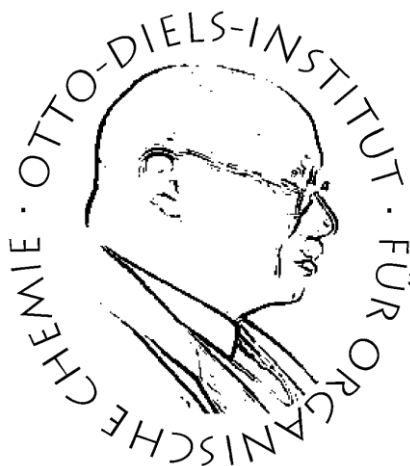


Synthese eines neuen Bausteins
zur Herstellung eines
Möbius-Aromaten
mit der Linking Number 3



Dissertation

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

vorgelegt von

Konradin Willi Seiß

Kiel, 2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Herges

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. A. McConnell

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2018

Zum Druck genehmigt: 10.07.2018

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von

Prof. Dr. Rainer Herges

am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

in der Zeit von August 2013 bis Mai 2018 angefertigt.

“Je planmäßiger Menschen vorgehen, desto wirksamer trifft sie der Zufall.”

— Friedrich Dürrenmatt —

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Konradin Seiß, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon habe ich an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, den 16.05.2018

Konradin Seiß

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während der Entstehungszeit dieser Arbeit unterstützt und dazu beigetragen haben, dass ich diese Arbeit fertigstellen konnte.

Mein allererster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das interessante und anspruchsvolle Thema, die Hilfestellungen und den Freiraum, den er mir bei der Anfertigung dieser Arbeit gewährt hat. Auch für die Möglichkeit, eine Vielzahl an hochklassigen, internationalen Fachtagungen besuchen zu können, bin ich ihm sehr dankbar.

Ich danke außerdem allen Mitarbeitern des Instituts für die Hilfsbereitschaft und die sehr freundliche Zusammenarbeit. Bei Prof. Dr. Frank Sönnichsen und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die Anfertigung zahlloser NMR- und Massenspektren, ohne welche diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre und Prof. Dr. Christian Näther und seinen Mitarbeitern sei für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die lockere und entspannte Arbeitsatmosphäre, die netten Kaffeepausen und die große Hilfsbereitschaft bedanken. Auch sei meinen Laborkollegen Widu, Miri und Lisa für die lustige Zeit bei angenehmer Musik im Labor gedankt. 😊

Insbesondere Dr. Torsten Winkler sei für die Hilfe bei Problemen aller Art und Anmerkungen zur Doktorarbeit gedankt. Bei den Korrekturlesern Morten, Ole und Tim bedanke ich mich außerdem für ihre wertvollen Verbesserungsvorschläge.

Meinen Kommilitonen und Freunden während meines Studiums und der anschließenden Doktorarbeit danke ich für die vielen schönen Stunden und die nette Zeit.

Zu guter Letzt gebührt ein besonderer Dank meinen Eltern für die unglaubliche Unterstützung in jeglicher Form. Ganz besonders danke ich Sonja für ihre Geduld, für all die Hilfe und das Verständnis, das sie mir in den vergangenen Jahren entgegenbrachte und dafür, dass sie mich stets unterstützt und mir den Rücken gestärkt hat (neben dem Krafttraining).

Vielen Dank!



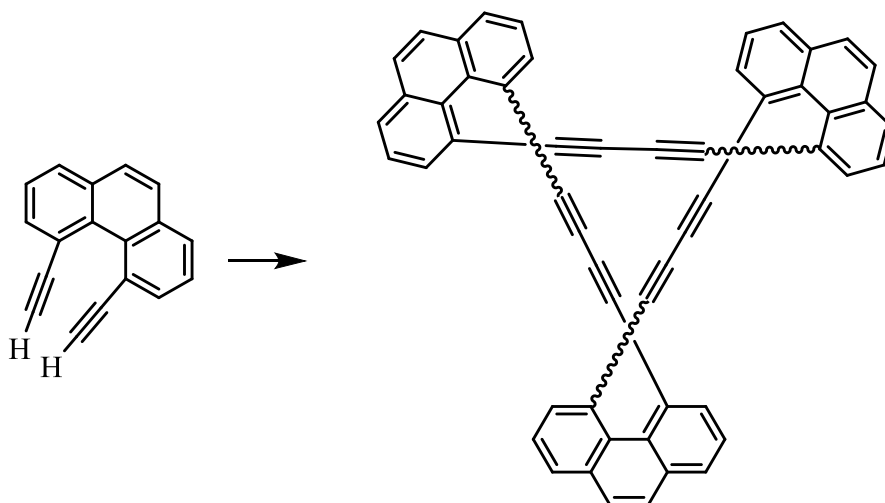
Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, einen Baustein für ein Möbius-aromatisches Ringsystem mit der *Linking Number 3* zu synthetisieren. Von ähnlichen Systemen ist bekannt, dass die Kombination von Einseitigkeit und Aromatizität in Möbius-Verbindungen zu interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften führen kann.

In vorigen Arbeiten von SCHALLER konnte bereits ein dreifach verdrillter Möbius-Ring aus Binaphthyl-Bausteinen hergestellt werden. Diese Bausteine waren jedoch so flexibel, dass eine π - π -Überlappung im Möbius-Ring nicht mehr gewährleistet war und somit keine Aromatizität über das Ringsystem vorlag.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Strukturoptimierung verfolgt, indem das 4,5-Phenanthren-diin hergestellt werden sollte, welches durch seinen starreren Aufbau eine geringere Flexibilität aufweist. Die Synthese konnte erfolgreich über neun Stufen durchgeführt und durch Syntheseoptimierung eine Gesamtausbeute von 16 % erhalten werden. Dadurch war es möglich, das Phenanthren im Multigrammaßstab herzustellen, was eine wesentliche Voraussetzung für die folgenden Synthesen zu einem Möbius-aromatischen Ring darstellt.

Der Aufbau des trimeren Möbius-Ringes war dabei an das Design von SCHALLER angelehnt. Über Alkine sollte in einer Cyclotrimerisierungsreaktion der Phenanthren-Baustein in den Möbius-Ring überführt werden. Die Ringschlussreaktion steht jedoch in Konkurrenz zur Polymerisation, weshalb unter Hochverdünnung gearbeitet werden musste. Das Produkt konnte mittels MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen, jedoch nicht in reiner Form isoliert werden.



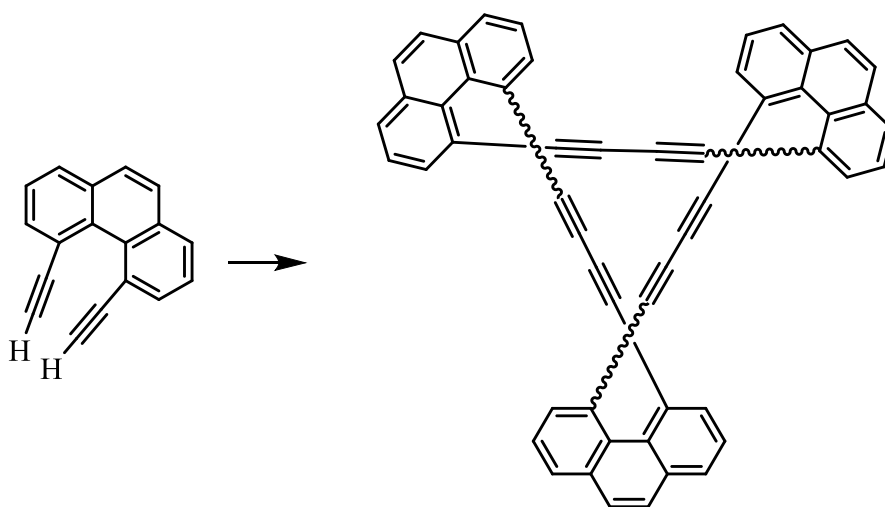
Abstract

The aim of this thesis was the synthesis of a building block for a Möbius-aromatic ring system with the *linking number* 3. It is known that similar systems have highly interesting electronic and magnetic properties because of their aromaticity and because they are one-sided.

In previous works of SCHALLER, the synthesis of a triply twisted Möbius ring based on binaphthyl units was shown. These units were highly flexible and a π - π overlap in the Möbius ring was not possible. Thus, aromaticity over the periphery of the molecule could not be observed.

The intention of this work was to optimize the Möbius structure by using the 4,5-phenanthrene-diyne building unit which is less flexible due to the relatively rigid molecular structure. It was possible to successfully establish the synthesis over nine steps and subsequent optimization led to a total yield of 16 %. Thereby it was possible to get the phenanthrene on a multi gram scale, which is crucial for the synthesis of the Möbius-aromatic ring.

The structure of the trimeric Möbius ring was analogous to the design of SCHALLER. By coupling the alkyne groups, the phenanthrene building block was supposed to be converted through a cyclotrimerization into the Möbius ring. The ring closure of three phenanthrenes is in competition with a polymerization which is why it is essential to work under high dilution. The trimeric product could be detected via MALDI mass spectrometry however it was not possible to isolate the Möbius ring.



Abkürzungsverzeichnis

äq	Äquivalent/e/n
CD-Spektroskopie	Zirkulardichroismus-Spektroskopie von engl. <i>circular dichorism</i>
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DHP	Dihydrophenanthren
Diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMTS	Dimethylhexylsilyl
Fa	Firma
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
konz.	konzentriert
LC	<i>liquid chromatography</i>
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
L_k	<i>Linking Number</i>
MALDI	Matrix-Assistierte-Laser-Desorption-Ionisierung
NaHMDS	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie von engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
PCC	Pyridiniumchlorchromat
PhI(OAc) ₂	Diacetoxyiodbenzol
SFC	<i>supercritical fluid chromatography</i>
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
T_w	<i>Twist</i>
W_r	<i>Writhe</i>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Namensgebung	1
1.2	Möbius-Topologie	2
1.3	Möbius-Strukturen in der Chemie	4
1.3.1	Aromatizität der Möbius-Systeme	4
1.3.2	Synthetische Möbius-Systeme	5
1.3.3	Synthese eines Systems mit der <i>Linking Number</i> 3	9
1.4	Design der Möbius-Verbindung 18	11
2	Aufgabenstellung	16
3	Hauptteil	19
3.1	Versuche von HENNINGS zur Synthese des Phenanthrenbausteins 22	19
3.2	Synthesemöglichkeiten von Stilbenen als Ausgangsprodukte für eine Photocyclisierung	23
3.2.1	Aufbau eines Methyl-Stilbens 45	26
3.2.2	Aufbau eines <i>tert</i> -Butyl-stilbens 60	31
3.2.3	Aufbau eines Stilbens 71 mit Substituenten variabler Größe.....	38
3.3	Synthese des Phenanthrenbausteins 22	41
3.3.1	Synthese über zwei Stufen	41
3.3.2	Synthese zum Phenanthren 22 ausgehend von einem Biaryl-System.....	43
3.3.2.1	Synthese des Tetrabrombiphenyls 89	44
3.3.2.2	Funktionalisierung des Tetrabrombiphenyls 89	47
3.3.2.3	Einführen von Alkinen in das Biaryl-System 89	51
3.3.2.4	Versuche zum Ringschluss	54
3.3.2.5	Vom Aldehyd 92 zum aromatischen System.....	57
3.3.3	Der Weg zum Trimer 20	64
3.3.3.1	Schrittweise Trimerisierung.....	65
3.3.3.2	Cyclotrimerisierung	67

3.3.3.3	Versuch zur Synthese eines Dimers.....	76
4	Zusammenfassung.....	81
4.1	Synthese des Bausteins für die Trimerisierung	81
4.2	Synthesen zur dimeren und trimeren Verbindung.....	84
5	Ausblick	88
6	Experimenteller Teil	90
6.1	Allgemeine Hinweise	90
6.1.1	Verwendete Geräte	90
6.1.2	Verwendete Chemikalien	91
6.1.3	Verwendete Lösungsmittel.....	94
6.1.4	Adsorbentien für die Chromatographie.....	95
7	Synthesen	96
7.1	Stilbenweg	96
7.1.1	Synthese eines Stilbens mit variabel großem Substituenten	96
7.1.1.1	Synthese von 3,5-Dibrombenzaldehyd (73).....	96
7.1.1.2	Synthese von 2-(3,5-Dibromphenyl)-1,3-dioxolan (76)	97
7.1.1.3	Synthese von ((3-Brom-5-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (77)	98
7.1.2	Synthese des Methyl-Stilbens 45	99
7.1.2.1	Synthese von (5-Brom-2-methylphenol)methanol (50).....	99
7.1.2.2	Synthese von 5-Brom-2-methylbenzaldehyd (51)	100
7.1.2.3	Synthese von (<i>E</i>)-1,2-bis(5-brom-2-methylphenyl)ethen (52)	100
7.1.2.4	Synthese von (<i>E</i>)-1,2-bis(2-methyl-5-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ethen (45)	101
7.1.2.5	Synthese von ((8-Methylphenanthren-2,5-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))-bis(trimethylsilan) (54)	103
7.1.3	Synthese des <i>tert</i> -Butyl-stilbens 60	104
7.1.3.1	Synthese von 2,6-Dibrom-4- <i>tert</i> -Butylanilin (65)	104

7.1.3.2	Synthese von 1,3-Dibrom-5- <i>tert</i> -butylbenzol (63)	105
7.1.3.3	Synthese von 3-Brom-5-(<i>tert</i> -butyl)benzaldehyd (64)	106
7.1.3.4	Synthese von (<i>E</i>)-1,2-Bis(3-brom-5-(<i>tert</i> -butyl)phenyl)ethen (66)	107
7.1.3.5	Synthese von (<i>E</i>)-1,2-Bis(3-(<i>tert</i> -butyl)-5-((trimethylsilyl)ethinyl)-phenyl)ethen (60)	108
7.1.3.6	Synthese von (<i>E</i>)-1,2-bis(3-(<i>tert</i> -butyl)-5-ethinylphenyl)ethen (69)	109
7.2	Synthese des Phenanthrenbausteins 22	111
7.2.1	Synthese von 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (93)	111
7.2.2	Synthese von 2,2',6,6'-Tetrabrom-1,1'-biphenyl (89)	112
7.2.2.1	Einstufiger Weg	112
	Variante a	112
	Variante b	112
	Variante c	113
7.2.2.2	Zweistufiger Weg	114
7.2.3	Synthese von 6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (90)	114
7.2.4	Synthese von 2,2'-(6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(1,3-dioxolan) (91)	115
7.2.5	Synthese von 2,2'-(6,6'-Diod-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(1,3-dioxolan) (101)	117
7.2.6	Synthese von 2,2'-Di(1,3-dioxolan-2-yl)-1,1'-biphenyl (106)	118
7.2.7	Synthese von 2,2'-Dibrom-6,6'-diethinyl-1,1'-biphenyl (108)	119
7.2.8	Synthese von ((6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))-bis(trimethylsilan) (107)	120
7.2.9	Synthese von ((6,6'-Dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))-bis(triisopropylsilan) (114)	121
7.2.10	Synthese von 6,6'-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (92)	123
7.2.11	Synthese von (9 <i>R</i> ,10 <i>S</i>)-4,5-bis((trimethylsilyl)ethinyl)-9,10-dihydro-phenanthren-9,10-diol (115)	124

7.2.12	Synthese von (9 <i>R</i> ,10 <i>S</i>)-4,5-bis((trimethylsilyl)ethinyl)-9,10-dihydro-phenanthren-9,10-diyl-dimethansulfonat (128).....	126
7.2.13	Synthese von 4,5-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)phenanthren (27)	127
7.2.14	Synthese von 4,5-Diethinylphenanthren (22).....	129
7.3	Funktionalisierung des Bausteins	131
7.3.1	Synthese von ((5-Ethinylphenanthren-4-yl)ethinyl)trimethylsilan (131).....	131
7.3.2	Synthese von (2,3-Dimethylbutan-2-yl)((5-ethinylphenanthren-4-yl)-ethinyl)dimethylsilan (142)	132
7.4	Weitere Synthesen	134
7.4.1	Synthese von 9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydrocyclobuta[<i>e</i>]pyren (119).	134
7.4.2	Synthese des Phenanthrens über Derivate.....	135
7.4.2.1	Synthese von [1,1'-Biphenyl]-2,2',6,6'-tetracarbaldehyd (86)	135
7.4.2.2	Synthese von <i>N'</i> , <i>N'''</i> -((1 <i>Z</i> ,1' <i>Z</i>)-(6,6'-Bis((trimethylsilyl)-ethinyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(methanylylidene))bis(4-methylbenzolsulfonohydrazid) (121).....	136
7.4.2.3	Synthese von (3 <i>aS</i> ,11 <i>bS</i>)-7,8-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)-3 <i>a</i> ,11 <i>b</i> -dihydrophenanthro[9,10- <i>d</i>][1,3]dioxol-2-thion (126)	138
7.4.3	Synthese von Acetylenen	139
7.4.3.1	Synthese von (Iodethinyl)trimethylsilan (82d)	139
7.4.4	Synthese des Bestmann-Reagenzes.....	140
7.4.4.1	Synthese von 4-Acetamidobenzolsulfonylazid (<i>p</i> -ABSA) (113).....	140
7.4.4.2	Synthese von Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (111).....	140
7.4.4.3	Synthese von Dimethyl(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (109)	141
7.5	NMR-Spektren.....	143
7.6	Röntgenstrukturanalysen	166
7.6.1	4,5-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)phenanthren (27).....	166
7.6.2	4,5-Diethinylphenanthren (22).....	171
7.6.3	10-Isopropyl-9 <i>H</i> -phenanthro[4,5- <i>efg</i>]isoindol-9,11(10 <i>H</i>)-dion (148).....	173
8	Literaturverzeichnis.....	178

1 Einleitung

1.1 Namensgebung

Durch den Protagonisten Johann Wilhelm Möbius aus dem Roman „Die Physiker“ von Friedrich Dürrenmatt hat der Name Möbius an Bekanntheit gewonnen.^[1] J. W. Möbius verkörpert darin einen genialen Wissenschaftler, der die Welt retten will. Es liegt nahe, dass die Figur an den Mathematiker August Ferdinand MÖBIUS angelehnt ist, welcher mit seinen Arbeiten einen großen Einfluss auf das Thema dieser Dissertation hat.



Abb. 1-1: Gegenüberstellung von A. F. Möbius und J. B. Listing.^[2]

In voneinander unabhängigen Arbeiten beschrieben J. B. LISTING^[3] und A. F. MÖBIUS^[4] die Theorie der einseitigen Objekte, den Möbius-Objekten. Im Alltag begegnen uns zumeist zweiseitige Objekte, bei denen zwischen Ober- und Unterseite unterschieden werden kann. Bei Möbius-Objekten kann diese Unterscheidung dagegen nicht gemacht werden. Erstmals wurden diese von den Naturwissenschaftlern LISTING 1861 und MÖBIUS 1865 (Abb. 1-1) in der Literatur erwähnt. Eine Veranschaulichung eines solchen Objektes geht am einfachsten mit Hilfe eines Papierstreifens, welcher um 180° verdrillt und anschließend an den Enden verbunden wird (vgl. Abb. 1-2).

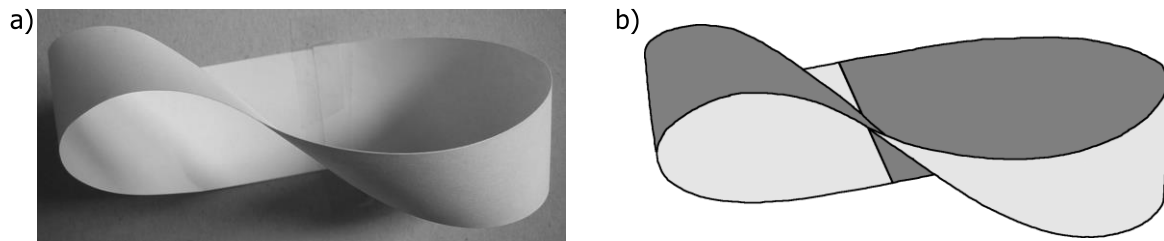


Abb. 1-2: Schema eines um 180° verdrehten Möbiusbandes. Vergleich des Papiermodells (a) mit einem idealisierten Modell (b).^[5]

Das Konzept der Möbius-Objekte wurde nicht nur in der Mathematik aufgegriffen, sondern inspirierte beispielsweise auch in der Bildenden Kunst durch bekannte Grafiken von M. C. ESCHER^[6] und Skulpturen von M. BILL (s. Abb. 1-3),^[7] in der Literatur durch W. H. UPSON^[8] und A. J. DEUTSCH.^[9] Musikalisch wurde die Thematik unter anderem von J. S. BACH im „Krebs-Kanon“^[10] ausgearbeitet, der rückwärts gleich klingt wie vorwärts. Sogar in der Technik fand es ab den 1920er Jahren Anwendung. L. DE FOREST entwickelte Patente für Möbius-Filmstreifen,^[11] die „endlos“ abgespielt werden konnten und darüber hinaus ein verdrehtes Audio-Band,^[12] wodurch die Laufzeiten deutlich erhöht werden konnten. Weitere nennenswerte Erfindungen sind ein verdrehtes Schleifband,^[13] welches eine stärkere Scheuerwirkung erzielt, sowie ein Förderband der B. F. Goodrich Company^[14] in Möbius-Topologie, welches sich nicht einseitig, sondern beidseitig abnutzt und somit eine erhöhte Haltbarkeit besitzt. Zusätzlich sind noch eine Vielzahl anderer Themengebiete bekannt, in denen das Möbius-Band eine Rolle spielt.^[15]

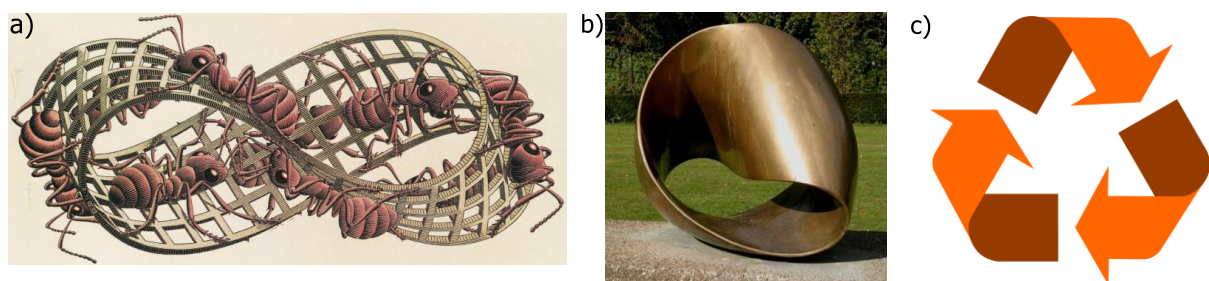


Abb. 1-3.: Übersicht einiger Möbius-Objekte: a) Möbius-Band II von ESCHER, b) Endless Ribbon von BILL, c) Recycling-Logo.^[7,16]

1.2 Möbius-Topologie

Der oben bereits erwähnte Begriff „Topologie“ wurde in LISTINGS Werk „Vorstudien zur Topologie“^[17] geprägt und beschreibt die Eigenschaften von Strukturen mit einer Seite und einer

Kante.^[18-20] Zu deren Beschreibung werden besondere topologische Parameter verwendet. Es wird zwischen Twist (T_w) und Writhe (W_r) unterschieden. Auf das Beispiel des oben erwähnten Papierstreifens angewendet, können durch eine unterschiedliche Anzahl an Drehungen um 180° verschiedene ein- und zweiseitige Ringe gebildet werden. Dabei entspricht eine Drehung um 180° $T_w = 1$, eine Drehung um 360° $T_w = 2$ usw.^[21,22]

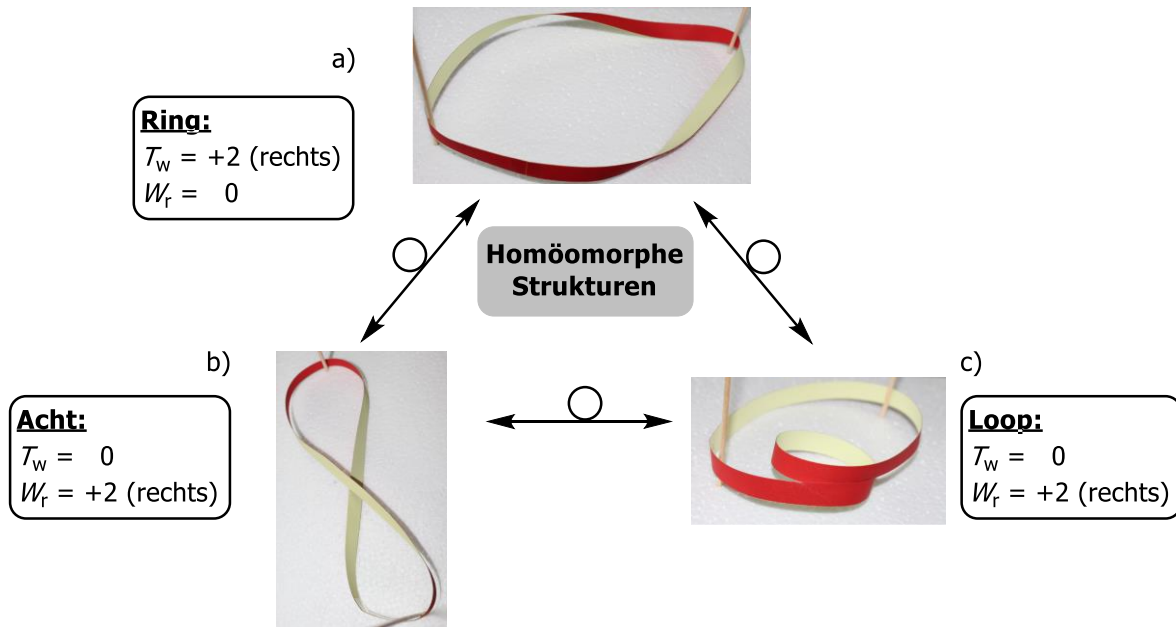


Abb. 1-4.: Vergleich von Strukturen mit unterschiedlichen Twist- und Writhe-Werten und deren Umwandlung (Homöomorphie).

Bei einem Writhe handelt es sich, vereinfacht gesagt, um die durchschnittliche Anzahl an Selbstüberschneidungen in einem Objekt.^[21-24] In einfachen Fällen erhöht jede Selbstüberschneidung den Writhe um eins. Weiterhin ist ein Zusammenhang der topologischen Parameter durch das Călugăreanu-Theorem^[25] gegeben und die Summe beider ($T_w + W_r$) wird mit der *Linking Number* (L_k) ausgedrückt, welche immer ganzzahlige Werte annimmt.^[26] Die L_k definiert auch, ob ein betrachtetes Objekt ein- oder zweiseitig ist. So resultieren bei zweiseitigen Objekten gerade und bei einseitigen ungerade L_k -Werte.

Unter gewissen Umständen ist eine Umwandlung von T_w in W_r möglich. Am bekanntesten ist diese von dem DNA-Supercoiling.^[27,28] Dort entsteht durch Enzyme (DNA-Topoisomerasen) eine Verknäuelungsstruktur der doppelsträngigen DNA, indem Twists in Writhe umgewandelt werden, wodurch die DNA kompakter wird. Wie in Abb. 1-4 zu sehen, ist durch Streckung, Komprimierung etc. ebenfalls eine Umwandlung dieser homöomorphen Strukturen möglich.

Neben der DNA gibt es in der Natur auch weitere Beispiele für Möbius-Verbindungen. So gibt es die Proteine Kalata B1 und B2 der Kalata-Kalata-Pflanze mit ringförmiger Struktur,^[29–31] die eine Möbius-Topologie aufweisen.

1.3 Möbius-Strukturen in der Chemie

In Kapitel 1.1 wurden Möbiusstrukturen in sichtbaren Objekten, die auch ertastet werden können, beschrieben. In diesem Abschnitt sollen diese Strukturen auf molekularer Ebene beschrieben werden. Dabei ist zu beachten, dass Möbiusobjekte, die eine Verdrillung im oder gegen den Uhrzeigersinn haben, Enantiomere sind. Diese Strukturen müssen nicht zwangsläufig ein aromatisches System oder eine Konjugation über den Ring besitzen, jedoch sind die aromatischen Systeme im Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften deutlich interessanter.

1.3.1 Aromatizität der Möbius-Systeme

Die Topologie (Hückel/Möbius, einseitig/zweiseitig) ist bei cyclisch konjugierten Verbindungen (Annulenen) von Bedeutung. Besonders die aromatischen Möbius-Systeme sorgen für einige interessante Eigenschaften.

Erste Arbeiten zu Möbius-Aromaten wurden von dem theoretischen Chemiker E. HEILBRONNER im Jahr 1964 veröffentlicht.^[32] Dabei zeigte er, dass sich bei Möbius-Annulenen die Hückel-Regel umkehrt.^[33–35] Somit folgen Möbius-topologische Verbindungen mit einer ungeraden *Linking Number* nicht dem üblichen Verhalten. Dieses Konzept wurde durch die Arbeiten von H. E. ZIMMERMANN^[36,37] erweitert, indem dieser für die Übergangszustände pericyclischer Reaktionen eine weitere Auswahlregel aufstellte. In Abb. 1-5 sind die Hückel- und die Möbius-Topologie kurz gegenübergestellt. Einseitige Systeme ($L_k = 0$ oder gerade) werden mit der Hückel-Topologie beschrieben, zweiseitige ($L_k =$ ungerade) hingegen mit der Möbius-Topologie.

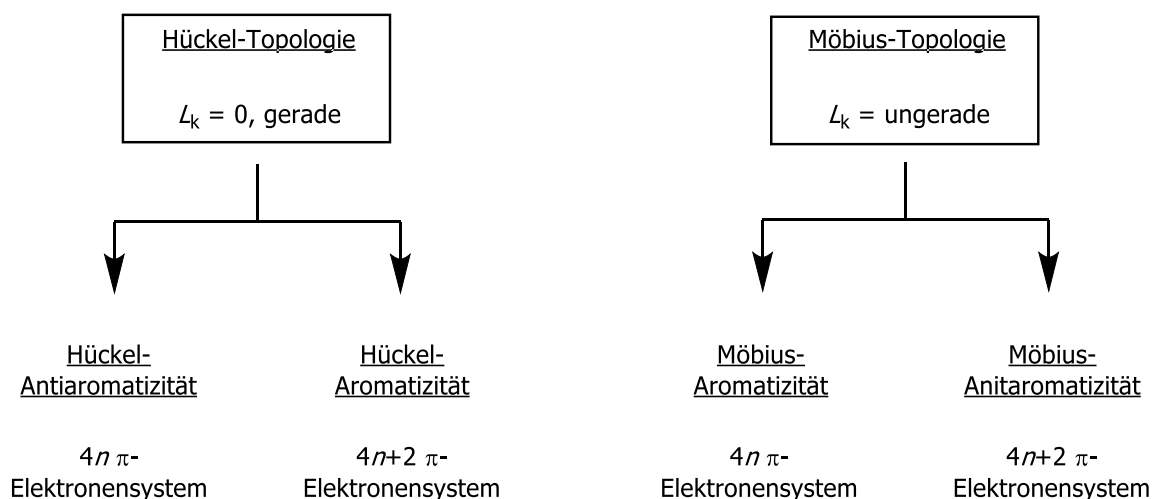


Abb. 1-5.: Vergleich der Nomenklatur bei Hückel- und Möbius-topologischen Verbindungen.

Eine Hückel-Aromatizität liegt bei Systemen mit $4n+2 \pi$ -Elektronen vor und bei $4n \pi$ -Elektronen wird von Hückel-Antiaromatizität gesprochen. Bei Möbius-Systemen ist dies genau umgekehrt. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass ein Möbius-topologisches System mit $4n \pi$ -Elektronen nicht immer aromatisch sein muss. Denn dafür muss ein konjugiertes System mit ausreichender Orbitalüberlappung vorhanden sein, also $4n$ delokalisierte Elektronen im cyclischen π -System.^[38–40]

1.3.2 Synthetische Möbius-Systeme

Nach der Vorhersage von HEILBRONNER^[32] wurden viele theoretische Arbeiten zu größtenteils hypothetischen Möbius-Annulenen veröffentlicht^[41–73] und im Jahr 1982 von WALBA^[74,75] die erste Möbius-topologische Verbindung hergestellt. Unter Hochverdünnung konnten mehrere cyclische Isomere ausgehend von Tris(tetrahydromethylethylen)-diolditosylat (**1**) synthetisiert werden (Abb. 1-6). Dabei gelang es, Möbius-topologische Verbindungen **5** zu isolieren, jedoch war die analytische Auswertung schwierig, da sich die Ergebnisse der Isomere in der Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanzspektroskopie) kaum unterschieden. Allerdings konnten die verschiedenen Produkte durch eine Ozonolyse gespalten werden, wodurch auch die Existenz der Möbius-topologischen Verbindung nachgewiesen werden konnte. Diese hatte eine L_k von 1, war aber ohne π -Elektronen (vgl. Abb. 1-7) und daher noch nicht aromatisch.

