) gelöst. Die Mischung wird bis zum Sieden erhitzt, bevor das frisch hergestellte metallorganische Reagenz **39** (20.0 g, 70.8 mmol, 8 eq) gelöst in wasserfreiem THF (300 mL) per Spritze im Ganzen hinzugegeben wird. Nach der Zugabe hat sich die Reaktionslösung von gelb zu hell-gelb verfärbt. Anschließend wird die Mischung für 4.5 h refluxiert, währenddessen sich die Lösung dunkel-rot verfärbt.

Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gekühlt, mit CH_2Cl_2 über Celite filtriert und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Der Rückstand wird mit Et_2O (200 mL) versetzt und mit 2 M HCl-Lösung (3×300 mL) gewaschen. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Et_2O (2×100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über $MgSO_4$

getrocknet bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A (15.36 g) als rotes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch aus PE / CH₂Cl₂ (100 / 0 bis 85 / 15) als mobile Phase verwendet wird. Neben Rohprodukt B (5.62 g) wird 1,4-Bis(triisopropylsilyl)buta-1,3-dien als Nebenprodukt erhalten.

Rohprodukt B wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch aus PE / CH₂Cl₂ (100 / 0 bis 70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es werden Rohprodukt C (4.05 g) und *rac*-Triisopropyl{[4-(triisopropylsilyl)dibenzo[c,g]phenanthren-3-yl]ethinyl}silan (**30**) erhalten.

Rohprodukt C wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch aus PE / CH₂Cl₂ (100 / 0 bis 80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es werden *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) und *rac*-Triisopropyl{[4-(triisopropylsilyl)dibenzo[c,g]phenanthren-3-yl]ethinyl}silan (**30**) erhalten.

Ausbeute

33 (1.99 g, 3.23 mmol, 37 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 100 / 0) = 0.18.

30 (2.65 g, 4.31 mmol, 49 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 100 / 0) = 0.21.

Analytik von 33 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	
7.82	d	$^3J = 8.5$	4	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	1.28 – 1.31	m*		3	23, 24, 25,	
7.68	d	$^3J = 8.5$	2					3	34, 35, 36	
7.38	ddd	$^3J = 8.2$ $^3J = 6.1$ $^4J = 1.9$	2		18	0.76 – 0.79	m*		18	26 bis 31,
									18	37 bis 42
7.20 – 7.25	m		4							

* = Die TIPS-Gruppen behindern sich gegenseitig. Daher kommt es zu einer Aufspaltung der CH_3 - und CH-Signale dieser Gruppe.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
141.01	C	2	10, 11	121.93	C	2	1, 20
133.30	C	2	4, 9,	106.27	C	2	21, 22,
132.69	C	2		12, 17	94.22	C	2
128.82	CH	2	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	18.37	CH_3	12	26 bis 31,
127.89	CH	2					37 bis 42
127.64	CH	2		11.09	CH	6	23, 24, 25,
126.60	CH	2					34, 35, 36
126.43	CH	2					
126.33	CH	2					

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
614	100	$[\text{M}]^+$	529	87	$[\text{M} - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7]^+$
571	77	$[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$			

Analytik von 30 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
9.61	d	$^3J = 8.7$	1	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	2.05	sept	$^3J = 7.6$	3	25, 26, 27,
8.53 – 8.55	m		2		1.27 – 1.33	m*		3	34, 35, 36
8.15	d	$^3J = 8.5$	1					18	28 bis 33,
7.95 – 7.97	m		1		18	37 bis 42			
7.91 – 7.93	m		1						
7.80	dd	$^3J = 9.0$ $^3J = 8.9$	2						
7.51 – 7.55	m		4						

* = Die direkt am [5]Helicen-Derivat substituierte TIPS-Gruppe ist sterisch gehindert. Daher kommt es zu einer Aufspaltung der CH_3 - und CH -Signale dieser Gruppe.

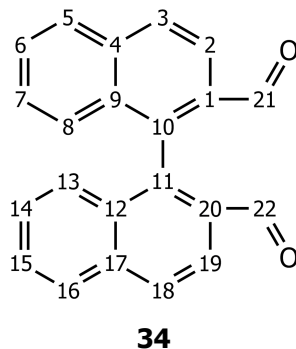
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
156.45	C	1	1, 4, 9, 10, 11, 12, 17, 20, 21, 22	127.73	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19
138.97	C	1		127.70	CH	1	
138.78	C	1		127.12	CH	1	
138.03	C	1		126.05	CH	1	
137.71	C	1		125.82	CH	1	
135.17	C	1		125.61	CH	1	
135.08	C	1		125.00	CH	1	
128.35	CH	1	Zu CH: siehe rechts	124.75	CH	1	
128.29	CH	1		123.66	CH	1	
128.19	C	1	Zu C: siehe oben	122.05	CH	1	
128.07	C	1		113.33	C	1	23, 24
127.92	C	1		111.72	C	1	
				19.58	CH_3	6	28 bis 33,
				18.79	CH_3	6	37 bis 42
				14.33	CH	3	25, 26, 27,
				11.79	CH	3	34, 35, 36

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
614	100	$[\text{M}]^+$	571	75	$[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$

5.3.5 Variante 1 — *rac*-2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (**34**)



Reaktion [91]

In einem Kolben wird unter N₂-Atmosphäre *rac*-2,2'-Dibrom-1,1'-binaphthyl (**27**) (2.49 g, 6.05 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (100 mL) gelöst und auf -78°C (Aceton / Trockeneis) gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (5.81 mL, 14.5 mmol, 2.4 eq) mittels Spritze über ein Septum hinzugegeben. Während der Zugabe verfärbt sich die Lösung von gelb zu orange. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 0.5 h bei -78 °C gerührt, bevor wasserfreies DMF (14 mL, 182 mmol, 30 eq) mittels Spritze über ein Septum hinzugegeben wird. Es wird für 0.5 h bei -78 °C gerührt, bevor das Kühlbad entfernt, und das Rühren für 12 h bei Raumtemperatur fortgesetzt wird.

Die Reaktionsmischung wird mit Et₂O (100 mL) und mit ges. NH₄Cl-Lösung (100 mL) versetzt. Nach Abtrennung der organischen Phase wird diese mit ges. NH₄Cl-Lösung (3 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (3 × 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Der Rückstand wird in EtOAc (100 mL) aufgenommen und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel erneut in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (2.73 g) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 × 20) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / EtOAc (90 / 10 bis 80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es wird *rac*-2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (**34**) als gelb-weißer Feststoff (oder gelbliches Öl) erhalten.

Ausbeute:

34 (1.19 g, 3.84 mmol, 63 %); *R_f* (PE / EtOAc = 90 / 10) = 0.33.

Analytik von 34 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
9.67	d	$^4J = 0.6$	2	21, 22	7.65	ddd	$^3J = 8.2$	2	6, 7, 14, 15
8.25	d	$^3J = 8.6$	2	3, 18			$^3J = 6.8$		
8.15	d	$^3J = 8.6$	2	5, 8,			$^4J = 1.3$		
8.04	d	$^3J = 8.2$	2	13, 16	7.39	ddd	$^3J = 8.6$	2	
							$^3J = 6.8$		
					7.27	d	$^3J = 8.6$	2	2, 19
							$^4J = 0.6$		

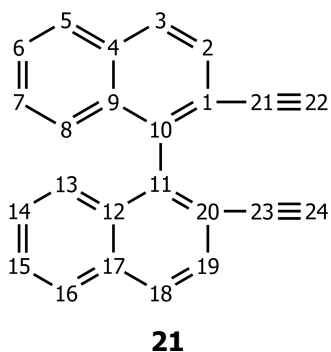
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
190.94	CH	2	21, 22	129.69	CH	2	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19
139.55	C	2	1, 20	129.34	CH	2	
135.84	C	2	10, 11	128.47	CH	2	
133.39	C	2	4, 9,	127.82	CH	2	
133.18	C	2	12, 17	127.19	CH	2	
				122.25	CH	2	

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
310	65	$[\text{M}]^+$	252	39	$[\text{M} - 2 \times \text{CHO}]^+$
281	100	$[\text{M} - \text{CHO}]^+$	126	25	$[\text{C}_{10}\text{H}_6]^+$

5.3.6 Variante 1 — *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**)



Reaktion [83]

In einem Kolben wird *rac*-2,2'-Di-(trimethylsilylethynyl)-1,1'-binaphthyl (**31**) (530 mg, 1.19 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (25 mL) gelöst. Die Mischung wird mit einer Lösung aus 1.0 M TBAF in THF (3.56 mL, 3.56 mmol, 3 eq) mittels Spritze zügig versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkel. Anschließend wird die Mischung für 3 h gerührt, bevor EtOH (10 mL) hinzugegeben wird. Unter kräftigem Rühren wird für weitere 12 h gerührt.

Die Reaktionsmischung wird mit Et₂O (50 mL) versetzt und mit H₂O (2 × 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (2 × 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (328 mg) als weiß-gelber Feststoff erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10 bis 50 / 50) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt B (212 mg) als gelber Feststoff erhalten.

Rohprodukt B wird aus PE (Siedefraktion 60-90 °C; 20 mL) umkristallisiert. Nach Abkühlung bei Raumtemperatur, im Kühlschrank und im Gefrierfach wird der Feststoff abfiltriert und in vacuo getrocknet. Es wird *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**) als weißer pulverartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute

21 (192 mg, 0.63 mmol, 53 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 70 / 30) = 0.51.

Analytik von 21 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

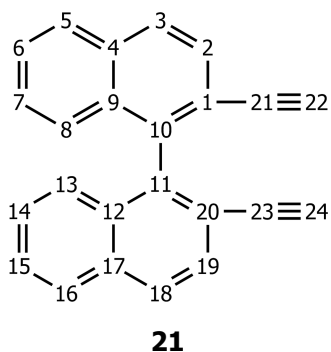
δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.90 – 7.96	m		4	2, 3, 5, 8,	7.30	ddd	$^3J = 8.5$ $^3J = 6.8$ $^4J = 1.3$	2	6, 15
7.73	d	$^3J = 8.5$	2	13, 16, 18, 19					od.
7.49	ddd	$^3J = 8.2$ $^3J = 6.8$ $^4J = 1.3$	2	6, 15 od. 7, 14					7, 14
					7.12 – 7.16	m		2	
					2.80	s		2	22, 24

 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
140.35	C	2	10, 11	126.84	CH	2	Zu CH: Siehe links
133.10	C	2	4, 9,	126.71	CH	2	
132.31	C	2	12, 17	126.32	CH	2	
128.88	CH	2	2, 3, 5, 6,	120.35	C	2	1, 20
128.08	CH	2	7, 8, 13, 14,	82.64	C	2	21, 23
128.02	CH	2	15, 16, 18, 19	80.62	CH	2	22, 24

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
302	73	$[\text{M}]^+$	300	100	$[\text{M} - 2 \times \text{H}]^+$

5.3.7 Variante 2 — *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (21)**Reaktion [83]**

In einem Kolben wird *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) (450 mg, 0.73 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (15 mL) gelöst. Die Mischung wird mittels Spritze mit einer Lösung aus 1.0 M TBAF in THF (2.2 mL, 2.2 mmol, 3 eq) zügig versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkel. Anschließend wird die Mischung für 3 h gerührt, bevor EtOH (4 mL) hinzugegeben wird. Unter kräftigem Rühren wird für weitere 12 h gerührt.

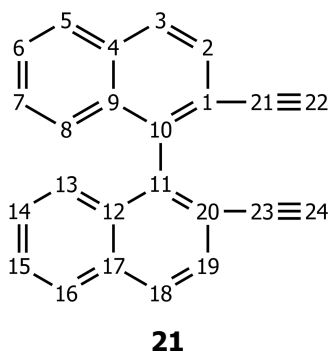
Aufarbeitung analog zu Variante 1 (Abschnitt 5.3.6)

Ausbeute:

21 (187 mg, 0.62 mmol, 85 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 70 / 30) = 0.51.

Analytik von 21

Siehe Abschnitt 5.3.6

5.3.8 Variante 3 — *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (21)Reaktion [83]

In einem Kolben wird *rac*-2,2'-Bis{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-1,1'-binaphthyl (**32**) (53.7 mg, 91.5 μmol , 1 eq) in wasserfreiem THF (2 mL) gelöst. Die Mischung wird mittels Spritze mit einer Lösung aus 1.0 M TBAF in THF (0.27 mL, 0.27 mmol, 3 eq) zügig versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkel. Anschließend wird die Mischung für 3 h gerührt, bevor EtOH (2 mL) hinzugegeben wird. Unter kräftigem Rühren wird für weitere 12 h gerührt.

Aufarbeitung analog zu Variante 1 (Abschnitt 5.3.6)

Ausbeute:

21 (27 mg, 89.3 μmol , 98 %); R_f (PE / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 70 / 30$) = 0.51.

Analytik von **21**

Siehe Abschnitt 5.3.6

Analytik von 21

Siehe Abschnitt 5.3.6

Analytik von 136 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
9.65	d	$^4J = 0.8$	1	23	7.52	ddd	$^3J = 9.4$ $^3J = 6.9$ $^4J = 1.2$	1	Zu: 2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19
8.18	d	$^3J = 8.6$	1						
7.93 – 8.07	m		4						
7.74	d	$^3J = 8.5$	1						
7.61	ddd	$^3J = 9.6$ $^3J = 6.6$ $^4J = 1.5$	1						
					7.34 – 7.38	m		1	
					7.27 – 7.31	m		2	
					7.09	dd	$^3J = 8.5$ $^4J = 0.8$	1	
					2.82	s		1	22

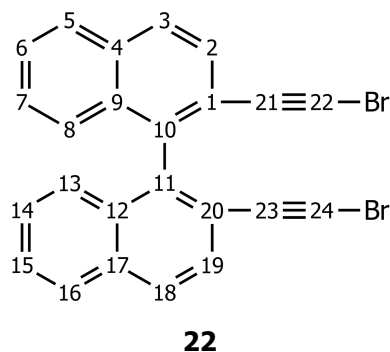
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
191.92	CH	1	23	128.99	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19
143.16	C	1	4, 9, 10, 11 12, 17, 20	128.88	CH	2	
136.98	C	1		128.57	CH	1	
136.25	C	1		128.33	CH	1	
133.31	C	1		128.22	CH	1	
132.90	C	1		127.46	CH	1	
132.50	C	1		127.16	CH	1	
132.21	C	1		127.14	CH	2	
				126.55	CH	1	
				122.20	CH	1	
				121.61	C	1	1
			82.39	CH	1	22	
			82.23	C	1	21	

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
306	100	$[\text{M}]^+$	276	88	$[\text{M} - \text{CHO} - \text{H}]^+$
277	76	$[\text{M} - \text{CHO}]^+$			

5.3.10 *rac*-2,2'-Bis(bromethinyl)-1,1'-binaphthyl (**22**)



Reaktion [88]

In einem Kolben wird *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**) (500 mg, 1.65 mmol, 1 eq) in zuvor frisch destilliertem Aceton (20 mL) gelöst. Zu der Mischung werden NBS (0.71 g, 3.97 mmol, 2.4 eq) und AgNO₃ (36.5 mg, 0.22 mmol, 0.13 eq) hinzugegeben. Im Anschluss wird bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Im Laufe der Reaktion verfärbt sich die Lösung zunächst von gelb zu rot und später wieder zu gelb.

Das Lösungsmittel wird in vacuo entfernt bevor der Rückstand in CH₂Cl₂ (200 mL) gelöst und mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung (3 × 150 mL) und H₂O (1 × 150 mL) gewaschen wird. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit CH₂Cl₂ (2 × 150 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (824 mg) als weiß-gelber Feststoff erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (100 / 0 bis 70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es wird *rac*-2,2'-Bis(bromethinyl)-1,1'-binaphthyl (**22**) als weiß-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute

22 (730 mg, 1.59 mmol, 96 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 70 / 30) = 0.70.

Analytik von 22 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.91	dd	$^3J = 8.6$ $^4J = 0.7$	4	5, 8, 13, 16	7.29	ddd	$^3J = 6.9$ $^3J = 6.8$ $^4J = 1.2$	2	6, 15 od. 7, 14
7.68	d	$^3J = 8.6$	2	2, 19 od. 3, 18					
7.48	ddd	$^3J = 6.9$ $^3J = 6.8$ $^4J = 1.2$	2	6, 15 od. 7, 14	7.13	dd	$^3J = 8.5$ $^4J = 0.8$	2	2, 19 od. 3, 18

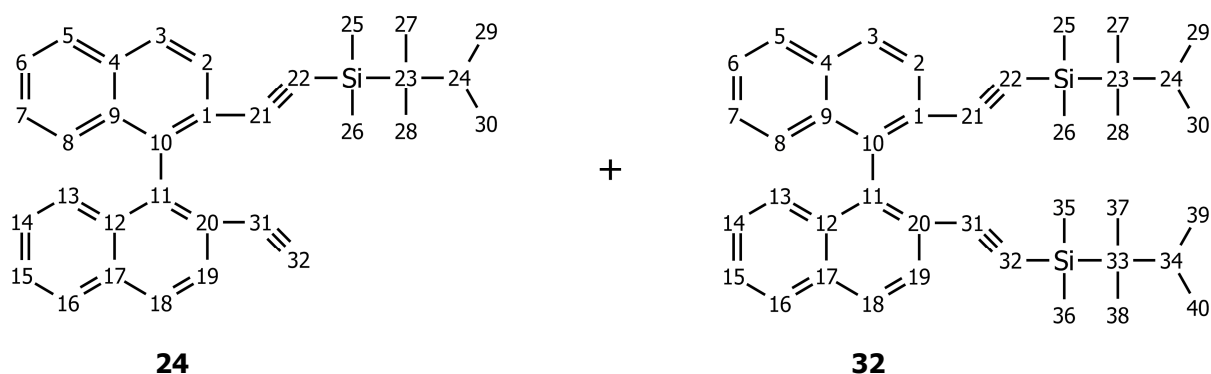
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
140.12	C	2	10, 11	126.82	CH	2	Zu CH: Siehe links
133.01	C	2	4, 9, 12, 17	126.65	CH	2	
132.32	C	2		126.32	CH	2	
128.70	CH	2	2, 3, 5, 6,	121.05	C	2	1, 20
128.14	CH	2	7, 8, 13, 14,	79.41	C	2	21, 23
128.04	CH	2	15, 16, 18, 19	52.95	C	2	22, 24

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
460	68	$[\text{M}]^+$	300	70	$[\text{M} - 2 \times \text{Br}]^+$
380	86	$[\text{M} - \text{Br}]^+$	150	100	$[\text{C}_{12}\text{H}_6]^+$

5.3.11 (2,3-Dimethylbutan-2-yl){[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}dimethyl-silan (24**)
und 2,2'-Bis{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-1,1'-binaphthyl (**32**)**



Reaktion [94]

In einem Kolben wird unter N₂-Atmosphäre *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**) (376 mg, 1.24 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (7 mL) gelöst. Die Mischung wird auf –78 °C gekühlt, bevor eine Lösung aus 1 M LiN(TMS)₂ in THF (1.31 mL, 1.31 mmol, 1.05 eq) mittels Spritze zügig hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 2 h bei –78 °C gerührt, bevor DMTSCl (0.24 mL, 1.24 mmol, 1 eq) zugegeben wird. Es wird für weitere 1 h bei –78 °C gerührt. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und für weitere 12 h gerührt, wobei sich die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Die Reaktionsmischung wird mit ges. NH₄Cl-Lösung (25 mL) versetzt und für 2.5 h stark gerührt. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ (30 mL) wird die organische Phase abgetrennt mit H₂O (2 × 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit CH₂Cl₂ (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (656.7 mg) als gelbes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10 bis 70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es werden *rac*-(2,3-Dimethylbutan-2-yl){[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}dimethylsilan (**24**) und *rac*-2,2'-Bis{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-1,1'-binaphthyl (**32**) jeweils als gelbes Öl und *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

24 (359.5 mg, 0.81 mmol, 65 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.24.

32 (179.6 mg, 0.31 mmol, 25 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.43.

21 (37.4 mg, 0.12 mmol, 10 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.14.

Analytik von 24 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.90 – 7.92	m		4	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	0.63	d	$^3J = 6.9$	3	29, 30
7.71	d	$^3J = 8.5$	2		0.62	d	$^3J = 6.9$	3	
7.46 – 7.49	m		2		0.49	s		3	27, 28
7.27 -7.31	m		2		0.48	s		3	
7.18 – 7.21	m		2		-0.12	s		3	25, 26
2.76	s		1	32	-0.17	s		3	
1.23	sept	$^3J = 6.9$	1	24					

Aufgrund von sterischen Effekten wird die freie Rotation der DMTS-Gruppen behindert. Dadurch kommt es zur Aufspaltung der Signale der CH_3 -Gruppen der DMTS-Gruppen.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
140.76	C	1	10 11	121.65	C	1	1, 20
140.18	C	1		120.42	C	1	
133.30	C	1	4, 9, 12, 17	104.89	C	1	21, 22
132.92	C	1		98.03	C	1	
132.49	C	1		82.79	C	1	31
132.43	C	1		80.40	CH	1	32
128.88	CH	1		2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	34.09	CH	1
128.54	CH	1	22.87		C	1	23
127.98	CH	1	20.17		CH_3	1	27, 28, 29, 30
127.86	CH	3	20.14		CH_3	1	
126.66	CH	2	18.36		CH_3	1	
126.56	CH	1			CH_3	1	
126.49	CH	1	-2.71		CH_3	1	25, 26
126.42	CH	1	-2.77		CH_3	1	
126.26	CH	1					

Aufgrund von sterischen Effekten wird die freie Rotation der DMTS-Gruppen behindert. Dadurch kommt es zur Aufspaltung der Signale der CH_3 -Gruppen der DMTS-Gruppen.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
444	17	$[\text{M}]^+$	359	100	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$

Analytik von 32¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.87	d	³ J = 8.2	2	5, 8,	7.19	dd	³ J = 8.5 ⁴ J = 0.4	2	2 od. 3
7.87	d	³ J = 8.5	2	13, 16					
7.65	d	³ J = 8.5	2	2 od. 3	1.21	sept	³ J = 6.8	2	24, 34
7.44	ddd	³ J = 8.2	2	6, 7, 14, 15	0.61	d	³ J = 6.8	6	29, 30,
		³ J = 6.8			0.60	d	³ J = 6.8	6	39, 40
⁴ J = 1.2	0.48	s			6	27, 28,			
7.26	ddd	³ J = 8.5	2		-0.47	s		6	37, 38
		³ J = 6.8			-0.13	s		6	25, 26,
		⁴ J = 1.2			-0.26	s		6	35, 36

Aufgrund von sterischen Effekten wird die freie Rotation der DMTS-Gruppen behindert. Dadurch kommt es zur Aufspaltung der Signale der CH₃-Gruppen der DMTS-Gruppen.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
140.62	C	2	10, 11	105.15	C	2	21, 22,
133.11	C	2	4, 9, 12, 17	97.59	C	2	31, 32
132.57	C	2		34.12	CH	2	24, 34
128.51	CH	2	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	22.89	C	2	23, 33
127.80	CH	2		20.24	CH ₃	2	27, 28, 29, 30, 37, 38, 39, 40
127.63	CH	2		20.14	CH ₃	2	
126.49	CH	2		18.41	CH ₃	2	
126.41	CH	2		18.35	CH ₃	2	25, 26, 35, 36
126.26	CH	2		-2.74	CH ₃	2	
121.71	C	2	1, 20	-2.83	CH ₃	2	

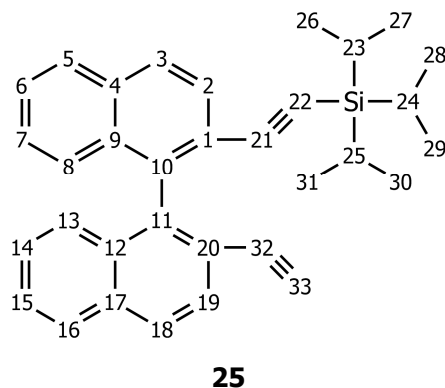
Aufgrund von sterischen Effekten wird die freie Rotation der DMTS-Gruppen behindert. Dadurch kommt es zur Aufspaltung der Signale der CH₃-Gruppen der DMTS-Gruppen.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
586	15	[M] ⁺	416	100	[M - 2×C ₆ H ₁₃] ⁺

Analytik von 21

Siehe Abschnitt 5.3.6

5.3.12 Variante 1 — {[2'-Ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}triisopropylsilan (**25**)Reaktion [82]

In einem Kolben wird *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) (178 mg, 0.29 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (50 mL) gelöst. Anschließend wird KOH (16.2 mg, 0.29 mmol, 1 eq) zugegeben und die Mischung für 1 d unter Einwirkung eines Ultraschallfingers gerührt. Im Laufe der Reaktion verfärbt sich die Lösung von gelb zu grün.

Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und der Filtrierrückstand gründlich mit CH₂Cl₂ (200 mL) gespült. Die organische Phase wird mit H₂O (2 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit CH₂Cl₂ (2 × 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (158 mg) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (1 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (100 / 0 bis 80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es werden {[2'-Ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}triisopropylsilan (**25**) und *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) erhalten.

Ausbeute

25 (15.8 mg, 32.5 μmol, 11 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.29.

33 (155 mg, 0.25 mmol, 87 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 100 / 0) = 0.18.

Analytik von 25 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.91	d	$^3J = 8.6$	2	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	7.29	ddd	$^3J = 8.5$	1	Zu: 2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19
7.87	d	$^3J = 8.5$	2				$^3J = 6.7$		
7.71	d	$^3J = 8.5$	1		$^4J = 1.1$				
7.68	d	$^3J = 8.5$	1		7.27	ddd	$^3J = 8.6$	1	
7.47	ddd	$^3J = 8.2$ $^3J = 6.8$ $^4J = 1.2$	1				$^3J = 6.7$ $^4J = 1.2$		
7.44	ddd	$^3J = 8.2$ $^3J = 6.8$ $^4J = 1.1$	1		7.16 – 7.20	m		2	
					2.75	s		1	
				0.74	s		3	23, 24, 25	
				0.73	s		18	26 bis 31	

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

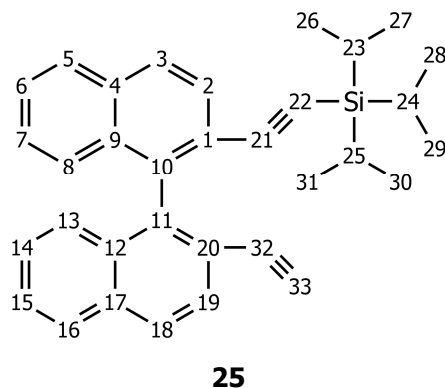
δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
140.86	C	1	10, 11	126.56	CH	1	Zu CH: Siehe links
140.21	C	1		126.46	CH	1	
133.39	C	1	4, 9, 12, 17	126.39	CH	1	
132.91	C	1		126.28	CH	1	
132.46	C	1		121.77	C	1	1, 20
132.45	C	1		120.43	C	1	
128.90	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 18, 19	105.84	C	1	21, 22
128.80	CH	1		94.73	C	1	
127.97	CH	1		82.84	C	1	32
127.88	CH	1		80.39	CH	1	33
127.84	CH	1		18.28	CH_3	6	26, 27, 28, 29, 30, 31
127.82	CH	1					23, 24, 25
126.67	CH	2					

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
458	16	$[\text{M}]^+$	373	100	$[\text{M} - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7]^+$

Analytik von 33

Siehe Abschnitt 5.3.4

5.3.13 Variante 2 — {[2'-Ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}triisopropylsilan (**25**)Reaktion [82]

In einem Kolben wird *rac*-2,2'-Bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1,1'-binaphthyl (**33**) (345 mg, 0.56 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (50 mL) gelöst. Anschließend wird KOH (0.16 g, 2.80 mmol, 5 eq) zugegeben und die Mischung für 5 d, unter Einwirkung eines Ultraschallfingers, gerührt. Im Laufe der Reaktion verfärbt sich die Lösung von gelb zu grün.

Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und der Filtrierrückstand gründlich mit CH₂Cl₂ (200 mL) gespült. Die organische Phase wird mit H₂O (2 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit CH₂Cl₂ (2 × 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (270 mg) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10 bis 70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es werden {[2'-Ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}triisopropylsilan (**25**) und *rac*-2,2'-Diethinyl-1,1'-binaphthyl (**21**) erhalten.

Ausbeute

25 (28.7 mg, 59.1 μmol, 11 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.29.

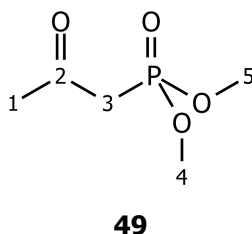
21 (127 mg, 42.1 μmol, 75 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.17.

Analytik von **25** und **21**

Siehe Abschnitt 5.3.14 bzw. 5.3.6

5.4 Synthese des Bestmann-Reagenzes 35

5.4.1 Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (49)



Reaktion [93]

In einem Kolben wird unter N₂-Atmosphäre KI (53.8 g, 324 mmol, 1 eq) in einem Gemisch aus wasserfreiem Aceton (70 mL) und wasserfreiem Acetonitril (120 mL) suspendiert und anschließend mit Chloraceton (**48**) (25.8 mL, 324 mmol, 1 eq) versetzt. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor Trimethylphosphit (38.2 mL, 324 mmol, 1 eq) langsam hinzugegeben wird. Es wird 12 h Raumtemperatur und anschließend 30 min bei 50 °C gerührt.

Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A als rot-orange Flüssigkeit erhalten.

Rohprodukt A wird destillativ (110 °C, 22.0 mbar) gereinigt. Es wird Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (**49**) als gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute

49 (20.1 g, 121 mmol, 37 %).

Analytik von 49 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
3.68	d	$^3J_{\text{HP}} = 11.2$	6	4, 5
3.00	d	$^3J_{\text{HP}} = 22.8$	2	3
2.21	s		3	1

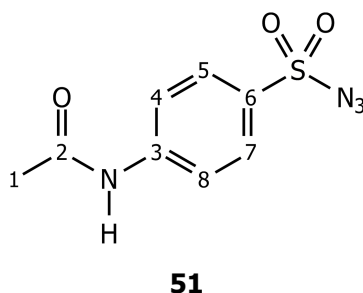
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
199.4	C	d	$^2J_{\text{CP}} = 6.1$	1	2
52.8	CH_3	d	$^2J_{\text{CP}} = 6.5$	2	4, 5
41.9	CH_2	d	$^1J_{\text{CP}} = 127.86$	1	3
31.13	CH_3	s		1	1

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
166	27	$[\text{M}]^+$
151	43	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$
124	100	$[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$
109	75	$[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$

5.4.2 4-Acetamidobenzensulfonylazid (**51**)



Reaktion [93]

In einem Kolben wird unter N₂-Atmosphäre 4-Acetamidobenzen-1-sulfonylchlorid (**50**) (55.0 g, 235 mmol, 1 eq) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (450 mL) gelöst und mit Tetrabutylammoniumchlorid (TBAC) (0.17 g, 0.59 mmol, 2.5 meq) versetzt. Im Anschluss wird eine Lösung aus NaN₃ (23.0 g, 353 mmol, 1.5 eq) in dest. H₂O (110 mL) hinzugegeben. Die Mixtur wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, worauf sich zwei deutlich sichtbare Phasen ausbilden.

Die organische Phase wird abgetrennt und mit H₂O (2 × 100 mL) gewaschen, bevor über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird 4-Acetamidobenzensulfonylazid (**51**) als weißer Feststoff erhalten, welcher ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet wird.

Ausbeute

51 (49.2 g, 205 mmol, 87 %).

Analytik von 51 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δppm	$M / J \text{ Hz}$	Int	Nr. vom C-Atom
7.75 – 7.90	s	1	2-NH
7.88	d $^3J = 8.9$	2	4, 5, 7, 8
7.77	d $^3J = 8.9$	2	
2.24	s	3	1

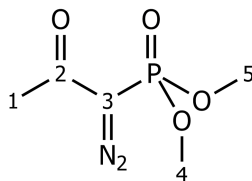
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
168.94	C	1	2	128.95	CH	2	4, 5, 7, 8
143.93	C	1	3, 6	199.55	CH	2	
132.57	C	1		24.72	CH_3	1	1

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
240	18	$[\text{M}]^+$
198	100	$[\text{M} - \text{N}_3]^+$
156	32	$[\text{M} - \text{N}_3 - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$
134	36	$[\text{M} - \text{SO}_2\text{N}_3]^+$

5.4.3 Dimethyl(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (Bestmann-Reagenz; **35**)

**35**

Reaktion [93]

In einem Kolben wird unter N₂-Atmosphäre Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (**49**) (20.1 g, 121 mmol, 1 eq) in wasserfreiem Toluol (120 mL) gelöst. Die Mischung wird auf 0 °C gekühlt und anschließend portionsweise mit 60 gewichtsprozentigem NaH (4.84 g, 121 mmol, 1 eq) versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine Lösung aus 4-Acetamidobenzensulfonylazid (**51**) (29.1 g, 121 mmol, 1 eq) und wasserfreiem THF (40 mL) tropfenweise hinzugegeben. Während der Zugabe verfärbt sich die zähflüssige Suspension langsam gelb-braun. Nach vollendeter Zugabe wird für 72 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wird mit Petroleumäther (300 mL) verdünnt und über Celite filtriert. Das Celite wird anschließend gründlich mit Et₂O (200 mL) gespült, bevor die vereinten organischen Phasen eingeeengt und über MgSO₄ getrocknet werden. Das Lösungsmittel wird in vacuo entfernt, worauf Rohprodukt A (21.5 g) als gelb-orange Flüssigkeit erhalten wird.

Rohprodukt A wird in 5 g Portionen säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / EtOAc (50 / 50) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Dimethyl(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (**35**) als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute

35 (15.3 g, 79.5 mmol, 66 %); R_f (PE / EtOAc = 50 / 50) = 0.08.

Analytik von 35 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
3.77	d	$^3J = 11.9$	6	4, 5
2.19	s		3	1

 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
189.57	C	d	$^2J_{\text{CP}} = 13.1$	1	2
60.13	C	s		1	3
53.34	CH_3	d	$^2J_{\text{CP}} = 5.6$	2	4, 5
26.93	CH_3	s		1	1

 $^{31}\text{P-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3)

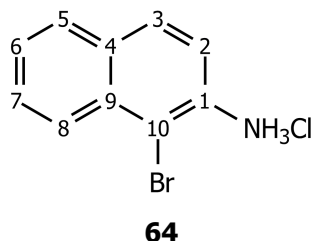
δ ppm	Art des P-Atoms	Int
14.13	P(+V)	1

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
192	80	$[\text{M}]^+$
164	41	$[\text{M} - \text{N}_2]^+$
150	22	$[\text{M} - \text{N}_2 - \text{CH}_3]^+$
135	28	$[\text{M} - \text{N}_2 - 2 \times \text{CH}_3]^+$
109	100	$[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}]^+$

5.5 Synthese der Grundkomponenten auf Basis von Naphthyl

5.5.1 1-Bromnaphthyl-2-amin hydrochlorid (**64**)



Reaktion [115]

In einem Kolben werden unter N₂-Atmosphäre 1-(Naphthyl-2-yl)ethanon (**63**) (50 g, 294 mmol, 1 eq) und Trichloressigsäure (150 g, 911 mmol, 3.1 eq) vorgelegt. Die Mischung wird auf 60 °C erhitzt und mechanisch gerührt bis der gesamte Feststoff geschmolzen ist, bevor portionsweise NaN₃ (29.6 g, 455 mmol, 1.55 eq) (5 g / 10 min) hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung für 12 h bei 60 °C gerührt, wobei sich die viskose Masse gold-gelb verfärbt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Mischung mit konz. Essigsäure (700 mL) verdünnt, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Anschließend wird eine Lösung aus Brom (15 mL, 294 mmol, 1 eq) und konz. Essigsäure (80 mL) binnen 1 h zugetropft, wobei sich die Lösung orange verfärbt. Die Lösung wird mit H₂O (1 L) versetzt und 12 h im Gefrierfach aufbewahrt. Der ausfallende weiß-gelbe Feststoff wird mittels Fritte abgesaugt und solange mit H₂O gewaschen, bis er weiß ist. Der Rückstand wird in EtOH (500 mL) suspendiert, mit konz. HCl-Lsg. (200 mL) versetzt und für 1.5 h refluxiert. Dabei verfärbt sich die Lösung dunkel-rot und es fällt ein weißer Feststoff aus. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Lösung für 12 h im Kühlschrank und 2 h im Gefrierfach aufbewahrt. Der weiße Niederschlag wird mittels Fritte abgesaugt und mit viel H₂O gewaschen. Nach kurzem Vortrocknen (3 h) wird der Feststoff zerkleinert und für 24 h im Hochvakuum getrocknet. Es wird 1-Bromnaphthyl-2-amin hydrochlorid (**64**) als braunes Pulver erhalten.

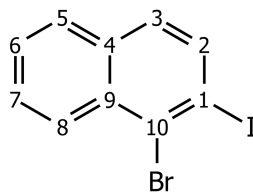
Ausbeute

64 (47.3 g, 183 mmol, 62 %).