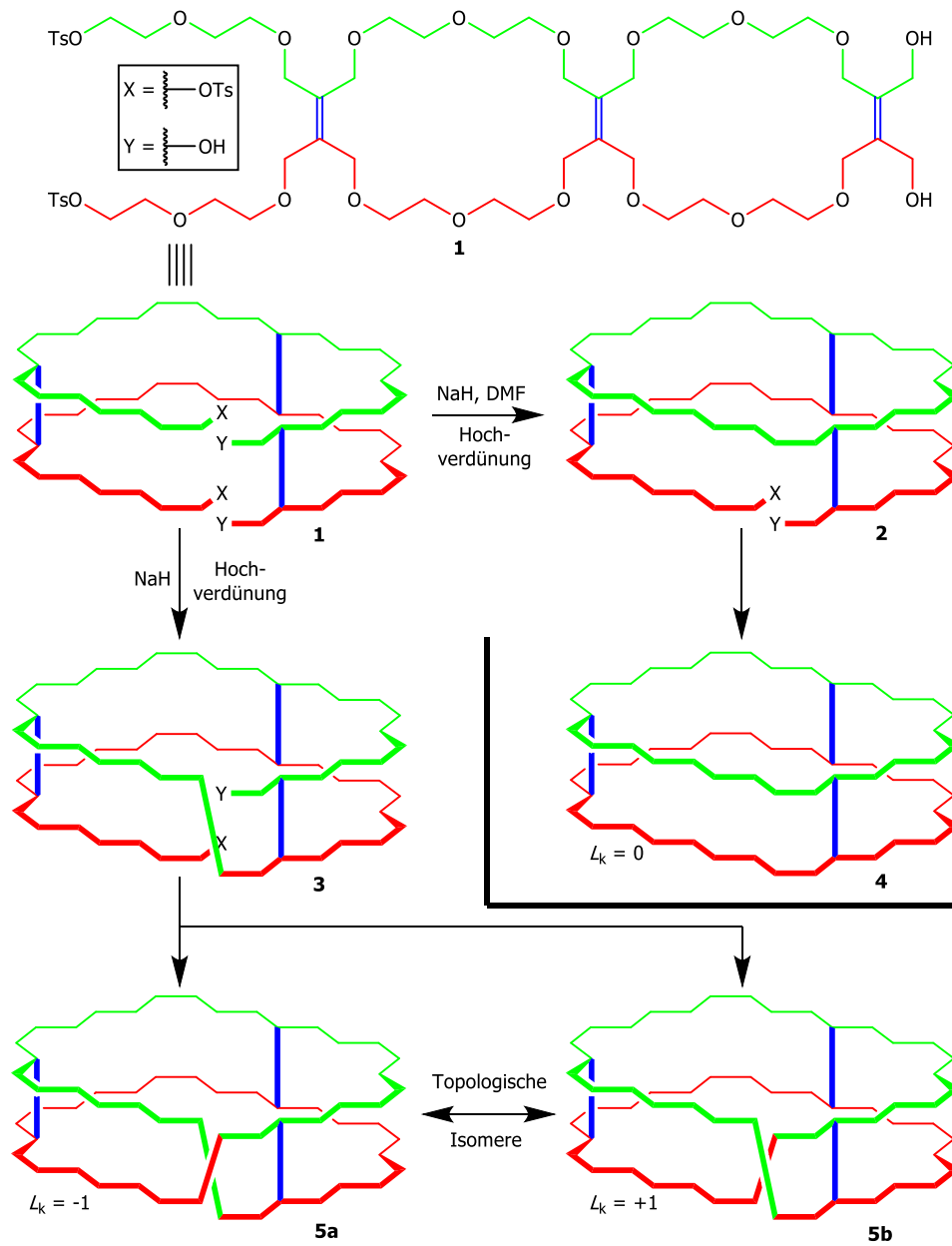


Abb. 1-6: Schematische Übersicht der Synthese von WALBA.^[5]

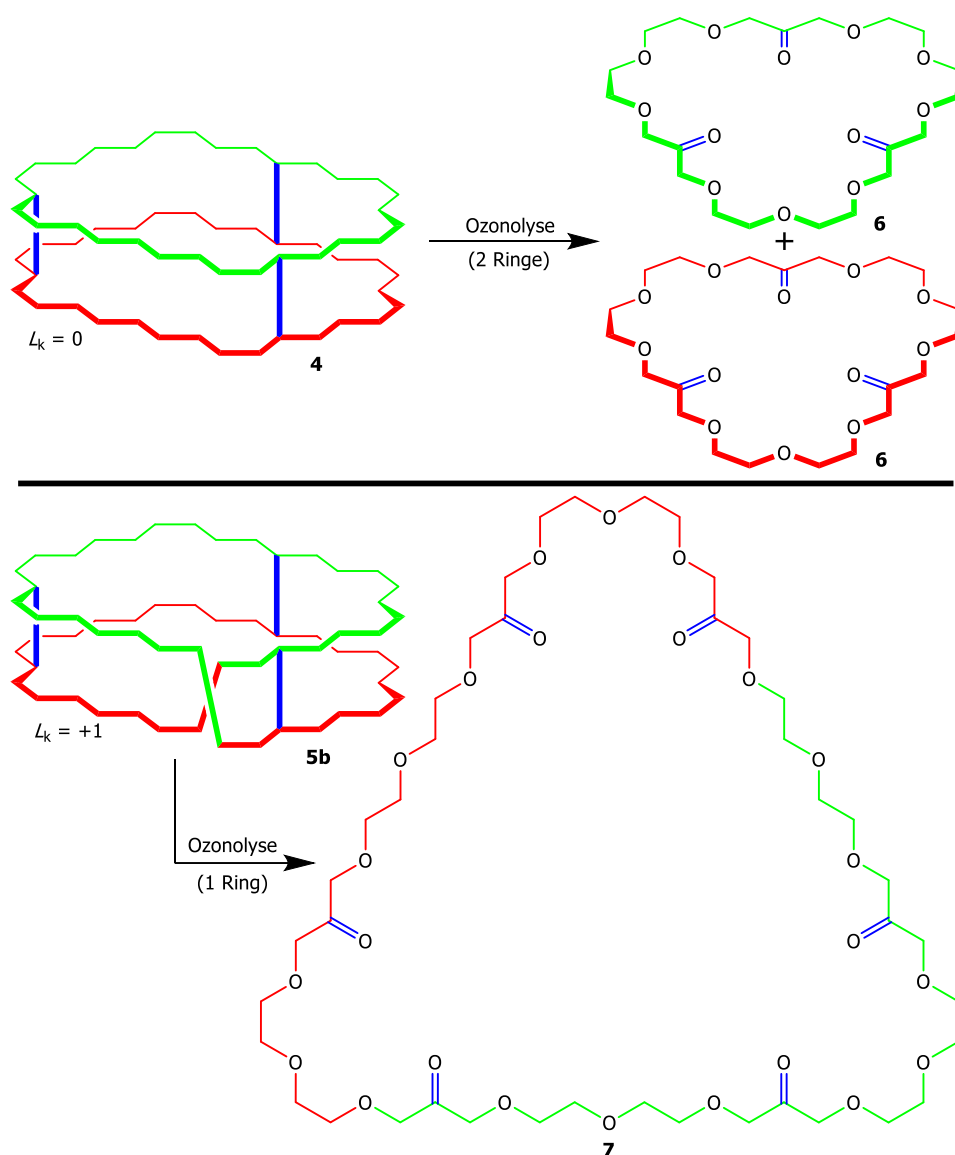


Abb. 1-7: Nachweis für eine Möbius-topologischen Zielverbindung.^[5]

Durch viele theoretische Arbeiten konnte die Thematik immer besser verstanden werden,^[42,48–50,72,73,76–79] jedoch dauerte es noch bis ins Jahr 2003, bis die erste Möbius-aromatische Verbindung synthetisiert werden konnte. HERGES konnte ein Möbius-topologisches [16]Annulenderivat darstellen und vollständig charakterisieren (Abb. 1-8).^[80–82]

Ausgehend von Tetradehydrodianthracen (**8**) wurde in einem Schritt mit *syn*-Tricyclooctadien (**9**) ein leiterförmiges Molekül **10** synthetisiert. In einer Abfolge von electrocyclischen Reaktionen konnte neben einem Hückel-topologischen Molekül **13** ebenfalls das gewünschte Möbius-aromatische Zielmolekül **14** isoliert werden. Die Werte der erhaltenen Kristallstrukturen sind in Einklang mit Dichtefunktional-Theorie-(DFT)-Rechnungen.^[5]

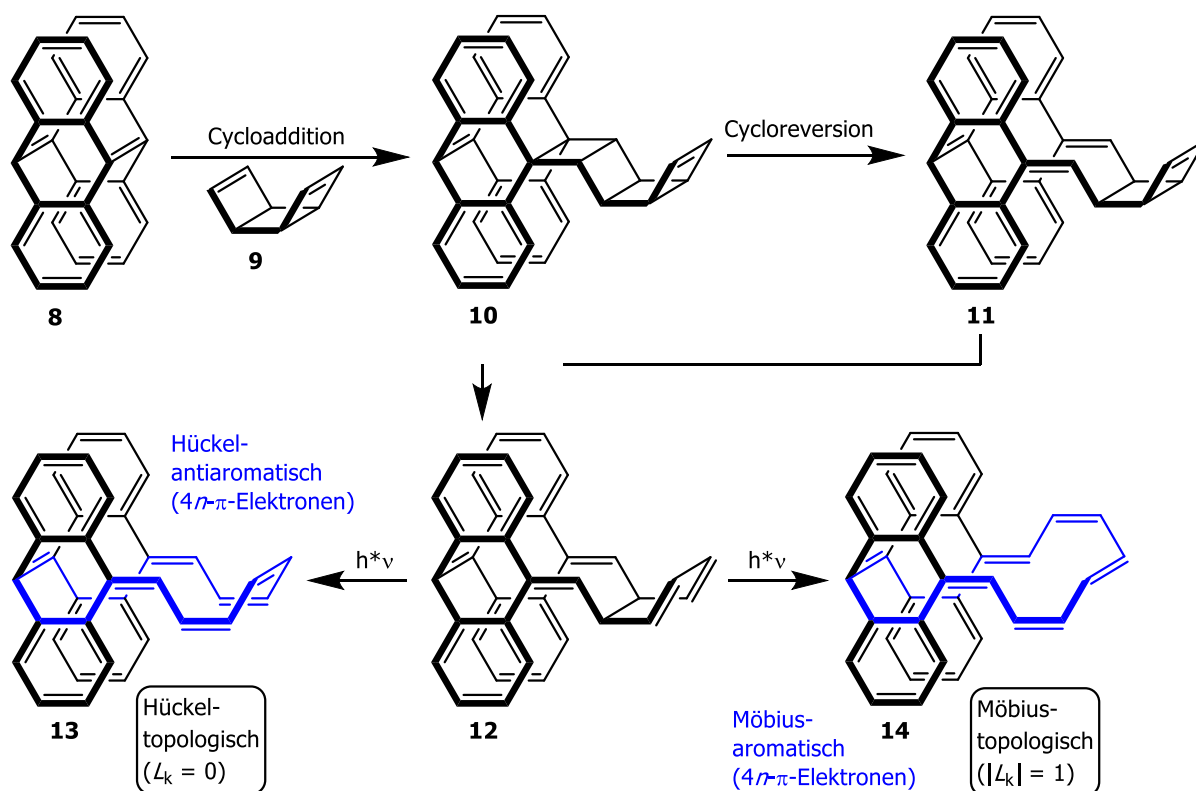


Abb. 1-8: Synthese der ersten Möbius-aromatischen Verbindung ($L_k = 1$).^[5]

In den Folgejahren wurden auf Grund des steigenden Interesses viele weitere Arbeiten auf diesem Gebiet publiziert. Insbesondere auf dem Gebiet der Porphyrine wurde gezeigt, dass viele dieser Verbindungen Möbius-Topologien annehmen können.^[38-40,83-106] Das Konzept wendete LATOS-GRAŻYŃSKI^[84,107,108] in seinen Arbeiten an, indem er ein durch Benzolringe erweitertes Porphyrinsystem mit Möbius-Topologie veröffentlichte.^[107] Ein ähnliches [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (**16**) konnte durch Reduktion mit Natriumborhydrid aus dem [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (**15**) hergestellt und durch Tieftemperatur-NMR-Messungen nachgewiesen werden (Abb. 1-9). Bei Raumtemperatur herrscht ein Gleichgewicht aus vielen antiaromatischen, planaren Hückel- und verdrillten aromatischen Möbius-Strukturen und bei -100 °C liegt das Möbius-topologische Isomer als Hauptprodukt vor und konnte somit untersucht werden.^[89]

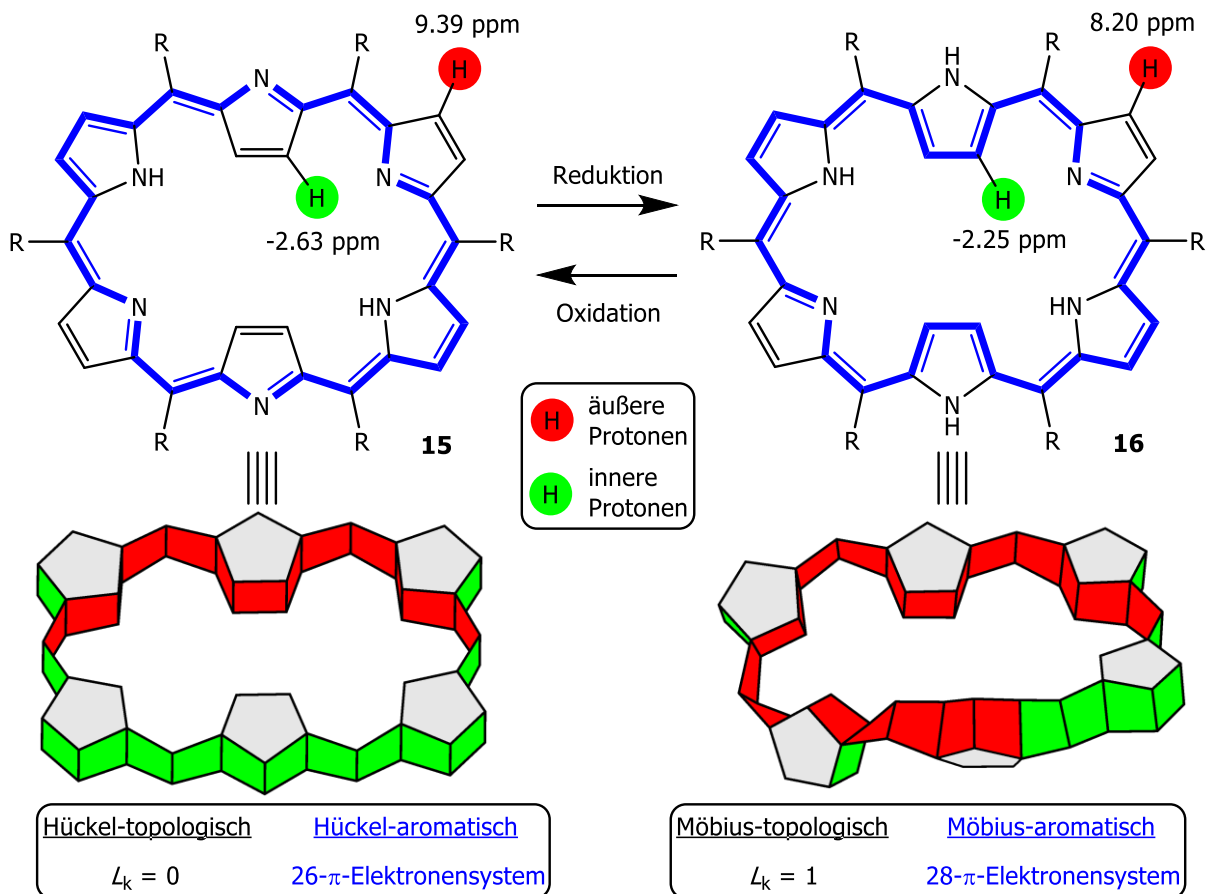


Abb. 1-9: Darstellung eines Möbius-aromatischen erweiterten Porphyrins und seinem Hückel-aromatischen Gegenstück. Die inneren Protonen beider Strukturen zeigen hochfeldverschobene NMR-Signale, was auf einen diatropen Ringstromeffekt in beiden Strukturen hinweist. Demnach müssen beide Strukturen aromatisch sein, was im Falle der Struktur **15** nur in einer Möbius-Topologie möglich ist.^[5]

In den Arbeitsgruppen um OSUKA und D. KIM wurden daraufhin weitere Systeme auf Basis der Porphyrine synthetisiert, von denen auch einige Möbius-aromatisches Verhalten zeigten.^[38,86,90,102,104] So sind bisher Strukturen bekannt, deren Möbius-Aromatizität durch unterschiedliche Faktoren ausgelöst wird, wie Temperaturänderung,^[89,94] Koordination,^[40,86–88,99,101,103,105,109,110] thermische Fusion,^[93,106,111–114] Protonierung,^[85,95,115,116] Oxidation oder Reduktion^[84,97,117] und der Änderung des Lösungsmittels.^[84,100,118] Auf dem Gebiet der erweiterten Porphyrine scheint die Vielfalt enorm. Werden die reinen Kohlenwasserstoffe betrachtet, ist die Auswahl jedoch rar.^[82,119,120]

1.3.3 Synthese eines Systems mit der *Linking Number* 3

Die bisherigen synthetisierten Systeme beschränkten sich auf wenig verdrillte Systeme ($L_k < 3$), da die Komplexität und Spannung mit jeder Verdrillung zunimmt. Nichtsdestotrotz konnte im

Jahr 2013 von SCHALLER das erste dreifach verdrillte Möbius-Annulen erfolgreich synthetisiert werden.^[121] Dafür wurden Helicen-ähnliche Writhe-Grundbausteine verwendet, da bewiesen wurde, dass die Spannung im System geringer sein würde als im Twist-System.^[71,122] Diese Binaphthyl-Moleküle wurden in einer mehrstufigen Synthese zu einem Trimer umgesetzt, welches im letzten Syntheseschritt unter Hochverdünnung zum Ringschluss **18** gebracht wurde. Eine Übersicht ist in Abb. 1-10 dargestellt.

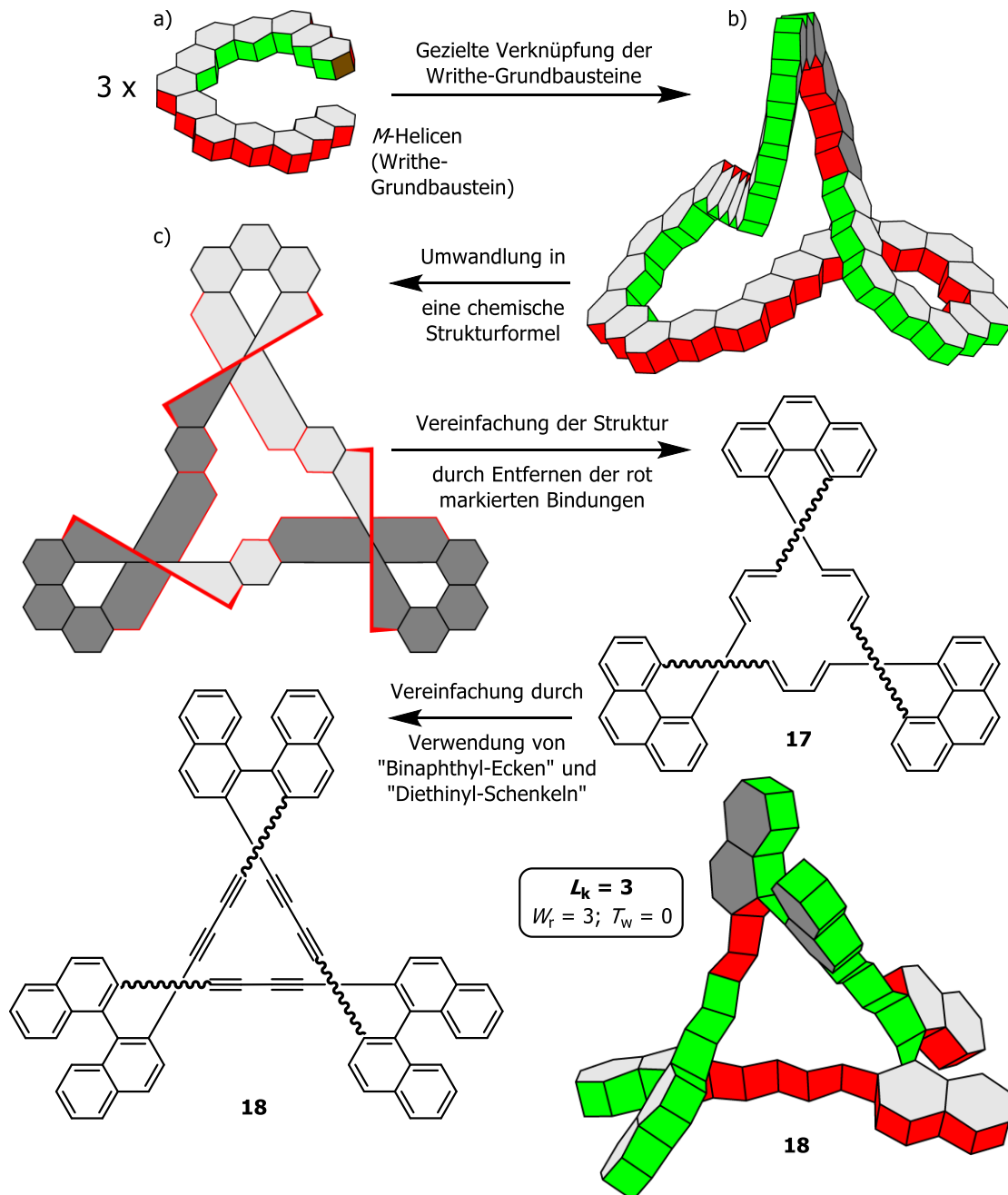


Abb. 1-10: Konzept zur Synthese der ersten Möbius-topologischen Verbindung mit einer *Linking Number* von 3.^[26]

Die Möbius-Topologie des Moleküls **18** konnte durch DFT-Rechnungen bestätigt werden. Den letzten Beweis lieferte schließlich eine Kristallstruktur. Wie in Abb. 1-10 zu sehen ist, stehen die Naphthyl-Bausteine nahezu im rechten Winkel zueinander. Dadurch resultiert eine schlechte π -Überlappung, welche das Fehlen von Aromatizität zur Folge hat. In den Folgejahren konnte dieses Problem weiterhin nicht gelöst werden und somit ist bis zum heutigen Tage noch kein Möbius-topologisches System ($L_k = 3$) bekannt, welches eine Aromatizität aufweist.

Natürlich dienen die chemischen Arbeiten zu Möbius-Systemen nicht nur dazu, topologisch interessante Strukturen auf molekularer Ebene zu realisieren. Solche chiralen Strukturen können auf Grund ihrer besonderen elektronischen und magnetischen Eigenschaften unter anderem in Molekular- und Optoelektronik von großem Nutzen sein.^[123–130] Die Eigenschaften sind dabei stark von der Aromatizität des π -Systems und der molekularen Topologie abhängig.^[90,104,131–134] Viele der erweiterten Porphyrine sind schon in der Lage, durch Protonierung,^[95,135,136] Redoxprozesse,^[88,97,137] Solvatisierung,^[138] oder Aggregation^[139] zwischen Topologien zu schalten (vgl. Abb. 1-9). Unter vernünftiger Kontrolle können so molekulare Schalter mit einzigartigen optischen und magnetischen Eigenschaften hergestellt werden.^[140]

1.4 Design der Möbius-Verbindung 18

Das für diese Arbeit zugrundeliegende Design wurde bereits von HERGES entwickelt, in der Dissertation von SCHALLER ausgearbeitet und soll daher nur kurz erläutert werden.^[5] Zur Synthese einer Verbindung mit der *Linking Number* 3 ($L_k = 3$) muss ein System mit einer Torsion bzw. Verdrillung von 540° geschaffen werden. Dies ist auf molekularer Ebene überaus schwierig, da das System eine sterisch gehinderte Konformation einnehmen muss. Zusätzlich ist es notwendig, dass die Untereinheiten aus konjugierten Bausteinen bestehen, damit eine π -Überlappung über den Möbius-Ring gewährleistet werden kann.

Hierfür wurden Helicen-ähnliche Monomere ausgesucht. Problematisch dabei ist jedoch, dass diese eine topologische (helikale) Chiralität aufweisen, wodurch unterschiedliche Isomere kombiniert werden können. Für das Trimer und den abschließenden Ringschluss ist es aber notwendig, dass Bausteine gleicher Chiralität kombiniert werden. Bei der Kombination unterschiedlicher Enantiomere wird mit jeder Verknüpfung ein weiteres Stereozentrum eingeführt, wodurch die Anzahl unbrauchbarer Produkte stark erhöht wird. Anhand von zwei Bausteinen sind die verschiedenen Möglichkeiten der Kombinationen aufgeführt (vgl. Abb. 1-11). So kann beispielsweise ein *M*- nicht mit einem *P*-Helicen kombiniert werden, da deren Verdrillung sich

„gegenseitig aufheben“ würde. Möglich wäre darüber hinaus eine additive oder subtraktive Kombination von Bausteinen gleicher Chiralität.

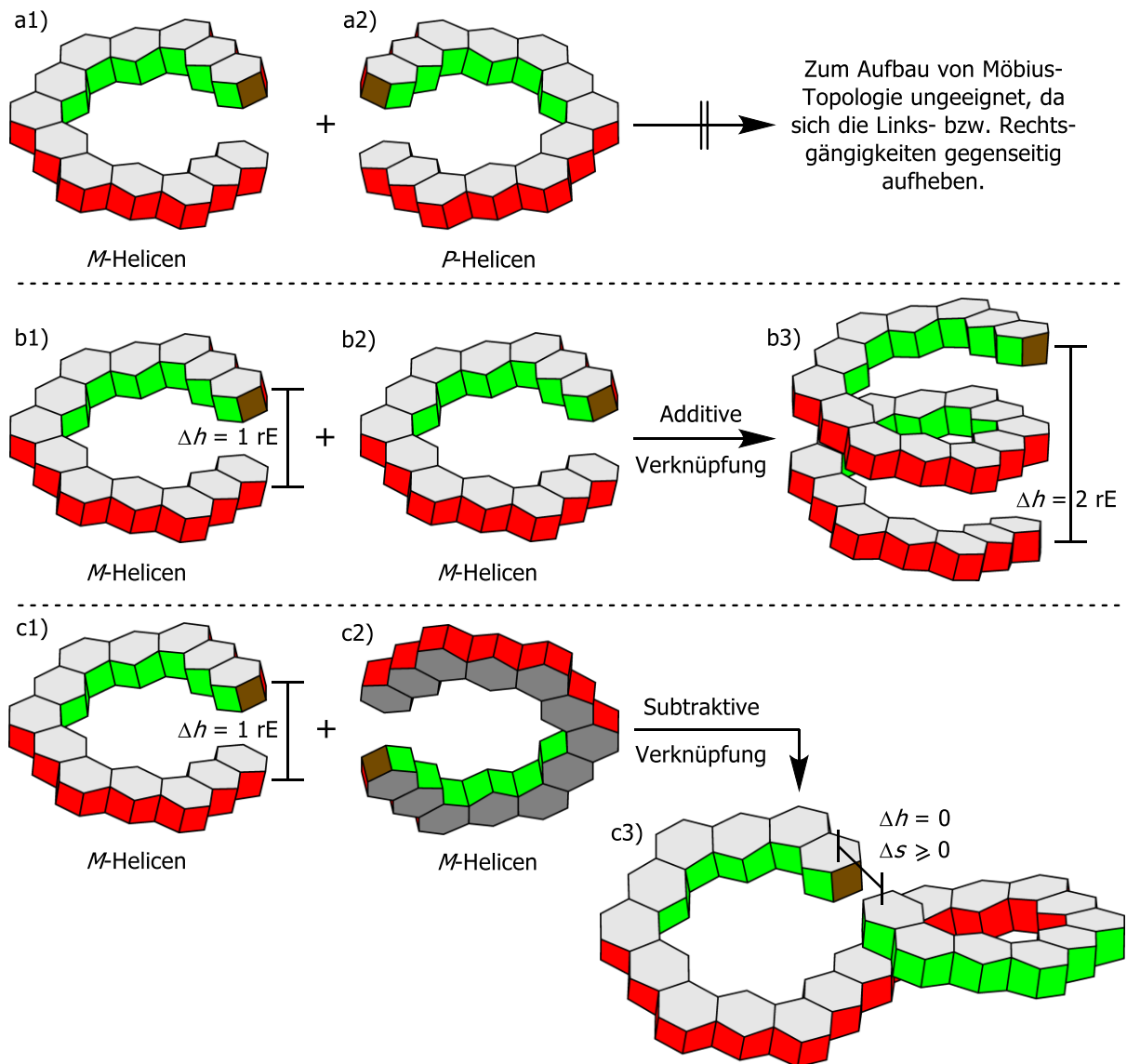


Abb. 1-11: Kombinationsmöglichkeiten von zwei Bausteinen unterschiedlicher Chiralitäten.^[5]

Da bei der Verknüpfung mehrerer Bausteine immer ein Höhenunterschied Δh vorhanden ist, stehen die Enden versetzt, wodurch der finale Ringschluss schwierig bis unmöglich wird. Zur intramolekularen Cyclisierung braucht es daher eine weitere Brückeneinheit zur Überwindung des Höhenunterschiedes Δh , die anderer Geometrie sein müsste.

Falls der Writhe-Baustein so kombiniert werden kann, dass die Enden keinen Höhenunterschied besitzen, kann ein drittes Stück so eingefügt werden, dass dieses selber als Brückenkomponente fungiert. Bausteine c1 und c2 könnten so kombiniert werden, dass kein Höhenunterschied, sondern nur ein Abstand Δs bleibt (vgl. Abb. 1-12). Wenn dieser Abstand nun der Höhe des Writhe-

Grundbausteines gleich, kann die Cyclotrimerisierung einer Verbindung mit $L_k = 3$ ohne Brückenkomponente stattfinden.

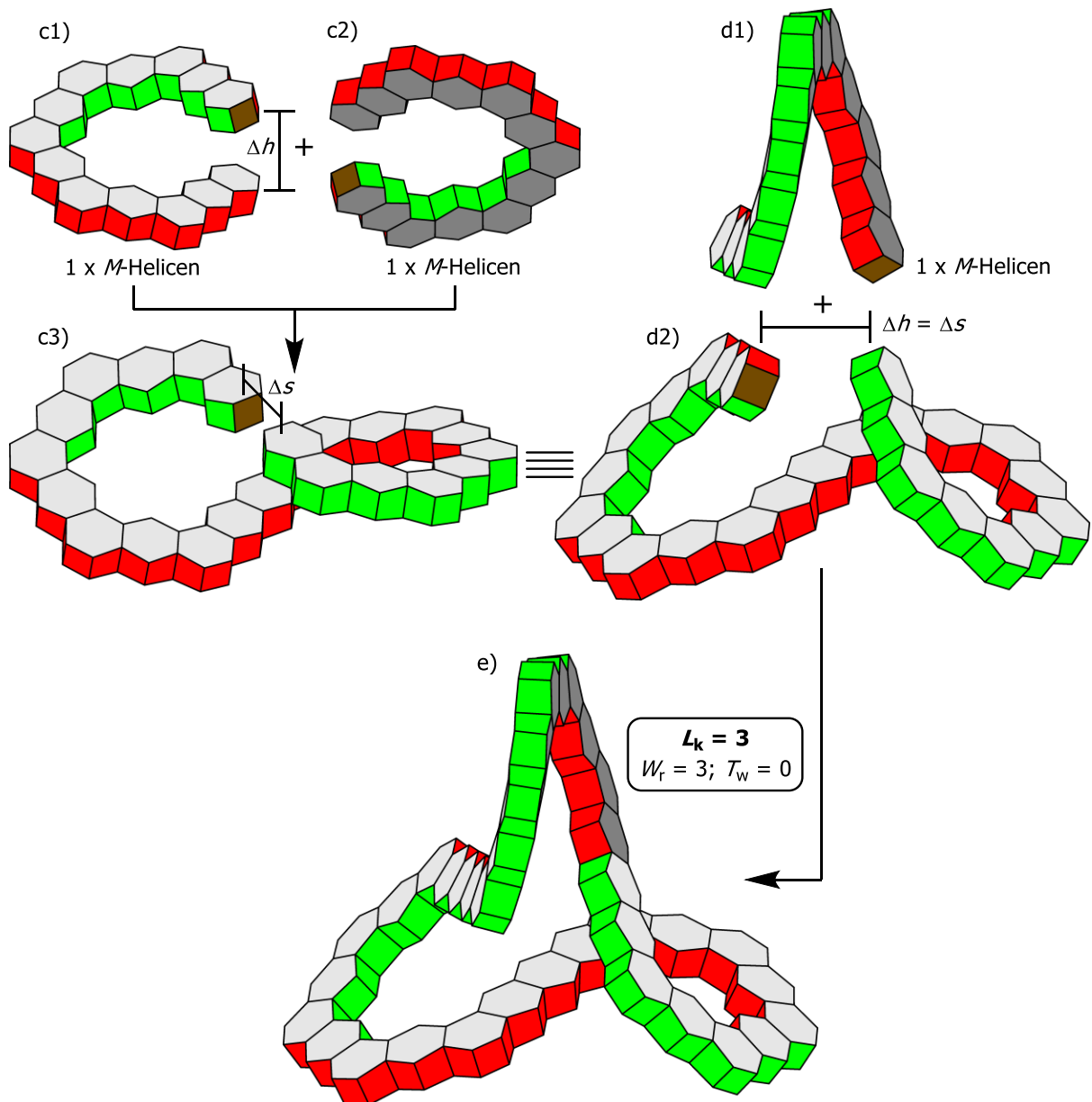


Abb. 1-12: Schematischer Weg zum trimeren Baustein basierend auf einem einzigen Monomer.^[5]

Ein Vergleich der beiden Konstruktionspläne zeigt, dass der zweite Ansatz der sinnvollere ist (vgl. Abb. 1-13). In beiden Fällen werden erst zwei identische Bausteine verknüpft und anschließend mit einem dritten zum Ring überführt. Bei dem ersten Syntheseweg müsste nach Herstellung des Dimers ein weiterer Baustein zur Überbrückung des Höhenunterschiedes hergestellt werden, wodurch der synthetische Aufwand wesentlich höher ist. Zur Umsetzung der zweiten Vorgehensweise ist nur ein Writhe-Baustein notwendig. Drei dieser Bausteine bilden den trimeren Ring.