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
221	100	[M – HCl] ⁺
142	12	[M – HCl – Br] ⁺

5.5.2 1-Brom-2-iodnaphthyl (65)



Reaktion [116]

In einem Kolben wird 1-Bromnaphthyl-2-amin hydrochlorid (**64**) (47.3 g, 183 mmol, 1 eq) in konz. HCl-Lösung (240 mL) vollständig gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und portionsweise (2.5 g / 10 min) mit NaNO₂ (14.5 g, 210 mmol, 1.15 eq) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt, wobei sich die Lösung von hell-braun zu dunkel-rot verfärbt. Nach erneutem Abkühlen auf 0 °C wird tropfenweise eine Lösung aus Iod (23.2 g, 91.5 mmol, 0.5 eq), KI (60.7 g, 366 mmol, 2.0 eq) und dest. H₂O (400 mL) zugesetzt. Nach vollendeter Zugabe wird die braune Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Der braune Feststoff wird mittels Fritte abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und schließlich in Et₂O (800 mL) gelöst. Die organische Phase wird mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung (2 × 200 mL) und 1 M NaOH-Lösung (6 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (2 × 100 mL) extrahiert, bevor die dunkel-rotten Et₂O-Phasen vereint und in vacuo auf 400 mL eingedampft werden. Nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird ein rot-schwarzes Rohprodukt A (50.4 g) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (25 × 5) an basischem Aluminiumoxid vorgereinigt, wobei Petrolether als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt B (45.8 g) als gelb-weißer Feststoff erhalten.

Rohprodukt B wird in NEt₃ (500 mL) gelöst und 3 h refluxiert. Während des Refluxierens verfärbt sich die Lösung von gelb zu dunkel-rot und es bildet sich ein schwarzes Öl. Die Mischung wird heiß filtriert, bevor das Refluxieren für weitere 3 h fortgesetzt und erneut heiß filtriert wird. Dieser Vorgang wird 5 Mal wiederholt, bis sich kaum noch schwarzes Öl bildet. Im Anschluss wird das Lösungsmittel in vacuo entfernt, der Rückstand in Et₂O 500 mL gelöst und mit 1 M HCl-Lösung (3 × 100 mL) gewaschen, bevor die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt C (42.9 g) als brauner Feststoff erhalten.

Rohprodukt C wird säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 1-Brom-2-iodnaphthyl (**65**) als weiß-gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute

65 (26.57 g, 79.8 mmol, 44 %); R_f (PE / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 100 / 0$) = 0.58 (Kieselgel-Platte).

R_f (PE / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 100 / 0$) = 0.58 (Aluoxid-Platte).

Analytik von 65

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.29 – 8.34	m		1	2, 3, 5, 6, 7, 8
7.88	d	$^3J = 8.7$	1	
7.76 – 7.81	m		1	
7.50 – 7.58	m		3	

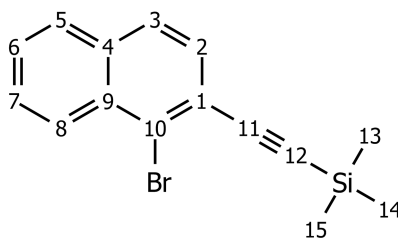
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
136.09	CH	1	Zu: 2, 3, 5, 6, 7, 8	128.96	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8
133.33	C	1	4, 9	128.80	CH	1	
133.30	C	1		128.33	CH	1	
129.96	C	1	10	128.24	CH	1	
				126.96	CH	1	
				100.85	C	1	1

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
332	100	$[\text{M}]^+$	205	18	$[\text{M} - \text{I}]^+$
253	1	$[\text{M} - \text{Br}]^+$	126	77	$[\text{M} - \text{I} - \text{Br}]^+$

5.5.3 [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**66**)

**66**

Reaktion [77]

In einem Kolben werden unter N₂-Atmosphäre 1-Brom-2-iodnaphthyl (**65**) (20.3 g, 61.0 mmol, 1 eq), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (85.6 mg, 122 μmol, 2 meq) und CuI (9.3 mg, 48.8 μmol, 0.8 meq) in NEt₃ (850 mL) gelöst. Nachdem sich das Edukt vollständig gelöst hat, wird TMSA (9.05 mL, 64 mmol, 1.05 eq) mittels Spritze hinzugegeben. Die Mischung wird für 12 h bei Raumtemperatur und anschließend 6 h bei 66 °C gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb zu orange verfärbt.

Das Lösungsmittel wird in vacuo entfernt, der Rückstand in Diethylether (300 mL) gelöst und mit 1 M HCl-Lösung (3 × 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A (20.6 g) als braunes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (100 / 0) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt B (19.58 g) als oranges Öl erhalten, welches ein Verhältnis Edukt / Produkt (40 / 60) aufweist und ohne weitere Trennung erneut als Edukt eingesetzt wird.

In einem Kolben werden unter N₂-Atmosphäre Rohprodukt B (19.58 g), bestehend aus 1-Brom-2-iodnaphthyl (**65**) (8.15 g, 24.5 mmol, 1 eq) und [(1-bromnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilane (**66**) (11.43 g), mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ (34.4 mg, 49 μmol, 2 meq) und CuI (3.7 mg, 19.6 μmol, 0.8 meq) in NEt₃ (700 mL) gelöst. Nachdem sich das Rohprodukt B vollständig gelöst hat wird TMSA (3.63 mL, 25.7 mmol, 1.05 eq) mittels Spritze hinzugegeben. Die Mischung wird für 1 d bei 42 °C gerührt, bevor erneut Pd(PPh₃)₂Cl₂ (34.4 mg, 49 μmol, 2 meq) und CuI (3.7 mg, 19.6 μmol, 0.8 meq) hinzugegeben werden. Die Mischung wird für 1.5 d bei 42 °C und anschließend 6 h bei 66 °C gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb zu orange verfärbt.

Das Lösungsmittel wird in vacuo entfernt, der Rückstand in Diethylether (300 mL) gelöst und mit 1 M HCl-Lösung (3 × 100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Et₂O (1 × 100 mL) extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt C (19.7 g) als braunes Öl erhalten.

Rohprodukt **C** wird säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (100 / 0) als mobile Phase verwendet wird. Es wird [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**66**) als braunes Öl erhalten.

Ausbeute

66 (18.3 g, 60.3 mmol, 99 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 100 / 0) = 0.37.

Analytik von **66**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

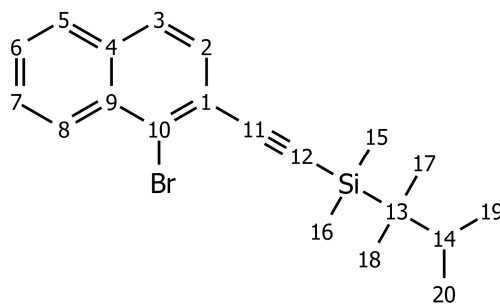
δ ppm	<i>M</i> / <i>J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M</i> / <i>J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.29	d	³ <i>J</i> = 9.0	1	2, 3, 5, 8	7.60	ddd	³ <i>J</i> = 8.5	1	6, 7
7.79	d	³ <i>J</i> = 8.1	1				³ <i>J</i> = 6.9		
7.72	d	³ <i>J</i> = 8.4	1				⁴ <i>J</i> = 1.2		
					7.50 – 7.54	m	m	1	
					7.51	d	³ <i>J</i> = 8.4	1	Zu: 2, 3, 5, 8
					0.32	s		9	13, 14, 15

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
133.71	C	1	4, 9	126.78	C	1	1, 10
132.13	C	1		123.27	C	1	
129.16	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	104.27	C	1	11, 12
128.14	CH	1		100.52	C	1	
127.91	CH	1		-0.11	CH ₃	3	13, 14, 15
127.82	CH	1					
127.32	CH	1					
127.19	CH	1					

Masse (EI, 70 eV)

<i>m/z</i>	%	Fragment
304	88	[M] ⁺
289	100	[M – CH ₃] ⁺
207	34	[M – CH ₃ – Br] ⁺

5.5.4 [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl](2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (67)**67**Reaktion [77]

In einem Kolben werden unter N₂-Atmosphäre 1-Brom-2-iodnaphthyl (**65**) (14.62 g, 43.9 mmol, 1 eq), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (61.6 mg, 87.8 μmol, 2 meq) und CuI (6.7 mg, 35.1 μmol, 0.8 meq) in NEt₃ (500 mL) gelöst. Nachdem sich das Edukt vollständig gelöst hat wird DMTSA (7.54 mL, 44.8 mmol, 1.02 eq) mittels Spritze hinzugegeben. Die Mischung wird für 5 h refluxiert, wobei sich die Lösung von gelb zu schwarz verfärbt. Nach erneuter Zugabe von Pd(PPh₃)₂Cl₂ (61.6 mg, 87.8 μmol, 2 meq) und CuI (6.7 mg, 35.1 μmol, 0.8 meq) nimmt die Schwarzfärbung der Lösung stark zu. Das Refluxieren wird für 12 h fortgesetzt, währenddessen sich der schwarze Niederschlag absetzt und die Lösung wieder klar wird.

Die Mischung wird heiß filtriert, erneut mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ (61.6 mg, 87.8 μmol, 2 meq) und CuI (6.7 mg, 35.1 μmol, 0.8 meq) versetzt und für weitere 24 h refluxiert, bevor wieder heiß filtriert wird. Nach der Filtration ist die Lösung orange-gelb.

Das Lösungsmittel wird in vacuo entfernt. Der Rückstand wird in Et₂O (300 mL) gelöst und mit 1 M HCl-Lösung (2 × 100 mL) gewaschen, bevor über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (15.1 g) als braunes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10) als mobile Phase verwendet wird. Es wird [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl](2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (**67**) als oranges Öl erhalten.

Ausbeute

67 (13.98 g, 37.4 mmol, 85 %).

Analytik von 67 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.26 – 8.32	m		1	2, 3, 5, 6, 7, 8	1.80	sept	$^3J = 6.9$	1	14
7.76 – 7.81	m		1		1.03	s		6	17, 18
7.72	d	$^3J = 8.3$	1		1.00	d	$^3J = 6.9$	6	19, 20
7.51	d	$^3J = 8.5$	1		0.31	s		6	15, 16
7.47 – 7.64	m		2						

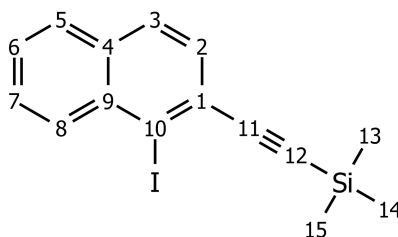
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
133.62	C	1	4, 9	126.67	C	1	1, 10
132.13	C	1		123.52	C	1	
129.25	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	105.02	C	1	11, 12
128.11	CH	1		100.35	C	1	
127.84	CH	1		34.61	CH	1	14
127.79	CH	1		23.61	C	1	13
127.27	CH	1		20.78	CH_3	2	17, 18,
127.10	CH	1		18.75	CH_3	2	19, 20
				-2.45	CH_3	2	15, 16

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
372	8	$[\text{M}]^+$	249	53	$[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{Br}]^+$
332	100	$[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$	207	43	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{Br}]^+$
287	79	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$	126	98	$[\text{C}_{10}\text{H}_6]^+$

5.5.5 [(1-Iodnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**58**)

**58**

Reaktion

In einem Kolben werden unter N₂-Atmosphäre [2-(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl]-trimethylsilan (**66**) (3.66 g, 12.1 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (150 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (5.8 mL, 14.5 mmol, 1.2 eq) mittels Spritze zugegeben, wobei sich die Lösung von gelb zu rot verfärbt. Die Mischung wird 2 h bei -78 °C gerührt und auf -30 °C erwärmt. Das Rühren wird für 30 min fortgesetzt, bevor Iod (4.0 g, 15.7 mmol, 1.3 eq) portionsweise (1.5 g / 10 min) hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt.

Die Mischung wird mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung (2 × 50 mL) und H₂O (1 × 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A (4.3 g) als dunkel-braunes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (95 / 5) als mobile Phase verwendet wird. Es wird [(1-Iodnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**58**) als orange-gelbes Öl erhalten.

Ausbeute

58 (3.65 g, 10.4 mmol, 86 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 100 / 0) = 0.40.

Analytik von 58 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

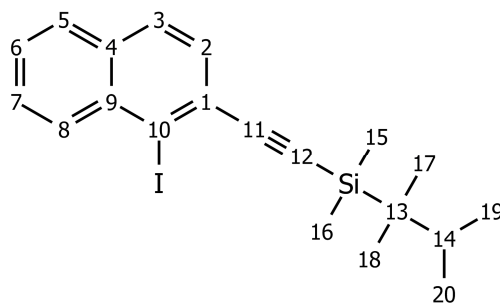
δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.20	dd	$^3J = 8.5$ $^4J = 0.5$	1	2, 3, 5, 8	7.57	ddd	$^3J = 8.5$ $^3J = 6.8$ $^4J = 1.2$	1	6 od. 7
7.73	dd	$^3J = 8.5$ $^4J = 0.5$	2		7.50	d	$^3J = 8.4$	1	Zu: 2, 3, 5, 8
					7.48 – 7.51	m		1	6 od. 7
					0.34	s		9	13, 14, 15

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
134.84	C	1	4 od. 9	108.23	C	1	11, 12
133.45	CH	1		107.44	C	1	
133.01	C	1	4 od. 9	99.74	C	1	10
128.99	C	1	1	-0.16	CH_3	3	13, 14, 15
128.73	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8				
128.40	CH	1					
128.29	CH	1					
128.21	CH	1					
127.13	CH	1					

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
350	92	$[\text{M}]^+$
335	100	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$
207	22	$[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{I}]^+$

5.5.6 (2,3-Dimethylbutan-2-yl)[(1-iodnaphthyl-2-yl)ethynyl]dimethylsilan (59)**59**Reaktion

In einem Kolben werden unter N_2 -Atmosphäre [2-(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethynyl]-dimethyl(2,3-dimethylbutan-2-yl)silan (**67**) (14.86 g, 39.8 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (500 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (19.1 mL, 47.8 mmol, 1.2 eq) mittels Spritze zugegeben, wobei sich die Lösung von dunkel-orange verfärbt. Die Mischung wird 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Rühren wird für 30 min fortgesetzt, bevor Iod (13.1 g, 51.7 mmol, 1.3 eq) portionsweise (2.5 g / 10 min) hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt.

Die Mischung wird mit ges. $Na_2S_2O_3$ -Lösung ($2 \times 100\text{ mL}$) und H_2O ($2 \times 100\text{ mL}$) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Es wird Rohprodukt A (16.35 g) als dunkel-braunes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3×25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (90 / 10) als mobile Phase verwendet wird. Es wird (2,3-Dimethylbutan-2-yl)[(1-iodnaphthyl-2-yl)ethynyl]dimethylsilan (**59**) als oranges Öl erhalten, welches nach einiger Zeit fest wird.

Ausbeute

59 (14.6 g, 34.8 mmol, 87 %).

Analytik von 59 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.17 – 8.22	m		1	2, 3, 5, 6, 7, 8	1.81	sept	$^3J = 6.8$	1	14
7.71 – 7.75	m		2		1.04	s		6	17, 18
7.49	d	$^3J = 8.5$	1		1.00	d	$^3J = 6.8$	6	19, 20
7.45 – 7.61	m		2		0.33	s		6	15, 16

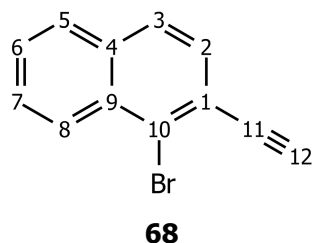
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
134.80	C	1	4 od. 9	108.82	C	1	11, 12
133.40	CH	1		106.97	C	1	
132.93	C	1	4 od. 9	99.56	C	1	10
129.28	C	1	1	34.60	CH	1	14
128.99	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	23.67	C	1	13
128.34	CH	1		20.84	CH_3	2	17, 18,
128.25	CH	1		18.78	CH_3	2	19, 20
128.18	CH	1		-2.45	CH_3	2	15, 16
127.05	CH	1					

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
420	10	$[\text{M}]^+$
335	100	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$
209	100	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{I}]^+$

5.5.7 1-Brom-2-ethinylnaphthyl (**68**)



Reaktion [83]

In einem Kolben wird [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl](2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (**66**) (4.03 g, 10.8 mmol, 1 eq) in wasserfreiem Et₂O (90 mL) gelöst. Die Mischung wird mit einer Lösung aus 1.0 M TBAF in THF (13.5 mL, 13.5 mmol, 1.25 eq) mittels Spritze zügig versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkel. Anschließend wird die Mischung für 3 h gerührt, bevor EtOH (50 mL) hinzugegeben wird. Das Rühren wird für 12 h fortgesetzt.

Die Reaktionsmischung wird mit Et₂O (100 mL) versetzt und mit H₂O (3 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (1 × 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (4.1 g) als weiß-gelber Feststoff erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (100 / 0 bis 80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 1-Brom-2-ethinylnaphthyl (**68**) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

68 (1.91 g, 8.26 mmol, 77 %).

Analytik von 68 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.27 – 8.33	m		1	2, 3,	7.54	d	$^3J = 8.5$	1	Zu: 2, 3,
7.79 – 7.83	m		1	5, 6,	7.50 – 7.66	m		2	5, 6, 7, 8
7.75	d	$^3J = 8.2$	1	7, 8	3.51	s		1	12

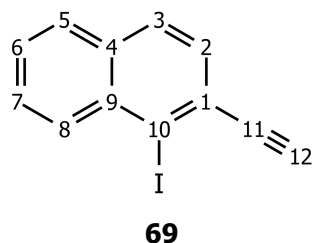
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
133.88	C	1	4, 9	126.79	C	1	1, 10
132.04	C	1		122.28	C	1	
129.32	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	83.14	C	1	11
128.18	CH	1		82.53	CH	1	12
127.97	CH	1					
127.89	CH	1					
127.53	CH	1					
127.43	CH	1					

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
230	100	$[\text{M}]^+$
151	65	$[\text{M} - \text{Br}]^+$

5.5.8 2-Ethynyl-1-iodnaphthyl (**69**)



Reaktion [83]

In einem Kolben wird (2,3-Dimethylbutan-2-yl)[(1-iodnaphthyl-2-yl)ethynyl]dimethylsilan (**58**) (3.42 g, 8.14 mmol, 1 eq) in wasserfreiem Et₂O (70 mL) gelöst. Die Mixtur wird mit einer Lösung aus 1.0 M TBAF in THF (12.2 mL, 12.2 mmol, 1.5 eq) mittels Spritze zügig versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkel. Anschließend wird die Mixtur für 3 h gerührt, bevor EtOH (40 mL) hinzugegeben wird. Das Rühren wird für 12 h fortgesetzt.

Die Reaktionsmischung wird mit Et₂O (150 mL) versetzt und mit H₂O (3 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (1 × 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (3.7 g) als rot-braunes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10 bis 70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 2-Ethynyl-1-iodnaphthyl (**69**) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

69 (2.02 g, 7.28 mmol, 89 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 90 / 10) = 0.62.

Analytik von 69 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz	Int	Nr. vom C-Atom
8.17 – 8.22	m		1
7.72 – 7.78	m		2
7.47 – 7.63	m		3
3.55	s		1

 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

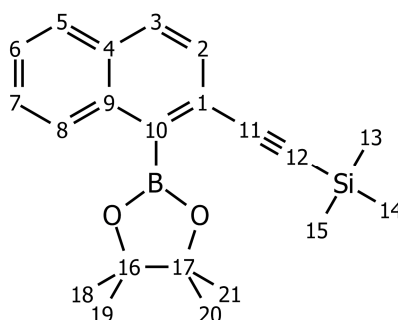
δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
134.68	C	1	4 od. 9	128.03	C	1	1
133.41	CH	1	Zu: 2, 3, 5, 6, 7, 8	127.35	CH	1	Zu: 2, 3, 5, 6, 7, 8
133.15	C	1	4 od. 9	106.93	C	1	10
129.08	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	86.85	C	1	11
128.57	CH	1		81.85	CH	1	12
128.34	CH	1					
128.31	CH	1					

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
278	100	$[\text{M}]^+$
151	69	$[\text{M} - \text{I}]^+$

5.5.9 Trimethyl{[1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan

(60)

**60**Reaktion [104]

In einem Kolben wird unter N_2 -Atmosphäre [(1-Iodnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**58**) (1.0 g, 2.85 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (35 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (1.26 mL, 3.14 mmol, 1.1 eq) mittels Spritze zugegeben, wobei sich die Lösung von dunkel-rot zu orange verfärbt. Die Mischung wird 0.5 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Rühren wird für 30 min fortgesetzt, bevor $B(OMe)_3$ (0.97 mL, 8.56 mmol, 3 eq) hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Anschließend wird Pinakol (2.0 g, 17.1 mmol, 6 eq) zugegeben und das Rühren für 12 h bei Raumtemperatur fortgesetzt.

Die Mischung wird Et_2O (50 mL) versetzt und nacheinander mit H_2O ($1 \times 100\text{ mL}$), ges. NaCl-Lösung ($2 \times 100\text{ mL}$) und H_2O ($1 \times 100\text{ mL}$) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et_2O ($1 \times 100\text{ mL}$) extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Es wird Rohprodukt A (1.3 g) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5×7) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (50 / 50 bis 0 / 100) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt B (807 mg) erhalten.

Rohprodukt B wird säulenchromatographisch (5×7) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (50 / 50 bis 0 / 100) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Trimethyl{[1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan (**60**) als braunes Öl erhalten.

Ausbeute

60 (104 mg, 0.30 mmol, 10 %); R_f (PE / CH_2Cl_2 = 50 / 50) = 0.61.

Analytik von 60 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.01 – 8.03	m		1	2, 3, 5, 6, 7, 8	1.50	s		12	18, 19, 20, 21
7.75 – 7.77	m		2		0.27	s		9	13, 14, 15
7.51	d	$^3J = 8.5$	1						
7.43 – 7.48	m		2						

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

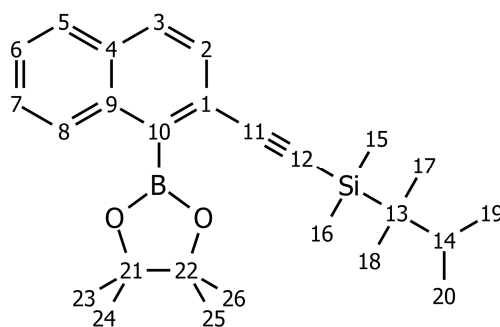
δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
135.52	C	1	4, 9	125.14	C	1	1
132.32	C	1		11, 12			
129.35	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	95.84	C	1	
129.20	CH	1		16, 17			
128.19	CH	1		18, 19, 20, 21			
128.00	CH	1		13, 14, 15			
126.56	CH	1					
126.27	CH	1					

Das Signal für C-10 wird aufgrund der Kopplung mit den ^{10}B - und ^{11}B -Kernen nicht beobachtet.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
350	100	$[\text{M}]^+$	209	13	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{BO}_2 - \text{CH}_3]^+$
253	21	$[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9\text{Si}]^+$	193	20	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{BO}_2 - 2 \times \text{CH}_3]^+$
235	81	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2]^+$			

5.5.10 (2,3-Dimethylbutan-2-yl)dimethyl{[1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan (**61**)

**61**

Reaktion [104]

In einem Kolben wird unter N₂-Atmosphäre [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl](2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (**67**) (3.0 g, 8.03 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (150 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (4.02 mL, 10.0 mmol, 1.25 eq) mittels Spritze zugegeben, wobei sich die Lösung von dunkel-rot zu orange verfärbt. Die Mischung wird 0.5 h bei -78 °C gerührt und auf -40 °C erwärmt. Das Rühren wird für 30 min fortgesetzt, bevor B(OMe)₃ (1.14 mL, 10.0 mmol, 1.25 eq) hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 2.5 h gerührt. Anschließend werden Pinakol (1.28 g, 10.8 mmol, 1.35 eq) und 15 min später konz. Essigsäure (0.48 mL, 8.44 mmol, 1.05 eq) zugegeben, bevor das Rühren für 15 min bei Raumtemperatur fortgesetzt wird.

Die Mischung wird Et₂O (100 mL) verdünnt und mit H₂O (3 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (1 × 100 mL) extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A (3.6 g) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (80 / 20 bis 0 / 100) als mobile Phase verwendet wird. Es wird (2,3-Dimethylbutan-2-yl)dimethyl{[1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan (**61**) als grünes Öl erhalten.

Ausbeute

61 (1.06 g, 2.53 mmol, 31 %); *R*_f (PE / CH₂Cl₂ = 50 / 50) = 0.79.

Analytik von 61 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.02 – 8.07	m		1	2, 3,	1.50	s		12	23, 24, 25, 26
7.74 – 7.79	m		2	5, 6,	1.00	s		6	17, 18
7.43 – 7.52	m		3	7, 8	0.98	d	$^3J = 6.9$	6	19, 20
1.77	sept	$^3J = 6.9$	1	14	0.26	s		6	15, 16

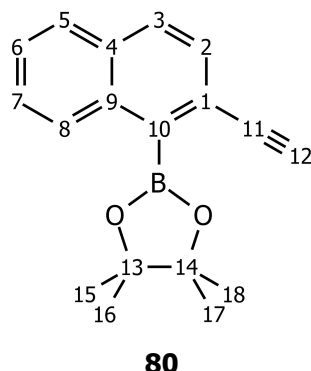
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
135.55	C	1	4, 9	107.05	C	1	11, 12
132.25	C	1		95.92	C	1	
129.51	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	84.40	C	2	21, 22
129.21	CH	1		34.60	CH	1	14
128.17	CH	1		25.08	CH_3	4	23, 24, 25, 26
127.97	CH	1		23.61	C	1	13
126.55	CH	1		20.82	CH_3	2	17, 18,
126.19	CH	1		18.69	CH_3	2	19, 20
125.47	C	1	1	-2.37	CH_3	2	15, 16

Das Signal für C-10 wird aufgrund der Kopplung mit den ^{10}B - und ^{11}B -Kernen nicht beobachtet.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
420	6	$[\text{M}]^+$	253	21	$[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Si}]^+$
335	6	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$	235	100	$[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Si} - 2 \times \text{CH}_3]^+$

5.5.11 2-(2-Ethinylnaphthyl-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (80)**Reaktion [103]**

In einem Kolben wird, unter N₂-Atmosphäre, 1-Brom-2-ethinylnaphthyl (**68**) (1.94 g, 8.38 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (100 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (3.69 mL, 9.22 mmol, 1.1 eq) mittels Spritze zugegeben. Die Mischung wird 5 min bei -78 °C gerührt, bevor 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (3.42 mL, 16.8 mmol, 2 eq) hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung 30 min bei -78 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt, mit H₂O (40 mL) versetzt und weitere 1 h gerührt. Die Mischung wird Et₂O (50 mL) und H₂O (50 mL) verdünnt und mit gesättigter NaCl-Lösung (3 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (1 × 100 mL) extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A (2 g) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei erst ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (50 / 50 bis 0 / 100) und dann ein Lösungsmittelgemisch PE / MeOH (0 / 100) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 2-(2-Ethinylnaphthyl-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**80**) als lila-schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute

80 (205 mg, 0.74 mmol, 9 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 0 / 100) = 0.37.

Analytik von 80 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.02 – 8.04	m		1	2, 3, 5, 6, 7, 8	3.19	s		1	12
7.77 – 7.79	m		2		1.50	s		12	15, 16, 17, 18
7.52	d	$^3J = 8.5$	1						
7.45 – 7.50	m		2						

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

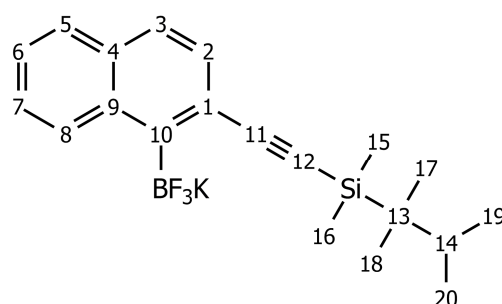
δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
135.50	C	1	4, 9	124.10	C	1	1
132.47	C	1		84.72	C	1	11
129.44	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	84.57	C	2	13, 14
128.84	CH	1		79.03	CH	1	12
128.24	CH	1		25.00	CH_3	4	15, 16, 17, 18
127.96	CH	1					
126.67	CH	1					
126.45	CH	1					

Das Signal für C-10 wird aufgrund der Kopplung mit den ^{10}B - und ^{11}B -Kernen nicht beobachtet.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
278	83	$[\text{M}]^+$	178	100	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}]^+$
220	40	$[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$	151	32	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{BO}_2]^+$
205	57	$[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$			

5.5.12 Kalium{[1-(trifluorboryl)naphthyl-2-yl]ethinyl}(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (77)

**77**

Reaktion [106]

In einem Kolben wird unter N_2 -Atmosphäre [(1-Bromnaphthyl-2-yl)ethinyl](2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (**67**) (1.0 g, 2.68 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (1.18 mL, 2.95 mmol, 1.1 eq) mittels Spritze zugegeben. Die Mischung wird 1.5 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor $B(\text{OMe})_3$ (0.46 mL, 4.02 mmol, 1.5 eq) hinzugegeben wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, dann auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für weitere 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus KHF_2 (1.26 g, 16.1 mmol, 6 eq) und H_2O (4.6 mL) zugegeben. Es wird 1 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel (inkl. des Wassers) wird in vacuo entfernt, bevor der gelb-weiße Rückstand in CH_2Cl_2 (30 mL) mit Hilfe von Ultraschall suspendiert wird. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hat, wird die gelbliche Lösung dekantiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt (5 Mal), bis die CH_2Cl_2 -Lösung über dem Feststoff nicht mehr gelblich ist. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Lösungen werden in PE (800 mL) gegeben worauf ein weißer Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird für 2 h im Gefrierfach aufbewahrt, bevor die Lösung dekantiert und der Feststoff in vacuo getrocknet wird. Es wird Kalium{[1-(trifluorboryl)naphthyl-2-yl]ethinyl}(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (**77**) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

77 (445 mg, 1.11 mmol, 42 %).

Analytik von 77 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.37	d	$^3J = 8.3$	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	1.45	sept	$^3J = 6.8$	1	14
7.65	d	$^3J = 7.8$	1		0.74	d	$^3J = 6.8$	6	19, 20
7.55	d	$^3J = 8.4$	1		0.70	s		6	17, 18
7.36	d	$^3J = 8.4$	1		-0.22	s		6	15, 16
7.23 – 7.26	m		1						
7.13 – 7.16	m		1						

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

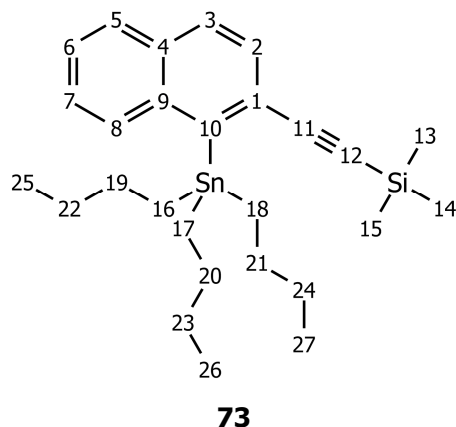
δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
136.13	C	1	4, 9	123.19	C	1	1
133.00	C	1		2, 3, 5, 6, 7, 8	111.52	C	1
131.17	CH	1	94.34		C	1	
128.53	CH	1	34.24		CH	1	14
128.23	CH	1	23.51		C	1	13
127.44	CH	1	20.44		CH_3	2	17, 18, 19, 20
126.13	CH	1	18.47		CH_3	2	
125.75	CH	1	-2.79	CH_3	2	15, 16	

Das Signal für C-10 wird aufgrund der Kopplung mit den ^{10}B - und ^{11}B -Kernen nicht beobachtet.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
342	6	$[\text{M} - \text{KF}]^+$
257	100	$[\text{M} - \text{KF} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$

5.5.13 Trimethyl{[1-(tributylstannyl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan (**73**)



Reaktion [112, 113]

In einem Kolben wird unter N_2 -Atmosphäre [(1-Iodnaphthyl-2-yl)ethinyl]trimethylsilan (**58**) (0.51 g, 1.43 mmol, 1 eq) in wasserfreiem *n*-Hexan (25 mL) gelöst und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (0.6 mL, 1.49 mmol, 1.03 eq) mittels Spritze tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird 15 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor wieder auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wird. Im Anschluss wird eine Lösung aus $(n\text{-Bu})_3\text{SnCl}$ (0.41 mL, 1.53 mmol, 1.05 eq) und wasserfreiem *n*-Hexan (1 mL) binnen 20 min zugesetzt. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung 5 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Mischung wird H_2O (80 mL) verdünnt und nacheinander mit *n*-Hexan ($3 \times 100\text{ mL}$) und Et_2O ($3 \times 50\text{ mL}$) und extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A (811 mg) erhalten.

Rohprodukt A wird destillativ gereinigt. Es wird Trimethyl{[1-(tributylstannyl)naphthyl-2-yl]ethinyl}silan (**73**) als farblose Flüssigkeit erhalten

Ausbeute

73 (58.8 mg, 11.5 mmol, 8 %).

Analytik von 73 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.93 - 7.94	m		1	2, 3, 5, 6, 7, 8	155.163	m		6	16, 17, 18, 19, 20,
7.77 - 7.79	m		1		1.32 - 1.39	m		12	21, 22, 23, 24
7.70	d	$^3J = 8.4$	1		0.88	t	$^3J = 7.3$	9	25, 26, 27
7.53	d	$^3J = 8.4$	1		0.30	s		9	13, 14, 15
7.44 - 7.49	m		2						

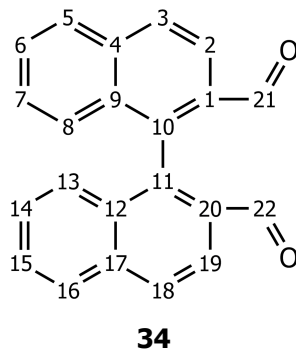
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	
147.62	C	1	1, 4, 9, 10	108.24	C	1	11, 12	
139.24	C	1		95.68	C	1		
132.73	C	1		Zu CH: s. unten	29.19	CH_2	3	16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24
130.24	CH	1			27.40	CH_2	3	
129.97	CH	1		13.69	CH_3	3	25, 26, 27	
129.65	C	1		12.82	CH_2	3	Zu CH_2 : s. oben	
128.58	CH	1	2, 3, 5, 6, 7, 8	-0.04	CH_3	3	13, 14, 15	
128.18	CH	1						
126.00	CH	1						
125.94	CH	1						

Für das Signal für C-10 wird aufgrund der Kopplung mit ^{119}Sn theoretisch ein Doublett erwartet. Dieses muss aber nicht unbedingt aufgelöst im Spektrum erkennbar sein.

 $^{119}\text{Sn-NMR}$ (187 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des Sn-Atoms	Int
-45.88	Sn(+IV)	1

5.5.14 Variante 2 — *rac*-2,2'-Dicarbaldehyd-1,1'-binaphthyl (34)Reaktion [97, 119]

In einem Kolben werden unter N₂-Atmosphäre 1-Brom-2-naphthylaldehyd (**80**) (200 mg, 0.79 mmol, 1 eq) und CuI (200 mg, 3.16 mmol, 3 eq) in wasserfreiem DMF (15 mL) gelöst. Die Mischung wird unter intensivem Rühren 12 h refluxiert.

Nach dem Abkühlen wird die Mischung filtriert und der Rückstand gründlich mit EtOAc gespült. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (3 × 50 mL) und H₂O (2 × 100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (2 × 100 mL) extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt A (0.41 g) als brauner Feststoff erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / EtOAc (90 / 10 bis 80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt B (101 mg; 0.33 mmol, 82 %) erhalten.