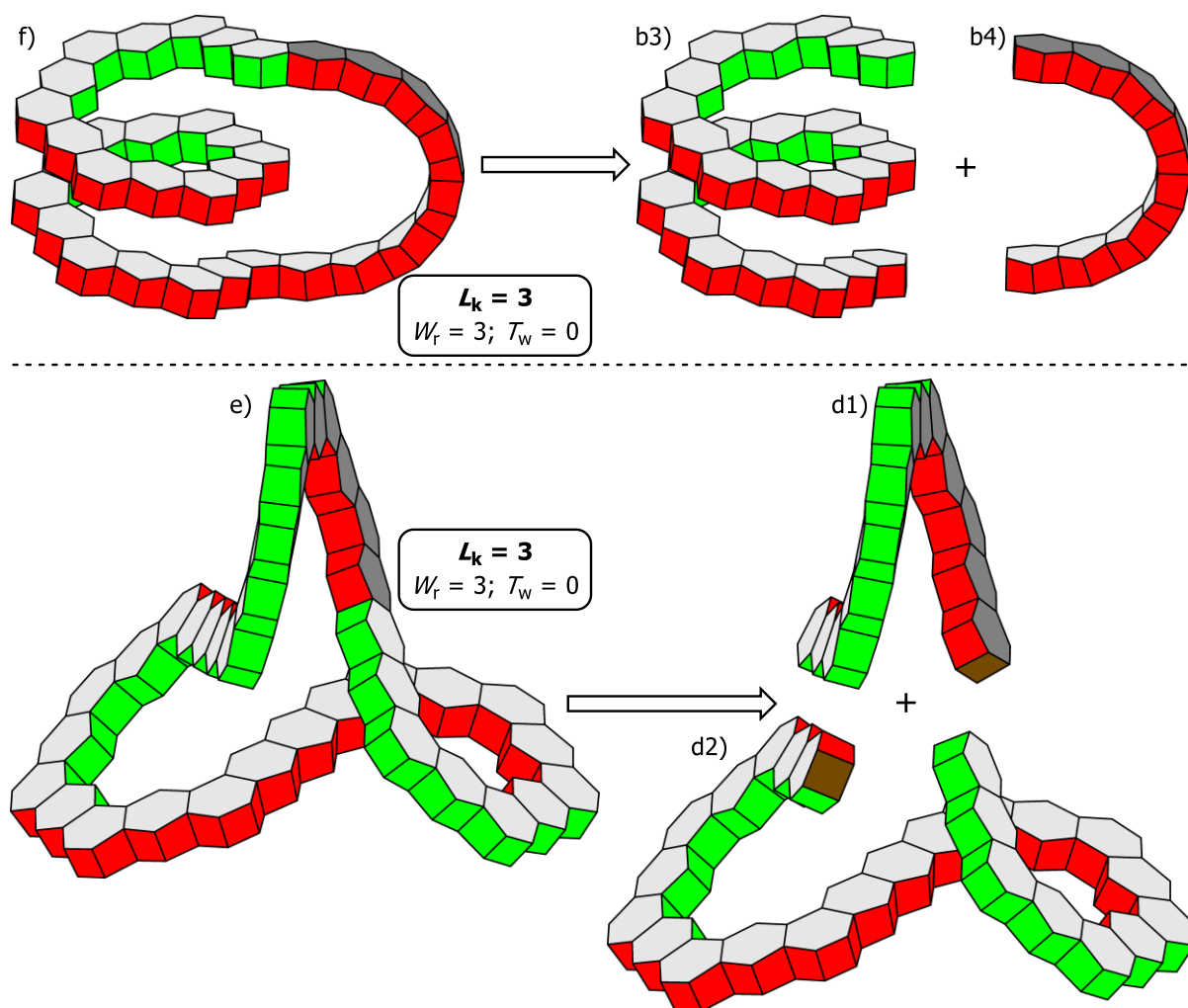


Abb. 1-13: Vergleich von zwei möglichen Konstruktionsprinzipien und deren Zerlegung.^[5]

Soll die schematische dreidimensionale Struktur e) in eine reale chemische Verbindung überführt werden, kann als erstes auf die Ähnlichkeit zu $[n]$ Helicenen verwiesen werden. Diese Stoffklasse beschreibt polycyclische aromatische Verbindungen, die aus anellierten Benzolringen bestehen, welche zu chiralen schraubenförmigen Strukturen angeordnet sind. Mit ihrem konjugierten π -System und ihrer Vororientierung durch die spiralförmige Anordnung, welche durch überlappende Enden stabilisiert wird, liefern sie eine gute Vorstufe zur Synthese von Möbius-aromatischen Verbindungen.

Um die Struktur e) in eine Ebene zu übertragen, ist es am übersichtlichsten, in grober Näherung drei [6]-Helicene in einer Darstellung mit den Parametern $W_r = 6$ und $T_w = -3$ zu verknüpfen (vgl. Abb. 1-14). Durch die Entfernung der rot-markierten Bindungen ergeben sich die Strukturen **17** und **19** aus aromatischen Systemen mit *cis*-Butadienyl-Verknüpfungseinheiten. Die Verknüpfungseinheiten bewirken, dass im offenen Ring eine freie Drehbarkeit möglich ist, weshalb bei der Synthese nicht auf eine additive oder subtraktive Kombination der Bausteine

geachtet werden muss. Zusätzlich erschweren die Butadienyle die Synthese dadurch, dass ein stereoselektiver Aufbau notwendig wäre, um die Verbindungen **17** und **19** mit *cis*- statt *trans*-Butadienyl zu erhalten. Eine Änderung in Diethinyl-Einheiten löst dieses Problem. So können die konjugierten Strukturen **18** und **20** als mögliche Zielverbindungen für Möbius-Aromaten angesehen werden, wovon erstere bereits hergestellt werden konnte.^[5]

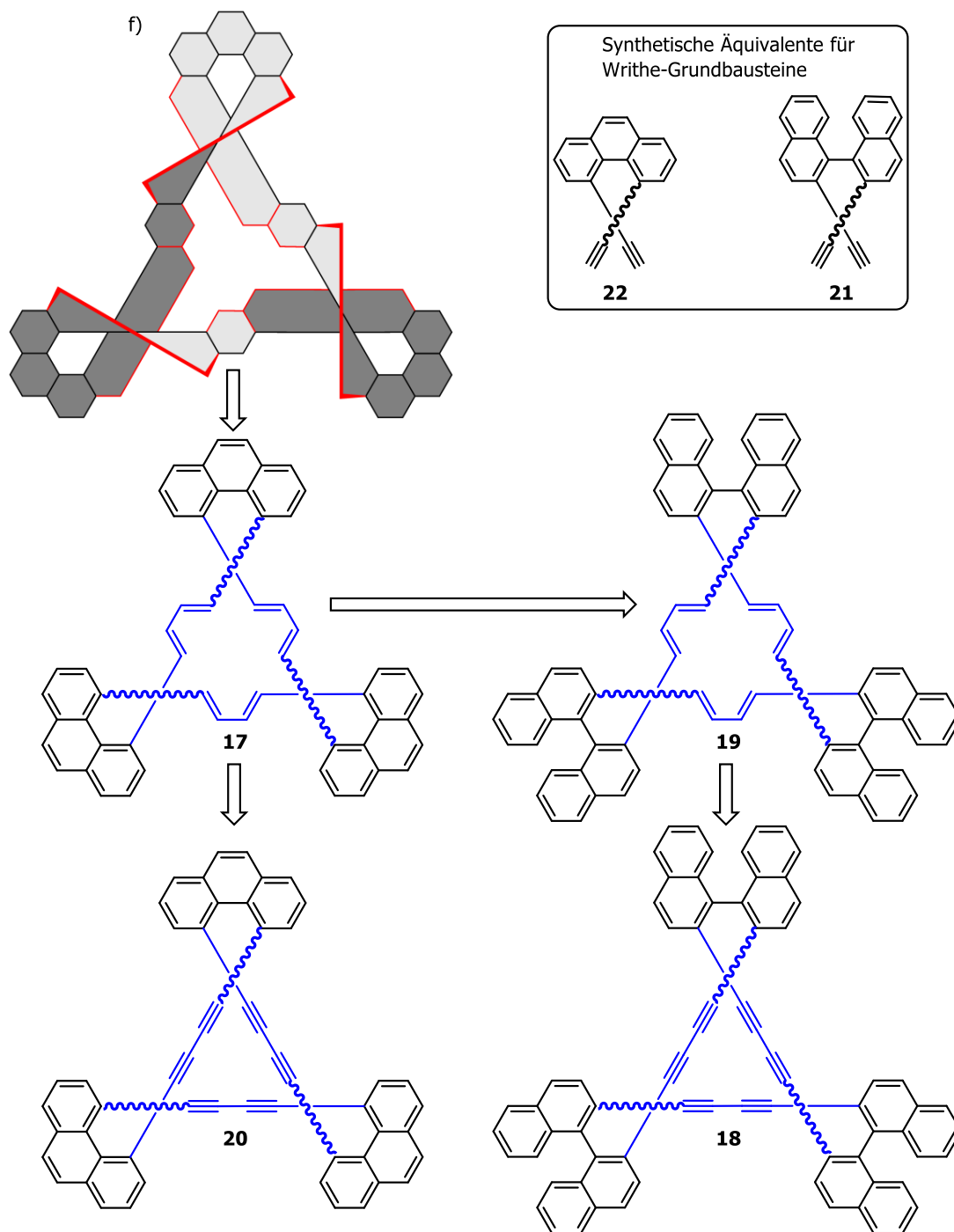


Abb. 1-14: Überführung des Designs in eine chemische Struktur. Durch Darstellung der hellen und dunklen Seiten der Struktur f) soll die Einseitigkeit der Möbius-Verbindung angedeutet werden. Die Verbindungen **21** und **22** stellen die Monomere dar, die zur Synthese notwendig sind.^[5]

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Syntheseweg ausgearbeitet werden, um ein trimeres Möbius-aromatisches Molekül mit der *Linking Number* 3 herzustellen. In vorigen Arbeiten konnte zwar ein auf Binaphthyl-Systemen basierendes System geschaffen werden, welches aber aufgrund des großen Diederwinkels der Binaphthyl-Bausteine eine Unterbrechung des π -Systems und damit keine Aromatizität aufwies. Erste Untersuchungen legten nahe, dass das Trimer basierend auf einem 4,5-Diethinylphenanthren (**22**), besser geeignet sein sollte, um eine Überlappung der Orbitale möglich zu machen.

Zur Synthese des Bausteins **22** für die Trimerisierung zum Möbius-aromatischen Ring sollen verschiedene Synthesewege getestet werden. Zum einen ist geplant, aus einem halogensubstituierten Aldehyd ein Stilben herzustellen, das anschließend mit den für die Trimerisierung notwendigen Alkinen funktionalisiert werden soll. Zusätzlich müssen zwei sterisch anspruchsvolle Substituenten eingeführt werden, damit die anschließende electrocyclische Ringschlussreaktion zum Phenanthren, bei dem die Alkine in direkter Nachbarschaft stehen, abläuft.

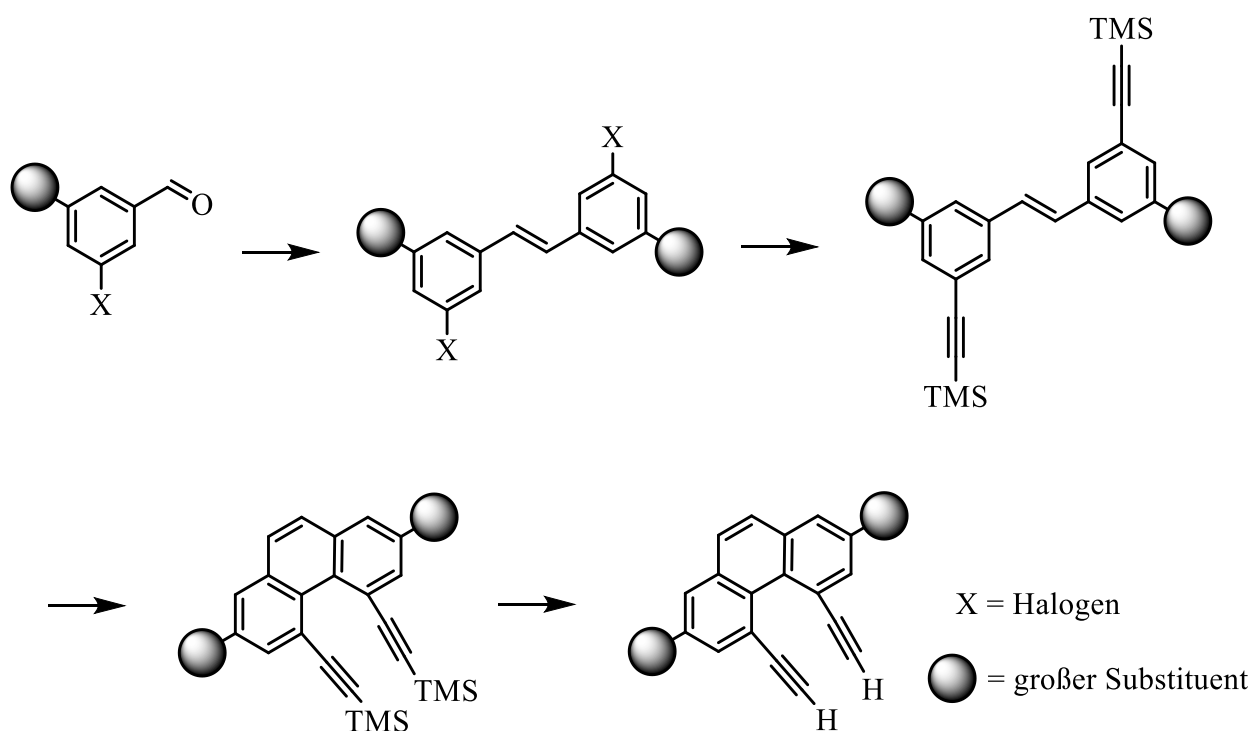


Abb. 2-1: Übersicht der synthetischen Route zu einem Phenanthren mit Resten variabler Größe.

Zum anderen geht ein weiterer möglicher Syntheseweg von einem vierfach halogenierten Biphenyl aus. Dieses soll doppelt formyliert und anschließend die Alkine in das Grundgerüst

eingeführt werden. Durch eine McMurry-Kupplung soll das Phenanthren erhalten werden, welches nach Entschützung für die Trimerisierung verwendet werden kann.

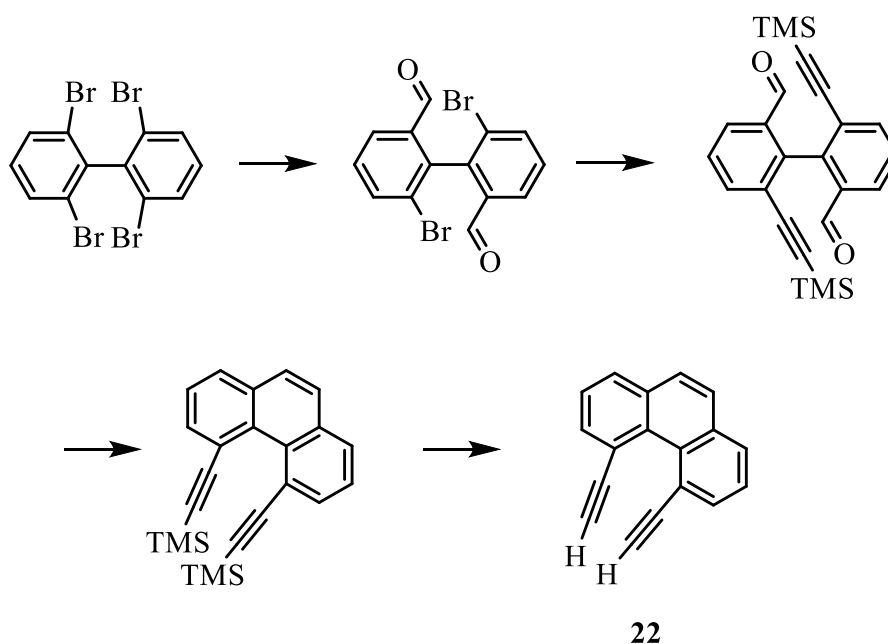


Abb. 2-2: Möglicher Syntheseweg zum Phenanthrenbaustein.

Durch DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass beim Trimer basierend auf dem Phenanthren **22** ein Diederwinkel von knapp 27° erreichbar sein könnte und die topologischen und elektronischen Eigenschaften dem Binaphthyl-System **18** nahezu gleichen. Die geometrieoptimierten Strukturen sind in Abb. 2-3 dargestellt und im neuen System **20** könnte der Winkel um ca. 50° verringert werden.

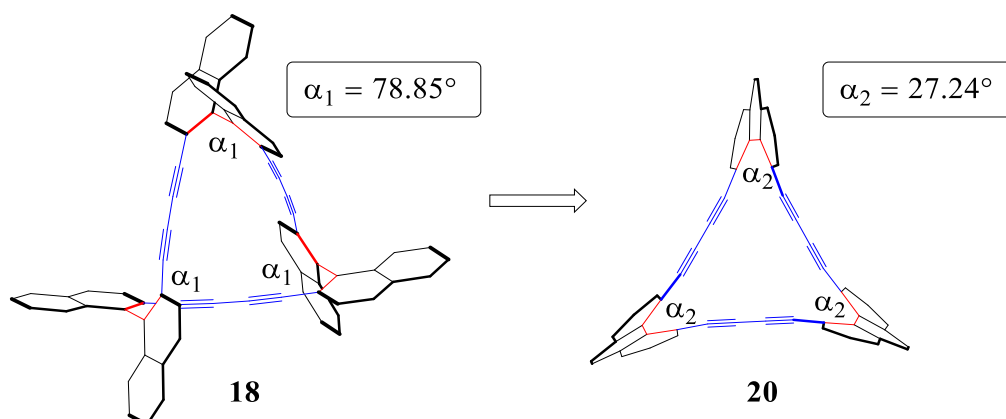


Abb. 2-3: Gegenüberstellung des Binaphthyl-Systems **18** mit dem Phenanthren-System **20**. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Doppelbindungen der Benzolringe entfernt.

Für die relevanten Parameter des Phenanthren-Trimers **20** konnten außerdem folgende Größen bestimmt werden: $T_w = 1.09$, $W_r = 1.91$ im Vergleich zu Werten von $T_w = 1.33$, $W_r = 1.67$ bei dem Binaphthyl-Trimer **18**.^[5] Die Herstellung der Zielverbindung **20** könnte zu einem Annulen führen, bei dem die Konjugation nicht unterbrochen ist und welches daher die Chance besitzt mit $4n$ π -Elektronen aromatischen Charakter zu zeigen. Dadurch können neue Informationen bei der Untersuchung der topologischen und elektronischen Eigenschaften von Möbius-Aromaten erhalten werden.

3 Hauptteil

3.1 Versuche von HENNINGS zur Synthese des Phenanthrenbausteins **22**

In diesem Abschnitt sollen kurz die Ergebnisse der Diplomarbeit von HENNINGS aufgezeigt werden.^[141] Dieser beschäftigte sich mit Versuchen zur Darstellung des 4,5-Diethinylphenanthrens (**22**) (vgl. Abb. 1-14), welches essentiell für die Synthese des Trimers **20** ist.

Ausgehend von dem unsubstituierten Phenanthren **23** wurde eine doppelte Iodierung analog einer Vorschrift von BOCK, SIEVERT und HAVLAS^[142] durchgeführt (Abb. 3-1). Nach einer Lithiierung in 4- und 5-Position konnte nach Aufarbeitung das gewünschte Produkt **24** in einer Ausbeute von 9 % erhalten werden.

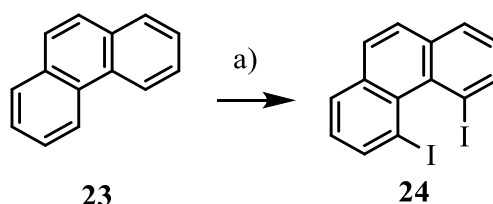


Abb. 3-1: Übersicht der Reaktion zum 4,5-Diiodphenanthren (**24**). a) *n*-BuLi, I₂

Anschließend sollte das 4,5-Diiodphenanthren (**24**) in einer Umsetzung nach BOSANAC und WILCOX^[143] mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) zum 4,5-Diformylphenanthren (**25**) umgesetzt werden. Hierbei konnte jedoch in mehrfachen Versuchen immer nur das durch die Sterik und Disproportionierung mögliche Lacton **26** nachgewiesen werden (s. Abb. 3-2). Eine weitere Umsetzung des Dialdehyds **25** mit Hilfe des Bestmann-Ohira-Reagenzes zum Diin **22** kam aufgrund der Nebenreaktion zum Lacton **26** nicht in Frage, weshalb ein alternativer Syntheseweg gesucht werden musste.

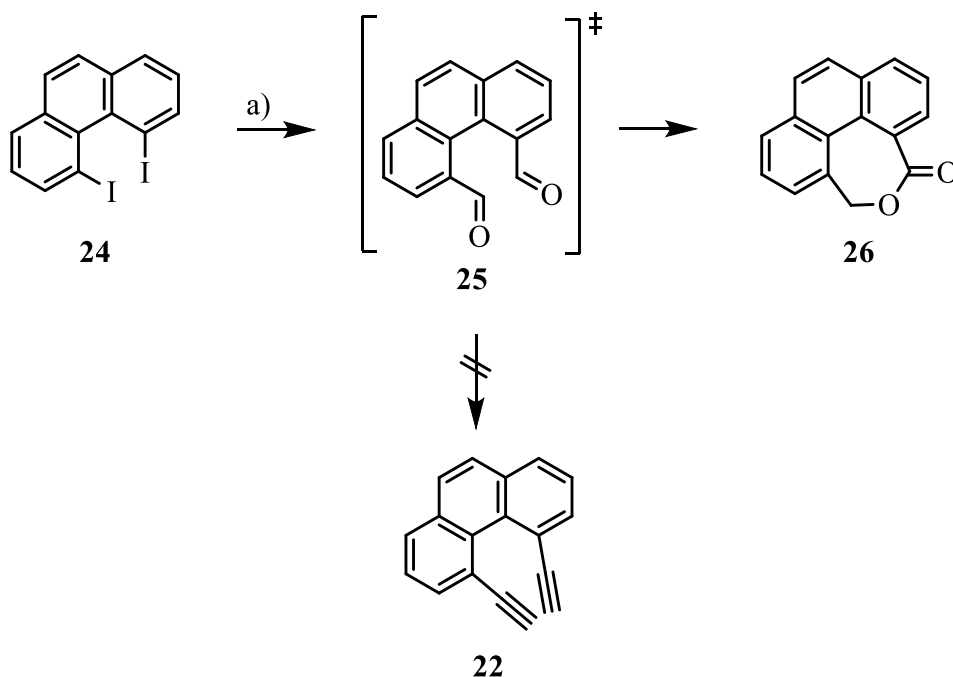


Abb. 3-2: Nebenreaktion der Synthese von 4,5-Diformylphenanthren (**25**). a) *n*-BuLi, DMF

So wurde die Synthese des geschützten 4,5-Diethinylphenanthrens (**27**) mit Hilfe von metallorganischen Reagenzien ausgehend vom 4,5-Diiodphenanthren (**24**) untersucht. In einer Negishi-Kupplung analog zu einer Vorschrift von KASÁK^[144] konnte das Phenanthren **27** zwar hergestellt werden, jedoch nur in einer Ausbeute von unter 1 %. Als Hauptprodukt wurde das Pyren **28** isoliert (vgl. Abb. 3-3).

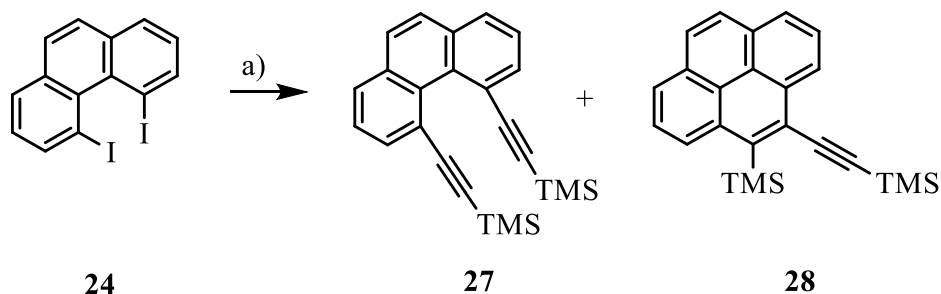


Abb. 3-3: Reaktion zum geschützten Dialkin **27** und dem Hauptprodukt **28**. a) TMSA, *n*-BuLi, ZnCl₂, Pd(PPh₃)₄.

Die Kupplung wurde mit verschiedenen Palladium-Katalysatoren und unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt, jedoch konnte dadurch die Ausbeute nicht verbessert werden. Vermutlich wird durch die Planarität des Pyrens **28** dieses als Hauptprodukt erhalten, da das helikal-chirale

Phenanthren **27** relativ gespannt vorliegt. Weitere Versuche mit Grignard-Reagenzien oder Kumada-Kupplungen schlugen fehl.

Daher wurde ein alternativer Syntheseweg über ein 1,2-Diphenylethen, auch Stilben genannt, untersucht. In der Literatur ist es üblich, durch Belichtung eines Stilbens (**29**) in Anwesenheit eines Oxidationsmittels ein Phenanthren (**23**) in einer electrocyclischen Ringschlussreaktion herzustellen.^[145] Die *cis-trans*-Isomerisation wie auch die Reaktion zum 4a,4b-Dihydrophenanthren (DHP) (**30**) sind hierbei reversible Prozesse. Daneben ist auch eine Dimerisierung zum Tetraphenylcyclobutan (**31**) als Nebenreaktion vorstellbar, die gewöhnlich bei substituierten Stilbenen auftritt (Abb. 3-4).^[146]

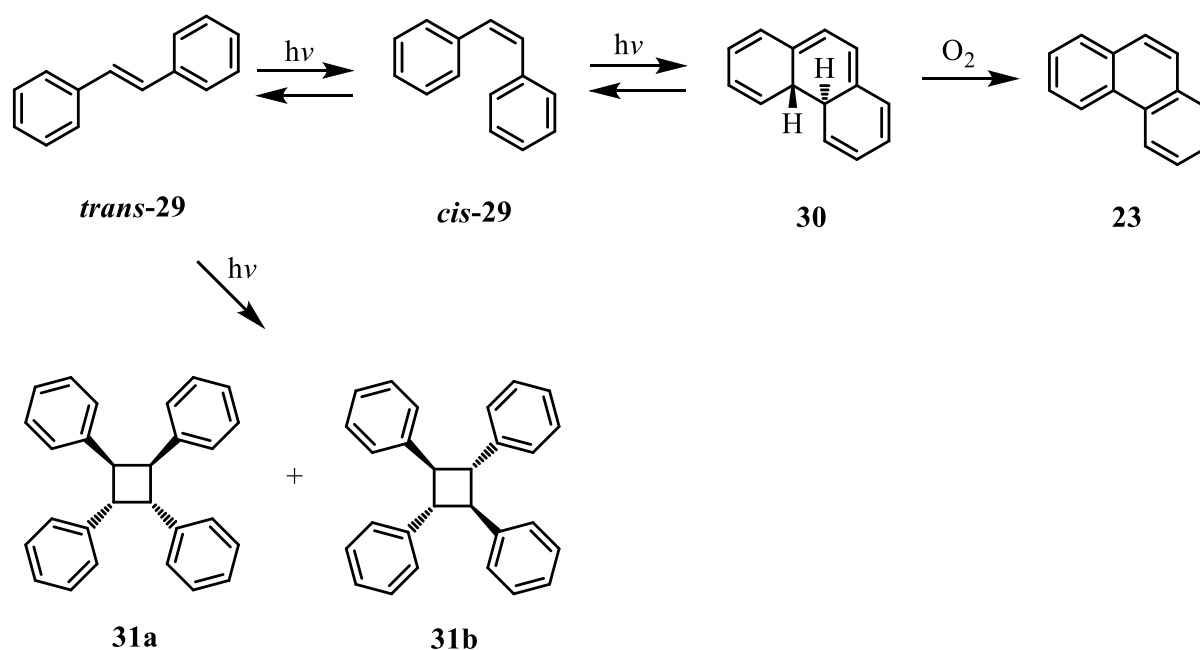


Abb. 3-4: Photochemische Umwandlungen der Stilbene.

Wird ein mit zwei Alkinen substituiertes Stilben **32** betrachtet, so sind theoretisch drei Produkte in einem Verhältnis von 1:1:2 zu erwarten. Das Stilben **32** konnte in einer McMurry-Reaktion ausgehend von 3-Brombenzaldehyd hergestellt und anschließend mit Trimethylsilyl(TMS)-geschützten Alkinen über eine Sonogashira-Reaktion substituiert werden. Das Produkt wurde mit einer Quecksilberlampe zur Photocyclisierung belichtet. Es waren jedoch nur die ungewünschten Produkte **33** und **34** zu beobachten (Abb. 3-5).

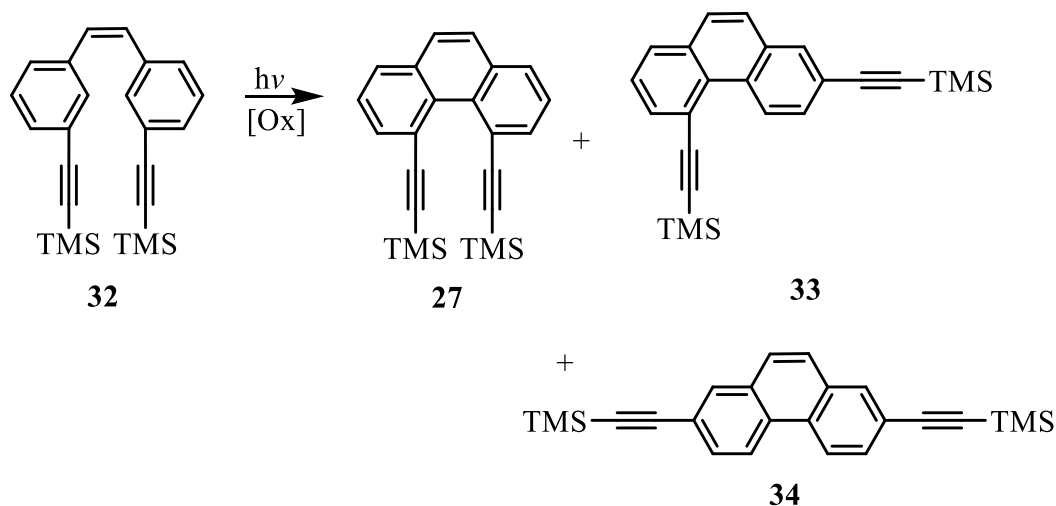


Abb. 3-5: Verschiedene Produkte, die theoretisch bei der Photocyclisierung des Stilbens **32** entstehen können.

Ein neuer Ansatz war daher, das Stammsystem in *para*-Position zum Acetylen mit Substituenten zu versehen, damit die Synthese zu einem 4,5-Diethinylphenanthren aufgrund der Sterik bevorzugt wird. Dafür wurden Halogen- und Nitrosubstituenten ausgewählt, welche in der Literatur bereits unter ähnlichen Bedingungen problemlos umgesetzt wurden.^[147]

Leider konnte das Nitro-substituierte Stilben nicht unter den Bedingungen der McMurry-Kupplung hergestellt werden, weshalb anschließend versucht wurde, einen Chlorsubstituenten einzuführen. Dafür wurde die Carbonsäure **35** in einer Stufe zum Alkohol **36** reduziert und mit Pyridiniumchlorchromat (PCC) wieder zum Aldehyd **37** oxidiert (Abb. 3-6).^[148]

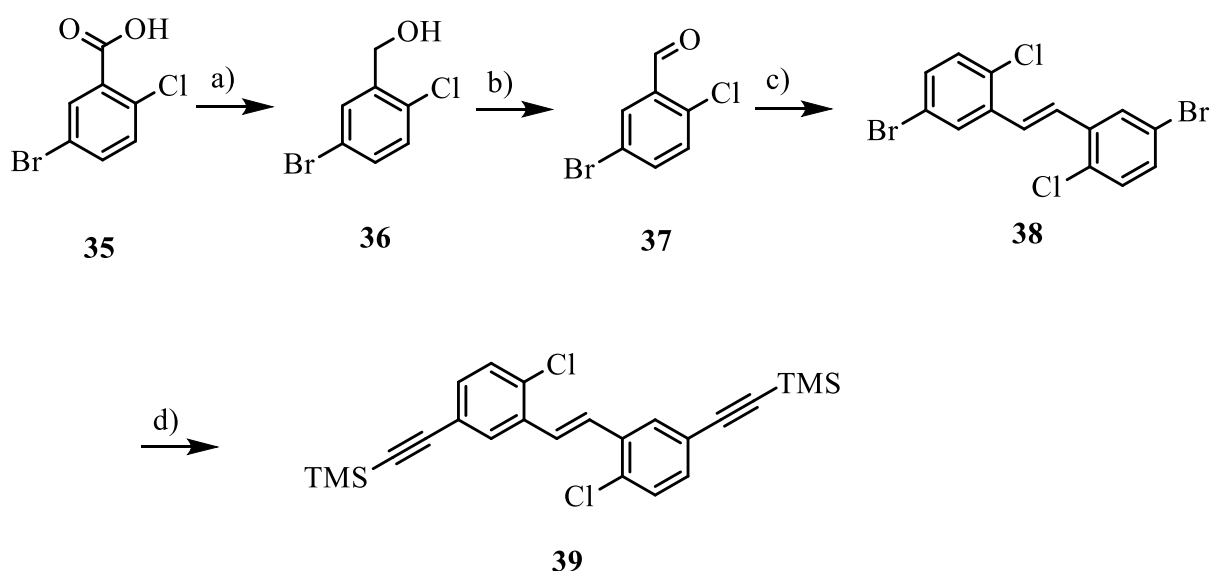


Abb. 3-6: Übersicht des Reaktionsweges zum Dichlorostilben **39**. a) LiAlH_4 ; b) PCC; c) TiCl_4 , Zn; d) TMSA, CuI , NEt_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

Der Aldehyd **37** konnte in guten Ausbeuten zum Stilben **38** umgesetzt werden, welches in einer Sonogashira-Reaktion mit Alkinen substituiert wurde. Bei den anschließenden Belichtungsexperimenten zum Ringschluss eines Phenanthrens war nur *cis*-Stilben zu beobachten.

3.2 Synthesemöglichkeiten von Stilbenen als Ausgangsprodukte für eine Photocyclisierung

Aufbauend auf den vorigen Arbeiten von HENNINGS^[141] und SCHALLER^[5] wurde den Stilbenen weitere Aufmerksamkeit gewidmet. Durch ihr erweitertes konjugiertes System sind sie eine wichtige Verbindungsklasse mit vielen Anwendungen in Chemie, Bio- oder Materialwissenschaft.^[149–153] Zusätzlich fungieren sie häufig als Startbausteine für größere, komplexere Strukturen wie z. B. Helicene und Helicen-ähnliche Moleküle. In den letzten Jahren hat sich auf diesem Gebiet viel getan und so wird die Photocyclisierung von Stilbenen häufig bei der Synthese vieler polycyclischer aromatischer Systeme,^[154–156] von Helicenen,^[157–159] Azahelicenen,^[160–162] Thiahelicenen,^[163–165] komplexen heterocyclischen Strukturen^[166–168] und molekularen Maschinen^[169,170] verwendet.

Das Konzept dieses Kapitels für die Synthese zum Stilben und der anschließenden Photocyclisierung zum Phenanthren basiert auf sterisch anspruchsvollen Substituenten, die die Anordnung bei der Reaktion in eine Richtung lenken sollen. In *ortho*-Position zur Doppelbindung des Stilbens sollen diese Gruppen dafür sorgen, dass in *cis*-Stellung die Anordnung zweier Alkine, wie in Verbindung **40**, bevorzugt ist. Zusätzlich soll das Auftreten der ungewünschten Strukturen **41** und **42** minimiert werden (Abb. 3-7).