34 R_f (PE / EtOAc = 90 / 10) = 0.35.

80 R_f (PE / EtOAc = 90 / 10) = 0.62.

Analytik von Rohprodukt B¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)

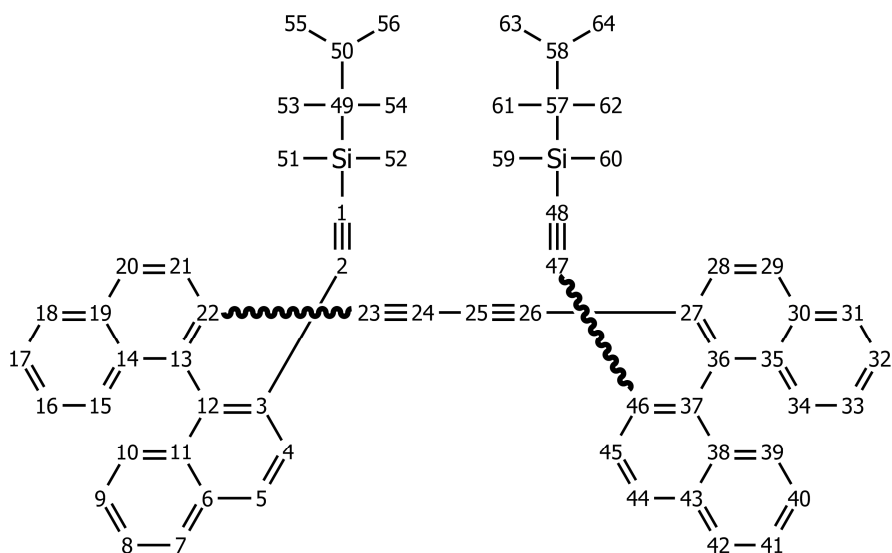
Das Spektrum zeigt im Alkylbereich starke Verunreinigungen, aber im Aromatenbereich sind Produkt-Signale eindeutig zu erkennen. Vgl.: Analytik von **34** im Abschnitt 5.3.5

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
310	69	[M] ⁺	252	99	[M - 2×CHO] ⁺
281	100	[M - CHO] ⁺			

5.6 Synthesen zur Möbius-Verbindung 19

5.6.1 1,4-Bis(2'--[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl)-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)buta-1,3-diin (105)



Mix aus:

50 % (R_a, R_a)-**105** bzw. (S_a, S_a)-**105** (**105a/b**) und

50 % (S_a, R_a)-**105** (**105c**)

Reaktion [122]

In einem Kolben werden *rac*-(2,3-Dimethylbutan-2-yl){[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethinyl}dimethylsilan (**24**) (51.9 mg, 0.12 mmol, 1 eq) und Cu(OAc)₂×H₂O (35 mg, 0.18 mmol, 1.5 eq) in Pyridin (5 mL) und MeOH (5 mL) gelöst. Die Mischung wird für 3 d bei Raumtemperatur und für 1 d unter reflux gerührt.

Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit H₂O (50 ml) versetzt und mit 1 M HCl-Lösung (200 mL) angesäuert. Die wässrige Phase wird mit CH₂Cl₂ (5 × 50 mL) extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (44.5 mg) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 × 20) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 1,4-Bis(2'--[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl)-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)buta-1,3-diin (**105**) erhalten.

Ausbeute

105 (42.7 mg, 48.1 μmol, 82 %); R_f (PE / CH₂Cl₂ = 80 / 20) = 0.45.

Analytik von Diastereomerenmischung 105¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.89	d	³ $J = 8.1$	4	4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41 42, 44, 45	1.27	s		4	50, 58
7.83 – 7.86	m		8		0.56 – 0.60	m		24	55, 56, 63, 64
7.89	d	³ $J = 8.6$	4		0.44	s		12	53, 53,
7.62	dd	³ $J = 8.6$ ³ $J = 4.0$	4		0.43	s		12	61, 62
7.53	dd	³ $J = 8.5$ ³ $J = 3.7$	4		-0.16	s		6	51, 52, 59, 60
7.41 – 7.47	m		8		-0.18	s		6	
7.19 – 7.24	m		8		-0.21	s		6	
7.09	d	³ $J = 8.5$	4		-0.22	s		6	
7.03	dd	³ $J = 8.5$ ³ $J = 4.4$	4						

Die vermessene Substanz ist eine Diastereomerenmischung aus 25 % (*R_a,R_a*)-**105**, 25 % (*S_a,S_a*)-**105** und 50 % (*S_a,R_a*)-**105**. Da die Enantiomere identische Signale verursachen, werden im NMR-Spektrum zwei Diastereomere gleicher Intensitäten beobachtet. Die DMTS-Gruppen beider Diastereomere sind sterisch gehindert, so dass es zur Aufspaltung der Signalsätze dieser Gruppen kommt, welche allerdings nicht immer komplett aufgelöst sind.

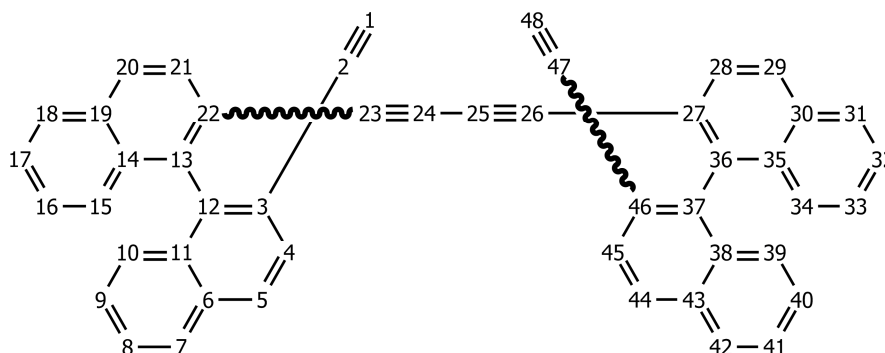
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
141.28	C	2	3, 6, 11, 12, 13, 14, 19, 22, 27, 30, 35, 36, 37, 38, 43, 46	104.93	C	4	1, 2, 23, 24, 25, 26, 47, 48
141.21	C	2		97.97	C	2	
139.55	C	4		97.93	C	2	
133.24	C	4		81.33	C	4	
132.85	C	2		77.44	C	2	
132.83	C	2		77.42	C	2	
132.45	C	4		34.12	CH	4	50, 58
132.31	C	2		22.87	C	4	49, 57
132.30	C	2		20.18	CH_3	8	53, 53, 55, 56, 61, 62, 63, 64
129.10	CH	2		18.37	CH_3	4	
129.04	CH	2	4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41 42, 44, 45	18.34	CH_3	4	51, 52, 59, 60
128.53	CH	4		-2.70	CH_3	4	
127.95	CH	4		-2.77	CH_3	4	
127.91	CH	4					
127.82	CH	4					
127.73	CH	4					
126.65	CH	8					
126.57	CH	4					
126.50	CH	4					
126.30	CH	4					
126.20	CH	2					
126.18	CH	2					
121.67	C	4	Zu C:				
120.48	C	4	s. oben				

Die vermessene Substanz ist eine Diastereomerenmischung aus 25 % (R_a, R_a)-**105**, 25 % (S_a, S_a)-**105** und 50 % (S_a, R_a)-**105**. Da die Enantiomere identische Signale verursachen, werden im NMR-Spektrum zwei Diastereomere gleicher Intensitäten beobachtet. Die DMTS-Gruppen beider Diastereomere sind sterisch gehindert, so dass es zur Aufspaltung der Signalsätze dieser Gruppen kommt, welche allerdings nicht immer komplett aufgelöst sind.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
886	100	$[\text{M}]^+$	659	45	$[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_8\text{H}_{19}\text{Si}]^+$
717	39	$[\text{M} - 2 \times \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$			

5.6.2 1,4-Bis[2'-ethynyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin (**94**)

Mix aus:

50 % (R_a, R_a)-**94** bzw. (S_a, S_a)-**94** (**94a/b**) und

50 % (S_a, R_a)-**94** (**94c**)

Reaktion [83]

In einem Kolben wird 1,4-Bis(2'-{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethynyl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)buta-1,3-diin (**105**) (42.7 mg, 48.1 μmol , 1 eq) in wasserfreiem THF (10 mL) gelöst. Die Mischung wird mit einer Lösung aus 1.0 M TBAF in THF (0.15 mL, 0.15 mmol, 3 eq) mittels Spritze zügig versetzt. Anschließend wird die Mischung für 2 h gerührt, bevor EtOH (25 mL) hinzugegeben wird. Das Rühren wird für weitere 12 h fortgesetzt.

Die Reaktionsmischung wird mit Et₂O (20 mL) versetzt und mit H₂O (3 \times 25 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et₂O (3 \times 25 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (47.8 mg) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (3 \times 20) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (90 / 10 bis 50 / 50) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 1,4-Bis[2'-ethynyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin (**94**) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

94 (23.4 mg, 38.8 μmol , 81 %).

Analytik von Diastereomerenmischung **94** $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	<i>M</i> / <i>J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.82 – 7.92	m		16	4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41 42, 44, 45
7.66	d	$^3J = 8.5$	2	
7.63	d	$^3J = 8.5$	2	
7.56	dd	$^3J = 8.6$ $^4J = 1.5$	4	
7.43 – 7.50	m		8	
7.21 – 7.27	m		8	
7.08	d	$^3J = 8.5$	4	
7.01	d	$^3J = 8.5$	4	
2.71	s		2	1, 48
2.71	s		2	

Die vermessene Substanz ist eine Diastereomerenmischung aus 25 % (R_a, R_a)-**94**, 25 % (S_a, S_a)-**94** und 50 % (S_a, R_a)-**94**. Da die Enantiomere identische Signale verursachen, werden im NMR-Spektrum zwei Diastereomere gleicher Intensitäten beobachtet.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3)

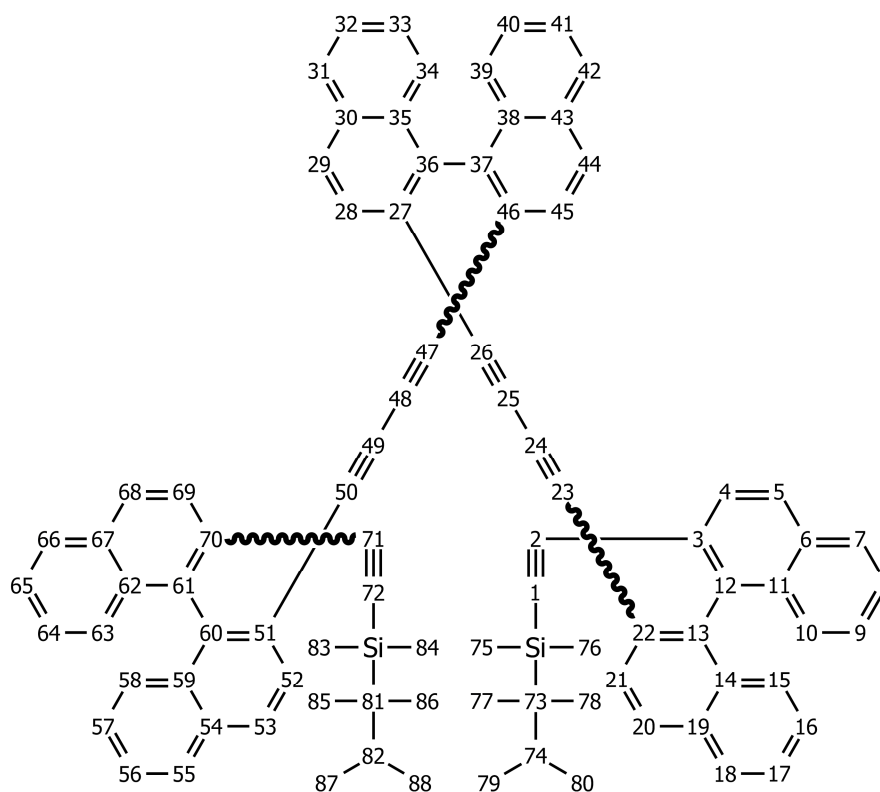
δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	
141.11	C	2	3, 6, 11, 12, 13, 14, 19, 22, 27, 30, 35, 36, 37, 38, 43, 46	82.67	C	4	23, 24, 25, 26	
141.06	C	2		81.41	C	4		
139.81	C	4		80.61	CH	2	1, 48	
133.15	C	4		80.58	CH	2		
133.12	C	2		77.49	C	2	2, 47	
133.11	C	2		77.49	C	2		
132.37	C	4						
132.31	C	2						
132.29	C	2						
128.97	CH	2		4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41 42, 44, 45				
128.93	CH	2						
128.87	CH	4						
128.16	CH	2						
128.15	CH	2						
128.02	CH	4						
128.00	CH	4						
127.97	CH	4						
126.85	CH	8						
126.75	CH	4						
126.59	CH	4						
126.38	CH	4						
126.32	CH	2						
126.29	CH	2						
120.49	C	4	Zu C:					
120.42	C	4	Siehe oben					

Die vermessene Substanz ist eine Diastereomerenmischung aus 25 % (R_a,R_a)-**94**, 25 % (S_a,S_a)-**94** und 50 % (S_a,R_a)-**94**. Da die Enantiomere identische Signale verursachen, werden im NMR-Spektrum zwei Diastereomere gleicher Intensitäten beobachtet.

Masse (EI, 70 eV)

m/z	%	Fragment
602	100	$[\text{M}]^+$
300	80	$[\text{C}_{24}\text{H}_{12}]^+$

5.6.3 2,2'-Bis[(2'-[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethynyl)-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin-1-yl]-1,1'-binaphthyl (107)



Mix aus:

- 25 % (R_a, R_a, R_a)-**107** bzw. (S_a, S_a, S_a)-**107** (**107a/b**),
 50 % (R_a, R_a, S_a)-**107** bzw. (S_a, S_a, R_a)-**107** (**107c/d**) und
 25 % (R_a, S_a, R_a)-**107** bzw. (R_a, S_a, R_a)-**107** (**107e/f**)

Reaktion [90]

In einem Kolben werden unter N_2 -Atmosphäre *rac*-(2,3-Dimethylbutan-2-yl){[2'-ethynyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]ethynyl}dimethylsilan (**24**) (1.10 g, 2.47 mmol, 1 eq) und *rac*-2,2'-Bis(bromethynyl)-1,1'-binaphthyl (**22**) (0.57 g, 1.24 mmol, 0.5 eq) in wasserfreiem DMSO (65 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wird unter Kühlung evakuiert und anschließend unter N_2 -Atmosphäre wieder zum Auftauen gebracht. Dieser Vorgang wird noch zwei Mal wiederholt, bevor eine Katalysatormixtur bestehend aus $Pd_2(dba)_3$ (68 mg, 74.2 μ mol, 30 meq), LiI (66 mg, 0.50 mmol, 0.2 eq) und CuI (12 mg, 62 μ mol, 25 meq) hinzugegeben wird. Anschließend wird 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP) (1.25 mL, 6.9 mmol, 2.8 eq) mittels Spritze zugesetzt, worauf sich die Lösung dunkel verfärbt. Die Mischung wird für 7 d bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wird filtriert und mit CH_2Cl_2 (200 mL) und nacheinander mit H_2O (3×150 mL), ges. $Na_2S_2O_3$ -Lösung (1×150 mL), 1 M HCl-Lösung (1×150 mL) und H_2O (3×150 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit CH_2Cl_2 (3×100 mL) extrahiert, bevor

die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (2.46 g) als brauner Feststoff erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5×25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (50 / 50 bis 0 / 100) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt B (1.99 g) erhalten.

Rohprodukt B wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von PE fällt ein weißer Feststoff aus. Die Lösung überhalb des Feststoffes wird mittels Pipette dekantiert und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Es wird Rohprodukt C (1.34 g) als oranges Öl erhalten. Der weiße Rückstand wird verworfen.

Rohprodukt C wird säulenchromatographisch (5×25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt D (1.16 g) erhalten.

Rohprodukt D wird säulenchromatographisch (5×25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH_2Cl_2 (80 / 20) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 2,2'-Bis[(2'-{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl)buta-1,3-diin-1-yl]-1,1'-binaphthyl (**107**) als gelb-weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

107 (465.6 mg, 0.39 mmol, 32 %); R_f (PE / CH_2Cl_2 = 70 / 30) = 0.54.

(Analytische) Diastereomerentrennung (Siehe auch Abschnitt 3.3.6.2.2)

Durch den Einsatz einer Recycling HPLC, unter Verwendung einer Umkehrphasensäule des Typs COSMOSIL 5C18-AR als stationäre Phase und eines Lösungsmittelgemisches HCCl_3 / MeOH (20 / 80) als mobile Phase, wird eine analytische Teilmenge (1.7 mg) der Diastereomerenmischung **107** getrennt. Für die Trennung werden 11 Recycling-Zyklen benötigt. Mit den getrennten Substanzmengen der reinen Diastereomere wird die folgende $^1\text{H-NMR}$ -Analytik durchgeführt.

Analytik von (*S_aS_aS_a*)- bzw. (*R_aR_aR_a*)-107 oder (*S_aR_aS_a*)- bzw. (*R_aS_aR_a*)-107¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂)

δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.85 – 7.88	m		4	4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 63, 64, 65, 66, 68, 69	0.85 – 0.87	m		12	77, 78, 79, 80, 85, 86, 87, 88
7.82 – 7.85	m		4		0.52	d	³ <i>J</i> = 6.8	3	
7.81	d	³ <i>J</i> = 8.9	2		0.51	d	³ <i>J</i> = 6.8	3	
7.79	d	³ <i>J</i> = 8.5	2		0.38	s		3	
7.54	d	³ <i>J</i> = 8.5	2		0.38	s		3	
7.52	d	³ <i>J</i> = 8.6	2		0.06	s		6	75, 76, 83, 84
7.43 – 7.46	m		8		-0.23	s		3	
7.23 – 7.25	m		4		-0.24	s		3	
7.19 – 7.22	m		2						
7.03	d	³ <i>J</i> = 8.5	2						
7.00	d	³ <i>J</i> = 8.5	2						
6.88	d	³ <i>J</i> = 8.5	2						

Die Signale für *H*-74 und *H*-82 konnten nicht lokalisiert werden.Analytik von (*S_aS_aR_a*)- bzw. (*R_aR_aS_a*)-107¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂)

δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
8.21	d	³ <i>J</i> = 8.4	2	4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 63, 64, 65, 66, 68, 69	0.55	d	³ <i>J</i> = 6.8	3	79, 80, 87, 88
7.82 – 7.89	m		8		0.54	d	³ <i>J</i> = 6.9	3	
7.78	d	³ <i>J</i> = 7.4	2		0.52	d	³ <i>J</i> = 6.9	3	
7.59 – 7.60	m		2		0.51	d	³ <i>J</i> = 6.8	3	
7.43 – 7.47	m		8		0.41	s		3	
7.33	dd	³ <i>J</i> = 7.8 ³ <i>J</i> = 7.8	2		0.40	s		3	77, 78, 85, 86,
7.23 – 7.25	m		2		0.38	s		3	
7.17 – 7.20	m		2		0.38	s		3	
7.03 – 7.05	m		2		-0.20	s		3	75, 76, 83, 84
6.97 – 7.00	m		2		-0.22	s		3	
6.87	d	³ <i>J</i> = 8.6	2		-0.22	s		3	
6.86	d	³ <i>J</i> = 8.3	2		-0.24	s		3	

Die Signale für *H*-74 und *H*-82 konnten nicht lokalisiert werden.