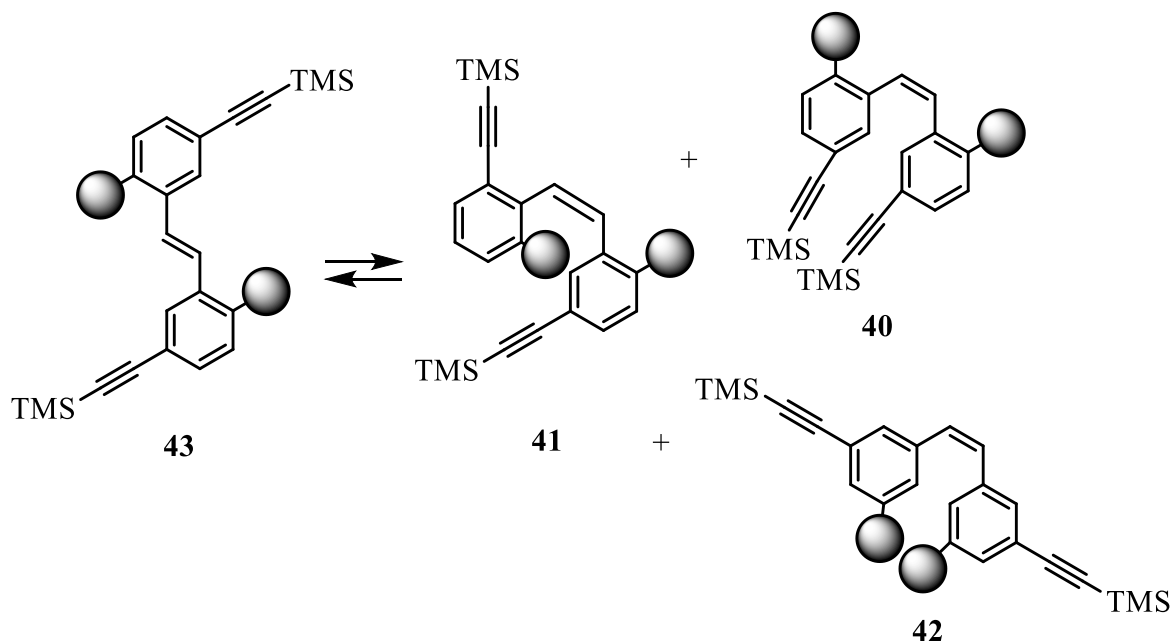


Abb. 3-7: Schematische Darstellung der möglichen Isomere in *cis*-Stellung.

Zur Synthese eines Stilbens wurden mittlerweile viele Routen beschrieben und verfolgt (vgl. Abb. 3-8).^[149] Darunter fallen beispielsweise folgende Methoden:

- i. Aldol-ähnliche Kondensation
- ii. Siegrist-Methode
- iii. Wittig-Horner-Reaktion
- iv. Heck-Reaktion
- v. Negishi- oder Stille-Reaktion
- vi. Barton-Kellogg-Staudinger-Reaktion
- vii. McMurry-Reaktion
- viii. Perkin-Reaktion

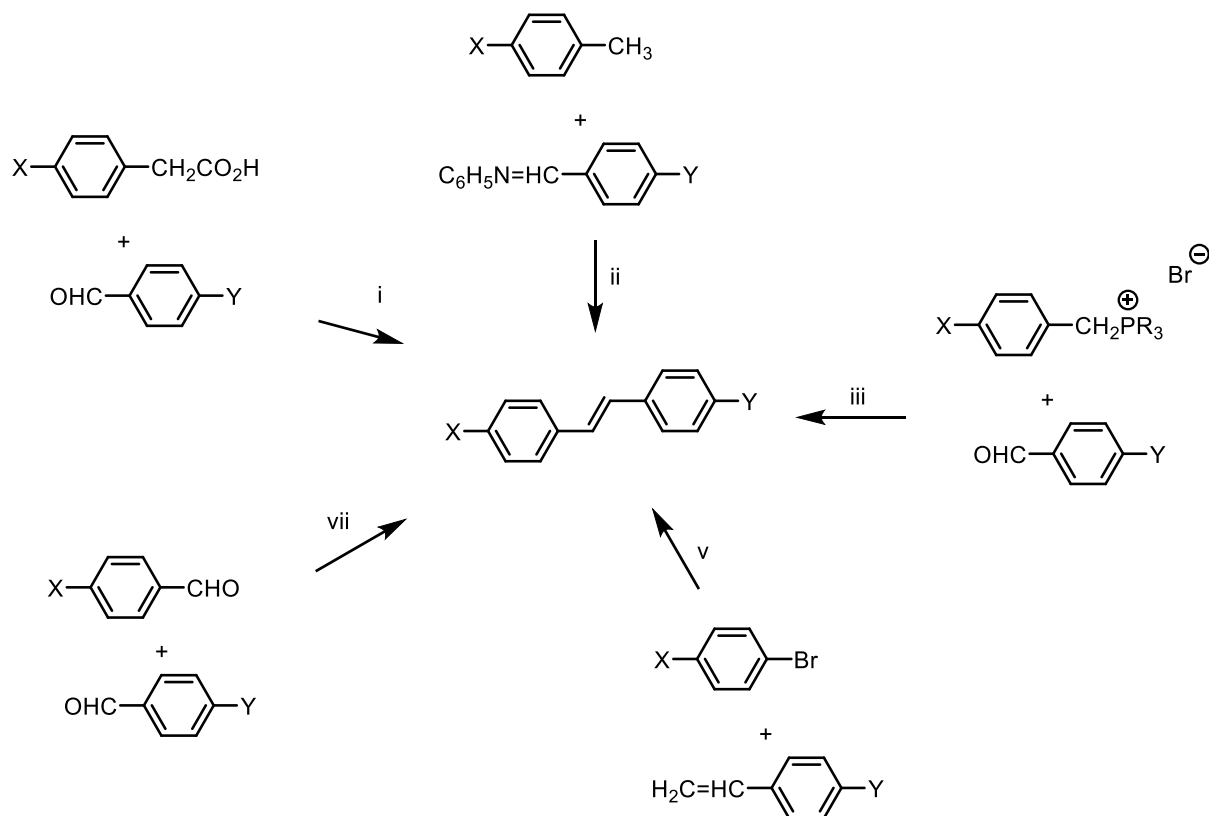


Abb. 3-8: Übersicht einiger bekannter Syntheserouten zu Stilbenverbindungen. i) Piperidin, ii) *t*-BuOK, DMF, iii) R₃ONa, ROH, v) Pd(OAc)₂R₃P, DMF, NEt₃, vii) TiCl₄, Zn

Bei der Aldol-Kondensation (i) werden aromatische Aldehyde mit einem aktivierten Methylaren oder Phenylelessigsäure umgesetzt. Erhalten werden können 4,4'-disubstituierte Stilbene. Die Reaktion ist leicht durchzuführen, hat jedoch häufig nur eine geringe Ausbeute. Auch bei der Siegrist-Methode (ii), einer Umsetzung eines Benzalanilins mit einem aromatischen Aldehyd unter Beigabe von Kalium-*tert*-butanolat, wird meistens eine noch geringere Ausbeute erreicht, dafür jedoch eine höhere Selektivität. Eine hohe Vielfalt an verschiedenen substituierten Stilbenen kann mit der Wittig-Reaktion (iii), der Umsetzung eines Aldehyds oder Ketons mit einem Triphenylphosphoniumylid und einer Base, erreicht werden. Durch die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion kann die Vielfalt sogar weiter erhöht werden, indem nukleophilere und basischere phosphonat-stabilisierte Carbanionen mit Aldehyden oder Ketonen umgesetzt werden.

Mit der Heck-, Negishi- und Stille-Reaktion (iv, v) können Alkene über Palladiumkatalyse hergestellt werden. Verwendet werden für diese Kreuzkupplungsreaktionen als Edukte meistens Halogene oder Triflate, die mit einer starken Base oder Organozink- bzw. Organozinn-Verbindung umgesetzt werden. Oftmals kann der Katalysator dabei wieder zurückgewonnen werden.

Im Vergleich dazu ist die Barton-Kellogg-Staudinger-Reaktion (Diazothioketon-Kupplung, vi) eher speziell und stellt eine Reaktion zwischen einem Keton und einem Thioketon über ein Diazointermediat dar. Auf diesem Weg können sterisch anspruchsvolle Alkene gebildet werden. Bekannter hingegen ist die McMurry-Reaktion (vii), bei welcher reduktiv zwei Ketone oder Aldehyde in Anwesenheit von Titan(III)-chlorid und Zink verknüpft werden. Hauptsächlich werden darüber symmetrische Alkene hergestellt. Dagegen werden bei der Perkin-Reaktion (viii) üblicherweise aromatische Aldehyde mit Säureanhydriden zu Zimtsäuren umgesetzt. In einer modifizierten Variante kann jedoch auch ein Stilben erzeugt werden.

Da vorgesehen war, symmetrische Stilbene herzustellen, wurde im Folgenden die McMurry-Reaktion zur Methode der Wahl. Gründe, die ebenfalls dafür sprachen, waren der niedrige Preis der Komponenten (Titanchlorid und Zink) und die leichte Durchführung mit Aufarbeitung. Zusätzlich muss dafür nur ein Aldehydbaustein hergestellt werden und nicht zwei verschiedene, wodurch der synthetische Aufwand verringert werden kann.

3.2.1 Aufbau eines Methyl-Stilbens 45

Eine retrosynthetische Übersicht für das Methyl-phenanthren **45** erscheint auf den ersten Blick durchaus logisch und ist in Abb. 3-9 aufgezeigt. So soll, ähnlich zur Syntheseroute von HENNINGS, zuerst ein halogensubstituierter Aldehyd in einer McMurry-Reaktion zum Stilben umgesetzt werden und dieses dann per Sonogashira-Reaktion weiter zum zweifachen Alkin reagieren. Die photochemische Cyclisierung ist erst im letzten Schritt vorgesehen. Grund dafür ist, dass bei dieser die planare Vorstufe durch die großen Alkinsubstituenten gezwungen wird, sich aus der Ebene zu bewegen.

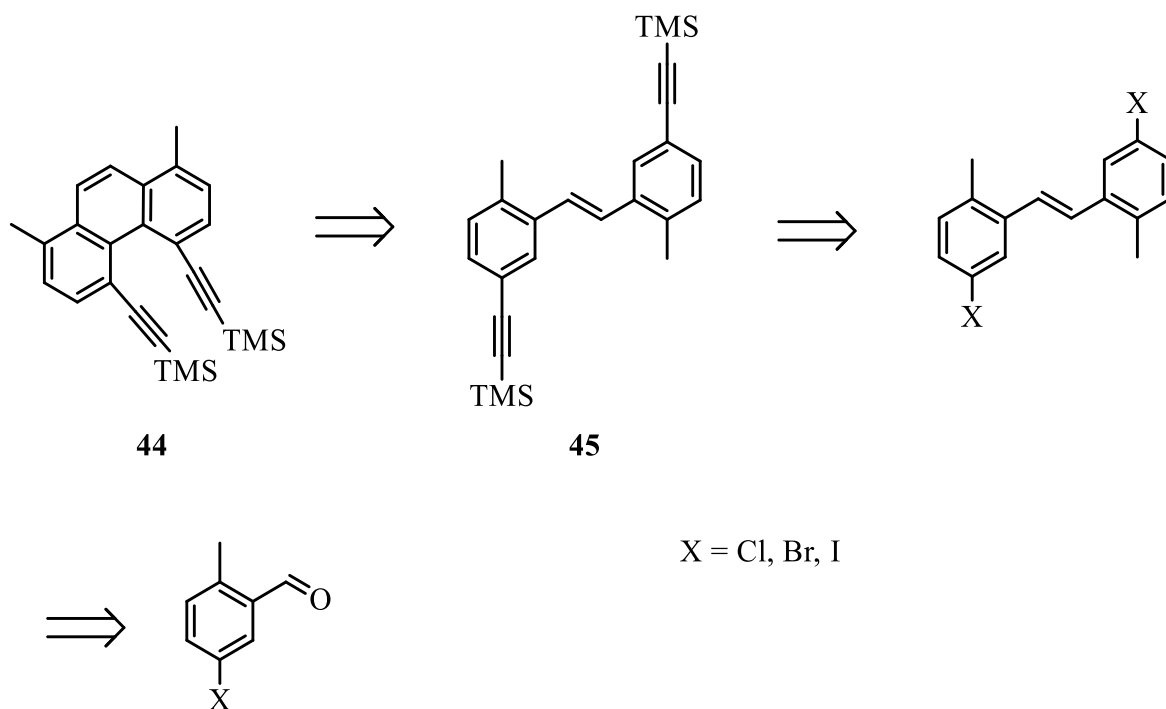


Abb. 3-9: Retrosynthetische Zerlegung des Methylphenanthrens **44**.

Da ein halogensubstituierter Methylbenzaldehyd nicht kommerziell erhältlich ist, wurde damit begonnen, die Synthese einen Schritt weiter vorne auf Stufe des 2-Methylbenzaldehyds (**46**) zu starten. Dieser wurde nach einer Patentschrift^[171] mit Aluminiumtrichlorid und Brom in wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Erhalten wurde ein Gemisch aus 3-Brom-2-methylbenzaldehyd (**47**) und 5-Brom-2-methylbenzaldehyd (**48**), welches durch Destillation, Kristallisation oder säulenchromatographische Aufreinigung nicht getrennt werden konnte (Abb. 3-10).

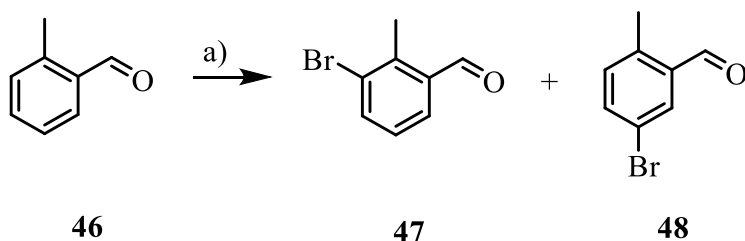


Abb. 3-10: Übersicht der Umsetzung des Methylbenzaldehyds **46**. a) AlCl_3 , Br_2

In der Literatur gab es noch Möglichkeiten über eine Formylierung ausgehend von einem Bromchlortoluol oder Reaktionen mit verschiedensten Reagenzien.^[172-174] Der vielversprechendste Weg konnte durch die preiswerte 5-Brom-2-methylbenzoesäure (**49**) geschaffen werden. Diese wurde nach einer Vorschrift von MYERS^[175] mit Boran-Tetrahydrofuran in Diethylether und Methanol in einer sehr guten Ausbeute von 96 % zum Alkohol **50** reduziert. Der

gewünschte Aldehyd **51** konnte anschließend durch Oxidation mit PCC mit 96 % Ausbeute erhalten werden (Abb. 3-11).

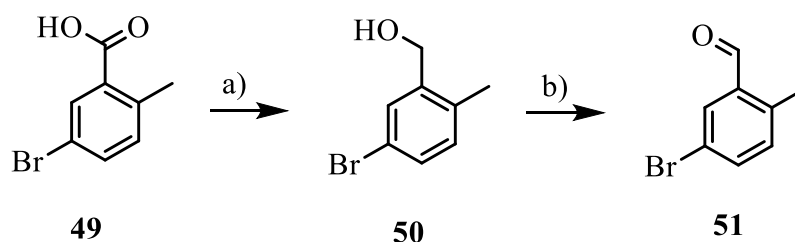


Abb. 3-11: Reaktion zum 5-Brom-2-methylbenzaldehyd (**51**). a) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, MeOH; b) PCC

Eine Umsetzung zum Stilben lief unter McMurry-Bedingungen analog einer Vorschrift von MALLORY^[176] in 61 % Ausbeute ab. Dafür wurde der 5-Brom-2-methylbenzaldehyd (**51**) mit einem Äquivalent (äq.) Titan-tetrachlorid und zwei äq. Zink in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt. Der farblose Feststoff konnte dann in einer Sonogashira-Reaktion in Anlehnung an eine Vorschrift von WINTER *et al.* mit TMS-geschützten Alkinen substituiert werden (Abb. 3-12).^[177]

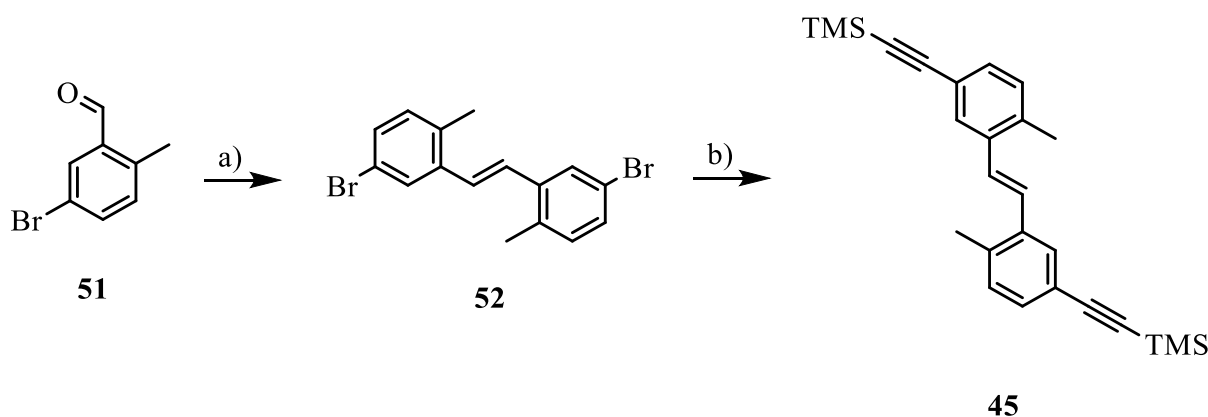


Abb. 3-12: Syntheseweg zum geschützten Methyl-Stilben **45**. a) TiCl_4 , Zn; b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, NEt_3 , TMSA, CuI

Im Anschluss ist die photocyclische Ringschlussreaktion zum Phenanthren **53** über eine Dihydrophenanthren-Zwischenstufe vorgesehen. Die oxidative Umwandlung zu einem Mol Phenanthren wird normalerweise mit Iod als Oxidationsmittel (alternativ Sauerstoff) durchgeführt, wodurch zwei Mol Iodwasserstoff freigesetzt werden. Der Iodwasserstoff kann durch Zugabe einer kleinen Menge an Ethylen- oder Propylenoxid abgefangen werden, damit keine Photoreduktion der Alkenverbindung des Stilbens eintritt (vgl. Abb. 3-13).^[147,178]

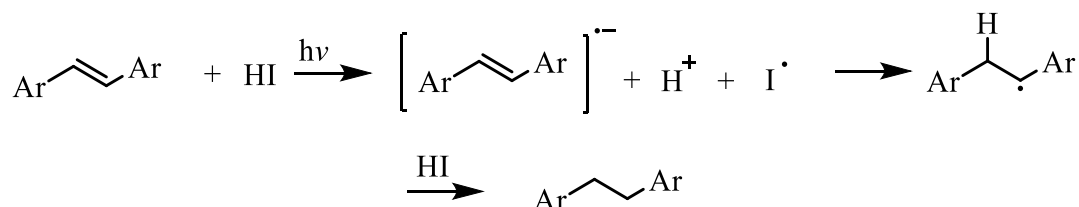


Abb. 3-13: Übersicht eines möglichen Mechanismus zur Reduktion eines Stilbens.

Die Photocyclisierung soll aufgrund der vorgegebenen Anordnung der Substituenten in der *cis*-Konfiguration (vgl. Struktur *cis*-45) zum gewünschten Produkt 53 führen (Abb. 3-14).

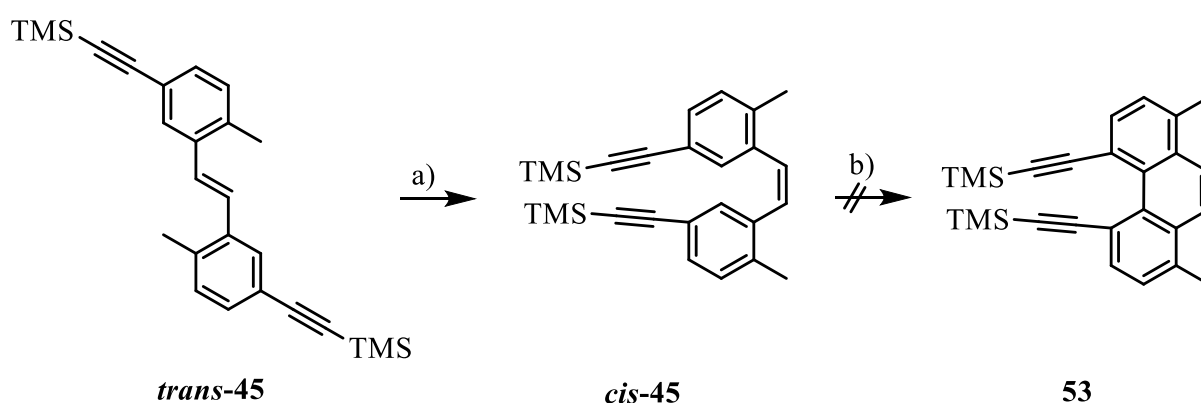


Abb. 3-14: Schematische Übersicht der Photocyclisierung zum Methylphenanthren 53. a) $h\nu$; b) I_2 , THF

Für die electrocyclische Reaktion zum Phenanthren 53 wurde das Stilben 45 mit Iod als Oxidationsmittel in Diethylether und 20 äq. THF umgesetzt.^[147] Das THF soll, ähnlich wie das Ethylen- oder Propylenoxid, den Iodwasserstoff durch eine Ringöffnung des eingesetzten Epoxides abfangen.^[179] Dabei sollte entweder 4-Iodbutan-1-ol oder 1,4-Diiodbutan entstehen und eine Verbesserung der Ausbeute erreicht werden.^[147,180] Zur Belichtung der Reaktionsmischung im Quarzglaskolben wurde ein angefertigter Belichtungsreaktor, bestehend aus sechs Leuchten vom Philips Typ UV-B Narrowband PLL/PL-S mit einem Emissionsmaximum von 311 nm, genutzt. Diese Wellenlänge entspricht in etwa der von Quecksilberdampflampen, welche bei früheren Experimenten verwendet wurden. Dabei kam es nicht zur Isolierung des gewünschten Phenanthrens 53, sondern eines anderen Phenanthrens 54 mit einer Ausbeute von 52 %.

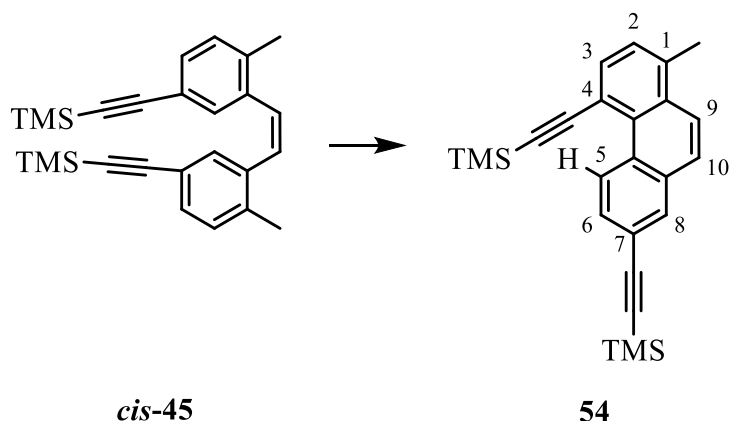


Abb. 3-15: Schema zum Hauptprodukt **54** der electrocyclischen Ringschlussreaktion. Zum einfacheren Verständnis im Fließtext ist das Phenanthren-System der rechten Struktur nach IUPAC durchnummeriert.

Die Verbindung **54** besitzt bei knapp 10.4 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal für H-5 (vgl. Abb. 3-15). Ähnliche Beobachtungen machte MALLORY^[181] schon 1984 bei Studien zur magnetischen Anisotropie. Es stellte sich heraus, dass Protonen in Nachbarschaft von Alkinen von denen stark beeinflusst werden. In ihrer Übersicht zu Protonenverschiebungen im NMR, insbesondere der Verschiebung von Acetylengruppen und deren Auswirkung, zeigten ABRAHAM und REID das Auftreten von sterischen, elektrischen und Anisotropieeffekten der Alkingruppe.^[182] Diese Effekte sind aufgrund der Nachbarschaft des Protons zum Alkin von großem Einfluss und resultieren in einer so starken Tieffeldverschiebung des H-5 im Phenanthren **54**.

Wie der Reaktion in Abb. 3-15 zu entnehmen, ist bei der Photoisomerisation unter oxidativen Bedingungen eine Methyl-Gruppe abgespalten worden. Unter speziellen Bedingungen besteht die Möglichkeit der Eliminierung anstelle der Cyclisierung. In der Zwischenstufe **55** kommt es zu einer Eliminierung, welche in dem Phenanthren **54** resultiert (Abb. 3-16).

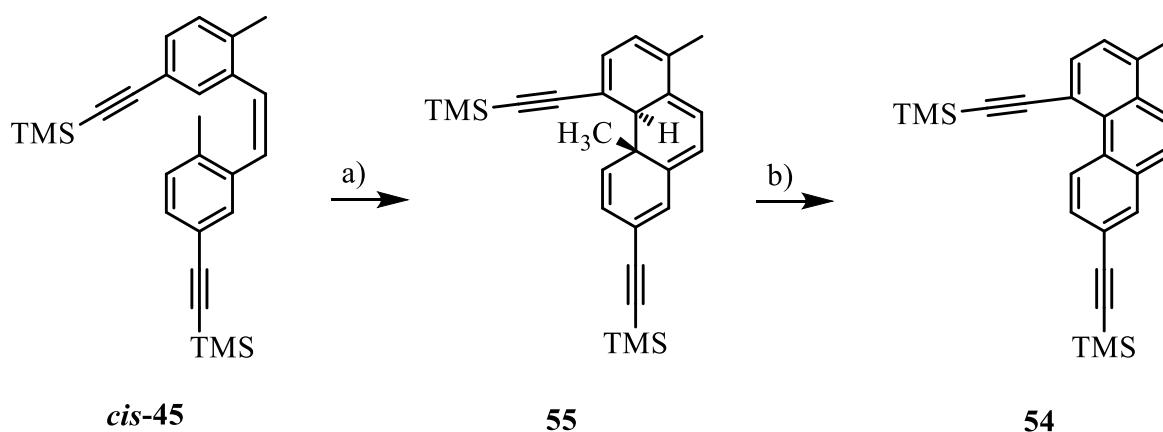


Abb. 3-16: Schema der Reaktion zum Phenanthren **54** über die Zwischenstufe **55**. a) $h\nu$; b) I_2

Zum ersten Mal wurde die Eliminierung von Methan aus einem *o*-Methyl-Stilben von SERVIS und FANG beobachtet.^[183] Diese untersuchten die photolytische Cyclooxidation von 2,2'-Dimethyl-5,5'-difluorstilben (**56**), welche nach Abspaltung von Methan mit 13 %iger Ausbeute 1-Methyl-4,7-difluorphenanthren (**57**) lieferte (Abb. 3-17). Als Hauptprodukt konnte das erwartete 1,8-Dimethyl-4,5-difluorphenanthren (**58**) in einer Ausbeute von 49 % isoliert werden.

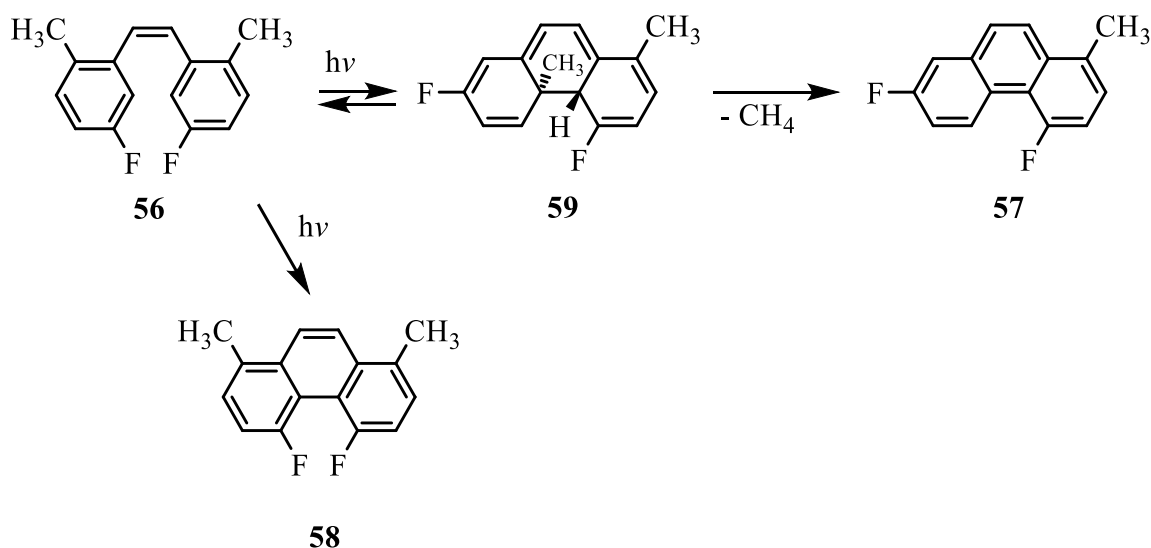


Abb. 3-17: Produkte der Photocyclisierung eines Dimethyldifluorstilbens **56**.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch mit anderen Substituenten in *ortho*-Stellung bei Stilbenen im Falle einer Cyclisierung gemacht. So sind Fälle mit Halogenen, Nitrilen oder auch Methoxygruppen bekannt, bei denen es zu Eliminierungen kam.^[146,184,185]

Die bevorzugte Anordnung des Methyl-Stilbens in der *cis*-Konfiguration scheint die von Struktur **45** zu sein. Dort stehen eine Methyl- und eine Alkylgruppe in Nachbarschaft, was für die Bildung des Zielmoleküls **53** die falsche Orientierung ist. Daher muss eine Optimierung in Hinsicht auf größere Substituenten stattfinden, damit eine Anordnung wie die von Struktur **40** in Abb. 3-7 möglich wird.

3.2.2 Aufbau eines *tert*-Butyl-stilbens **60**

Die Synthese eines sterisch anspruchsvolleren Substituenten in *para*-Position zum TMS-substituierten Alkin scheint nach Feststellung der ungünstigen Vororientierung des Methyl-Stilbens **45** notwendig. Größere Alkylgruppen sollen daher in das Stammsystem eingeführt wer-

den, um damit eine Anordnung der Alkine in Nachbarschaft auszulösen. In Frage kommen dafür längere Alkylketten oder verzweigte Alkylreste. Da die Flexibilität der Alkylketten zu groß und folglich nicht zielführend wäre, wird versucht ein *tert*-Butyl-substituiertes Stilben zu synthetisieren (Abb. 3-18). Zusätzlich soll diese Gruppe in *meta*-Position zum Stilben eingeführt werden und nicht mehr in *ortho*-Stellung wie beim Methyl-Stilben **45**.

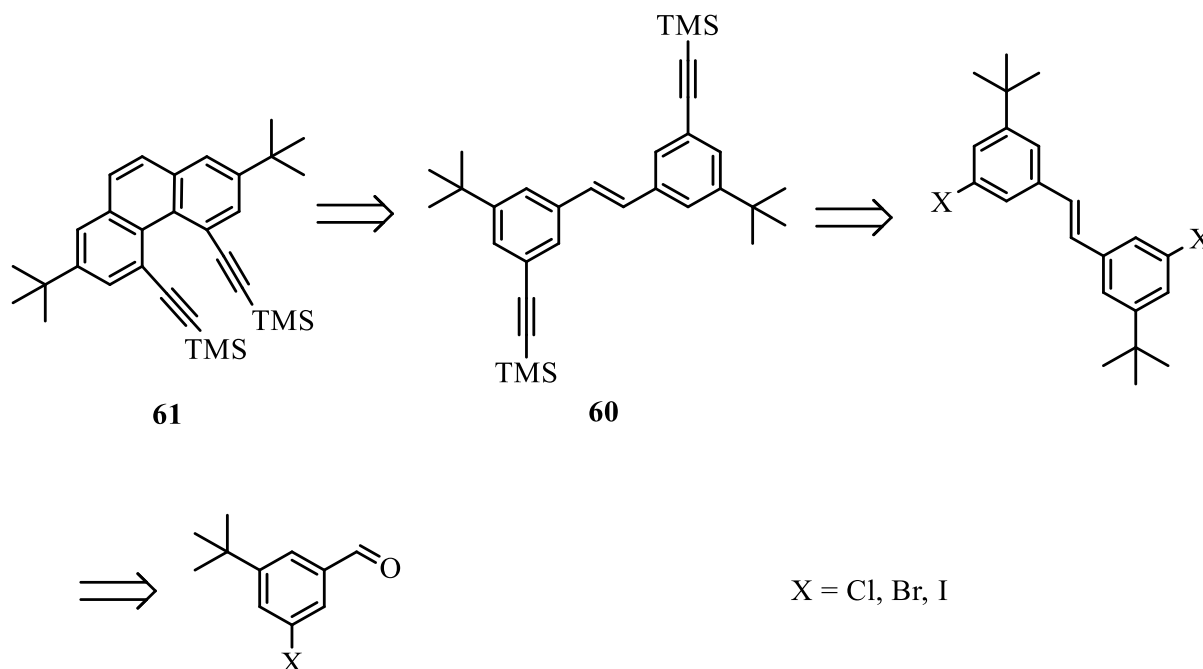


Abb. 3-18: Übersicht der Retrosynthese des *tert*-Butyl-phenanthrens **61**.

Die retrosynthetische Zerlegung bleibt der des Methyl-Stilbens ähnlich und daher wird auch hier auf der Stufe eines halogenierten *tert*-Butylaldehyds mit der Synthese begonnen. Dieses Edukt war nicht käuflich zu erwerben, weshalb ein alternativer Weg ergriffen wurde. Über eine dreistufige Synthese ausgehend von 4-*tert*-Butylanilin (**62**) konnte der Aldehyd **63** im Grammmaßstab synthetisiert werden (Abb. 3-19).

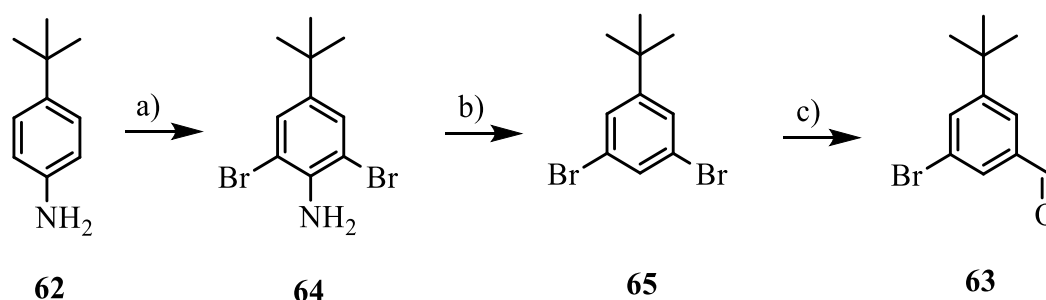


Abb. 3-19: Synthese des Aldehyds **63** für die Stilbensynthese. a) Br_2 , AcOH; b) NaNO_2 , H_2SO_4 ; c) *t*-BuLi, DMF

Für die ersten zwei Stufen konnte eine Vorschrift von HU verwendet werden.^[186] Zu Beginn wurde das Anilin **62** in Essigsäure mit Brom umgesetzt. Dadurch konnte die doppelte Bromierung zur Halogenkomponente **64** in 77 % Ausbeute stattfinden. Anschließend wurde diese in Ethanol mit konzentrierter (konz.) Schwefelsäure und Natriumnitrit erst in ein Diazoniumsalz, welches durch Erhitzen Stickstoff abspaltete, umgewandelt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde durch eine Dediazonierung das 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol (**65**) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Mit 1 äq. einer Lösung aus *tert*-Butyllithium in Pentan war es möglich, nur eines der Bromide zu substituieren und anschließend mit DMF in einer sehr guten Ausbeute von 86 % zu formylieren.^[187] Hierauf konnte auch das *tert*-Butyl-stilben in einer McMurry-Kupplung unter den gleichen Bedingungen, die auch beim Methyl-Stilben verwendet wurden, synthetisiert werden.^[176] Nach Umkristallisation war es möglich, das farblose Stilben **66** mit 74 % Ausbeute zu isolieren. Anschließend führte eine Sonogashira-Reaktion in 62 % Ausbeute zum zweifachen Alkin **60** (Abb. 3-20).

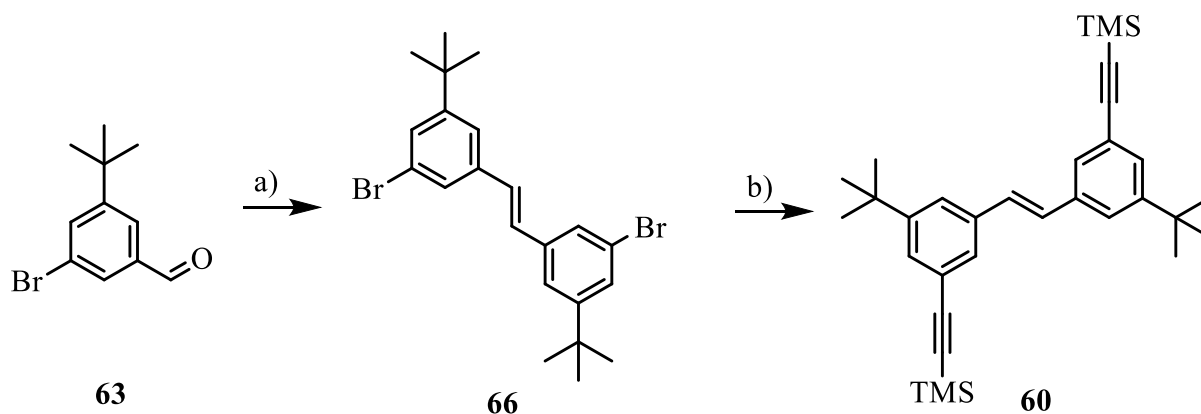


Abb. 3-20: Übersicht der Reaktion zum *tert*-Butyl-stilben **60**. a) TiCl_4 , Zn; b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, NEt_3 , TMSA, CuI

Nun sollte das *tert*-Butyl-stilben **60** in einer elektrocyclischen Ringschlussreaktion zum Phenanthren **67** umgesetzt werden. Dafür wurden bis auf ein höher siedendes Lösungsmittel die gleichen Bedingungen^[176] wie beim Methyl-Stilben gewählt. Das UV-Spektrum zeigte, dass eine Photoreaktion möglich sein sollte (vgl. Abb. 3-21).

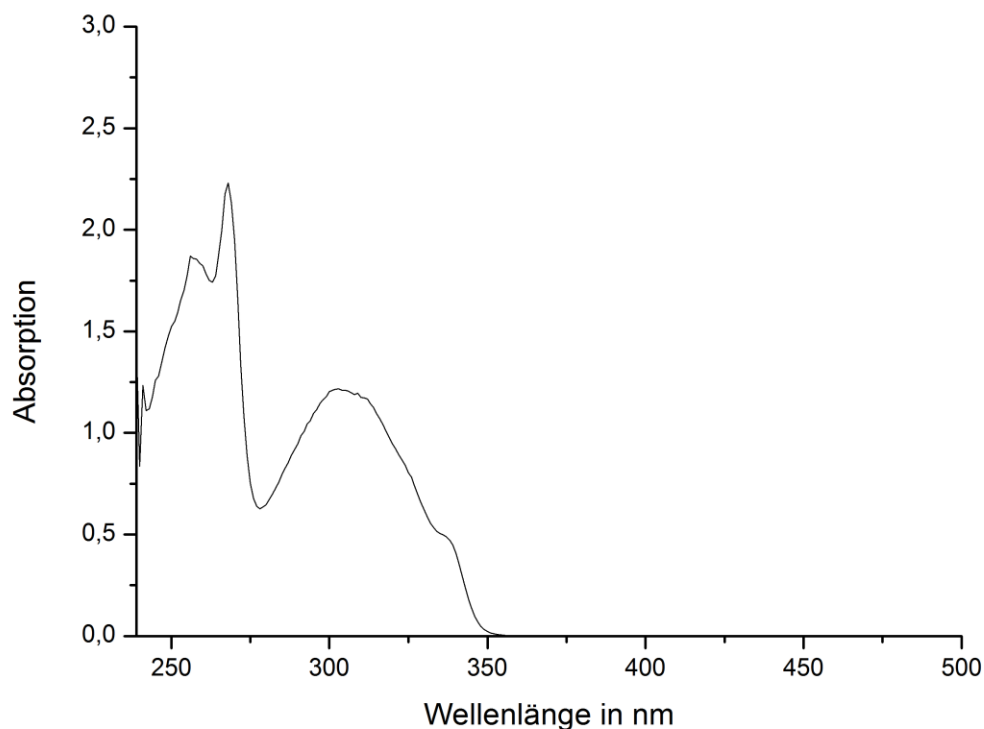


Abb. 3-21: Darstellung des UV-Spektrums des *tert*-Butyl-stilbens **60**.

Daher war geplant, unter mehrstündiger Belichtung mit 311 nm und durch Oxidation mit Iod in einem Gemisch aus Toluol und THF das *tert*-Butyl-phenanthren **67** herzustellen (Abb. 3-22).^[188] Nach Untersuchungen des isolierten Hauptproduktes per ¹H-NMR-Spektroskopie konnte dieses als *cis*-Verbindung *cis*-**60** identifiziert werden. Es waren im Vergleich zum Phenanthren zwei weitere Protonen im Spektrum ersichtlich und zudem hätten die Protonen stärker verschoben sein müssen, sofern es sich um ein Phenanthren handeln sollte.

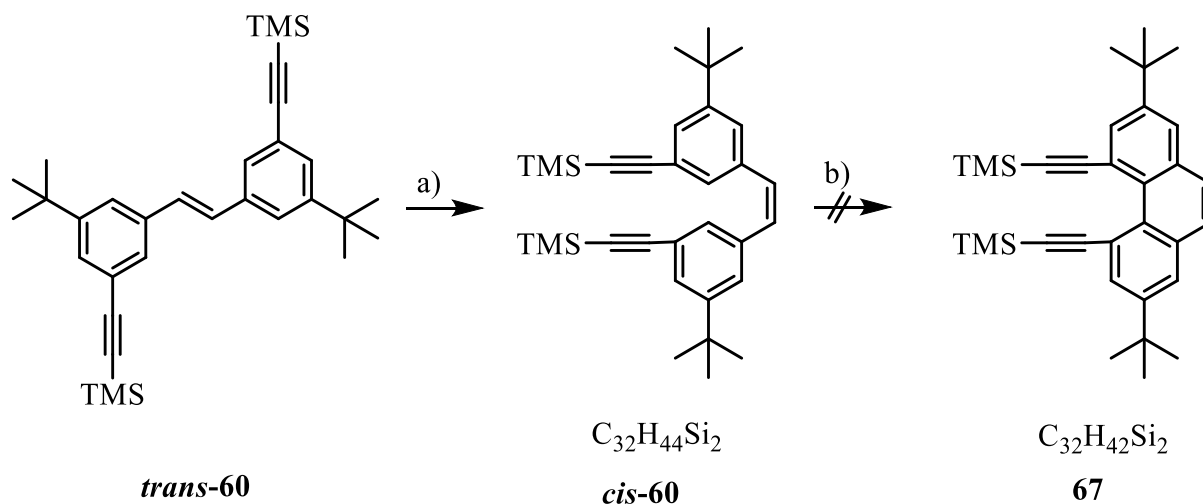


Abb. 3-22: Schema der erwarteten Reaktion zum *tert*-Butyl-phenanthren **67**. a) *hν*; b) Oxidationsmittel

Da eine erfolgreiche Umsetzung bei der ersten Reaktion ausblieb, wurde das Lösungsmittel wieder auf das in der Literatur von BEDEKAR erwähnte umgestellt.^[147] Jedoch konnte auch in Diethylether kein Ringschluss beobachtet werden. Auf Grund dessen wurde die Literatur nach weiteren Möglichkeiten zur Photocyclisierung untersucht. Neben den etablierten Oxidationsmitteln Iod oder Sauerstoff kamen alternative Oxidationsmittel, wie z. B. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ),^[189] *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP),^[189] Diacetoxyiodbenzol (PhI(OAc)₂),^[190] Chloranil oder auch exotischere Oxidantien wie Schwefel, Tellur, Selendioxid oder Palladium auf Aktivkohle zum Einsatz.^[191]

Eine Vorschrift von SHI *et al.* sah vielversprechend aus.^[190] Dort wurde Diacetoxyiodbenzol (**68**) erfolgreich mit einer Vielzahl an Substraten als Katalysator der Photocyclisierung unter Luftatmosphäre verwendet. Auf diese Weise wurden unter anderem Stilbene mit Methyl-Gruppen, Halogenen wie Fluor oder Chlor oder Nitrilgruppen zur Reaktion gebracht. Das *tert*-Butylstilben **60** wurde mit 1.2 äq. des Oxidationsmittels **68** umgesetzt, jedoch konnte auch in diesem Fall kein Phenanthren isoliert werden, sondern nur eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Stilben (Abb. 3-23).

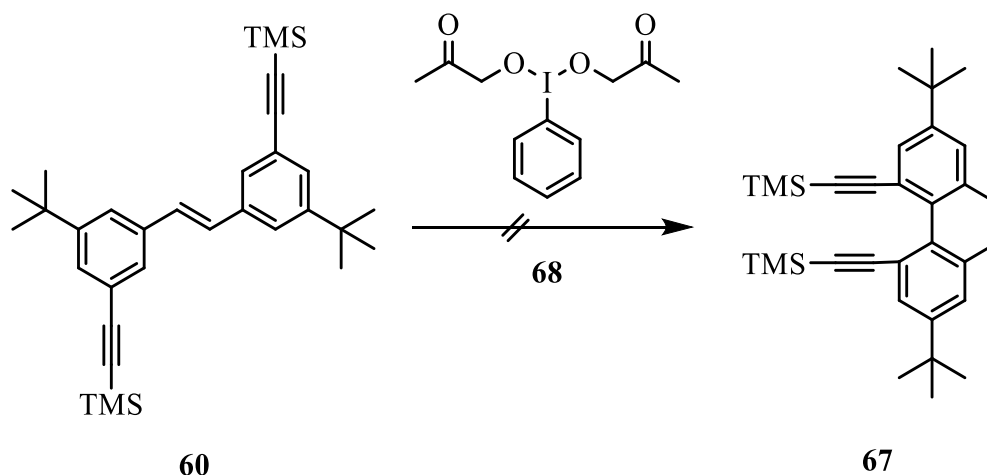


Abb. 3-23: Versuch der Reaktion zum Phenanthren **67** nach einer Vorschrift von SHI *et al.*^[190]

Basierend auf den Ergebnissen lag die Vermutung nahe, dass die Energie der 311 nm Leuchten nicht ausreichend ist. Im Zuge dessen wurden die Leuchtquellen im Belichtungsreaktor durch 254 nm Lampen ausgetauscht, welche energiereicheres Licht produzieren, wodurch die Photoreaktion wahrscheinlicher werden sollte. Mit 1.2 äq. Iod als Oxidationsmittel in Toluol und 20 äq. THF wurde für 7 h belichtet und anschließend mit Natriumthiosulfatlösung aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Petrolether 60-80 konnte erneut nur ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Stilben erhalten werden.

Da bisher noch nicht feststand, ob mit den verwendeten Lampen überhaupt eine Photocyclisierung eines Stilbens zum Phenanthren durchgeführt werden kann, wurde dies überprüft. Eine kleine Menge an *trans*-Stilben (**29**) wurde analog zur Literatur von BEDEKAR^[147] in einem Gemisch aus Diethylether und THF mit Iod umgesetzt. Nach siebenstündiger Belichtung wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. Im Anschluss konnte das unsubstituierte Phenanthren (**30**) erfolgreich mit einer Ausbeute von über 80 % isoliert werden. Diese Reaktion erfolgte bei Belichtung mit 254 und 311 nm.

Da angenommen wurde, dass der Ringschluss beim *tert*-Butyl-substituierten Stilben **60** aus sterischen Gründen nicht stattfand, soll durch die Entschützung der Alkine ein Ringschluss ermöglicht werden. In Abb. 3-24 werden die Methyl-Substituenten der TMS-Gruppen gezeigt (Verbindung *cis*-**60**), wodurch klar wird, dass das System beim Ringschluss zum Phenanthren **67** aus sterischen Gründen nicht planar bleiben kann, sondern vermutlich leicht verdrillt sein wird. Daher könnte die Entschützung der Alkine zum einen dafür sorgen, dass die Verdrillung

des Systems nicht so hoch ist und zum anderen dafür, dass die Anordnung von zwei Alkinen nebeneinander in der *cis*-Stellung wahrscheinlicher wird.

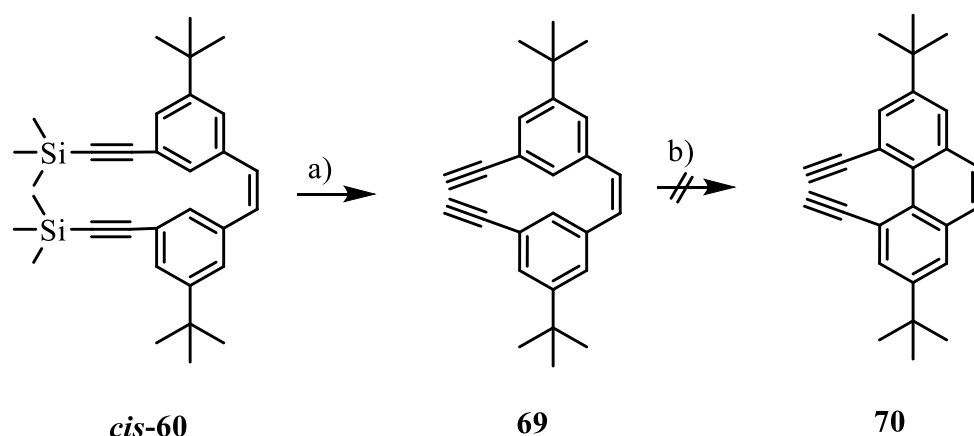


Abb. 3-24: Entschützung des *tert*-Butyl-stilbens **60** und Versuch zur Photocyclisierung. a) TBAF; b) $h\nu$, [Ox]

Die Entschützung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) bei Raumtemperatur lieferte das Stilben mit den freien Acetylenen **69**. Anschließend wurde dieses im Belichtungsreaktor (254 nm) mit Iod für acht Stunden belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde keine *cis*- oder *trans*-Verbindung erhalten und es konnte auch kein Produkt **70** isoliert werden. Vermutlich war die Lichtintensität zu stark, weshalb das Experiment erneut mit dem Belichtungsreaktor (311 nm) wiederholt wurde. Hier konnten zwar *cis*- und *trans*-Verbindung nachgewiesen werden, jedoch waren auch einige Nebenprodukte zu beobachten. Weitere Versuche mit anderen Oxidationsmitteln wie Sauerstoff oder $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ schlugen ebenfalls fehl.

Dies könnte vielleicht daran liegen, dass die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen nach der Entschützung der Alkine noch höher ist. Durch diese liegen die Alkine mehr oder weniger „frei“ und sind durch fehlende Methyl-Gruppen der TMS-Schutzgruppe nicht mehr sterisch von anderen Reaktionspartnern abgeschirmt.

Da die Synthese auch mit dem *tert*-Butylsubstituenten nicht zum Ziel führte, soll im nächsten Schritt ein variabler Substituent eingeführt werden, um so die Größe schrittweise zu ändern. Durch eine Auswahl verschiedener Organosiliziumgruppen wird versucht, die Größe des Substituenten zu optimieren.

3.2.3 Aufbau eines Stilbens **71** mit Substituenten variabler Größe

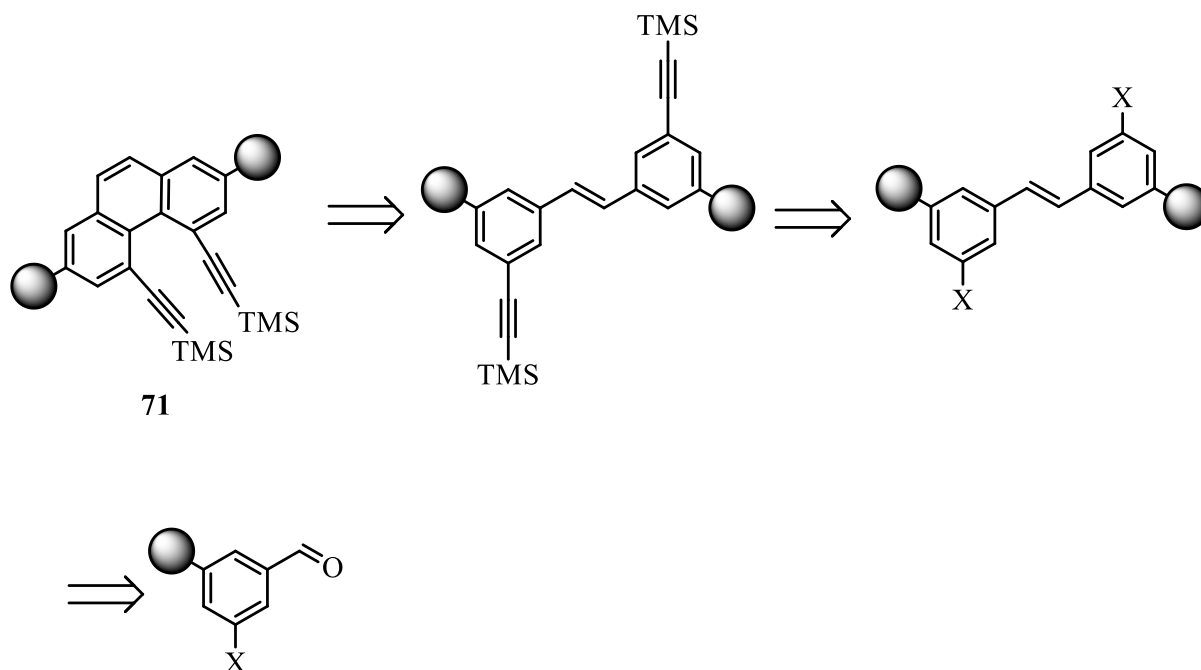


Abb. 3-25: Übersicht der retrosynthetischen Route zu einem Phenanthren **71** mit variablen Resten.

Durch einen variablen Substituenten in *meta*-Stellung zur Aldehydgruppe soll eine stufenweise Modifikation der Größe des Substituenten möglich werden und dadurch eine gute Vororientierung für den Ringschluss zum Phenanthrenbaustein (Abb. 3-25). Verwendet werden können beispielsweise Trimethylsilyl- oder Triisopropylsilyl (TIPS)-Gruppen. Wie in den vorigen Kapiteln wird, sofern möglich, auf der Stufe des Aldehyds mit der Synthese begonnen. Dieser muss optimalerweise mit zwei unterschiedlichen Halogenen substituiert sein, um zum einen die Sonogashira-Reaktion umzusetzen und zum anderen den Organosiliziumbaustein über eine Substitution einführen zu können. Darüber hinaus ist eine Aldehydfunktion notwendig.

Geeignete Edukte waren entweder zu teuer oder nicht kommerziell erhältlich, weshalb der erste Reaktionsschritt beim 1,3,5-Tribrombenzol (**72**) begonnen werden musste. Möglichkeiten für die erste Synthese waren entweder die Sonogashira-Reaktion, das Einführen einer TMS-Gruppe oder einer Aldehyd-Funktion (Abb. 3-26). Die TMS-Gruppe wurde auf Grund der Säureinstabilität, der sie in späteren Synthesen ausgesetzt wäre, noch nicht eingeführt. Auch auf die Sonogashira-Kupplung wurde verzichtet, da die Annahme gegeben war, dass eine Mehrfachsubstitution bei der Aldehydsynthese besser kontrolliert werden könnte.

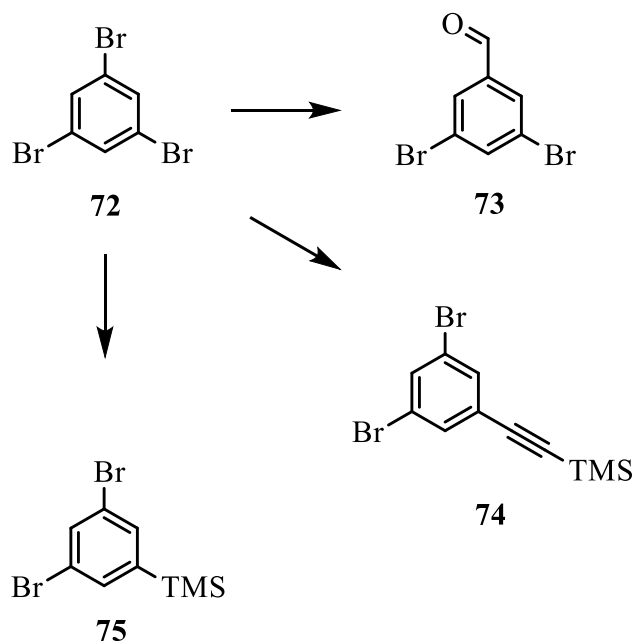


Abb. 3-26: Möglichkeiten der ersten Synthese zum gewünschten Phenanthren **71**.

In einer Veröffentlichung von YU *et al.* wurde die Synthese des Aldehyds **73** ausgehend von Tribrombenzol **72** beschrieben.^[192] Durch Umsetzung bei tiefen Temperaturen mit *n*-Butyllithium und anschließendem Quenching mit DMF sollte der Aldehyd **73** in 70 % Ausbeute herstellbar sein. Der hellgelbe Feststoff konnte auch in hoher Reinheit mit 87 % isoliert werden. Um Nebenreaktionen in den Folgestufen zu vermeiden, wurde der Aldehyd geschützt. Unter Säurekatalyse erfolgte die Umsetzung des Aldehyds **73** mit Ethylenglycol und es konnte das Acetal **76** als farblose Flüssigkeit isoliert werden (Abb. 3-27).^[193,194]

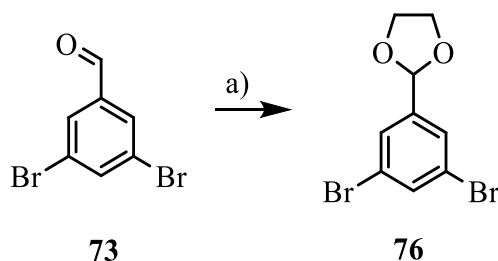


Abb. 3-27: Schützung des Aldehyds **73**. a) Ethylenglycol, *p*-Toluolsulfonsäure

Anschließend wurde die Sonogashira-Reaktion in Anlehnung an Literatur von LEE *et al.*^[195] und TOUR *et al.*^[196] durchgeführt. Diese setzten ebenfalls aromatische Systeme ein, die mit mehreren Halogenen substituiert waren, und erhielten nach der Reaktion den Austausch an nur einem Halogenatom in guten Ausbeuten. Tatsächlich konnte das mit nur einer Alkylgruppe

ausgestattete Zielprodukt **77** durch Umsetzung mit 1.05 äq TMS-Acetylen, Triethylamin und Kupferiodid unter Palladiumkatalyse in einer guten Ausbeute von 80 % erhalten werden (Abb. 3-28).

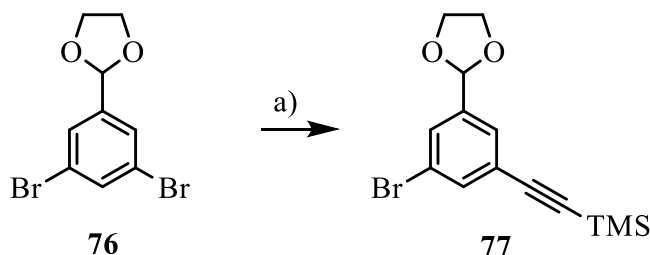


Abb. 3-28: Schema der Sonogashira-Reaktion. a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, NEt₃, TMSA, CuI

Nun waren noch die Entschützung des Aldehyds und die Substitution eines Halogens durch eine siliziumorganische Verbindung vor der McMurry-Kupplung notwendig. Die siliziumorganische Verbindung sollte, ähnlich wie die Formyl-Gruppe, über einen Halogen-Lithium-Austausch eingeführt werden. Zur Synthese wurde in leicht abgewandelter Form nach einer Vorschrift von SCHLOSSER *et al.* vorgegangen.^[197]

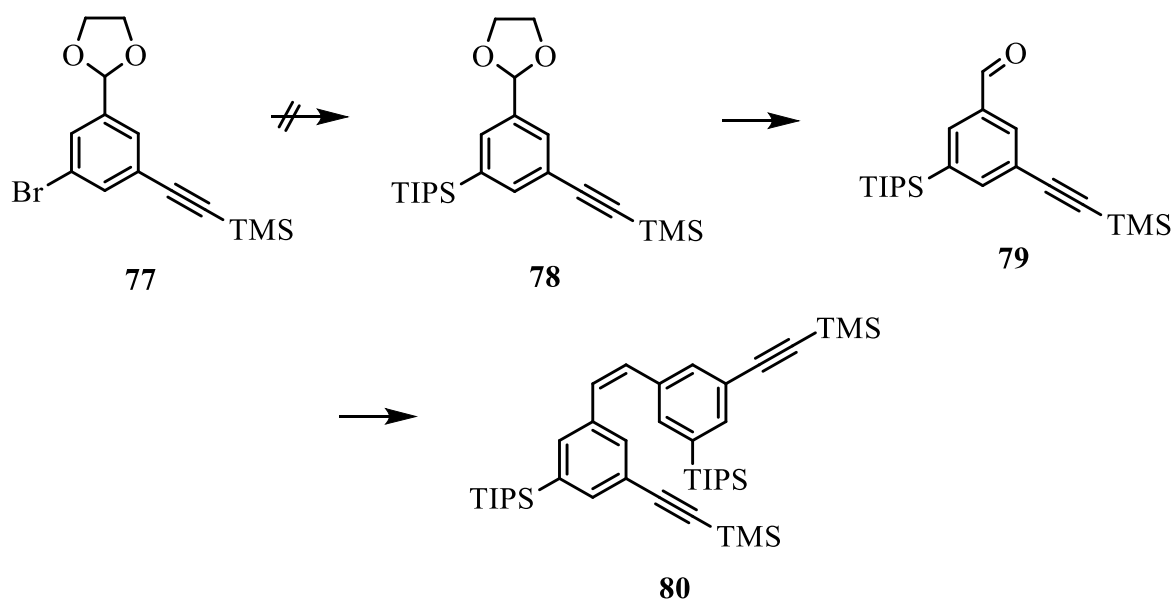


Abb. 3-29: Vorgesehener Weg zum TIPS-Stilben **80**.

Bei -78 °C wurde das Bromid **77** im Kolben unter Stickstoffatmosphäre in wasserfr. THF vorgelegt und mit 1.1 äq. *n*-BuLi versetzt. Nach zwei Stunden bei dieser Temperatur wurden 1.2 äq. Triisopropylsilylchlorid langsam zugetropft und für weitere zwei Stunden umgesetzt. Im Anschluss an die wässrige Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung an

Petrolether 60-80 konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Auch im Massen- und NMR-Spektrum konnte kein Hinweis auf eine Bildung des Produktes **78** gefunden werden. Die Folgestufen, welche in Abb. 3-29 gezeigt sind, konnten daher auch nicht durchgeführt werden.

Die Synthese des *tert*-Butyl-stilbens **60** lief parallel zu der mit einem variablen Substituenten und da beide kein Ergebnis lieferten, wurde an diesem Punkt ein weiterer Syntheseweg getestet. Es soll nicht mehr über ein Stilben vorgegangen werden, sondern über ein Biphenyl-System.

3.3 Synthese des Phenanthrenbausteins **22**

In diesem Kapitel werden weitere Wege zu dem Zielmolekül für die Trimerisierung vorgestellt. Hierfür sollen andere Syntheserouten, abseits des bisher verwendeten Stilbenwegs, ausgearbeitet werden. Zusätzlich muss optimalerweise die Ausbeute der Reaktionen verbessert werden, um so das Phenanthren **22** im Gramm-Maßstab herstellen zu können.

3.3.1 Synthese über zwei Stufen

Am einfachsten wäre es, die Synthese ausgehend von dem unsubstituierten Phenanthren **23** oder dem 4,5-Diodphenanthren (**24**) zu starten. Das iodierte Phenanthren **24** kann nach einer Vorschrift von GRIMME *et al.* synthetisiert werden.^[198] Wie in Kapitel 3.1 bereits beschrieben, blieben diesbezüglich einige Versuche ohne Erfolg. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Nachforschungen angestellt, welche kurz zusammengefasst werden. Es wurde versucht, das geschützte Phenanthren **27** über Kreuzkupplungen herzustellen. Eine Vorschrift von MARSELLA *et al.* verwendet die Sonogashira-Reaktion, um helikale Polymere basierend auf Thiophenen herzustellen.^[199] In einer analogen Umsetzung des 4,5-Diodphenanthrens (**24**) mit Kupferiodid, Triethylamin, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und Trimethylsilylacetylen (**82c**, TMSA) entstand auch nach 16 stündigem Rühren kein Produkt. Weiterhin wurden lithiumsubstituierte Phenanthrene **81b** mit halogenierten Alkinen umgesetzt. Laut einer Vorschrift von FERINGA *et al.* waren eine Vielzahl unterschiedlicher Edukte mit Organolithiumkomponenten unter milden Bedingungen mit hoher Ausbeute zu den gekuppelten Analogen umsetzbar.^[200] Die Umsetzung des in 4- und 5-Position lithiierten Phenanthrens **81b** (dieses konnte durch Reaktion des unsubstituierten Phenanthrens **23** mit 2 äq. *n*-BuLi frisch hergestellt werden) mit Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium, Tri-*tert*-butylphosphin und einer Halogenverbindung **82d/e** lieferte jedoch auch hier kein Produkt (vgl. Abb. 3-30).

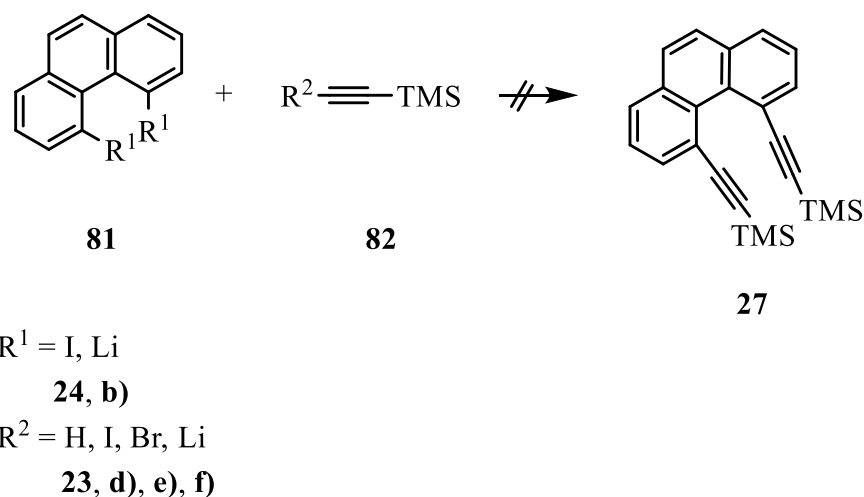


Abb. 3-30: Übersicht zu Versuchen der direkten Phenanthrensubstitution.

Da vermutet wurde, dass die Reaktionen wegen der sterischen Anordnung des Eduktes nicht stattfanden, wurden sie mit einem weniger unter Spannung stehenden System wiederholt. Statt des normalen Phenanthrens wurde das 9,10-Dihydrophenanthren (**83**) ausgesucht, welches flexibler ist (Abb. 3-31). Jedoch konnte mit diesem nach Umsetzung mit *n*-BuLi und Iod keine Reaktion zur Diiodverbindung **84** nachgewiesen werden.

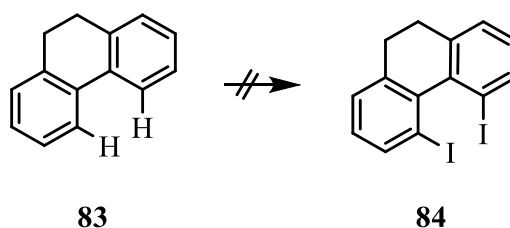


Abb. 3-31: Versuch zur Reaktion des Dihydrophenanthrens (**83**).

Eine weitere Möglichkeit, in wenigen Schritten zum Phenanthren **27** zu gelangen, ist eine Ozonolyse ausgehend von Pyren (**85**) (Abb. 3-32). Diese Reaktion ist bereits in der Literatur von CARONNA *et al.* in gleicher Form beschrieben.^[201] Zur Synthese wurde Pyren (**85**) in Dichlormethan vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Hilfe eines Ozonisators mit Ozon versetzt. Eine Kaliumiodid-Lösung, die hinter die Reaktion geschaltet war, zeigte durch eine Färbung an, wenn in der Reaktionslösung kein Ozonverbrauch mehr stattfand. Anschließend wurde mit Kaliumiodid in Essigsäure aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte jedoch nur der Tetraaldehyd **86** und nicht das gewünschte Dialdehyd **87** isoliert werden.

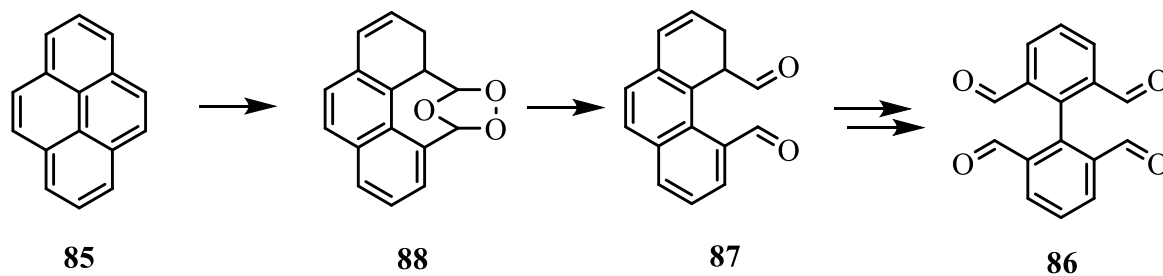


Abb. 3-32: Reaktionsübersicht der Ozonolyse.