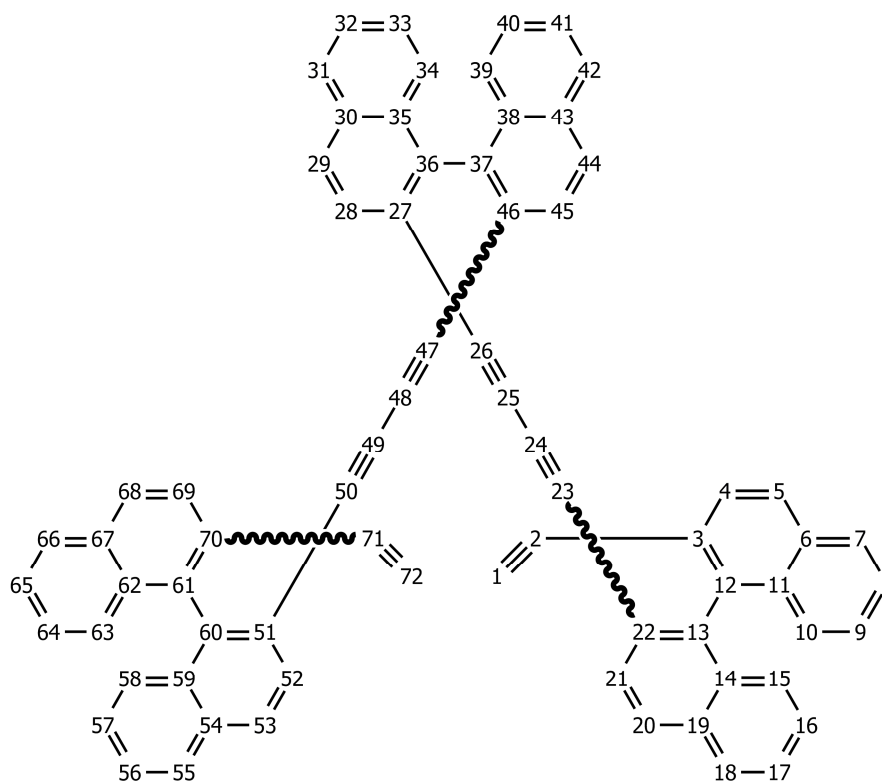
Analytik von (*S_aS_aS_a*)- bzw. (*R_aR_aR_a*)-107 oder (*S_aR_aS_a*)- bzw. (*R_aS_aR_a*)-107¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂)

δ ppm	<i>M</i> / <i>J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M</i> / <i>J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.85 – 7.90	m		8	4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 63, 64, 65, 66, 68, 69	0.85 – 0.87	m		9	75, 76, 77, 78, 79, 80, 83, 84, 85, 86, 87, 88
7.84	d	³ <i>J</i> = 8.8	2		0.53 – 0.55	m		9	
7.83	d	³ <i>J</i> = 8.5	2		0.41	s		9	
7.59	d	³ <i>J</i> = 8.5	2		0.40	s			
7.54	d	³ <i>J</i> = 8.6	2		0.06	s		3	
7.49	d	³ <i>J</i> = 8.6	2		-0.20	s		3	
7.41 – 7.46	m		6		-0.22	s		3	
7.22 – 7.25	m		2						
7.17 – 7.21	m		4						
7.03	d	³ <i>J</i> = 8.5	2						
6.98	d	³ <i>J</i> = 8.5	2						
6.86	d	³ <i>J</i> = 8.4	2						

Die Signale für *H*-74 und *H*-82 konnten nicht lokalisiert werden.Analytik von 107

Masse (MALDI-TOF, CI-CCA, RP 0-2kDa)

<i>m/z</i>	Fragment
1187	[M] ⁺

5.6.4 2,2'-Bis{[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin-1-yl}-1,1'-binaphthyl (**95**)

Mix aus:

25 % (R_a, R_a, R_a)-**95** bzw. (S_a, S_a, S_a)-**95** (**95a/b**),

50 % (R_a, R_a, S_a)-**95** bzw. (S_a, S_a, R_a)-**95** (**95c/d**) und

25 % (R_a, S_a, R_a)-**95** bzw. (R_a, S_a, R_a)-**95** (**95e/f**)

Reaktion [83]

In einem Kolben wird 2,2'-Bis{[2'-{[(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilyl]ethinyl}-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin-1-yl}-1,1'-binaphthyl (**107**) (2.03 g, 1.71 mmol, 1 eq) in wasserfreiem THF (350 mL) gelöst und zügig mit einer Lösung aus 1.0 M TBAF in THF (5.12 mL, 5.12 mmol, 3 eq) versetzt. Anschließend wird die Mixtur für 3.5 h gerührt, bevor EtOH (40 mL) und H₂O (10 mL) hinzugegeben werden. Das Rühren wird für weitere 12 h fortgesetzt.

Die Reaktionsmischung wird mit Et₂O (200 mL) versetzt und mit H₂O (5 × 200 mL) gewaschen, bevor die vereinigten wässrigen Phasen mit Et₂O (3 × 100 mL) extrahiert werden. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (2.07 g) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (100 / 10 bis 70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es wird 2,2'-Bis{[2'-ethinyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-diin-1-yl}-1,1'-binaphthyl (**95**) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

95 (1.55 g, 1.72 mmol, 100 %); R_f (PE / CH_2Cl_2 = 70 / 30) = 0.22

Analytik von Diastereomerenmischung **95**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz	Int	Nr. vom C-Atom
7.82 – 7.89	m	38	4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 63, 64, 65, 66, 68, 69	2.73	s	2	1, 72
7.79 – 7.80	m	6		2.72	s	2	
7.72 – 7.76	m	8		2.70	s	2	
7.61 – 7.67	m	8		2.70	s	2	
7.53 – 7.58	m	12					
7.48 – 7.51	m	6					
7.42 – 7.46	m	18					
7.39 – 7.41	m	6					
7.17 – 7.19	m	10					
7.08 – 7.11	m	10					
6.98 – 7.03	m	12					
6.90 – 6.92	m	10					
		$\Sigma = 144$					$\Sigma = 8$

Die vermessene Substanz ist eine statistische Diastereomerenmischung aus:

12.5 % (S_a, S_a, S_a)-**95**, 12.5 % (R_a, R_a, R_a)-**95** (\rightarrow Anzahl der Signale der Ethinyl- H -Atome: 1) und
 12.5 % (S_a, R_a, S_a)-**95**, 12.5 % (R_a, S_a, R_a)-**95** (\rightarrow Anzahl der Signale der Ethinyl- H -Atome: 1) und
 25.0 % (S_a, S_a, R_a)-**95**, 25.0 % (R_a, R_a, S_a)-**95** (\rightarrow Anzahl der Signale der Ethinyl- H -Atome: 2).

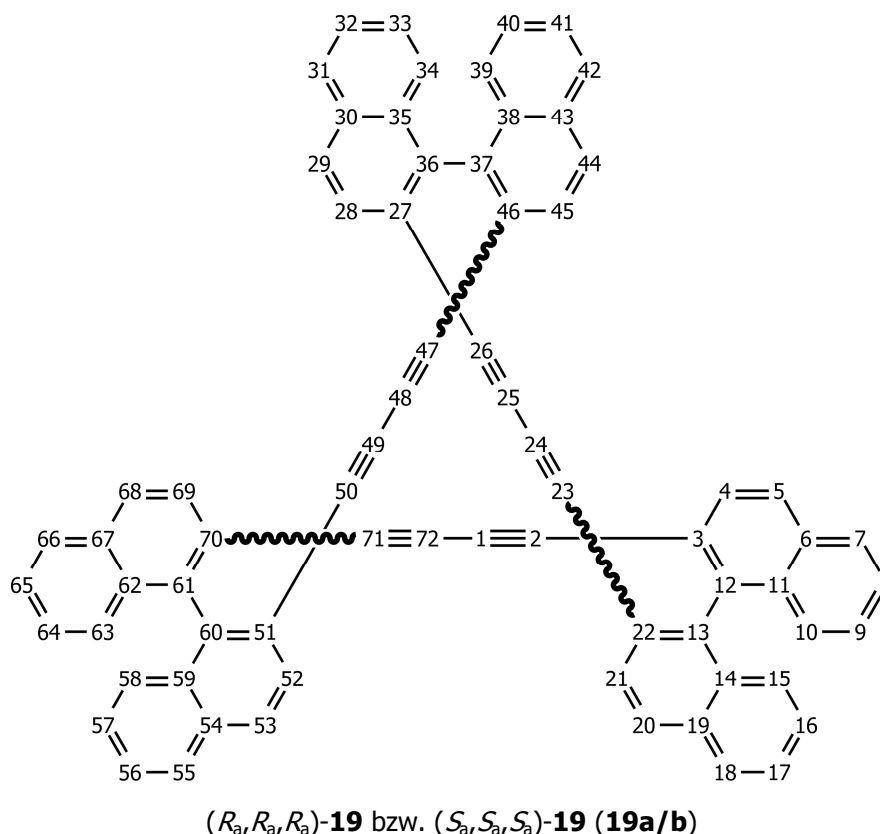
Da die Enantiomere identische Signale verursachen, werden im NMR-Spektrum drei Diastereomere beobachtet. Die resultierenden 3 Signalsätze stehen im Verhältnis 1 zu 1 zu 2. Die Summenformel von **95** ist $\text{C}_{72}\text{H}_{38}$, so dass die Summe sämtlicher Integral 152 ergeben muss.

Auf die Trennung der Diastereomeren wurde verzichtet, weswegen die Identifizierung der drei verschiedenen Verbindungen indirekt durch Anzahl und Intensitätsverteilung der repräsentativen Ethinyl- H -Atome erfolgte. Aufgrund der statistischen Verteilung und der jeweiligen Symmetrien werden vier Ethinyl- H -Signale gleicher Intensität erwartet.

Masse (MALDI-TOF, CI-CCA, RP 0-2kDa)

m/z	Fragment
902	$[\text{M}]^+$

5.6.5 1,6,11-(2,2')-Tri-1,1'-binaphthyl-a-cyclopentadecaphan-2,4,7,9,12,14-hexain (19)

Reaktion [122]

In zwei separaten Kolben werden jeweils 2,2'-Bis{[2'-ethynyl-(1,1'-binaphthyl)-2-yl]buta-1,3-dien-1-yl}-1,1'-binaphthyl (**95**) (776.8 mg, 0.86 mmol, 1 eq) und $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (515 mg, 2.58 mmol, 3 eq) in Pyridin (1.75 L) und MeOH (1.75 L) gelöst. Die Mischung wird für 5 d bei Raumtemperatur gerührt, bevor $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (515 mg, 2.58 mmol, 3 eq) hinzugegeben wird. Das Rühren wird für weitere 8 d bei Raumtemperatur fortgesetzt, bevor erneut $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (515 mg, 2.58 mmol, 3 eq) hinzugegeben wird. Zusätzlich wird Luft über eine Kanüle in die Lösung eingebracht. Nach 12 d ist das Volumen der Lösung durch das ständige Einbringen von Luft auf die Hälfte reduziert worden. Der Luftstrom wird gestoppt und die Lösung durch Zugabe von Pyridin (800 mL) und MeOH (800 mL) wieder aufgefüllt. Im Anschluss wird die Temperatur der Reaktionsmischung auf 30 °C erhöht und das Rühren fortgesetzt. Innerhalb der nächsten vier Tage wird die Temperatur der Lösung jeweils um 10 °C erhöht, bis schließlich 70 °C erreicht sind, bei welcher schließlich noch 3 d gerührt wird.

Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung portionsweise (je 500 mL) aufgearbeitet. Eine Portion Reaktionsmischung wird mit H_2O (1.0 L) verdünnt und portionsweise mit einer 2 M HCl-Lösung (ca. 1.5 L) versetzt, bis die Lösung eine Verfärbung von blau nach orange zeigt. Die

angesäuerte H₂O-Phase wird wiederum portionsweise (je 500 mL) mit CH₂Cl₂ (3 × 200 mL) extrahiert. Sämtliche organische Phasen werden vereint, auf ein Volumen von 250 mL eingeeengt und über MgSO₄ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (2.73 g) erhalten.

Rohprodukt A wird säulenchromatographisch (5 × 6) an Kieselgel gefiltert, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (50 / 50) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt B (823 mg) erhalten.

Rohprodukt B wird säulenchromatographisch (5 × 25) an Kieselgel gereinigt, wobei ein Lösungsmittelgemisch PE / CH₂Cl₂ (70 / 30) als mobile Phase verwendet wird. Es wird Rohprodukt C (792 mg) erhalten.

Rohprodukt C wird in HCCl₃ (25 mL) gelöst und portionsweise (20 mg) durch den Einsatz einer Recycling GPC unter Verwendung einer GPC-Säule des Typs JAIGEL-1H-40 als stationäre Phase und HCCl₃ als mobile Phase gereinigt (vgl. Abschnitt 3.3.6.2.3). Für die vollständige Trennung werden 4 Recycling-Zyklen benötigt. Es wird der Möbius-Ring 1,6,11-(2,2')-Tri-1,1'-binaphthylacyclopentadecaphan-2,4,7,9,12,14-hexain (**19a/b**) als weißer Feststoff (in analytischen Mengen) erhalten. Aufgrund der großen Menge an Rohprodukt C wird nur eine Portion an Rohprodukt C derart getrennt. Sämtliche weitere Portionen werden mit nur einem Recycling-Zyklus weitgehend vorgereinigt. Es wird Rohprodukt D (351 mg) erhalten.

Rohprodukt D wird in Trifluortoluol (50 mL) gelöst und durch Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur als weißer Feststoff ausgefällt. Es wird der Möbius-Ring 1,6,11-(2,2')-Tri-1,1'-binaphthylacyclopentadecaphan-2,4,7,9,12,14-hexain (**19a/b**) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute

19a/b (165 mg, 0.18 mmol, 11 %)

Kristallzüchtung

Möbius-Ring **19a/b** (10 mg) wird in HCCl₃ (5 mL) gelöst und durch Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur kristallisiert.

Analytik von 19a/b $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3)

δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	<i>M / J</i> Hz		Int	Nr. vom C-Atom
7.89	d	$^3J = 8.6$	6	4 od. 5	7.16	ddd	$^3J = 8.5$	6	8 od. 9
7.88	d	$^3J = 8.1$	6	7 od. 10			$^3J = 6.7$		
7.69	d	$^3J = 8.6$	6	4 od. 5			$^4J = 1.0$		
7.43	ddd	$^3J = 8.1$	6	8 od. 9	6.87	d	$^3J = 8.5$	6	7 od. 10
		$^3J = 6.7$							
		$^4J = 0.9$							

 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3)

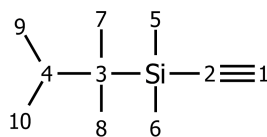
δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
139.70	C	6	3 od. 12	126.74	CH	6	Zu CH: s. links
133.09	C	6	12, 13	126.72	CH	6	
132.58	C	6		126.69	CH	6	
129.69	CH	6	4, 5,	120.86	C	6	3 od. 12
128.06	CH	6	7, 8,	81.77	C	6	1, 2
128.00	CH	6	9, 10	78.03	C	6	

Masse (MALDI-TOF, CI-CCA, LP 1-3kDa)

<i>m/z</i>	Fragment
900	$[\text{M}]^+$

5.7 Synthesen diverser Reagenzien

5.7.1 Dimethylthexylsilylacetylen (DMTSA)



DMTSA

Reaktion [86]

In einem Kolben wird unter N_2 -Atmosphäre Dimethylthexylchlorosilan (DMTSCl) (55 mL, 280 mmol, 1 eq) mit 0.5 M in THF Ethynylmagnesiumbromid (811 mL, 406 mmol, 1.45 eq) vermischt. Die Mischung wird für 3.5 d refluxiert.

Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1 M HCl-Lösung (500 mL) versetzt. Die sich ausbildenden Phasen werden getrennt, wobei die wässrige Phase mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden in vacuo auf ca. 200 mL eingeeengt und über $MgSO_4$ getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A (49.81 g) als dunkel-braunes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird destillativ (4 mbar, 45 – 50 °C) gereinigt. Es wird Dimethylthexylsilylacetylen (DMTSA) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute

DMTSA (38.3 g, 228 mmol, 81 %).

Analytik von **DMTSA**

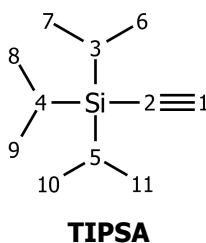
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
2.38	s		1	1	0.91	d	$^3J = 6.8$	6	9, 10
1.68	sept	$^3J = 6.8$	1	4	0.19	s		6	5, 6
0.92	s		6	7, 8					

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
93.81	CH	1	1	20.55	CH_3	2	7, 8, 9, 10
89.83	C	1	2	18.59	CH_3	2	
34.48	CH	1	4	-2.52	CH_3	2	5, 6
23.08	C	1	3				

5.7.2 Ethinyltriisopropylsilan (TIPSA)

Reaktion [86]

In einem Kolben wird unter N_2 -Atmosphäre Chlortriisopropylsilan (TIPSCl) (35 g, 182 mmol, 1 eq) mit 0.5 M in THF Ethinylmagnesiumbromid (381 mL, 191 mmol, 1.05 eq) vermischt. Die Mixtur wird für 4 d refluxiert.

Die Mixtur wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1 M HCl-Lösung (400 mL) versetzt. Die sich ausbildenden Phasen werden getrennt, wobei die wässrige Phase mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden in vacuo eingeeengt und über MgSO_4 getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird Rohprodukt A als dunkelbraunes Öl erhalten.

Rohprodukt A wird destillativ (0.11 mbar, 35 – 37 °C) gereinigt. Es wird Ethinyltriisopropylsilan (TIPSA) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute

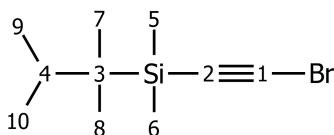
TIPSA (26.7 g, 146 mmol, 81 %).

Analytik von TIPSA $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz	Int	Nr. vom C-Atom
2.34	s	1	1
1.09	s	21	3, 4, 5
1.09	s		6, 7, 8, 9, 10, 11

 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
94.74	CH	1	1	18.45	CH_3	6	6, 7, 8, 9, 10, 11
86.18	C	1	2	11.04	CH	3	3, 4, 5

5.7.3 (Bromethinyl)(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan (137)**137**Reaktion [88]

In einem Kolben wird Dimethylhexylsilylacetylen (DMTSA) (1.0 g, 5.94 mmol, 1 eq) in frisch destilliertem Aceton (40 mL) gelöst. Zu der Mischung werden NBS (1.27 g, 7.13 mmol, 1.2 eq) und AgNO_3 (67 mg, 0.39 mmol, 66 meq) hinzugegeben. Im Anschluss wird bei Raumtemperatur für 2 h gerührt.