Die Ozonolyse läuft immer über ein Sekundärozonid **88** ab, und bei dem Pyren (**85**) kann dies sogar doppelt erfolgen, wodurch die Bildung des Produktes **86** erklärt wird. Da es bei dem Ozonisorator älteren Baujahres nicht möglich war, eine äquimolare Ozonkonzentration zuzugeben, wurde die Reaktion nicht weiterverfolgt.

3.3.2 Synthese zum Phenanthren **22** ausgehend von einem Biaryl-System

Der direkte Weg zum Phenanthren **22** im Zuge der Stilbensynthesen (vgl. Kapitel 3.2) brachte keinen Erfolg, weshalb mehrstufige Wege getestet werden mussten. Eine Möglichkeit dafür stellte der Weg über ein Biphenyl-System **89** dar. Ausgehend von diesem kann nach geeigneter Substitution mit einer McMurry-Kupplung ein Ringschluss zum Phenanthren-System **27** eingeleitet werden (Abb. 3-33).

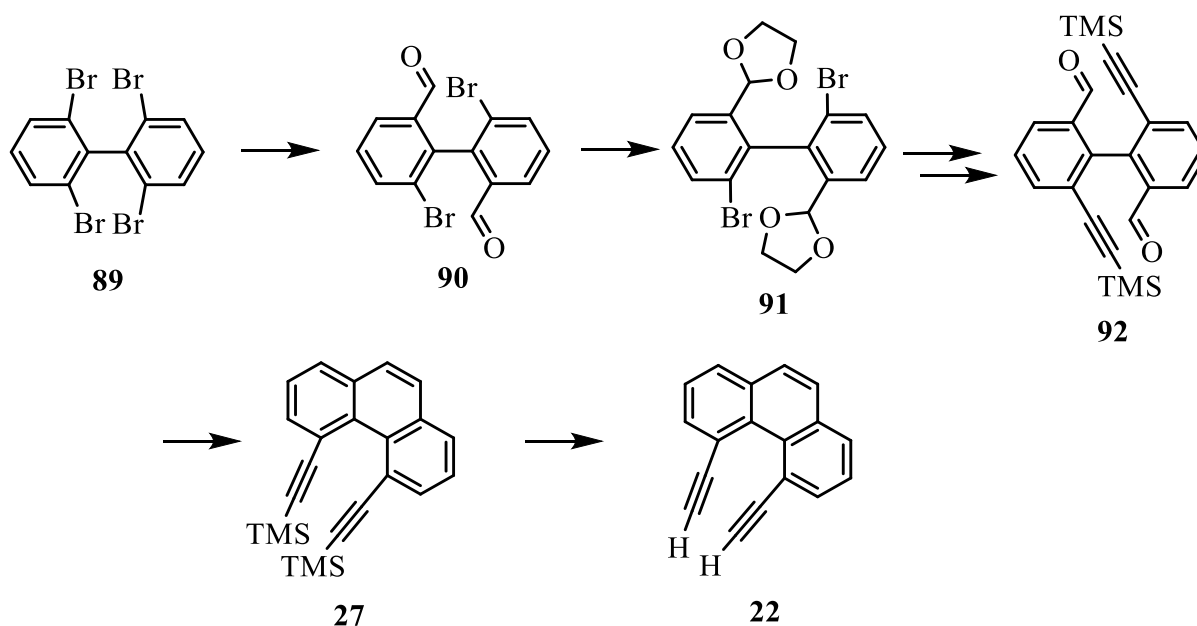


Abb. 3-33: Möglicher Syntheseweg zum Phenanthrenbaustein **22**.

Vorgesehen ist die Substitution eines vierfach halogenierten Eduktes, wie z. B. das Biphenyl **89** mit zwei Aldehydfunktionen, welche vermutlich geschützt werden müssen, um Nebenreaktionen in der Folgestufe zu vermeiden. Mit dem geschützten Aldehyd **91** soll eine Sonogashira-Reaktion durchgeführt werden, um das Dialkin **92** nach Entschützung der Aldehyd-Gruppen zu erhalten. In einer McMurry-Reaktion ist dann die Aromatisierung des Ringsystemes zum Phenanthren **27** vorgesehen, welches nach Entschützung das freie Alkin **22** liefert. Da das Produkt **22** im Grammmaßstab hergestellt werden musste, um für die anschließende Cyclotrimerisierung eine ausreichende Menge zu erhalten, mussten mehrere 100 Gramm der ersten Synthesestufe hergestellt werden.

Das Tetrabrombiphenyl **89** war kommerziell jedoch nicht erhältlich und auch kein Biphenyl mit einem anderen Halogen. So musste dieses ebenfalls synthetisiert werden. In der Literatur sind mehrere Synthesewege bekannt, nach welchen die Substanz erhalten werden kann.^[202–207] Dabei führte die Synthese über das Dibromiodbenzol **93**.

3.3.2.1 Synthese des Tetrabrombiphenyls **89**

Um zum Tetrabrombiphenyl **89** zu kommen, sind mehrere Wege in der Literatur beschrieben, die sich bis auf kleine Änderungen nahezu gleichen. Einige Vorschriften wurden umgesetzt und die beste mehrfach wiederholt, um zu größeren Mengen zu gelangen. Ausgegangen wurde dabei immer vom 1,3-Dibrombenzol (**94**). Dieses kann nach einer Vorschrift von LEROUX *et al.*^[203] zwischen den zwei Bromiden aufgrund des starken *ortho*-dirigierenden Effektes der Bromide mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotoniert werden. Anschließendes Quenchen mit Iod ergibt das gewünschte Produkt **90** nach Umkristallisation (Abb. 3-34). Ob das LDA dabei frisch auf *n*-BuLi und Diisopropylamin hergestellt, oder käuflich als Lösung erworben wurde, machte für den Erfolg der Synthese keinen Unterschied.

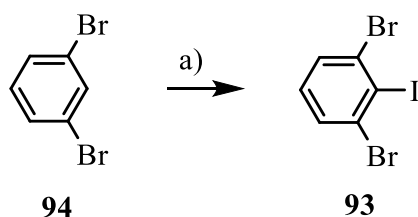


Abb. 3-34: Synthese des Dibromiodbenzols **93**. a) LDA, I₂

In einer Kupplungsreaktion sollte das 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**93**) zum symmetrischen Biphenyl **89** umgesetzt werden. Oft müssen zur Biphenyl-Synthese zwei verschiedene Bausteine kombiniert werden, wie z. B. bei der Suzuki-Miyaura-Kupplung (Arylhalogenid + Arylboronsäure). Jedoch gelingt diese Reaktion bei sterisch anspruchsvollen Bausteinen nur schlecht und führt nicht zum gewünschten Produkt, wie es auch der Fall bei der klassischen Ullmann-Reaktion ist, die bei Temperaturen von über 200 °C abläuft.^[207,208] Durch eine modifizierte Ullmann-Reaktion bei tiefen Temperaturen war die Synthese des Biphenyls aus nur einem Baustein möglich. Unter Stickstoff wurde die Iodverbindung **93** in wasserfreiem Ether vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend fand ein Halogen-Lithium-Austausch mit *n*-BuLi statt. Mit Hilfe eines Kupfersalzes (Kupfer(II)bromid oder Kupfer(II)chlorid) konnte die Kupplung zum Biphenyl **89** bei tiefen Temperaturen stattfinden (Abb. 3-35).

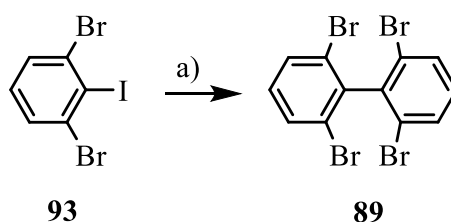


Abb. 3-35: Übersicht zum Biphenyl **89**. a) siehe Text

Der Syntheseweg mit Kupfer(II)bromid von RAJCA^[206] *et al.* ergab bessere Ergebnisse als eine Variante von JORDAN *et al.*^[205] mit Kupfer(II)chlorid. Als beste Möglichkeit erwies sich jedoch ein optimierter Weg von LEROUX *et al.*, bei welchem zusätzlich 1 äq. Nitrobenzol zum Kupfer(II)bromid beigefügt wurde.^[207] Durch das Nitrobenzol konnten die Forscher ihre Ausbeute nahezu verdreifachen. Die Rolle des Nitrobenzols blieb ihnen jedoch unklar, da es am Ende der Reaktion unverändert vorlag und keine Reduktionsprodukte gefunden wurden. Daher entstand die Vermutung, dass Nitrobenzol als Hilfslösungsmittel dient, welches das Kupfersalz besser in Lösung bringt.

Ein direkter Weg vom Dibrombenzol **94** zum Tetrabrombiphenyl **89** würde eine Zeitersparung bedeuten, weshalb ein weiterer Versuch durchgeführt wurde. Vergleichbare Synthesen, wie der Weg eines dreifach halogenierten Benzols **95**, führten zu einem Biphenyl. Die Verbindung **95** wurde 2 Stunden nach der Zugabe von *sec*-Butyllithium mit Kupferbromid und Nitrobenzol versetzt, wodurch nach Aufreinigung das Biphenyl **96** in nur einem Schritt isoliert werden konnte (Abb. 3-36).^[207]

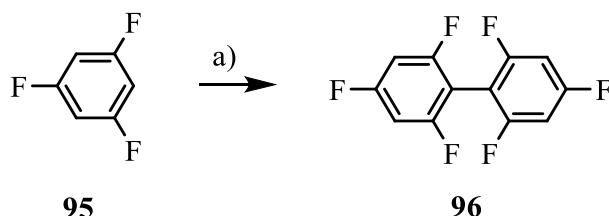


Abb. 3-36: Übersicht der direkten Verknüpfung. a) 1. *s*-BuLi, 2. CuBr₂, Nitrobenzol

Zum Testen wurde daher, anstatt das Zwischenprodukt zu iodieren, zu der lithiierten Verbindung **97** Kupfer(II)bromid mit Nitrobenzol gegeben. Nach der Aufreinigung konnte das gewünschte Produkt **89** jedoch nicht erhalten werden (Abb. 3-37). Die einstufige Variante analog der Synthese zur Verbindung **96** kommt hierfür nicht in Frage und es werden stattdessen ein Lithium-Aryl und ein Halogen-Aryl benötigt.

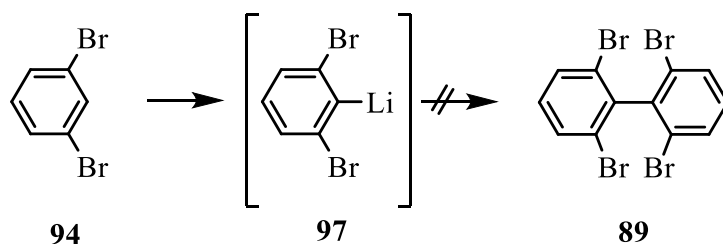


Abb. 3-37: Möglichkeit zur einstufigen Synthese des Tetrabrombiphenyls **89**.

Weitere Literaturrecherchen zeigten, dass es noch einen alternativen Weg gibt, um vom Dibrombenzol **94** zum Tetrabrombiphenyl **89** zu gelangen. Eine Vorschrift von ALEXAKIS beschreibt diese Synthese und führt mit Hilfe eines Cuprates direkt zum Biphenyl.^[204] Ausgehend von 1 äq. 1,3-Dibrombenzol wird dieses mit 1 äq. LDA versetzt, bevor 0.5 äq. einer Lösung eines Cuprates bestehend aus Kupfercyanid und Lithiumchlorid zugegeben werden. Nach der Zugabe von Benzochinon wurde das Reaktionsgemisch langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss an die Aufreinigung wurde das Biphenyl **89** mit einer Ausbeute von 60 % erhalten. Die Vorschrift war zuerst nicht reproduzierbar, da beim Aufarbeiten ein schwarzes, schlammartiges Gemisch erhalten wurde. Dies machte eine weitere Aufreinigung komplexer, weshalb die Aufarbeitung der Vorschrift modifiziert wurde. Einmaliges Filtrieren des Rohproduktes über Celite und eine anschließende Säulenchromatographie führte zu einer Ausbeute von 55 %. Verglichen mit der Ausbeute der zweistufigen Route über das Dibromiodbenzol **93** von 59 % ist diese etwas geringer. Trotzdem ist dieser Syntheseweg unter dem Aspekt der Zeitersparnis und der leichten Aufarbeitung zu bevorzugen.

3.3.2.2 Funktionalisierung des Tetrabrombiphenyls **89**

Wie in Abb. 3-33 beschrieben, war nach erfolgreicher Synthese des Biphenyls **89** dessen Funktionalisierung notwendig. Dafür konnte entweder mit der Sonogashira-Reaktion oder mit der Formylierung fortgefahren werden. Für das gewollte Substitutionsmuster war es erforderlich, dass jeder Benzol-Ring im Biphenyl jeweils nur einfach substituiert wird. Moleküle, bei denen eine zweifache Bromsubstitution an einem Ring des Biaryls auftritt oder drei- bzw. vierfach substituierte Verbindungen können nicht weiter genutzt werden, weshalb der Schwerpunkt auf einer gut durchdachten Syntheseplanung liegt. Da in der Literatur eine Vorschrift von SUZUKI zu dem doppelten Aldehyd **90** vorliegt, lag das Augenmerk auf dieser Variante.^[209] Bei tiefen Temperaturen wurde das Tetrabrombiphenyl **89** mit *n*-BuLi umgesetzt und mit dem Elektrophil DMF gequenchet. Für die erfolgreiche Synthese wären theoretisch nur 2 äq. *n*-BuLi notwendig gewesen, jedoch fanden in der Vorschrift knapp 5 äq. Verwendung. Trotz der vier Halogensubstituenten wurde nach Aufarbeitung nur das zweifach-substituierte Produkt **90** in einer sehr guten Ausbeute von bis zu 91 % erhalten (Abb. 3-38). Vermutlich sind sterische Wechselwirkungen dafür verantwortlich, dass Dritt- und Viertsstitution nicht bzw. nur in geringem Maße stattfinden. Durch Einführen der Substituenten in 2,2'-Position wird außerdem die Rotation eingeschränkt, wodurch eine axiale Chiralität auftritt. Diese Atropisomerie hindert vor allem die Rotation um die Biarylverknüpfung stark, wodurch Stereoisomere entstehen können. Auf die Kennzeichnung dieser wird im Folgenden aus Gründen der besseren Veranschaulichung verzichtet. Eine Verringerung der Äquivalente von *n*-BuLi auf 2.2 führte weiterhin zu hohen Ausbeuten.

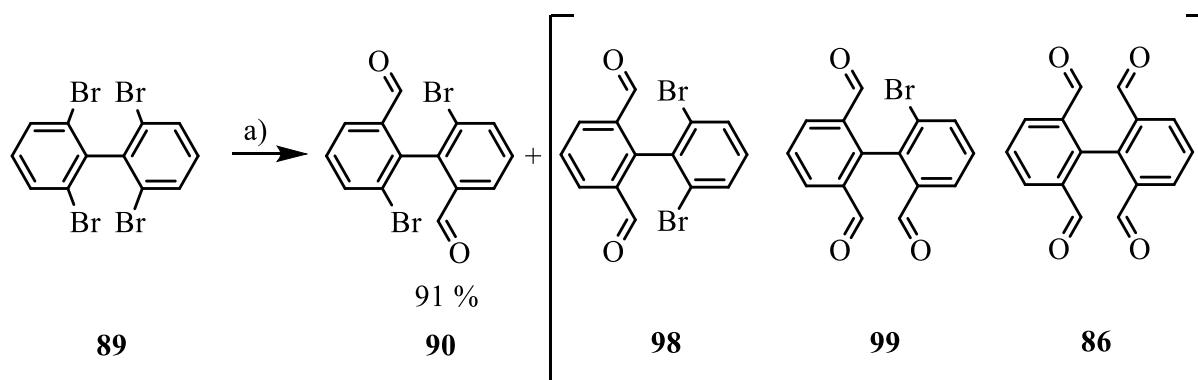


Abb. 3-38: Reaktionsübersicht der Aldehydsynthese mit den möglichen Nebenprodukten. a) *n*-BuLi, DMF

Die Sonogashira-Reaktion wurde anschließend mit dem Dialdehyd **90** durchgeführt. Da in der Literatur ähnliche Synthesen mit Aldehyden beschrieben wurden, bestand für eine Schätzung

keine Notwendigkeit.^[210] Der Dialdehyd **90** wurde mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, Trimethylsilylacetylen, Kupfer(I)iodid und Triethylamin für 16 h auf 100 °C erhitzt. Aufarbeitung und die säulenchromatographische Trennung führten jedoch nicht zum gewünschten Produkt **92** (Abb. 3-39). Dies könnte zum einen daran liegen, dass die Reaktivität des Eduktes nicht ausreichend ist, oder aber sterische Wechselwirkungen die Bildung verhindern.

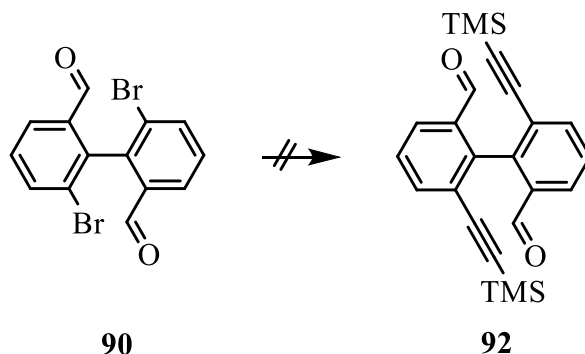


Abb. 3-39: Versuch zur Synthese des Sonogashira-Produktes **92**.

Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die Nachbarschaft des Aldehyds zum Bromid die Folgesynthese störte, erfolgte eine Schützung der Aldehydgruppen. Dies war einfach zu realisieren, indem der Aldehyd **90** in Benzol mit Ethylenglykol und einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt und entstehendes Wasser im Wasserabscheider aufgefangen wird. Analog einer Vorschrift von SUZUKI konnte das Acetal-geschützte Produkt **91** in knapp 80 % Ausbeute hergestellt werden.^[209] Dieses wurde dann unter den gleichen Bedingungen wie der ungeschützte Aldehyd in einer Sonogashira-Reaktion umgesetzt. Auch hier konnte die Bildung des Produktes **100** nicht beobachtet werden (Abb. 3-40). Variationen der Katalysatormenge, erhöhte Temperatur oder andere Lösungsmittel bewirkten ebenfalls keine Änderung. Daher verstärkte sich die Annahme, dass das Edukt unreaktiv ist. Häufig wurde dieses nach erfolgter Reaktion zurückgewonnen.

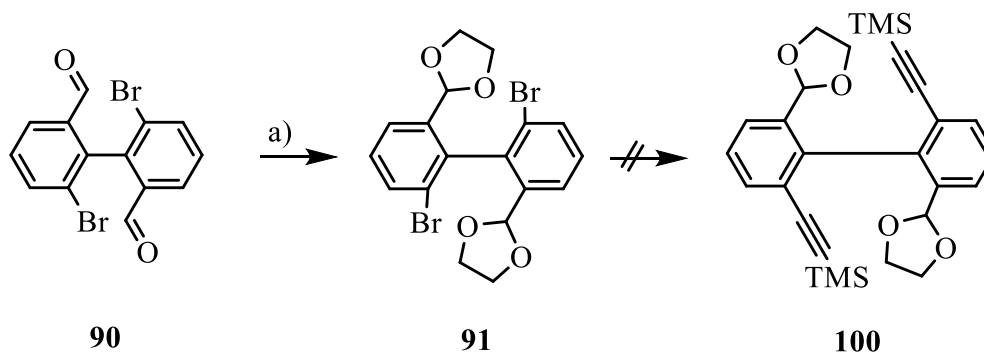


Abb. 3-40: Übersicht der Aldehydschüttung und der Folgesynthese. a) Ethylenglycol, *p*-Toluolsulfonsäure

Durch einen Halogenaustausch in die Iodverbindung **101** wurde die Reaktivität des Bausteines erhöht. Die oxidative Addition der Sonogashira-Reaktion sollte normalerweise bei der Iodverbindung auf Grund der geringeren Bindungsstärke zum Aromaten einfacher und schneller als bei der Bromverbindung ablaufen und in Summe damit die Reaktion optimiert werden. Durch eine Lithiierung mit *n*-BuLi und anschließender Zugabe von Iod war die Synthese des geschützten Iodbausteins **101** möglich.^[211] Dennoch war auch mit diesem in der Sonogashira-Reaktion kein Zielprodukt **100** zu isolieren (Abb. 3-41). Da bisher nicht einmal Spuren des Biphenyls über die Sonogashira-Reaktion synthetisiert werden konnten und die Möglichkeiten der Variation umfangreich sind (Lösungsmittel, Temperatur, Pd/Ligand-Verhältnis, Cu(I)-Quelle, Reaktionszeit, Katalysatorkonzentration), wurden andere Synthesewege beschrieben.

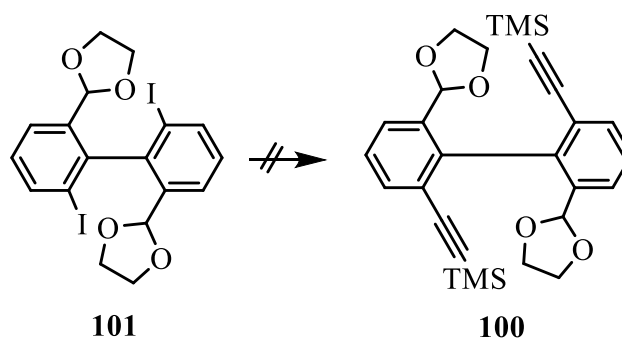


Abb. 3-41: Versuch zur Synthese ausgehend von der Iodverbindung **101**.

In Frage kommen beispielsweise weitere Kupplungsreaktionen, wie die Negishi-Kupplung oder die Kupplung des lithiierten Biphenyls mit weiteren Elektrophilen. Die Negishi-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen analog einer Vorschrift von PUTALA *et al.* war nicht erfolgreich.^[212] Auch eine Umsetzung des lithiierten Biphenyls **102** mit frisch hergestelltem 1-Iod-trimethyl-

silylacetylen (**103**) führte nicht zum gewünschten Produkt **100**. Schlussendlich wurde das geschützte Biphenyl **101** nach Zugabe von *n*-BuLi noch mit dem starken Elektrophil 1,1,2-Tribromethylen (**104**) umgesetzt, wobei auch auf diesem Weg keine Bildung des erwarteten Produktes **105** nachzuweisen war (Abb. 3-42). Dies war nicht verwunderlich, da die Möglichkeiten zur Reaktion mit der Verbindung **104** vielfältig sind, wie es auch von MAGAUER beschrieben wurde.^[213]

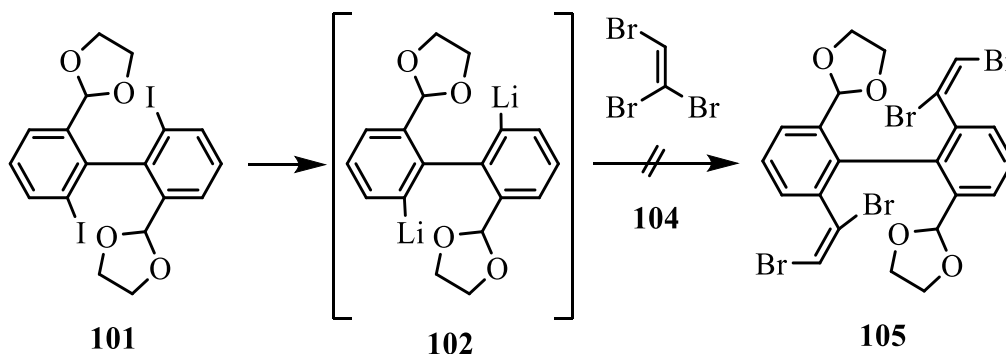


Abb. 3-42: Reaktion mit einem starken Elektrophil **104**.

Da unklar war, ob die Reaktivität des Biphenyls stark eingeschränkt ist oder sich die lithiierte Verbindung **102** bildet, wurde ein Testansatz gemacht. Bei diesem konnte durch Zugabe von Wasser zur lithiierten Verbindung **102** das protonierte Produkt **106** gefunden werden, wodurch deutlich wurde, dass der Halogen-Lithium-Austausch problemlos erfolgt, nur die Folgereaktion zu den gewünschten Verbindungen nicht stattfindet.

Versuche zur Kupplung mit dem weniger sterisch gehinderten Tetrabrombiphenyl **89** wurden im Anschluss durchgeführt. Eine Umsetzung mit frisch synthetisiertem Iod-TMSA **103** führte zu keinem Ergebnis. Auch Reaktionen unter Sonogashira-Bedingungen konnten nur unter Zurückgewinnung des Eduktes **89** ablaufen. Eine Mikrowellenreaktion mit optimierten Bedingungen von ERDÉLYI führte zur Zersetzung des Eduktes.^[214] Mit Hilfe einer Negishi-Reaktion analog HISAKI *et al.* war auch keine Reaktion zum Produkt **107** erkennbar (Abb. 3-43).^[215-217]

Da in der Literatur keine analogen Reaktionen ausgehend vom Tetrabrombiphenyl **89** beschrieben sind, kann nicht sichergestellt werden, dass - ähnlich wie bei der Reaktion zum doppelten Aldehyd **90** - die Zweifachsubstitution an zwei verschiedenen Benzolringen eintritt (vgl. Abb. 3-38). Ebenso ist es denkbar, dass beide Substituenten an einem Benzolring substituieren oder eine Mehrfachsubstitution auftritt.

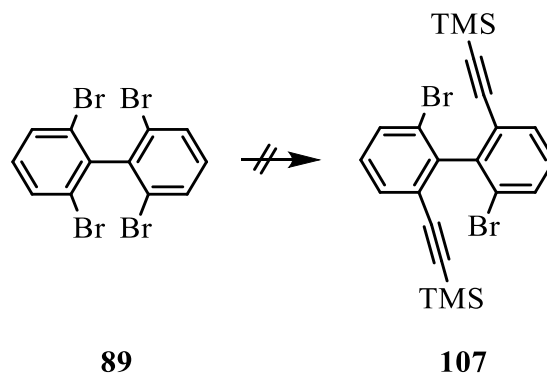


Abb. 3-43: Versuch zur Sonogashira-Reaktion ausgehend vom Tetrabrombiphenyl **89**.

So wurde der weniger bekannte Katalysator Natriumtetrachlorpalladat getestet, welcher im Arbeitskreis bei ähnlichen Verknüpfungen erfolgreich war. Auch in der Literatur fanden sich Vorschriften, um damit relativ unreaktive Chlorverbindungen in der Sonogashira-Reaktion umzusetzen.^[218] Tetrabrombiphenyl **89** wurde dafür in Toluol mit Natriumtetrachlorpalladat, Tri-*tert*-butylphosphin, Kupfer(Diodid und Natriumcarbonat vorgelegt und anschließend mit TMSA versetzt. Nach 16-stündiger Reaktion bei 100 °C wurden nach der Aufreinigung neben dem Edukt nur nicht identifizierbare Nebenprodukte isoliert. Auch eine Änderung des Lösungsmittels zu Diisopropylamin oder Triethylamin führte nicht zum Erfolg.

Da selbst in einer Vielzahl an Reaktionen keine Alkingruppe in das Biphenyl-System eingeführt werden konnte, wurde dieser Weg aus Zeitgründen nicht weiterverfolgt. Eine direkte Funktionalisierung des Tetrabrombiphenyls **89**, des formylierten Biphenyls **90** oder des geschützten Biphenyls **91** scheint nicht möglich zu sein, weshalb erneut eine Alternativroute gefunden werden musste.

3.3.2.3 Einführen von Alkinen in das Biaryl-System **89**

Möglicherweise ist eine alternative Syntheseroute über den Dialdehyd **90** zu realisieren. Mit Hilfe von Dimethyl-(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (**109**, Bestmann-Ohira-Reagenz) können Aldehyde unter milden Bedingungen zum Alkin umgewandelt werden. Diese müssten jedoch für Folgestufen wieder endständig geschützt werden, wodurch zwei zusätzliche Synthesen im Vergleich zur direkten Sonogashira-Reaktion erforderlich sind (Abb. 3-44). Ähnliche Versuche unternahm auch schon SCHALLER während seiner Dissertation.^[5] Dieser konnte Binaphthyle mit zwei Aldehydgruppen in 74 % Ausbeute erfolgreich zum Dialkin umsetzen.

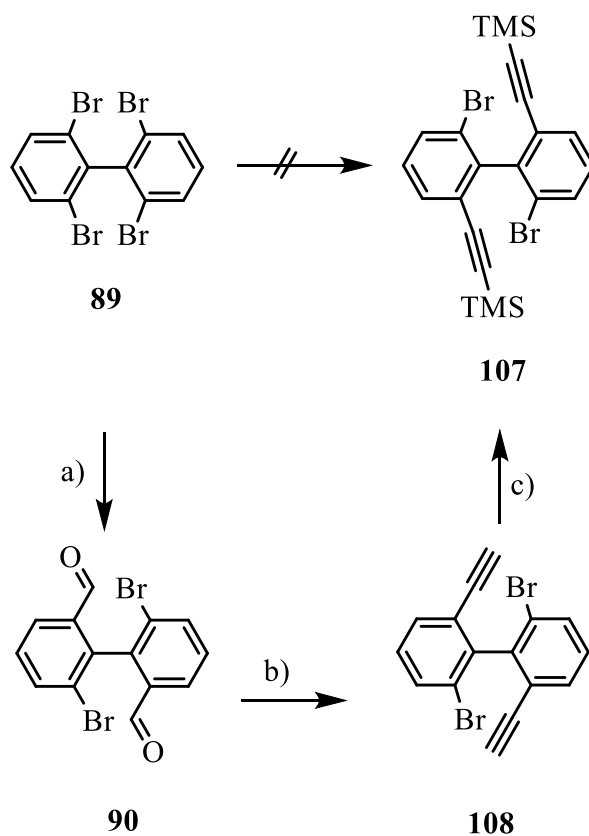


Abb. 3-44: Alternativer Syntheseweg zum Sonogashira-Zielprodukt **107**. a) *n*-BuLi, DMF; b) Bestmann-Ohira-Reagenz **109** c) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, TMS-Cl

Das Reagenz **109** ist kommerziell zwar erhältlich, aber relativ teuer. Von SCHALLER wurden außerdem pro Äquivalent Aldehyd 2 äq. des Reagenzes eingesetzt, wodurch bei Synthesen im Gramm-Maßstab eine große Menge an Reagenz notwendig wird. Aus diesem Grund wurde dieses eigentständig hergestellt. Dafür wurde ein dreistufiger Reaktionsweg gewählt (Abb. 3-45). Ausgehend von Chloraceton (**110**) konnte mit Trimethylphosphit das Dimethyl(2-oxo-propyl)phosphonat (**111**) dargestellt werden. Eine weitere Vorstufe konnte aus 4-Acetamidobenzol-1-sulfonylchlorid (**112**) synthetisiert werden, indem dieses mit Natriumazid umgesetzt wurde. Die beiden Vorstufen **111** und **113** wurden mit Natriumhydrid, welches in α -Stellung zum Phosphor deprotonierte und so einen nukleophilen Angriff möglich machte, zur Reaktion gebracht.

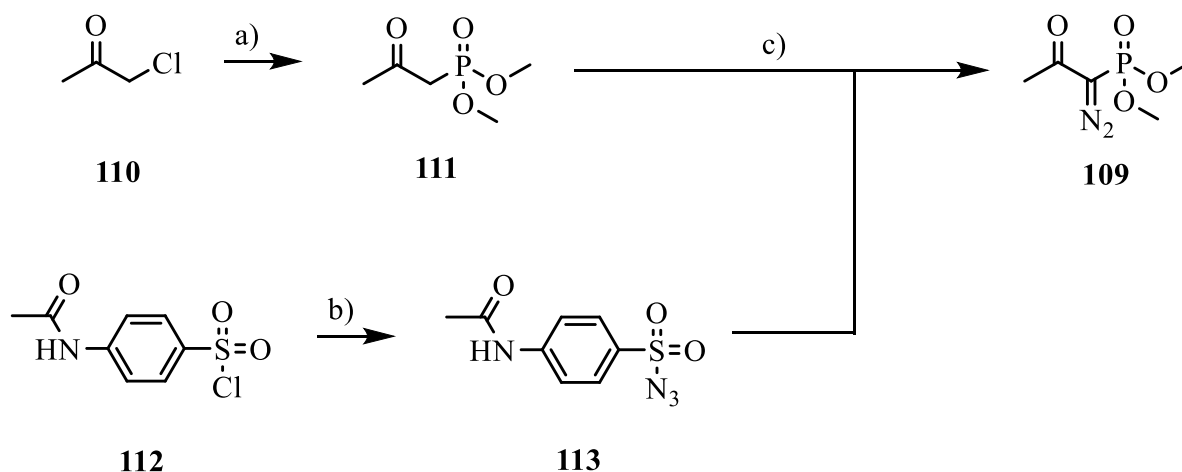


Abb. 3-45: Syntheseübersicht zum Bestmann-Ohira-Reagenz **109**. a) P(OMe)₃; b) NaN₃; c) NaH

Nach der Herstellung mehrerer 100 Gramm des Reagenzes **106**, konnte dieses analog der Reaktionsbedingungen von SCHALLER mit dem Dialdehyd **90** in einer Bestmann-Reaktion umgesetzt werden.^[5] Dafür wurde der Aldehyd **90** mit 2.2 äq. Kaliumcarbonat und 4 äq. des Bestmann-Reagenzes **109** in Methanol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Dadurch konnte das Dialkin **108** in etwas mehr als 50 % Ausbeute erhalten werden. Bei Verwendung von nur 2.15 äq. des Bestmann-Reagenzes **109** war eine Verbesserung der Ausbeute auf bis zu 82 % möglich.

Für die Folgestufen war es notwendig, das Alkin zu schützen, da ansonsten statt eines Halogen-Lithium-Austauschs endständig mit *n*-BuLi deprotoniert werden würde und anschließend eine Substitution stattfinden könnte. In Frage kamen Silylschutzgruppen, wie TMS oder TIPS. Die endständigen Alkine, deren Protonen relativ sauer sind, können normalerweise mit Basen wie LDA oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) deprotoniert werden. Durch nachfolgende Zugabe des jeweiligen Silylchlorids wird die geschützte Verbindung erhalten.

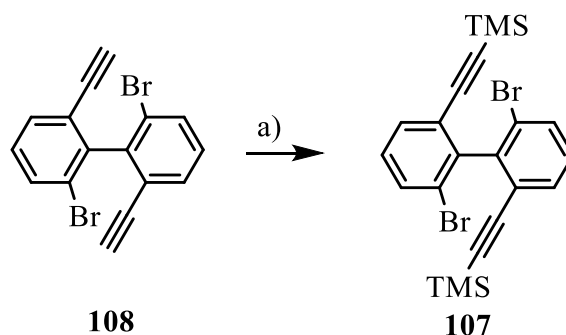


Abb. 3-46: Schützung des Alkins **108**. a) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, TMS-Cl

Mit Hilfe von 2 äq. NaHMDS gelang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Metallierung der terminalen Alkine und durch Zugabe von TMS-Chlorid erfolgte die quantitative Umwandlung zur geschützten Verbindung **107** (Abb. 3-46). Da die Stabilität der TMS-Gruppe im Vergleich zu anderen Silyl-Gruppen gegenüber Fluorid-Donoren und Säuren verhältnismäßig gering ist, wurde außerdem eine TIPS-Gruppe eingeführt, um zu verhindern, dass in den Folgestufen unter den vorhandenen Reaktionsbedingungen die TMS-Gruppe abgespalten wird. Die TIPS-Schutzgruppe konnte zwar nicht quantitativ angelagert werden, jedoch noch mit einer guten Ausbeute von 80 %.

3.3.2.4 Versuche zum Ringschluss

Erneut war das Einführen von Aldehydfunktionen in das Biphenyl-System vorgesehen. Anschließend soll mit diesen über eine McMurry-Reaktion der Ringschluss zum Phenanthren **27** erfolgen. Diese Reaktion gelang bereits bei den Bildungen der Stilbene in Kapitel 3.2 sehr gut und soll daher wieder als erstes zum Einsatz kommen.

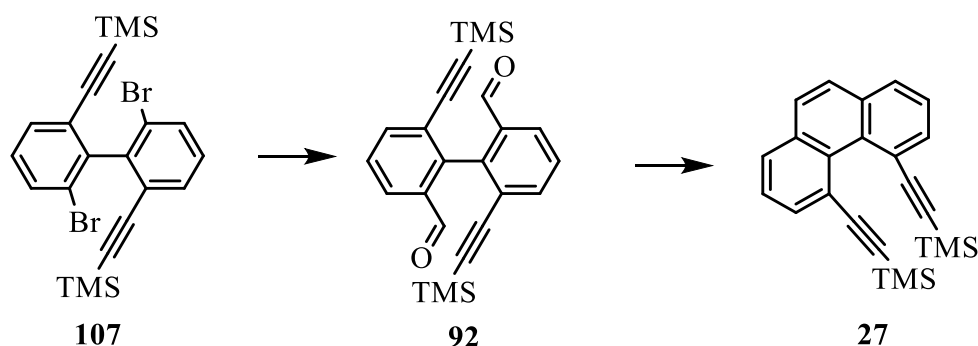


Abb. 3-47: Reaktion zum Aldehyd **92** und vorgesehene Folgereaktion zum Phenanthren **27**.

Die Aldehyd-Gruppen wurden erfolgreich mit *n*-BuLi und anschließender Zugabe von DMF eingeführt. Ein erster Versuch ergab jedoch nur 50 % Ausbeute, weshalb verschiedene Reagenzien zur Einführung der Formylgruppe verwendet wurden. Außerdem wurde getrocknetes DMF verwendet. Ein Vergleich von *N*-Formylpiperidin, Ameisensäureethylester und DMF führte für die beiden erstgenannten zu einer Ausbeute von 70 % und für DMF von 95 %.

Daraufhin erfolgte die McMurry-Reaktion, wie in Abb. 3-47 beschrieben, zum Phenanthren **27**. Unter Zugabe von Titan(IV)chlorid und Zink sollte das Dialdehyd **92** in Tetrahydrofuran bei hohen Temperaturen zum Phenanthren **27** umgesetzt werden. Jedoch stoppte die Reaktion auf der Stufe des Diols **115**, welches nicht bis zum Alken **27** weiterreagierte (Abb. 3-48).

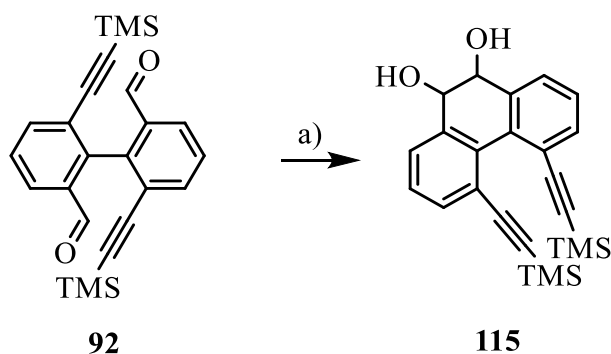


Abb. 3-48: Schema der McMurry-Reaktion zum Diol **115**. a) TiCl_4 , Zn

In mehreren Reaktionen mit unterschiedlichen Bedingungen wurde daher die Reaktion des Aldehyds **92** untersucht (vgl. Tab. 1). Die mehrfache Durchführung unter den Standard-Reaktionsbedingungen mit Titanchlorid und Zink in THF für 16 h bei 70 °C generierte nicht mehr als 10 % des Phenanthrens **27**, was zu wenig für den erforderlichen Grammmaßstab war. Daher wurden in der Hoffnung auf einen höheren Anteil an Phenanthren **27** weitere Bedingungen zur McMurry-Kupplung getestet, die in der Literatur bekannt sind. In einer Vorschrift von RELE *et al.* wurde der Einfluss von verschiedenen Salzen (NiI , MgCl_2 , LiI , CsCl , KCl , ZnCl_2) auf die Reaktivität des Titan-Reagenzes und die bevorzugte Bildung des Stilbens verglichen (Abb. 3-49). Bei einer Kombination aus Lithium und Kaliumchlorid konnte das Gleichgewicht zwischen Pinacol **116** und Stilben **117** fast vollständig in Richtung des Stilbens **117** verschoben werden.^[219]

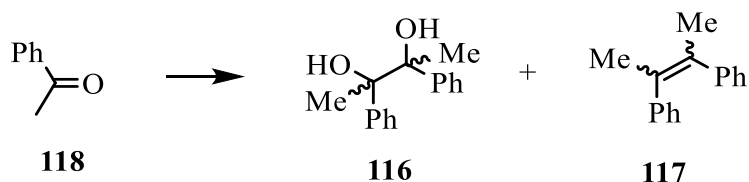


Abb. 3-49: Übersicht der reduktiven Dimerisierung von Acetophenon (**118**) zu 2,3-Diphenyl-2-buten (**117**) nach einer Vorschrift von RELE.^[219]

Diese viel versprechenden Reaktionsbedingungen wurden auf die Verbindung **92** angewendet, jedoch wurde neben einem hohen Anteil an Diol **115** nur eine Ausbeute von 22 % für das Phenanthren **27** erreicht. Auch mit einer anderen Salzkombination nach PATERSON *et al.* aus Zink und Kupferchlorid konnte kein Phenanthren **27**, sondern nur eine Zersetzung festgestellt werden.^[220] Gleiches erfolgte bei Durchführung nach WANG *et al.*^[221] mit Titanchlorid, Zink und

Pyridin und mit Zinnchlorid nach PATHE und AHMED konnte lediglich das Edukt nach der Reaktion isoliert werden.^[222]

Tab. 1: Übersicht der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Reaktion zum Phenanthren **27**.

Reagenzien	Lösungsmittel	Ausbeute an 27
TiCl ₄ , Zn	THF	< 10 %
TiCl ₄ , Li, KCl	THF	22 %
TiCl ₄ , Zn, CuCl	THF	-
TiCl ₄ , Zn, Pyridin	THF	-
SnCl ₄ , Zn	THF	keine Reaktion
TiCl ₄ , Zn	Diglyme, 130 °C	Nebenprodukt
TiCl ₄ , Zn	Diglyme, 90 °C	Nebenprodukt

Ein besserer Umsatz sollte durch erhöhte Temperatur erreicht werden, da die bisherige Reaktionstemperatur bei maximal 66 °C lag. Deshalb wurden mit dem hochsiedenden Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme), dessen Siedepunkt bei 160 °C liegt, einige Versuche unternommen. Jedoch führte schon die erste Testreaktion bei 130 °C mit Titanchlorid und Zink als Hauptprodukt mit 42 % Ausbeute zu der Verbindung **119** (Abb. 3-50). Auch durch Reduzierung der Temperatur auf 90 °C wurde nur das Nebenprodukt **119** mit Zersetzungsprodukten beobachtet und durch Änderung des Lösungsmittels auf Methyl-THF oder 1,4-Dioxan konnte auch kein Phenanthren **27** erhalten werden.

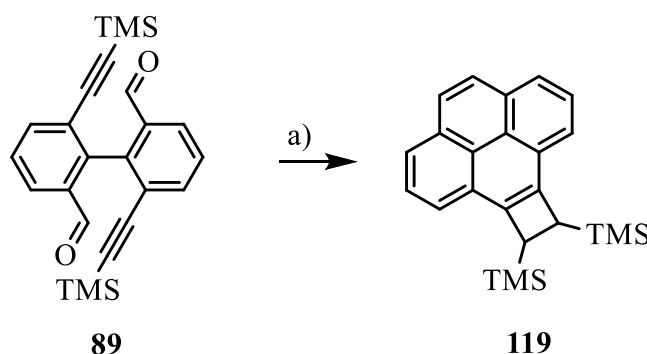


Abb. 3-50: Übersicht der McMurry-Reaktion bei hohen Temperaturen in Diglyme zum Pyren **119**. a) TiCl₄, Zn

3.3.2.5 Vom Aldehyd **92** zum aromatischen System

Da es nicht möglich war, mit der McMurry-Kupplung direkt zum aromatischen System bzw. Phenanthren zu kommen, mussten andere Wege gefunden werden. Neben der McMurry-Reaktion können beispielsweise noch eine Wittig-Reaktion mit anschließender Ringschlussmetathese oder eine Reaktion über ein Tosylhydrazon getestet werden, welches dann katalytisch umgesetzt wird (vgl. Abb. 3-51).

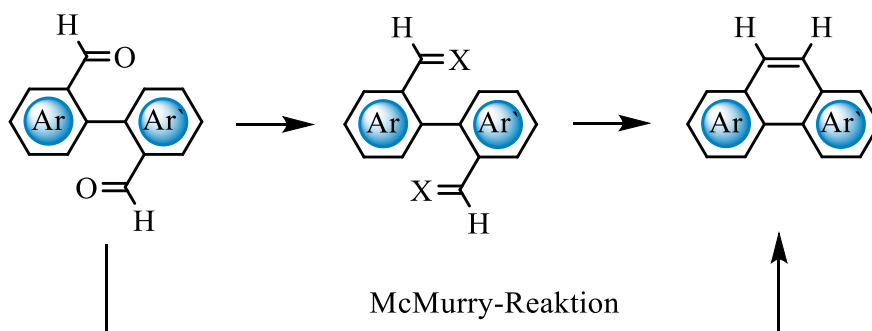


Abb. 3-51: Übersicht möglicher Reaktionen vom Dialdehyd zum aromatischen Ringsystem. X = CH₂ a) Wittig-Reaktion, CH₂PPh₃, b) Ringschluss-Metathese; X = NNHTs a) TsNHNH₂, b) Rh-katalysierte Cyclisierung.

Für eine Wittig-Olefinierung müsste der zweifache Aldehyd zuerst in ein Divinylbiaryl umgewandelt werden. In den meisten Fällen ist die Ausbeute jedoch sehr gering und die Stabilität der Divinylkomponenten ebenfalls.^[223,224] Daher sollte ein Tosylhydrazon gebildet werden mit anschließendem metallvermittelten Ringschluss. Durch Umsetzung des Aldehyds **92** mit Tosylhydrazin (**120**) analog einer Vorschrift von WANG *et al.* gelang es das Bis-(*N*-tosylhydrazon) (**121**) in einer sehr guten Ausbeute von 96 % zu erhalten (Abb. 3-52).^[225]

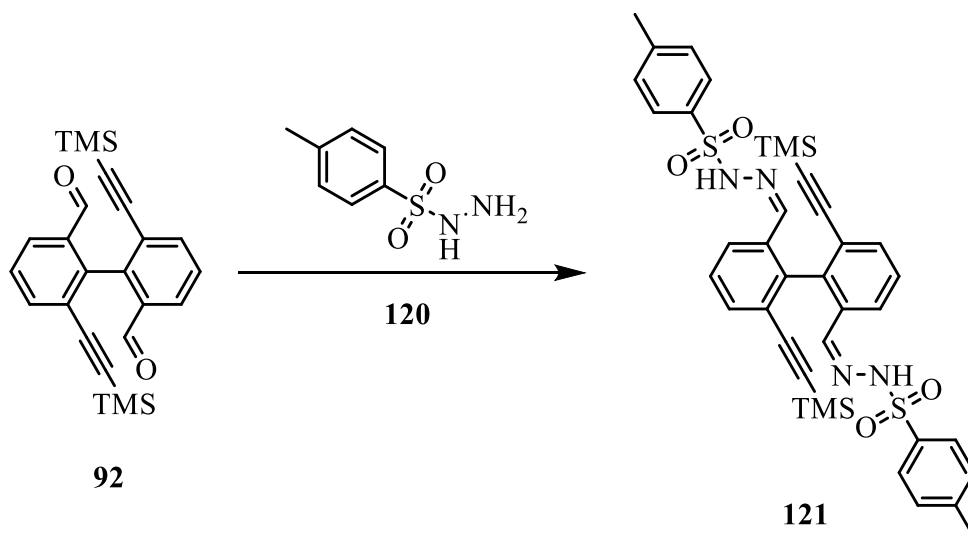


Abb. 3-52: Übersicht zum Tosylhydrazon **121**.

Die anschließende intramolekulare Ringschlussreaktion zum Phenanthren **27** sollte mit Hilfe eines Rhodium-Katalysators erfolgen. Laut WANG *et al.*^[225] führt die Kombination einer katalytischen Menge an Rhodium(II)acetat mit 3 äq. an Lithium-*tert*-butanolat in Toluol bei 90 °C in hoher Ausbeute zum Phenanthren. In mehreren Versuchen mit dem Hydrazon **121** wurden im Schnitt ca. 15 % und maximal 27 % Ausbeute an Phenanthren **27** isoliert. Außer einigen Nebenprodukten wurde eine große Menge der Hydrazon-Vorstufe **92** aufgefangen (Abb. 3-53).

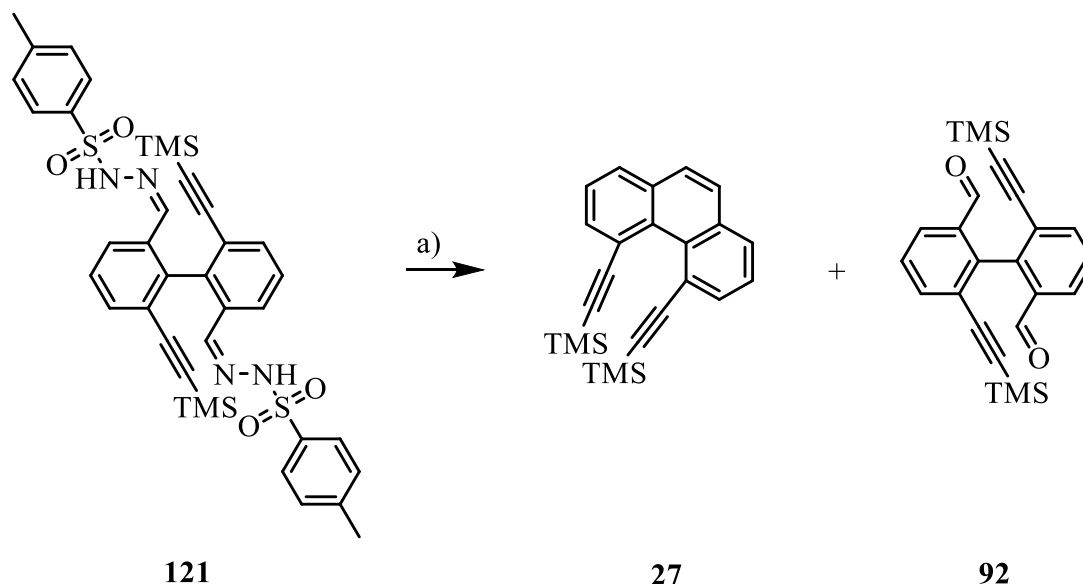


Abb. 3-53: Überblick der Rhodium-katalysierten Ringschlussreaktion zum Phenanthren **27**. a) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, Li-*tert*-Bu

Ein weiterer Weg ausgehend vom McMurry-Produkt **115** ist über eine Corey-Winter-Reaktion möglich (Abb. 3-54). Damit ist eine Darstellung von Alkenen **122** aus 1,2-Diolen **123** über zwei Schritte mit 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (**124**) bzw. Thiophosgen und Trimethylphosphit möglich.

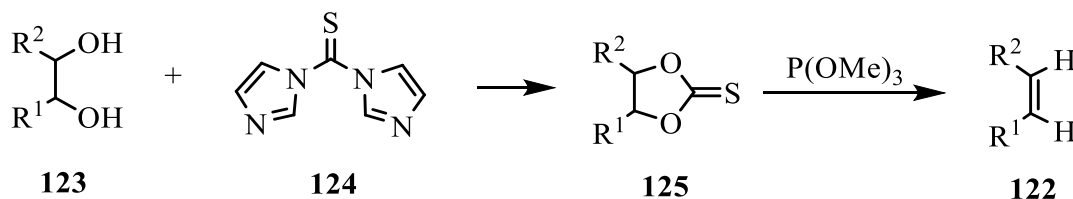


Abb. 3-54: Übersicht der Corey-Winter-Reaktion zum Alken **122**.

Zuerst wird bei der Reaktion ein Thiocarbonat **125** gebildet. Auf Grund der besseren Handhabbarkeit wurde das Diol **115** mit 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (**124**) statt Thiophosgen nach einer Vorschrift von LIU *et al.* umgesetzt.^[226] Das Thiocarbonyl **124** wird mit Dimethylaminopyridin in Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit dem Diol **115** versetzt und für 16 h gerührt. Nach der Aufreinigung kann das Thiocarbonat **126** in 30 % Ausbeute gewonnen werden. Zusätzlich entstand noch das doppelte Additionsprodukt **127** neben unreaktiertem Edukt **115** (Abb. 3-55). Der Prozess der Addition des Thiocarbonyls **124** scheint schneller abzulaufen, als der anschließende Ringschluss zum Thiocarbonat **126**. Ein Grund dafür könnte die *anti*-Stellung des Pinacols **115** sein.

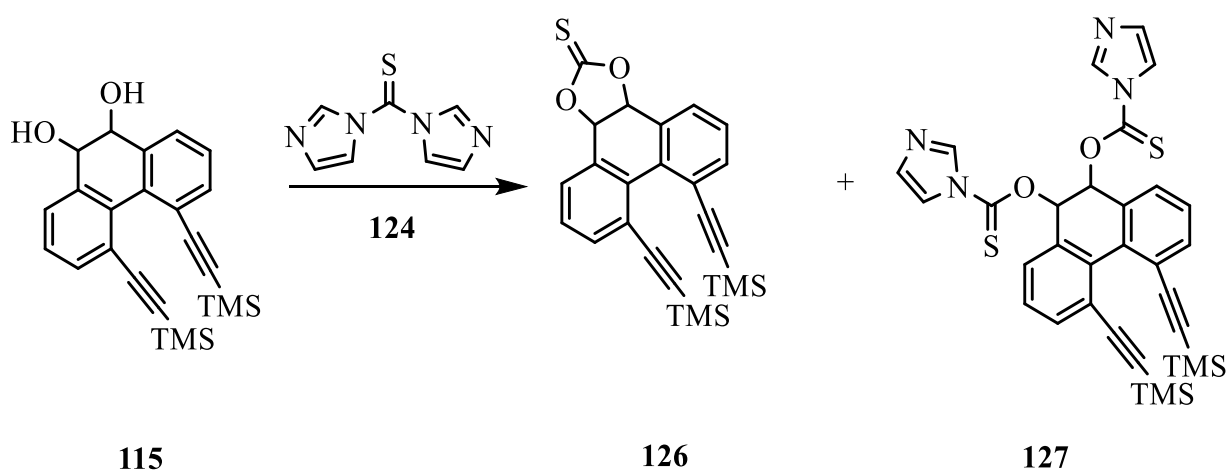


Abb. 3-55: Syntheseübersicht der ersten Stufe der Corey-Winter-Reaktion.

Im Folgeschritt soll durch eine Umsetzung mit Trimethylphosphit das Alken erhalten werden.^[226] Nach 16 stündigem Rühren bei 120 °C konnte jedoch kein Phenanthren **27** isoliert werden. Deshalb kam die Syntheseroute über eine Corey-Winter-Reaktion nicht in Frage. Selbst durch Ersetzen des Thiocarbonyls **124** durch Phosgen und anschließender Eliminierung kann nicht von einer hohen Ausbeute über zwei Stufen ausgegangen werden. Der Grund dafür ist, dass die Spaltung des Hydrazons **126** mit dem Phosphit beim ersten Versuch nicht möglich und auch durch eine Wiederholung keine gute Ausbeute zu erwarten war.

Neben der Corey-Winter-Reaktion werden in der Literatur noch weitere Möglichkeiten beschrieben, um von einem Diol zu einem Alken zu gelangen (Abb. 3-56). Die Möglichkeiten zu einem Phenanthren bzw. aromatischem System sind dabei aber geringer. So wurde von MÜLLEN *et al.* beispielsweise ein Reaktionsweg zur Synthese von 9,10-Diarylphenanthrenen publiziert, bei dem einige Pinakole erfolgreich zu Phenanthrenen umgesetzt werden konnten.^[227] Dies war

durch Umsetzung der Diole in Essigsäure mit Zink und einigen Äquivalenten an Salzsäure möglich. Bei einem Versuch mit dem Diol **115** konnte jedoch nach 13 h Rühren bei 120 °C und anschließender Aufarbeitung kein Anzeichen auf das Phenanthren **27** gefunden werden. Eine weitere Variante von NAKAMURA *et al.*, bei der ebenfalls Phenanthrene synthetisiert werden, benutzte zur reduktiven Aromatisierung Zinn(II)chlorid in THF.^[228] Mit dem Diol **115** bei 60 °C umgesetzt, konnte das Produkt **27** nur in Spuren mit mindestens acht anderen Spezies gefunden werden. Bei Verringerung der Temperatur auf 25 °C und Zugabe von Salzsäure neben Zinn(II)chlorid analog einer Vorschrift von OHE *et al.* kann hingegen nur das Edukt zurückgewonnen werden.^[229] In Frage kam auch eine Variante von HWANG *et al.* zur Herstellung Phenanthren-substituierter Fullerene. Dabei wurde das Diol mit Iodwasserstoffsäure und Essigsäure für 16 Stunden bei 120 °C umgesetzt und mit fast 90 % das entsprechende Phenanthren erhalten.^[230] Bei der Reaktion mit dem Diol **115** konnte allerdings nur dessen Zersetzung festgestellt werden.

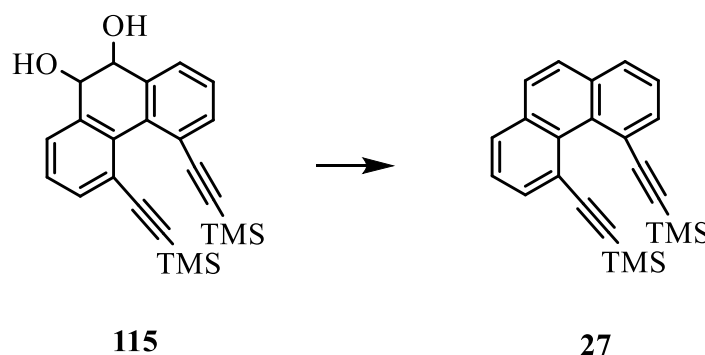


Abb. 3-56: Schema der direkten Reaktion des Pinakols **115** zum Phenanthren **27**.

Eine interessante Variante zur Aromatisierung von Pinakolen zu Phenanthrenen wurde von SUZUKI *et al.* gefunden.^[209] Diese synthetisierten Methylacridinium-Komplexe mit einem Phenanthren- oder ähnlichen System, das in 4- und 5-Position substituiert ist. Die Abgangsgruppe einer Diol-Zwischenstufe wurde dabei mit Methansulfonylchlorid verbessert und die Verbindung anschließend reduktiv zum Phenanthren-System überführt. Dieser Reaktionsweg soll auf das Diol **115** übertragen werden (Abb. 3-57). Somit wurde es analog zu SUZUKI *et al.* mit Mesylchlorid und Triethylamin zum Abfangen der Salzsäure umgesetzt.^[209] Das Sulfonat **128** konnte mit einer hervorragenden Ausbeute von 99 % isoliert werden.

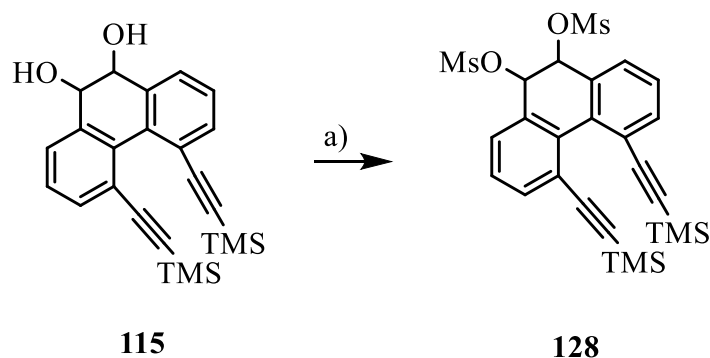


Abb. 3-57: Änderung der Abgangsgruppe des Diols **115**. a) Methansulfonsäurechlorid

Die Aromatisierung zum Phenanthren **27** erforderte die reduktive Umsetzung des Dimesylats **128**. Eine Lösung des Eduktes **128** wurde in DMF mit Zink und Natriumiodid vorgelegt und bei 50 °C 16 h gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte jedoch, wie auch in der Literatur beschrieben, eine Mischung aus Monomesylat **129** und Phenanthren **27** ermittelt werden (Abb. 3-58). Das Monomesylat **129** wurde unter den gleichen Bedingungen erneut umgesetzt, um insgesamt für beide Stufen bis zu 59 % Ausbeute an Phenanthren **27** zu erhalten.

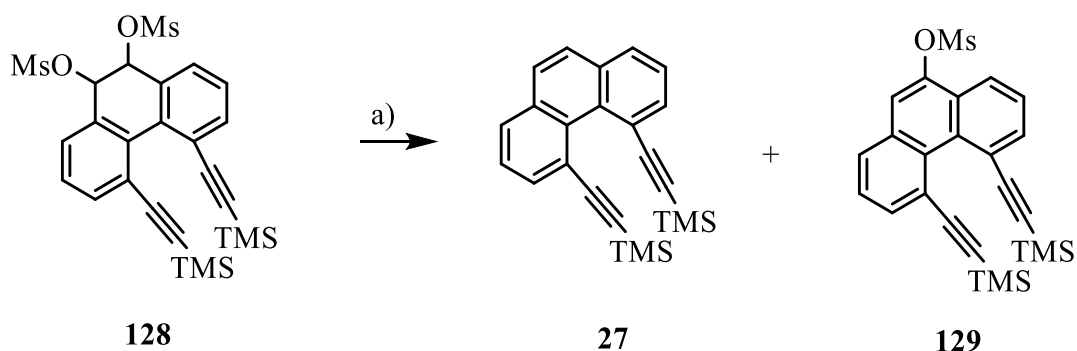


Abb. 3-58: Aromatisierung zum Phenanthren **27**. a) Zn, NaI

Mit diesem Syntheseweg konnte das geschützte Phenanthren **27** in einer sehr guten Ausbeute über mehrere Stufen dargestellt werden. Zur Entschützung wurde der Baustein **27** mit TBAF-Trihydrat in Ethanol und THF bei Raumtemperatur analog einer Vorschrift von SCHALLER umgesetzt (Abb. 3-59).^[51] Dabei konnte das Zielprodukt **22** mit einer Ausbeute von nur 54 % erhalten werden, weshalb weitere Methoden getestet wurden. Mittels einer 1-molaren Lösung aus TBAF in THF konnte die Ausbeute auf 66 % erhöht werden, was immer noch nicht optimal für die Entschützung eines Alkins war, welche im Normallfall nahezu quantitative Ausbeuten liefert.

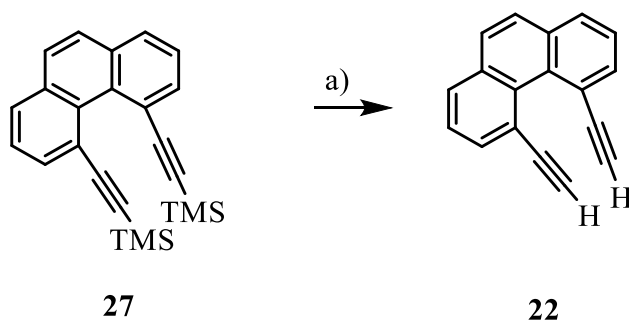


Abb. 3-59: Übersicht der Entschützung zum Baustein für die Trimerisierung **22**. a) siehe Text

Eine silberkatalysierte Variante zur Desilylierung von Alkinen von ROSSI *et al.* soll mit Hilfe von katalytischen Mengen an Silbernitrat in Aceton und Wasser das freie Alkin liefern.^[231] Das Edukt **27** wurde daher mit den Reagenzien im Dunkeln bei Raumtemperatur mit 10 Molprozent Silbernitrat für 48 h zur Reaktion gebracht. Nach Aufreinigung konnte jedoch nur ein Gemisch aus mehreren Verbindungen und kein Produkt **22** erhalten werden. Durch die Nachbarschaft der Alkine ist es möglich, dass das Silber eine Koordination mit diesen eingeht, wodurch Nebenreaktionen ablaufen können.

Alternativ besteht auch die Möglichkeit zur Umsetzung mit Kaliumcarbonat in Methanol und THF bei Raumtemperatur. Für verschiedene Reaktionen erreichten SINGH *et al.* Ausbeuten von 69 bis 98 %.^[232] Das freie Alkin **22** konnte auf diese Weise in 90 % Ausbeute reproduzierbar isoliert werden und weitere Möglichkeiten mit Fluoriden (CsF, KF) oder andere Reaktionsbedingungen wurden nicht mehr verfolgt.^[233,234]

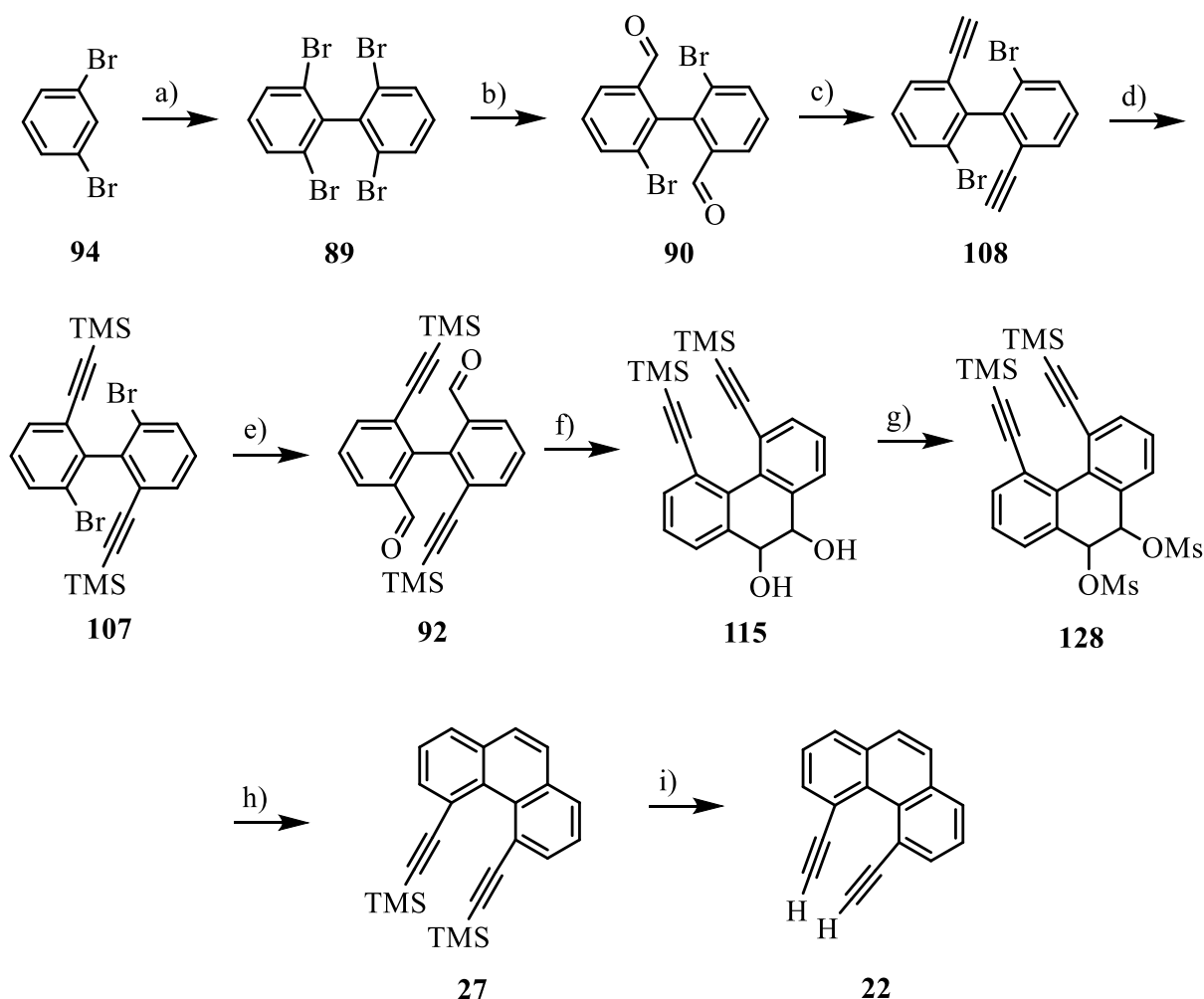


Abb. 3-60: Übersicht der Reaktionsroute für den Phenanthrenbaustein **22**, der für die Cyclotrimerisierung essentiell ist. a) CuCN, LiCl, Benzochinon, LDA; b) *n*-BuLi, DMF; c) Bestmann-Ohira-Reagenz; d) NaHMDS, TMS-Cl; e) *n*-BuLi, TMS-Cl; f) TiCl₄, Zn; g) MsCl; h) NaI, Zn; i) K₂CO₃; MeOH

Im Gegensatz zur ursprünglich geplanten, in Abb. 3-33 gezeigten, Syntheseroute mit 5-6 Reaktionen waren nun 9 Stufen erforderlich. Da es sich um eine lineare Syntheseroute handelt, ist jede Stufe mit geringer Ausbeute schlecht für die Synthese im Multigrammmaßstab, weshalb der Syntheseoptimierung viel Zeit gewidmet wurde. Dieser Aufwand wurde mit einer über 9 Stufen sehr guten Gesamtausbeute von 16 % belohnt (Abb. 3-60).