Die Mischung wird mit H_2O (20 mL) verdünnt und mit Et_2O (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (3×50 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet, bevor das Lösungsmittel in vacuo entfernt wird. Es wird (Bromethinyl)(2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilan als farbloses Öl erhalten, welches ohne weitere Aufarbeitung verwendet wird.

Ausbeute**137** (1.14 g, 4.62 mmol, 78 %)

Analytik von 137 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	M / J Hz		Int	Nr. vom C-Atom
1.66	sept	$^3J = 6.8$	1	4	0.90	s		6	7, 8
0.91	d	$^3J = 6.8$	6	9, 10	0.17	s		6	5, 6

 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom	δ ppm	Art des C-Atoms	Int	Nr. vom C-Atom
86.62	C	1	2	20.60		2	7, 8,
61.50	C	1	1	18.57		2	9, 10
34.45	CH	1	4	-2.54		2	5, 6
23.47	C	1	3				

6 Anhang

6.1 Koordinaten geometrieoptimierter Strukturen

6.1.1 Möbius-Ring 19a/b ($|L_k| = 3$)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	-1.6248240	-0.2743970	3.5888240	C	-0.5170590	5.2594870	-4.6835060
C	-2.7650760	-1.1386290	3.6098720	C	-0.8855800	5.7654070	-5.9100510
C	-2.8586750	-2.1550930	4.5213140	C	-2.2429060	5.7723750	-6.3079050
C	-1.8230600	-2.3836740	5.4668790	C	-3.2055020	5.2609900	-5.4671730
C	-0.6728880	-1.5264210	5.4622610	C	0.2977020	4.2411620	-2.0530110
C	-0.5910260	-0.4582260	4.5121650	C	3.0337570	4.3566630	-1.3168820
C	-1.8998040	-3.4395310	6.4113730	C	2.4758610	3.1692130	-1.7048360
C	-0.8862570	-3.6539270	7.3180910	C	1.0945970	3.0910720	-2.0698060
C	0.2533640	-2.8157130	7.3132720	C	0.5730320	1.8073840	-2.3857050
C	0.3580010	-1.7810750	6.4106760	C	0.2125760	0.6446440	-2.4945360
C	1.8998040	3.4395310	6.4113730	C	-0.2125760	-0.6446440	-2.4945360
C	-0.3580010	1.7810750	6.4106760	C	-0.5730320	-1.8073840	-2.3857050
C	-0.2533640	2.8157130	7.3132720	C	0.0980550	6.6788280	-1.5204240
C	0.8862570	3.6539270	7.3180910	C	2.8080040	6.7731000	-0.8208260
C	2.8586750	2.1550930	4.5213140	C	2.2512200	5.5406090	-1.2497520
C	0.5910260	0.4582260	4.5121650	C	0.8659540	5.4836700	-1.6184290
C	0.6728880	1.5264210	5.4622610	C	2.0368680	7.9109010	-0.7444620
C	1.8230600	2.3836740	5.4668790	C	0.6673650	7.8580720	-1.0944620
C	-1.5861130	0.7397700	2.5929070	C	-2.4758610	-3.1692130	-1.7048360
C	1.6248240	0.2743970	3.5888240	C	-1.0945970	-3.0910720	-2.0698060
C	2.7650760	1.1386290	3.6098720	C	-0.2977020	-4.2411620	-2.0530110
C	-1.6556790	1.5200060	1.6545370	C	-0.8659540	-5.4836700	-1.6184290
C	1.6556790	-1.5200060	1.6545370	C	-2.2512200	-5.5406090	-1.2497520
C	1.5861130	-0.7397700	2.5929070	C	-3.0337570	-4.3566630	-1.3168820
C	-1.7485550	2.3296920	0.5679250	C	-0.0980550	-6.6788280	-1.5204240
C	-1.8428500	2.9967520	-0.4521840	C	-0.6673650	-7.8580720	-1.0944620
C	-3.4878970	3.6405250	-2.1251720	C	-2.0368680	-7.9109010	-0.7444620
C	-2.1230310	3.6313330	-1.6936310	C	-2.8080040	-6.7731000	-0.8208260
C	-1.1287510	4.1913950	-2.5031380	C	0.5170590	-5.2594870	-4.6835060
C	-1.4856070	4.7294340	-3.7840550	C	3.2055020	-5.2609900	-5.4671730
C	-2.8586750	4.7261770	-4.1996500	C	2.2429060	-5.7723750	-6.3079050
C	-3.8413260	4.1780300	-3.3324510	C	0.8855800	-5.7654070	-5.9100510

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	1.1287510	-4.1913950	-2.5031380	H	-0.1264500	6.1601420	-6.5798440
C	3.8413260	-4.1780300	-3.3324510	H	-2.5209870	6.1760600	-7.2776080
C	2.8586750	-4.7261770	-4.1996500	H	-4.2514350	5.2532360	-5.7648930
C	1.4856070	-4.7294340	-3.7840550	H	4.0846700	4.4048260	-1.0420330
C	3.4878970	-3.6405250	-2.1251720	H	3.0662990	2.2594440	-1.7375710
C	2.1230310	-3.6313330	-1.6936310	H	-0.9542360	6.6505080	-1.7802670
C	1.8428500	-2.9967520	-0.4521840	H	3.8602490	6.7997360	-0.5473100
C	1.7485550	-2.3296920	0.5679250	H	2.4748170	8.8479650	-0.4116290
H	-3.5516340	-0.9688650	2.8819090	H	0.0587890	8.7554930	-1.0238580
H	-3.7294110	-2.8062240	4.5280340	H	-4.0846700	-4.4048260	-1.0420330
H	-2.7779540	-4.0809610	6.4031790	H	0.9542360	-6.6505080	-1.7802670
H	-0.9566780	-4.4670420	8.0354040	H	-0.0587890	-8.7554930	-1.0238580
H	1.0540800	-2.9921890	8.0263130	H	-2.4748170	-8.8479650	-0.4116290
H	1.2388430	-1.1482660	6.4129600	H	-3.8602490	-6.7997360	-0.5473100
H	2.7779540	4.0809610	6.4031790	H	-0.5278730	-5.2550150	-4.3945010
H	-1.2388430	1.1482660	6.4129600	H	4.2514350	-5.2532360	-5.7648930
H	-1.0540800	2.9921890	8.0263130	H	2.5209870	-6.1760600	-7.2776080
H	0.9566780	4.4670420	8.0354040	H	0.1264500	-6.1601420	-6.5798440
H	3.7294110	2.8062240	4.5280340	H	4.8819410	-4.1812880	-3.6476130
H	3.5516340	0.9688650	2.8819090	H	4.2350510	-3.2061700	-1.4689610
H	-4.8819410	4.1812880	-3.6476130	H	-3.0662990	-2.2594440	-1.7375710
H	0.5278730	5.2550150	-4.3945010	H	-4.2350510	3.2061700	-1.4689610

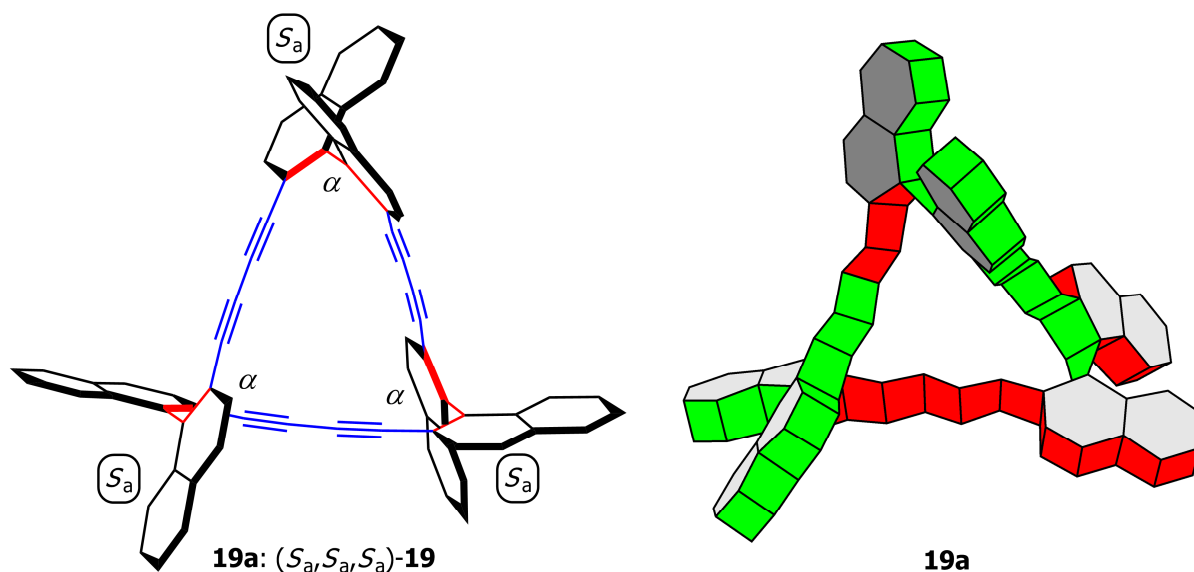


Abbildung 6-1: Links: Geometrieoptimierte Struktur (DFT-Level: B3LYP/6-31G*). Rechts: Idealisierte 3D-Struktur.
 Parameter: $L_k = 3.00$; $T_w = 1.33$; $W_r = 1.67$; $\alpha = 78.85^\circ$; $PG = D_3$; $NICS = -0.43$.

6.1.2 Möbius-Ring 19c/d ($|L_k| = 1$)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	-0.2858670	3.5810220	-1.6403310	C	4.2430790	-2.0513340	0.2788510
C	-1.1578500	3.5964550	-2.7747550	C	4.3772720	-1.3018550	3.0104150
C	-2.1750150	4.5073560	-2.8658870	C	3.1860120	-1.6923880	2.4625230
C	-2.3966260	5.4579570	-1.8333750	C	3.0984470	-2.0641110	1.0836260
C	-1.5315550	5.4590160	-0.6890510	C	1.8112420	-2.3824610	0.5722950
C	-0.4626370	4.5094210	-0.6098330	C	0.6460600	-2.4928990	0.2203020
C	-3.4531100	6.4019550	-1.9075620	C	-0.6458040	-2.4949580	-0.1969950
C	-3.6607530	7.3135750	-0.8970180	C	-1.8110700	-2.3876740	-0.5496900
C	-2.8148220	7.3143880	0.2368930	C	6.6793790	-1.5200360	0.0599970
C	-1.7793670	6.4124300	0.3389050	C	6.7921760	-0.8072360	2.7658020
C	3.4519630	6.4209160	1.8450300	C	5.5558780	-1.2387160	2.2195200
C	1.7783090	6.4089890	-0.4014960	C	5.4894730	-1.6141460	0.8364920
C	2.8136330	7.3120610	-0.3083500	C	7.9247100	-0.7348090	1.9865740
C	3.6595150	7.3225540	0.8255450	C	7.8625170	-1.0914830	0.6191850
C	2.1740870	4.5356800	2.8219530	C	-3.1865120	-1.7163410	-2.4461650
C	0.4618070	4.5152590	0.5659160	C	-3.0984790	-2.0747030	-1.0637740
C	1.5305930	5.4657370	0.6358080	C	-4.2429260	-2.0544850	-0.2588630
C	2.3956120	5.4760860	1.7801210	C	-5.4895640	-1.6230250	-0.8203720
C	0.7286030	2.5853400	-1.6036570	C	-5.5564320	-1.2609820	-2.2069480
C	0.2851460	3.5970190	1.6054880	C	-4.3780240	-1.3314610	-2.9975040
C	1.1570700	3.6237680	2.7397540	C	-6.6792960	-1.5217520	-0.0445070
C	1.5084160	1.6466700	-1.6739440	C	-7.8626870	-1.0988900	-0.6074790
C	-1.5087770	1.6627550	1.6579600	C	-7.9253310	-0.7554430	-1.9782300
C	-0.7291890	2.6008860	1.5785800	C	-6.7929930	-0.8351160	-2.7570330
C	2.3175190	0.5596390	-1.7670230	C	-5.2547340	-4.6813700	0.5754960
C	2.9839890	-0.4608980	-1.8608780	C	-5.2367790	-5.4524160	3.2675310
C	3.6164420	-2.1418970	-3.5021390	C	-5.7548190	-6.2977730	2.3125790
C	3.6166880	-1.7036860	-2.1393610	C	-5.7576730	-5.9062900	0.9533850
C	4.1835550	-2.5083850	-1.1450260	C	-4.1829130	-2.4978700	1.1693070
C	4.7191260	-3.7910220	-1.4993600	C	-4.1500330	-3.3144340	3.8856130
C	4.7064230	-4.2132760	-2.8703460	C	-4.7048460	-4.1863920	2.9109420
C	4.1516150	-3.3508160	-3.8534260	C	-4.7180300	-3.7772450	1.5359970
C	5.2558670	-4.6857660	-0.5301310	C	-3.6153170	-2.1087600	3.5226800
C	5.7592520	-5.9140930	-0.8961730	C	-3.6160310	-1.6835740	2.1557720
C	5.7568610	-6.3185350	-2.2515690	C	-2.9837760	-0.4433010	1.8653100
C	5.2388350	-5.4824860	-3.2146890	C	-2.3176110	0.5764790	1.7615770

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
H	-0.9933890	2.8646520	-3.5588730	H	2.2802810	-1.7221270	3.0592910
H	-2.8320780	4.5097580	-3.7321770	H	6.6438650	-1.7849860	-0.9908030
H	-4.1004830	6.3894100	-2.7812890	H	6.8260010	-0.5285780	3.8164880
H	-4.4744260	8.0304500	-0.9654090	H	8.8647770	-0.3999830	2.4164910
H	-2.9859600	8.0312990	1.0353090	H	8.7557800	-1.0239870	0.0041710
H	-1.1406160	6.4191020	1.2154190	H	-4.4337090	-1.0616430	-4.0493470
H	4.0993230	6.4170840	2.7188480	H	-6.6434400	-1.7765610	1.0087860
H	1.1396010	6.4069170	-1.2780630	H	-8.7558010	-1.0256670	0.0070960
H	2.9847050	8.0210800	-1.1137980	H	-8.8655950	-0.4250040	-2.4111030
H	4.4730920	8.0401770	0.8868910	H	-6.8271850	-0.5666290	-3.8103520
H	2.8311050	4.5467340	3.6882090	H	-5.2578100	-4.3972750	-0.4707860
H	0.9926750	2.8997100	3.5310420	H	-5.2214230	-5.7452260	4.3147670
H	4.1477530	-3.6710070	-4.8925030	H	-6.1562320	-7.2662570	2.5980920
H	5.2586000	-4.3916770	0.5133870	H	-6.1576620	-6.5797300	0.2002570
H	6.1592250	-6.5802070	-0.1365490	H	-4.1457910	-3.6247160	4.9276900
H	6.1586270	-7.2895850	-2.5277210	H	-3.1762150	-1.4486940	4.2636240
H	5.2238690	-5.7852910	-4.2590840	H	-2.2809290	-1.7515610	-3.0428600
H	4.4326150	-1.0218620	4.0596130	H	3.1773370	-1.4890700	-4.2494690

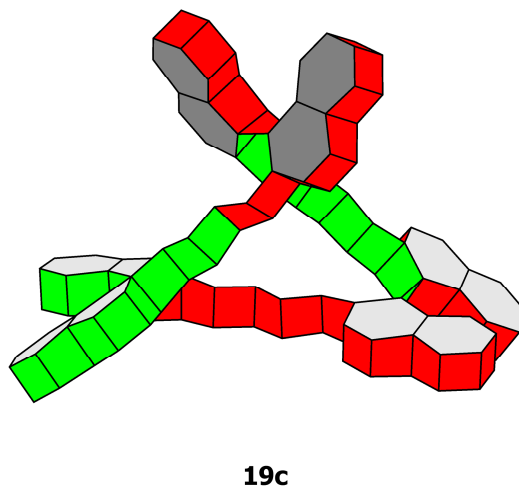
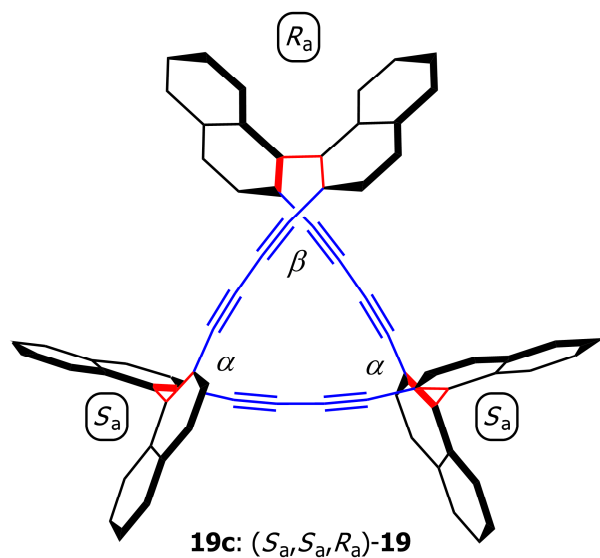


Abbildung 6-2: Links: Geometrieoptimierte Struktur (DFT-Level: B3LYP/6-31G*). Rechts: Idealisierte 3D-Struktur.
Parameter: $L_k = 1.00$; $T_w = 0.37$; $W_r = 0.63$; $\alpha = 75.69^\circ$; $\beta = -80.29^\circ$; PG = C_2 ; NICS = -0.52.

6.1.3 Möbius-Ring 17a/b ($|L_k| = 3$)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	-2.9984920	2.5579080	1.3967350	C	0.9474000	-3.9498190	-2.7786710
C	-2.9469440	2.7953820	2.7786710	C	0.7159670	-3.8757250	-1.3967350
C	-4.0682490	3.2431150	3.4830660	C	0.2116770	-5.0252050	-0.6959230
C	-5.2271840	3.5462700	2.7922450	C	0.2146440	-6.2681250	-1.4020960
C	-5.3210330	3.3199500	1.4020960	C	0.4575680	-6.3000090	-2.7922450
C	-4.2461160	2.6959200	0.6959230	C	0.7744960	-5.1447640	-3.4830660
C	-6.4642220	3.7975720	0.6763340	C	0.0566830	-7.4969660	-0.6763340
C	-6.5209050	3.6993940	-0.6763340	C	-0.0566830	-7.4969660	0.6763340
C	-4.8427440	1.9016490	-3.4830660	C	-0.2116770	-5.0252050	0.6959230
C	-4.4577940	2.3292840	-0.6959230	C	-0.7744960	-5.1447640	3.4830660
C	-5.5356770	2.9481750	-1.4020960	C	-0.4575680	-6.3000090	2.7922450
C	-5.6847520	2.7537390	-2.7922450	C	-0.2146440	-6.2681250	1.4020960
C	-1.7519400	2.3836260	0.7379020	C	-0.9474000	-3.9498190	2.7786710
C	-3.7144600	1.3178160	-1.3967350	C	-0.7159670	-3.8757250	1.3967350
C	-3.8943440	1.1544370	-2.7786710	C	-1.1883110	-2.7090370	0.7379020
C	-0.6206660	2.3807180	0.2727040	C	-1.7514290	-1.7278710	0.2727040
C	0.6206660	2.3807180	-0.2727040	C	-2.3720950	-0.6528470	-0.2727040
C	1.7519400	2.3836260	-0.7379020	C	-2.9402510	0.3254110	-0.7379020
C	2.9469440	2.7953820	-2.7786710	H	-1.9954640	2.6733720	3.2859790
C	2.9984920	2.5579080	-1.3967350	H	-4.0026170	3.4131470	4.5539130
C	4.2461160	2.6959200	-0.6959230	H	-4.9571810	1.7597950	-4.5539130
C	5.3210330	3.3199500	-1.4020960	H	-3.3129400	0.3914370	-3.2859790
C	5.2271840	3.5462700	-2.7922450	H	4.0026170	3.4131470	-4.5539130
C	4.0682490	3.2431150	-3.4830660	H	4.9571810	1.7597950	4.5539130
C	6.4642220	3.7975720	-0.6763340	H	3.3129400	0.3914370	3.2859790
C	4.4577940	2.3292840	0.6959230	H	0.9545630	-5.1729420	-4.5539130
C	4.8427440	1.9016490	3.4830660	H	-0.9545630	-5.1729420	4.5539130
C	3.8943440	1.1544370	2.7786710	H	-1.3174760	-3.0648080	3.2859790
C	3.7144600	1.3178160	1.3967350	H	1.3174760	-3.0648080	-3.2859790
C	2.9402510	0.3254110	0.7379020	H	1.9954640	2.6733720	-3.2859790
C	2.3720950	-0.6528470	0.2727040	H	-6.0766060	3.9891080	3.3062360
C	1.7514290	-1.7278710	-0.2727040	H	-7.2526390	4.2991130	1.2318070
C	1.1883110	-2.7090370	-0.7379020	H	-7.3494610	4.1314130	-1.2318070
C	6.5209050	3.6993940	0.6763340	H	-6.4929720	3.2679410	-3.3062360
C	5.6847520	2.7537390	2.7922450	H	6.0766060	3.9891080	-3.3062360
C	5.5356770	2.9481750	1.4020960	H	7.2526390	4.2991130	-1.2318070

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
H	7.3494610	4.1314130	1.2318070	H	0.0968210	-8.4305260	-1.2318070
H	6.4929720	3.2679410	3.3062360	H	-0.0968210	-8.4305260	1.2318070
H	0.4163660	-7.2570490	-3.3062360	H	-0.4163660	-7.2570490	3.3062360

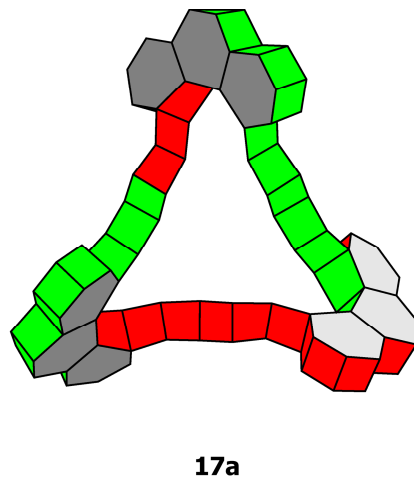
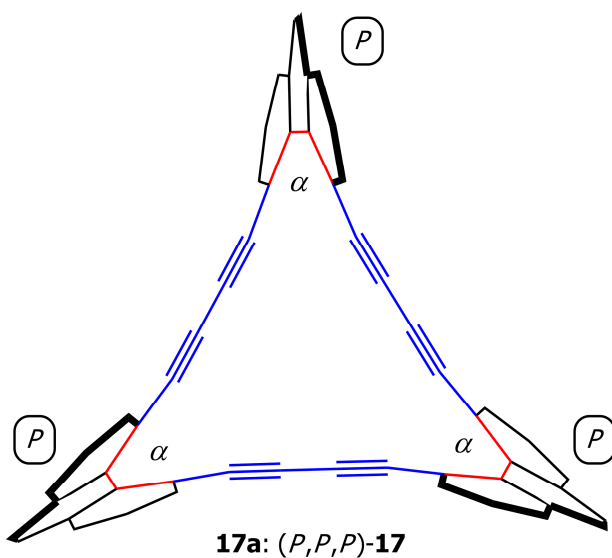


Abbildung 6-3: Links: Geometrieoptimierte Struktur (DFT-Level: B3LYP/6-31G*). Rechts: Idealisierte 3D-Struktur.
Parameter: $L_k = 3.00$; $T_w = 1.09$; $W_r = 1.91$; $\alpha = 27.24^\circ$; $PG = D_3$; $NICS = -1.75$.

7 Lebenslauf

Persönliche Daten

Vorname:	Gaston Roland
Name:	Schaller
Geburtsdatum:	04.08.1980
Geburtsort:	Braunschweig
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

1986 – 1990:	Grundschule Hinter der Masch, Braunschweig
1990 – 1992:	Orientierungsstufe Diesterwegstraße, Braunschweig
1992 – 1999:	Gymnasium Martino-Katharineum, Braunschweig
	29.06.1999 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

Juli 1999 – April 2000:	1. Panzerlehrbataillon 93, Munster Stabskompanie Panzerlehrbrigade 9, Munster
-------------------------	--

Hochschulbildung

April 2000 – September 2007:	Studium Chemie-Diplom an der TU Braunschweig 05.04.2002 Diplomvorprüfung 24.07.2007 Diplomprüfung Diplomarbeit „Synthesis and Complexation of Helical[7] Phenylene and Intermediates“ Betreuer: Prof. Dr. K. P. C Vollhardt, UC Berkeley, USA Prof. Dr. H. Hopf, TU Braunschweig
September 2003 – März 2005:	Mitarbeiter am Department of Chemistry, UC Berkeley, USA Betreuer: Prof. Dr. K. P. C Vollhardt
Dezember 2007 – Januar 2013:	Promotion am Institut für Organische Chemie der CAU Kiel Betreuer: Prof. Dr. R. Herges

8 Literatur

- [1] M. C. Escher, J. L. Locher, C. H. A. Broos, H. S. M. Coexeter, *Die Welt des M. C. Escher*, Manfred Pawlak Verlagsgesellschaft, Herrsching, **1971**.
- [2] M. Bill, *Unendliche Schleife 1933-1995 und die Einflächler*, Bentli Verlag, Bern, **2000**.
- [3] Musical Offering, BWV1079.
- [4] V. Nabokov, *Die Gabe*, Rowohlt Verlag, **1996**.
- [5] E. Ionesco, *The Bald Soprano & Other Plays*, Grove Press, **1982**.
- [6] C. Fadiman, *Fantasia Mathematica*, Springer Verlag, New York, **1997**.
- [7] J. B. Listing, *Abhandlungen der Mathematischen Classe der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1861**, 10, 97-182.
- [8] A. F. Möbius, *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig* **1865**, 17, 31-68.
- [9] A. Sobanski, R. Schmieder, F. Vögtle, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34, 160-169.
- [10] D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161-3212.
- [11] D. K. Mitchell, J.-C. Chambron, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 1059-1064.
- [12] H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3789-3795.
- [13] E. E. Fenlon, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5023-5035.
- [14] F. H. C. Crick, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1976**, 73, 2639-2643.
- [15] F. B. Fuller, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1978**, 75, 3557-3561.
- [16] G. R. Schaller, R. Herges, *Chem. Commun.* **2013**, accepted. DOI: 10.1039/C2CC34763F
- [17] F. B. Fuller, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1971**, 68, 815-819.
- [18] K. Klenin, J. Langowski, *Biopolymers* **2000**, 54, 307-317.
- [19] G. Călugăreanu, *Czech. Math. J.* **1961**, 11, 588-625.
- [20] R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4820-4842.
- [21] E. Heilbronner, *Private Korrespondenz mit R. Herges*, 14.09.2003.
- [22] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1923-1928.
- [23] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* **1931**, 70, 204-286.
- [24] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* **1932**, 76, 628-648.
- [25] A. A. Frost, B. J. Musulin, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 572-573.
- [26] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564-1565.
- [27] J. Verbeek, J. H. Lenthe, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2955-2957.
- [28] R. W. Zoellner, J. F. Krebs, D. M. Browne, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, 34, 252-258.
- [29] R. P. Johnson, K. J. DiRico, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1074-1076.

- [30] R. P. Johnson, K. J. Daoust, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7381-7385.
- [31] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515-2517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2395-2397.
- [32] S. Martin-Santamaria, B. Lavan, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1415-1417.
- [33] S. Martin-Santamaria, B. Lavan, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2000**, 1089-1090.
- [34] R. W. A. Havenith, J. H. Van Lenthe, L. W. Jenneskens, *Int. J. Quant. Chem.* **2001**, *85*, 52-60.
- [35] C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431-3434.
- [36] P. W. Fowler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2878-2883.
- [37] W. L. Karney, C. J. Kastrup, S. P. Oldfield, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 388-392.
- [38] C. J. Kastrup, S. P. Oldfield, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2002**, 642-643.
- [39] D. Hall, H. S. Rzepa, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 182-185.
- [40] H. S. Rzepa, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4637-4639.
- [41] H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2005**, 5220-5222.
- [42] H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697-3715.
- [43] S. M. Rappaport, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7613-7619.
- [44] C. S. Wannere, H. S. Rzepa, B. C. Rinderspacher, A. Paul, C. S. M. Allan, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11619-11629.
- [45] E.-K. Mucke, F. Köhler, R. Herges, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1708-1711.
- [46] E.-K. Mucke, B. Schönborn, F. Köhler, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 35-41.
- [47] M. N. Braten, C. Castro, R. Herges, F. Köhler, W. L. Karney, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1532-1535.
- [48] E.-K. Mucke, *Dissertation*, Universität Kiel, **2010**.
- [49] M. Mauksch, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1999**.
- [50] M. Mauksch, S. B. Tsogoeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *34*, 5755-5763.
- [51] G. Bucher, S. Grimme, R. Huenerbein, A. A. Auer, E.-K. Mucke, F. Köhler, J. Siegwarth, R. Herges, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10156-10159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 9971-9974.
- [52] E. Yakali, *Dissertation*, Syracuse University, **1973**.
- [53] D. M. Walba, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3219-3222.

- [54] D. M. Walba, R. M. Richards, M. Hermsmeier, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7081-7087.
- [55] D. M. Walba, T. C. Homan, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 661-681.
- [56] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819-821.
- [57] D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434-5445.
- [58] D. M. Lemal, *Nature* **2003**, *426*, 776-777.
- [59] S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4432-4464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 4342-4373.
- [60] M. Stepien, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4376-4430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 4288-4340.
- [61] R. Herges, *Nature* **2007**, *450*, 36-37.
- [62] J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568-13579.
- [63] O. Saether D. J. Craik, I. D. Campbell, K. Sletten, J. Juul, D. G. Norman, *Biochemistry* **1995**, *34*, 4147-4158.
- [64] D. J. Craik, N. L. Daly, T. Bond, C. Waive, *J. Mol. Biol.* **1999**, *294*, 1327-1336.
- [65] C. V. Jennings, K. J. Rosengren, N. L. Daly, M. Plan, J. Stevens, M. J. Scanlon, C. Waive, D. G. Norman, M. A. Anderson, D. J. Craik, *Biochemistry* **2005**, *44*, 851-860.
- [66] S. Tanda, T. Tsuneta, Y. Okajima, K. Inagaki, K. Yamaya, N. Hatakenaka, *Nature* **2002**, *417*, 397-398.
- [67] V. Rajuri, D. Ajami, G. R. Schaller, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 30.1-30.6.
- [68] A. R. Mohebbi, E.-K. Mucke, G. R. Schaller, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, L. Ernst, C. Näther, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7767-7772.
- [69] B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chim. Scand.* **1976**, *B30*, 688-690.
- [70] R. Schenk, K. Müllen, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7367-7370.
- [71] S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3189-3192.
- [72] H. Hinrichs, A. J. Boydston, P. G. Jones, M. M. Haley, H. Hopf, K. Hess, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7103-7115.
- [73] Nicht veröffentlichtes Computerprogramm von F. Köhler und R. Herges.

- [74] S. Höger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3872-3875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 3806-3808.
- [75] B. M. Foxman, M. Rosenblum, V. Sokolov, N. Khrushchova, *Organometallics* **1993**, *12*, 4805-4809.
- [76] L. Meca, D. Reha, Z. Havlas, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5677-5680.
- [77] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [78] P. Kasak, H. Brath, K. Krascenicsova-Polakova, A. Kickova, N. Moldovan, M. Putala, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 1139-1157.
- [79] M. Sonoda, A. Inaba, K. Itahashi, Y. Tobe, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2419-2421.
- [80] L. Anastasia, E.-I. Negishi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3111-3113.
- [81] R. F. Cunico, L. Bedell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4797-4798.
- [82] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Ed., Wiley VCH, New York, **1999**.
- [83] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 732-757.
- [84] A.-H. Chan, C.-Y. Yick, H. N. C. Wong, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9413-9422.
- [85] K. Harada, H. Hart, C.-J. F. Du, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5524-5528.
- [86] M. Müller, W.-R. Förster, A. Holst, A. J. Kingma, E. Schaumann, G. Adiwidjaja, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 949-956.
- [87] A. K. Beck, P. Gysi, L. La Vecchia, D. Seebach, *Org. Synth.* **1999**, *76*, 12-17.
- [88] T. Nishikawa, S. Shibuya, S. Hosokawa, M. Isobe, *Synlett* **1994**, 485-486.
- [89] F. Bellina, A. Carpita, L. Mannocci, R. Rossi, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2610-2619.
- [90] L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, R. Rein, N. Solladie, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 701-712.
- [91] T. Bosanac, C. S. Wilcox, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2321-2324.
- [92] S. Müller, B. Liepold, G. J. Roth, H. J. Bestmann, *Synlett* **1996**, 521-522.
- [93] J. Pietruszka, A. Witt, *Synthesis* **2006**, 4266-4268.
- [94] D.-L. An, Y.-J. Zhang, Q. Chen, H. Yan, Z.-Y. Zhang, G.-Y. Meng, Y.-G. Chen, W.-Y. Zhao, Z.-Y. Yu, *Gaodeng Xuexiao Huaxue XueBao = Chemical Journal of Chinese Universities* **2006**, *27*, 2308-2313.
- [95] D.-L. An, T. Nakano, A. Orita, J. Otera, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 179-181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 171-173.
- [96] A. E. Sheshenev, M. S. Baird, I. G. Bolesov, A. S. Shashkov, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10552-10564.

- [97] Y. Liang, S. Gao, H. Wan, J. Wang, H. Chen, Z. Zheng, X. Hu, *Tetrahedron Asym.* **2003**, *14*, 1267-1273.
- [98] R. C. Fuson, E. A. Cleveland, *Org. Synth.* **1940**, *20*, 45-46.
- [99] L. Wang, W. Lu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1079-1082.
- [100] S. Munavalli, D. I. Rossman, L. L. Szafranec, W. T. Beaudry, D. K. Rohrbaugh, C. P. Ferguson, M. Grätzel, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *73*, 1-6.
- [101] S. Darses, J.-P. Genet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313-4327.
- [102] C.-J. Li, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5004-5006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4856-4858.
- [103] R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14646-14647.
- [104] C. Coudret, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 3534-3547.
- [105] Y. Segawa, S. Miyamoto, H. Omachi, S. Matsuura, P. Senel, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Itami, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3302-3306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 3244-3248.
- [106] G. A. Molander, B. W. Katona, F. Machrouhi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8416-8423.
- [107] S. Darses, G. Michaud, J.-P. Genet, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1875-1883.
- [108] E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020-3027.
- [109] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219-225.
- [110] G. A. Molander, S. L. J. Trice, S. D. Dreher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17701-17703.
- [111] S.-L. Zheng, S. Reid, N. Lin, B. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2331-2335.
- [112] G. Bringmann, R. Götz, S. Harmsen, J. Holenz, R. Walter, *Liebigs Ann.* **1996**, 2045-2058.
- [113] C. Weisemann, G. Schmidtberg, H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 299-307.
- [114] K. Krascenicsova, P. Walla, P. Kasak, G. Uray, C. O. Kappe, M. Putala, *Chem. Commun.* **2004**, 2606-2607.
- [115] G. W. Gribble, C. S. LeHoullier, R. W. Allen, J. J. Gilbertson, *Org. Prep. Proced. Int.* **1981**, *13*, 349-352.
- [116] G. W. Gribble, C. S. LeHoullier, P. Sibi, R. W. Allen, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1611-1616.
- [117] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1986**.
- [118] R. Hong, R. Hoen, J. Zhang, G.-Q. Lin, *Synlett* **2001**, 1527-1530.

- [119] M. Seki, S.-I. Yamada, T. Kuroda, R. Imashiro, T. Shimizu, *Synthesis* **2000**, 1677-1680.
- [120] S. Miyano, M. Tobita, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3522-3526.
- [121] Y. Jin, B. A. Voss, A. Jin, H. Long, R. D. Noble, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6650-6658.
- [122] I. D. Campbell, G. Eglinton, *Org. Synth.* **1965**, *45*, 39-42.
- [123] D.-L. An, Q. Chen, Z.-Y. Zhang, H. Yan, J.-K. Fang, Q. Su, W.-R. Dong, A. Orita, J. Otera, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3092-3100.
- [124] M. B. Nielsen, M. Schreiber, Y. G. Baek, P. Seiler, S. Lecomte, C. Boudon, R. R. Tykwinski, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, P. J. Skinner, C. Bosshard, P. Günter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3263-3280.
- [125] J. P. Marino, H. N. Nguyen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6841-6844.
- [126] R. Shen, C. T. Lin, J. A. Porco, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5650-5651.
- [127] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2053-2064.
- [128] C. A. Hennings, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2012**.
- [129] H. Bock, M. Sievert, Z. Havlas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 677-685.
- [130] W. Neugebauer, A. J. Kos, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 107-118.
- [131] J. S. Cha, J. H. Chun, J. M. Kim, O. O. Kwon, S. Y. Kwon, J. C. Lee, *Bull Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 400-402.
- [132] F. B. Mallory, K. E. Butler, A. Berube, E. D. Luzik, C. W. Mallory, E. J. Brondyke, R. Hiremath, P. Ngo, P. J. Carroll, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3715-3724.
- [133] K. E. Schulte, J. Reisch, L. Hörner, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1943-1954.