Von der Zielverbindung **22** und **27** konnten nach erfolgreicher Synthese Kristallstrukturen erhalten werden (Abb. 3-61). Diese waren sich trotz der unterschiedlichen Substituenten an den Alkinen sehr ähnlich. So war der Diederwinkel zwischen den Alkinen bei dem ungeschützten Baustein 29.962° und bei dem geschützten, wo von einer höheren sterischen Abstoßung ausge-

gangen werden sollte, mit 29.608° sogar geringer. Beide Werte liegen in einem guten Größenverhältnis, da der berechnete Wert im cyclisierten Trimer **20** bei 27.24° liegt. Daher müsste sich der Baustein **22** aufgrund seiner guten Vororientierung nur wenig verdrillen, um die notwendige Anordnung zur Trimerisierung einzunehmen.

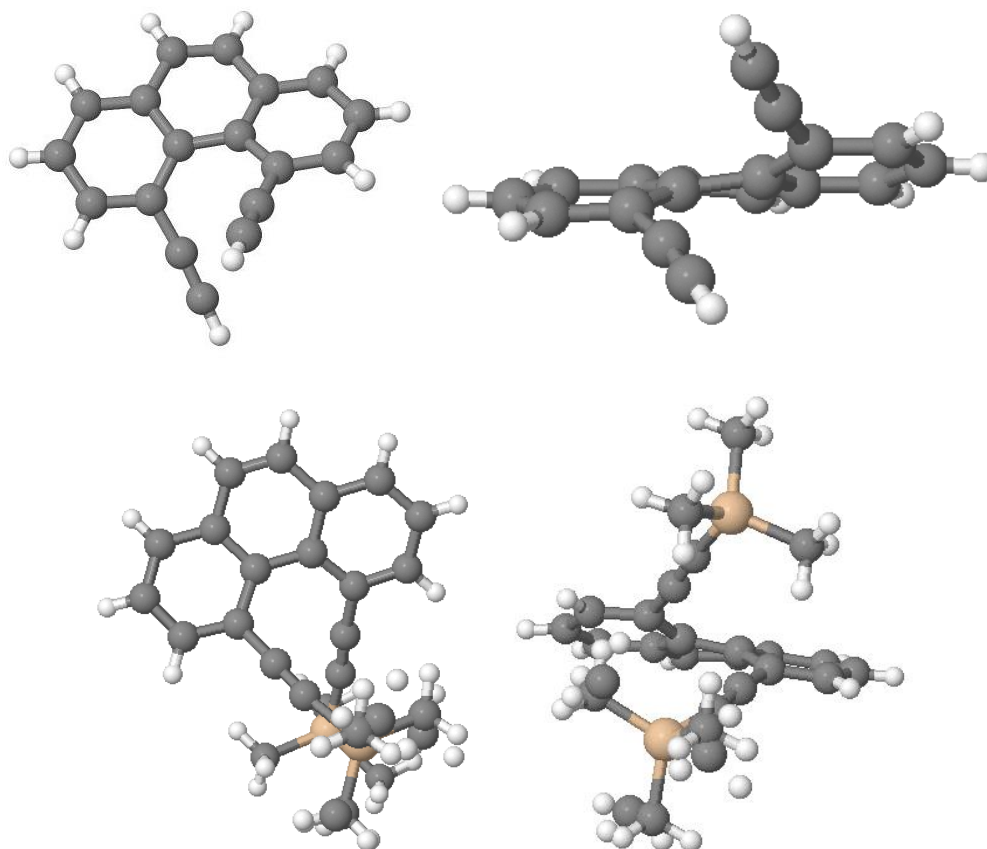


Abb. 3-61: Überblick der zwei Kristallstrukturen des Phenanthren-Systems. Oben: entschützter Baustein **22**, unten: TMS-geschützter Baustein **27**.

3.3.3 Der Weg zum Trimer **20**

Zur Darstellung des Trimers **20** kann entweder eine Cyclotrimerisierung in einem Syntheseschritt oder ein schrittweiser Aufbau in mehreren Stufen zum Einsatz kommen. Bei der Cyclotrimerisierung über eine Kupplung der Alkine unter Kupferkatalyse muss bedacht werden, dass das Phenanthren **22** neben dem Trimer **20** eine Vielzahl anderer Produkte und Polymere bilden kann. So steht die Ringschlussreaktion zum Trimer **20** immer in Konkurrenz mit der Anlageung eines oder mehrerer Bausteine zur Bildung größerer Einheiten. Zudem kann dieser Ringschluss nur stattfinden, wenn sich drei Bausteine **22** gleicher Chiralität verbinden (SSS oder RRR). Eine Kontrolle in Hinblick auf die Stereochemie oder eine Direktion zum gewünschten

Produkt ist nicht möglich. Daraus resultieren, sofern die Synthese erfolgreich sein sollte, neben der Zielverbindung **20** auch Dimere, Tetramere, Pentamere und größere polymere Strukturen. Zusätzlich besitzen diese durch die vorhandene Chiralität noch Isomere, die die Produktvielfalt beachtlich erhöhen. Da die Kohlenwasserstoffe alle ähnliche Eigenschaften besitzen, wird die Suche und Identifizierung des gewünschten Produktes **20** stark erschwert.

3.3.3.1 Schrittweise Trimerisierung

Die Produktvielfalt kann verringert werden, indem das Trimer **20** über mehrere Schritte aufgebaut wird (Abb. 3-62). Dadurch wird der Zeitaufwand zwar größer, aber die Ausbeute steigt um ein Vielfaches. Zur Synthese werden zwei unterschiedlich substituierte Bausteine benötigt. Diese sollen über eine Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung miteinander verknüpft werden.^[235]

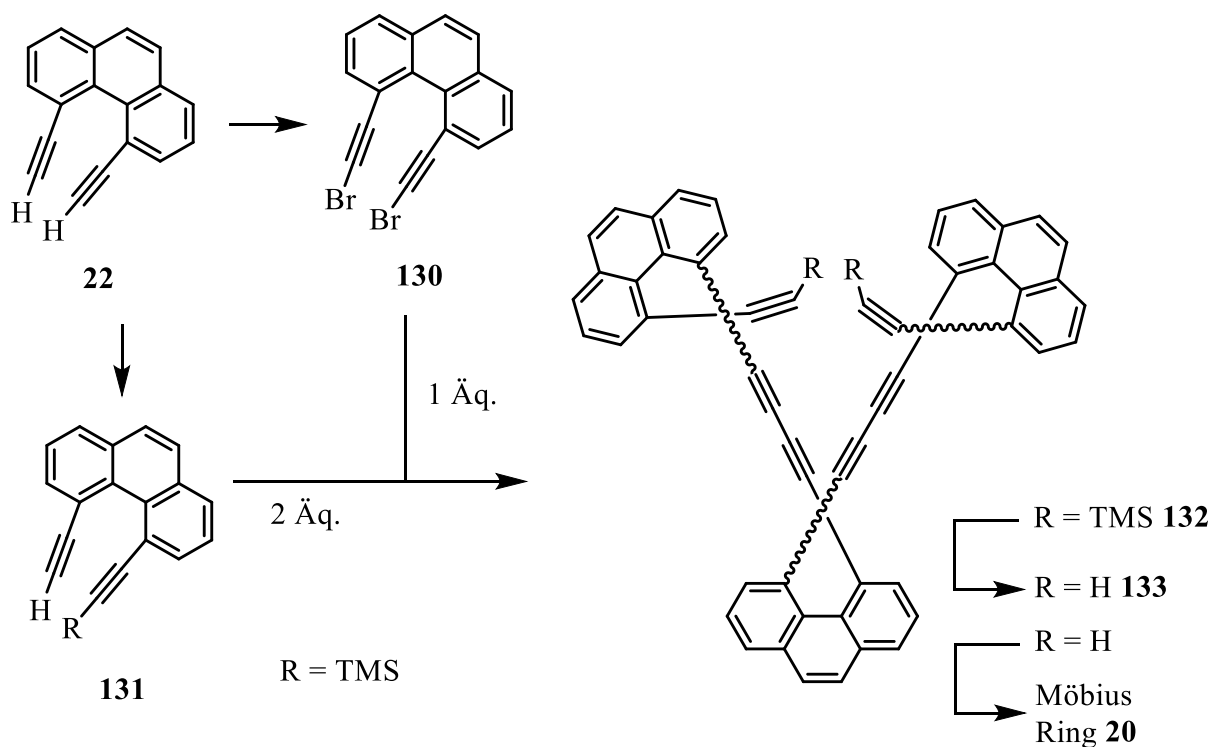


Abb. 3-62: Syntheseübersicht zum Trimer **20**.

Die Bausteine können jeweils in einem Schritt modifiziert werden um dann im Verhältnis von 2:1 zum Trimer **132** zu reagieren. Mit einem Äquivalent der Base Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) kann das Alkin **22** deprotoniert und anschließend mit einer Silylgruppe geschützt werden. Da die Alkingruppen relativ dicht beieinander liegen, wurde zur Schützung TMS-Chlorid verwendet, welches die kleinste der Silylschutzgruppen darstellt. Auf diese

Weise konnte die Verbindung **131** in einer Ausbeute von 17 % isoliert werden. Die Ausbeute ist so gering, da überwiegend die doppelt-geschützte Verbindung **27** entstand und ebenfalls Edukt **22** in der Reaktionslösung verblieb (Abb. 3-63). Da die beiden „Nebenprodukte“ jedoch weiterverwendet werden konnten (das doppelt-geschützte Phenanthren **27** kann einfach wieder entschützt werden), war die geringe Ausbeute der gewünschten Verbindung **131** unproblematisch.

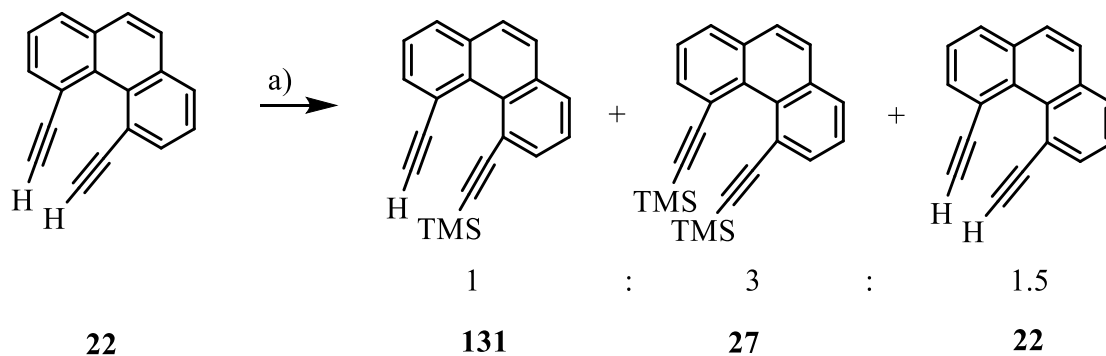


Abb. 3-63: Übersicht der Schützung des Monomers **22** mit TMS-Cl und den Anteilen der jeweiligen Produkte.
a) NaHMDS, TMS-Cl

Zur Synthese der doppelt-bromierten Verbindung **130** sollte analog einer Vorschrift von ISOBE *et al.* vorgegangen werden.^[236] SCHALLER konnte nach dieser bereits das Binaphthyl **21** in nahezu quantitativer Ausbeute mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zur Bromverbindung umsetzen.^[5] Analog wurde für die Reaktion das Alkin **22** in Aceton mit einem leichten Überschuss an NBS vorgelegt und mit Silbernitrat versetzt (Abb. 3-64). Nach 16-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt zeigte zehn verschiedene Substanzen auf der DC-Platte und auch nach der säulenchromatischen Reinigung konnte das Dibromid **130** nicht beobachtet werden. Es lag die Vermutung nahe, dass durch das in der Reaktion enthaltene Silber und die Nähe der zwei Alkinsubstituenten Nebenreaktionen auftraten.

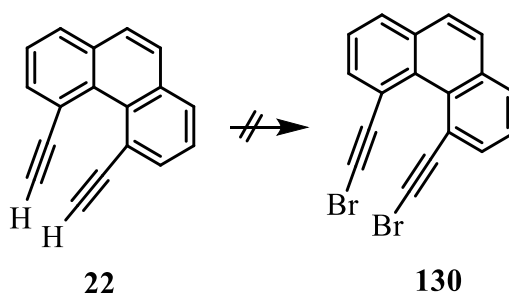


Abb. 3-64: Versuch zur Synthese des Dibromides **130** durch Silbernitratkatalyse.

Es ist bekannt, dass Silber eines der am stärksten aktivierenden Reagenzien von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen ist, weshalb es oftmals auch alkinophil genannt wird.^[237,238] Neben einer σ -Bindung an das Alkin ist auch eine π -Bindung möglich. Infolge der π -Koordinat ion des Silbers oder eines anderen Metalls kann ein Angriff auf das aktivierte Alkin erfolgen. In Abb. 3-65 ist ein Beispiel für einen Angriff nach der Silberanlagerung dargestellt. Über die Produkte lässt sich nur mutmaßen, jedoch sind in der Literatur ähnliche Synthesen publiziert, beispielsweise eine Hexadehydro-Diels-Alder-Reaktion mit drei Alkinen.^[239,240] Bei der hier gezeigten Reaktion könnte die Bildung des Pyrens (Aromatisierung) **134** der dirigierende Faktor sein.

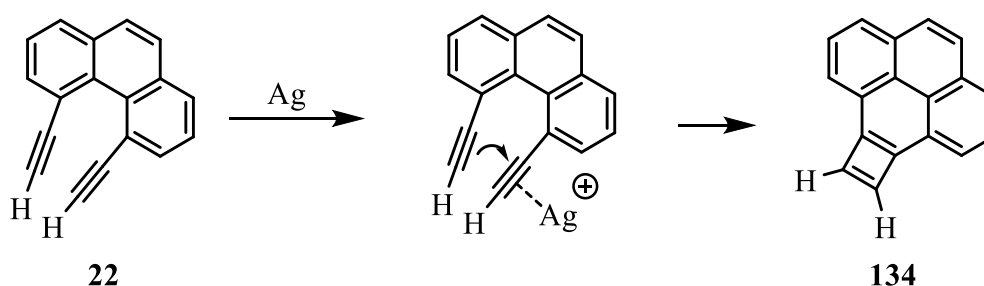


Abb. 3-65: Schema einer Addition von Silber an ein Alkin und anschließender Angriff des anderen Alkins.

Während der Funktionalisierung des Bausteins **22** wurde festgestellt, dass dieser in Lösung zur Zersetzung neigt. So verfärbt sich die farblose Lösung schnell in eine hellgelbe. Ebenso geht der farblose Feststoff nach einiger Zeit in einen hellgelben über. Belichtete Lösungen der Verbindung zeigten bei Messungen im UV-Vis-Spektrometer eine Zersetzung. Dadurch ist für den schrittweisen Weg zum Trimer (vgl. Abb. 3-62) für jede Stufe von einer geringen Ausbeute auszugehen, da sich das Monomer **22** auch unter Lichtausschluss zersetzt. Die einfachgeschützte Verbindung **131** verhielt sich in Tests ähnlich und zeigte eine geringe Stabilität.

Aus den genannten Gründen wurde auf einen schrittweisen Aufbau verzichtet und stattdessen der Ansatz der Cyclotrimerisierung verfolgt.

3.3.3.2 Cyclotrimerisierung

Der Ringschluss zum Trimer **20** ist nur möglich, wenn die axiale Chiralität von drei kombinierten Bausteinen **22** identisch ist. In diesem Fall könnten die offenen Trimere mit der Chiralität SSS und RRR geschlossen werden, sofern die Reaktion mit einem weiteren Baustein **22** oder mehrgliedrigem Molekül zu polymeren Ketten nicht schneller abläuft. Statistisch gesehen ist

aus diesem Grund die Entstehung des Trimers **20** relativ unwahrscheinlich. Deshalb zeugt es von Wichtigkeit, durch gewählte Änderungen der Synthese die Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken. Jedoch kann die stereochemische Verknüpfung des Bausteins **22** nicht gesteuert werden und die bevorzugte Bildung des Trimers **20** kann – außer durch eine Synthese unter Hochverdünnung – in keiner Weise beeinflusst werden.

Um die hohe Zahl an Nebenprodukten zu verringern (ein Tetramer besitzt bereits 10 Isomere), wurde versucht, die Isomere des chiralen Phenanthrens **22** zu trennen. Die Geräte im Institut waren dafür nicht geeignet. Daher wurde eine kleine Menge des Moleküls **22** zu einem Unternehmen geschickt, welches auf die Trennung chiraler Substanzen spezialisiert ist. Die Firma (Fa.) Daicel bietet an, im semi-präparativen bis präparativen Maßstab (0.5 bis 1 g Substanz) Komponenten aufzutrennen, sofern Vortests erfolgreich verlaufen. Für die Tests wurde die Substanz **22** mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen auf 59 Säulen und zwei unterschiedlichen Verfahren [Flüssigchromatographie (LC) und Überkritische Fluidchromatographie (SFC)] untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Übersicht der Versuche der Fa. Daicel zur Trennung des racemischen Gemisches an Phenanthren **22**.

Normalphasen LC-Trennung

Alkan/Alkohol	15 verschied. Säulen	1 Signal bis auf 1 Ausnahme
polare org. Lösungsmittel	15 verschied. Säulen	1 Signal
Nicht-konventionelle Lösungsmittel	7 verschied. Säulen	1 Signal
Alkan/MtBE	7 verschied. Säulen	1 Signal

SFC-Trennung

CO ₂ /Ethanol, CO ₂ /Methanol, CO ₂ /Isopropanol	7 verschied. Säulen	1 Signal
---	---------------------	----------

Wie in Tab. 2 zu sehen, war nur auf einer Säule eine Trennung möglich. Dabei handelte es sich um eine Säule des Typs CHIRALPAK AY-H, die mit einem Alkan-Alkohol-Gemisch betrieben wurde. Im erhaltenen Chromatogramm der Trennung ist jedoch erkennbar, dass es sich bei der zweiten Spezies nur um einen kleinen Anteil handelte (vgl. Abb. 3-66). Dieses Gemisch kann nicht aus zwei Enantiomeren bestehen, denn in diesem Fall wäre ein 50:50-Verhältnis zu erwarten, da zur Synthese keine chiralen Reagenzien oder enantiomerenangereicherte Verbindungen verwendet wurden. Eine Untersuchung über die Zirkulardichoisimus-Spektroskopie (CD-Spektroskopie), um festzustellen, ob es sich bei den beiden Komponenten um Enantiomere

handelt, war nicht möglich. Jedoch ist davon auszugehen, dass das zweite Signal ein oder mehrere Zersetzungsprodukte darstellt, welche bereits in vorigen Untersuchungen beobachtet wurden. Die Probe konnte nach der Untersuchung wieder zurückerhalten werden und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war bis auf minimale Verunreinigungen sauber. Folglich gelang auf diesem Weg keine Trennung der Enantiomere des 4,5-Phenanthrendiins (**22**).

ANALYSIS REPORT

CE-16196 / diethynylphenanthrene

Best hint

CHIRALPAK[®] AY-H (250x4.6 / 5 μm)
 n-Heptane/2-PrOH 98:2
 1mL/min; 25°C
 UV-320nm

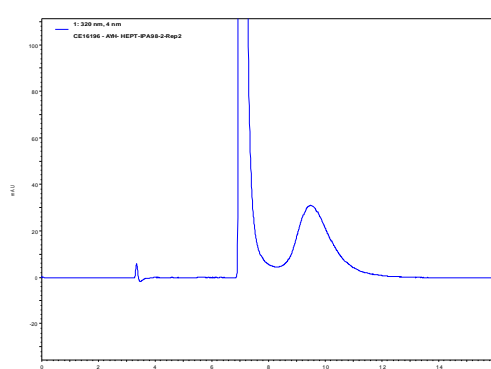
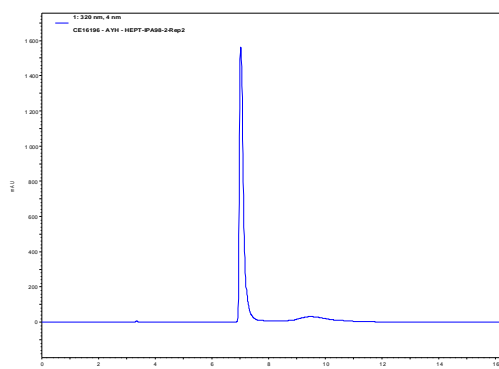
**Ratio 90/10 (at 350nm)**

Abb. 3-66: Übersicht der Chromatogramme zur Trennung des Phenanthrens **22**. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung der zweiten Spezies gezeigt.

Eine weitere Möglichkeit zur Trennung der Enantiomere bestand durch die Unterstützung des Arbeitskreises von Prof. SHEN der Harbin Engineering University, China. Dieser bot an, die Trennung des geschützten Phenanthrens **27** in die Enantiomere auf mehreren chiralen Säulen zu untersuchen. Bei dem Baustein **21** von SCHALLER gelang es dieser Arbeitsgruppe zu einem früheren Zeitpunkt bereits, diesen in die Enantiomere aufzuspalten. Der TMS-geschützte Baustein **27** wurde als erstes auf einer Vielzahl an chiralen Säulen untersucht. Über die vier vom Arbeitskreis am meisten verwendeten chiralen Säulen (Chiralcel OD, Chiralpak OJ, Chiralcel OJ und Chiralpak AS) konnte über Normalphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

(HPLC) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan/Isopropanol oder reinem Hexan keine Trennung erzielt werden. Auch ein Wechsel auf polare, organische Lösungsmittel führte zu keiner Verbesserung.

Auf Grund dessen wurde an der Harbin Engineering University versucht, den lichtempfindlichen Phenanthren-Baustein **22** mit den Möglichkeiten vor Ort zu trennen. Jedoch waren auch bei diesem alle Versuche zur Trennung erfolglos. Deshalb konnte die Cyclotrimerisierung nicht mit nur einem Enantiomer durchgeführt werden, wodurch die Ausbeute um ein Vielfaches hätte erhöht werden können. Hingegen musste vom racemischen Gemisch der Verbindung **22** ausgegangen werden.

Zur Synthese des Trimers **20**, ausgehend vom Monomer **22**, können mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Es folgt kurz eine Gegenüberstellung der klassischen Methoden zur Herstellung von 1,3-Diinen. Im Allgemeinen findet die Synthese über eine oxidative Homokupplung terminaler Alkine statt. Erste Möglichkeiten zur Herstellung wurden im Jahr 1869 von GLASER erarbeitet.^[241,242] Dieser erkannte, dass das Kupfersalz des Phenylacetylen **135** unter Luftzugabe eine oxidative Dimerisierung zum Diphenyl-diacetylen **136** durchläuft (Abb. 3-67). Schwierigkeiten gab es bei dieser und ähnlichen Verbindungen jedoch durch die schlechte Löslichkeit des Kupferacetylen und dessen Empfindlichkeit bezüglich explosionsartiger Zersetzung. Kurze Zeit später konnte dennoch unter anderem durch BAEYER der Nutzen der Reaktion mit der Synthese von Indigo bewiesen werden.^[243,244]

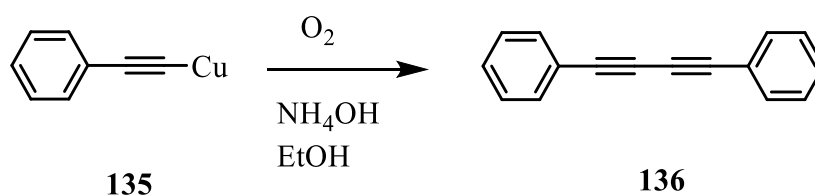


Abb. 3-67: Übersicht der Glaser-Kupplung aus dem Jahr 1869.

Die Reaktionssicherheit wurde 1956 von EGLINTON und GALBRAITH verbessert, indem diese Acetylene mit einer stöchiometrischen Menge eines Kupfer(II)-Salzes in methanolischem Pyridin umsetzten.^[245] Von HAY wurde ebenfalls eine Methode zur ersten aeroben Kupplung von Alkinen entwickelt, die den Vorteil hatte, mit nur geringen Mengen an Kupfer abzulaufen.^[246] Unter Beigabe von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) konnte zudem die Löslichkeit von Kupfer(I)chlorid und der Kupferacetylen-Zwischenstufe in einer Vielzahl an organischen Lösungsmitteln erhöht werden (vgl. Abb. 3-68).

Die zwei genannten Methoden waren überwiegend bei Homokupplung zweier Alkine eingesetzt worden, da sie bei zwei unterschiedlichen Alkinen zu einem stochastischen Gemisch von Homo- und Heterokupplungsprodukten führen. Dafür konnte jedoch auf die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung, bei welcher ein Brom-Alkin mit einem terminalen Alkin zur Reaktion gebracht wird, zurückgegriffen werden.^[245]

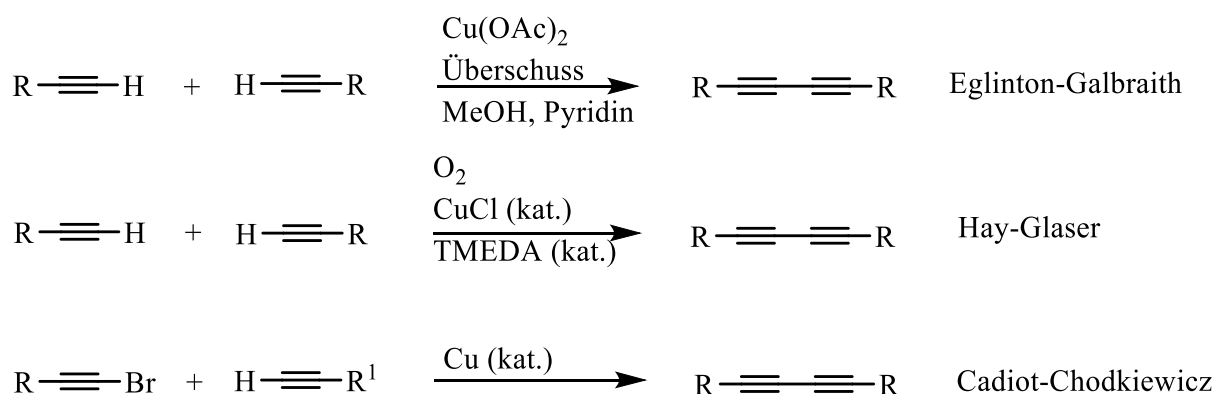


Abb. 3-68: Möglichkeiten zur Synthese von konjugierten 1,3-Diinen.^[247]

Bei den aufgezählten Reaktionen gibt es Parameter, die variiert werden können. Einer ist die Wahl des Kupfer(I)Salzes. Daneben können das Oxidationsmittel, der pH-Wert der Reaktionslösung oder die Reaktionszeit verändert werden. Ebenso kann auch das Lösungsmittel getauscht werden oder der Typ des Alkins (aliphatisch oder aromatisch), wovon Letzteres in der vorliegenden Arbeit nicht in Frage kommt, da das Phenanthren-System **22** Voraussetzung zur Darstellung des Trimers **20** ist.

Der erste Versuch zur Cyclotrimerisierung, ausgehend von dem Monomer **22**, wurde analog einer Quelle von DOONAN *et al.* mit einem Gemisch zweier Kupfersalze unternommen.^[248] Diese erlauben die Darstellung von käfigartigen Makrocyclen, die unter hoher Verdünnung über Alkine verknüpft werden.

Für die Synthese des Trimers **20** wurden unter Stickstoffatmosphäre 45 äq. an Kupfer(I)chlorid und 65 äq. an Kupfer(II)acetat als Oxidationsmittel vorgelegt und mit Pyridin aufgenommen. Über eine Spritzenpumpe wurde 1 äq. des Alkins **22**, gelöst in Pyridin, über zwei Stunden zugegeben. Nach zwei weiteren Stunden erfolgte eine Kontrolle über Matrix-Assistierte-Laser-Desorption-Ionisierungs(MALDI)-Massenspektrometrie, bei der neben dem Produkt auch größtenteils das Dimer, aber auch Tetramer und offenes Trimer gefunden wurden. Eine Reak-

tionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (DC) war auf Grund der hohen Verdünnung und der Ähnlichkeit der Produkte nicht möglich. So wurde die Reaktionslösung weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ein weiteres MALDI-Spektrum aufgenommen. Da in diesem keine Änderung zu sehen war, wurde die Lösung auf 70 °C erhitzt. Nach einem Tag wurde zusätzlich Druckluft zur Oxidation über eine Kanüle in die Lösung geleitet und zwei Tage später die Reaktionslösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt zeigte eine Vielzahl an Fraktionen auf der DC-Platte. Eine anschließende Säulenchromatographie lieferte einige Fraktionen, von welchen jedoch kein sauberes NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Dies war nicht verwunderlich, da sich die erwarteten Nebenprodukte kaum vom gewünschten Trimer **20** unterscheiden und es hierzu noch eine große Zahl an Isomeren gibt, die sich bilden können.

Weiterhin sind Nebenreaktionen denkbar, wie eine von YAMAMOTO *et al.* beschriebene.^[249] Diese tritt auf, da das verwendete Kupfer(I)chlorid häufig auch Verunreinigungen an Kupfer(II)chlorid enthalten kann. Dadurch werden die Kupferacetylen-Zwischenstufen - in dem Beispiel ein Bis-kupfer(I)acetylid **137** - chloriert und es resultiert die Bis-vinylkupfer-Verbindung **138**, welche anschließend zum Bicyclus **139** reagiert (Abb. 3-69).

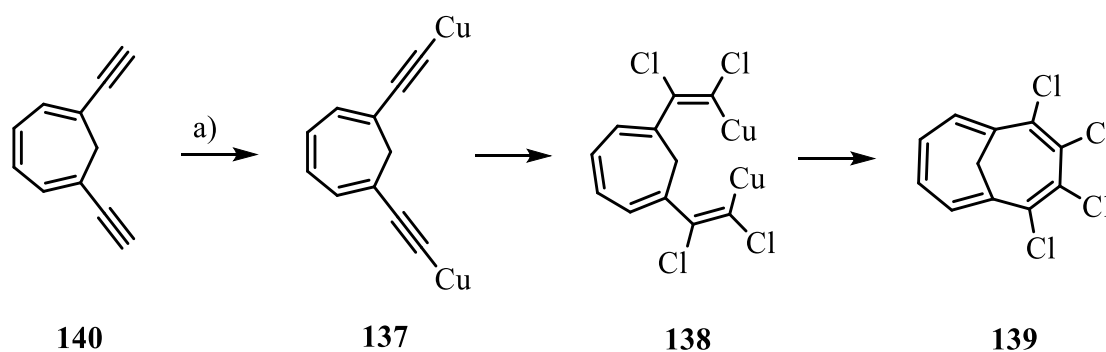


Abb. 3-69: Beispiel einer literaturbekannten Nebenreaktion, die in ähnlicher Form bei der Trimerisierung des Phenanthrens **22** auftreten könnte.^[249] a) Cu(II)Cl

Durch den Arbeitskreis von ANDERSON, welcher sich mit der Synthese von Porphyrinen, die über Alkindimerisierung verknüpft werden, beschäftigt, war bekannt, dass die Reaktionen besser ablaufen, wenn der Katalysator eine bestimmte Geometrie besitzt.^[250–252] Für die Reaktion soll die Anordnung des Palladiums im Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid optimal sein. Unter Hochverdünnung stellte der Arbeitskreis ANDERSON größere Strukturen her (vgl. Abb. 3-70). So war es möglich, aus dem Porphyrin **140** mit Hilfe eines Templats das Pentamer

141 zu synthetisieren. Zur Verknüpfung der Alkine werden hierbei neben dem Palladiumkatalysator noch Kupfer(I)iodid, Diisopropylamin und 1,4-Benzochinon als Oxidationsmittel in Toluol verwendet.

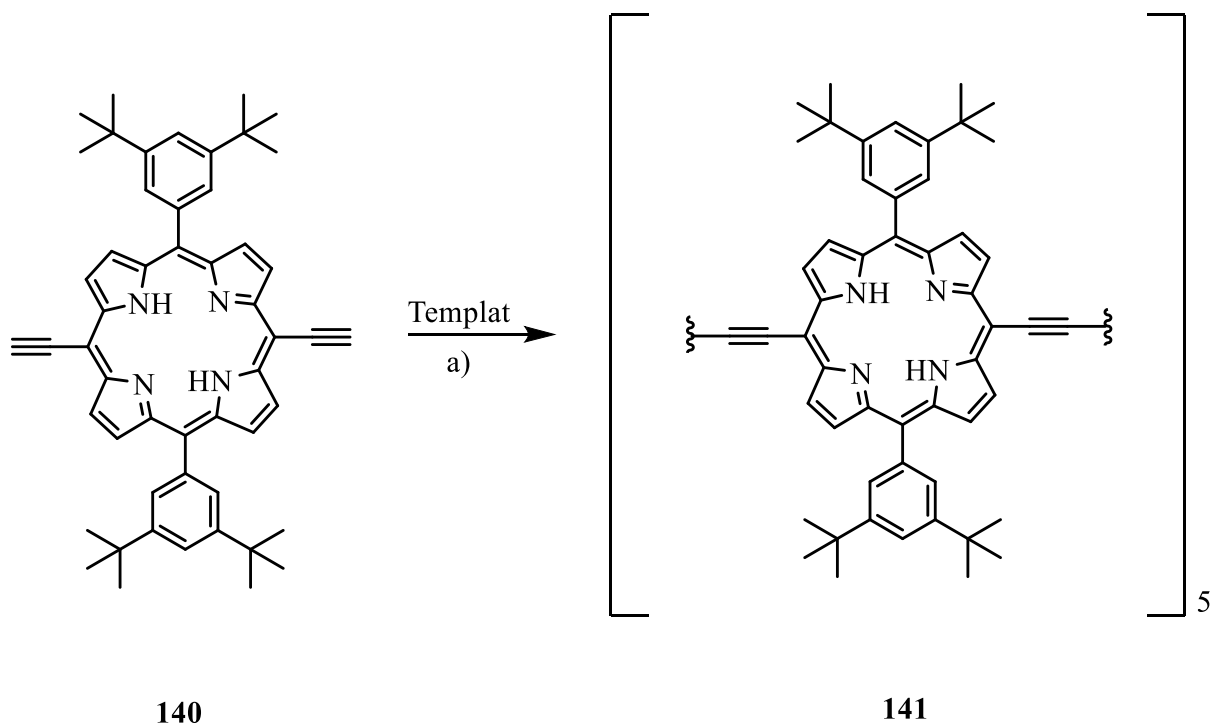
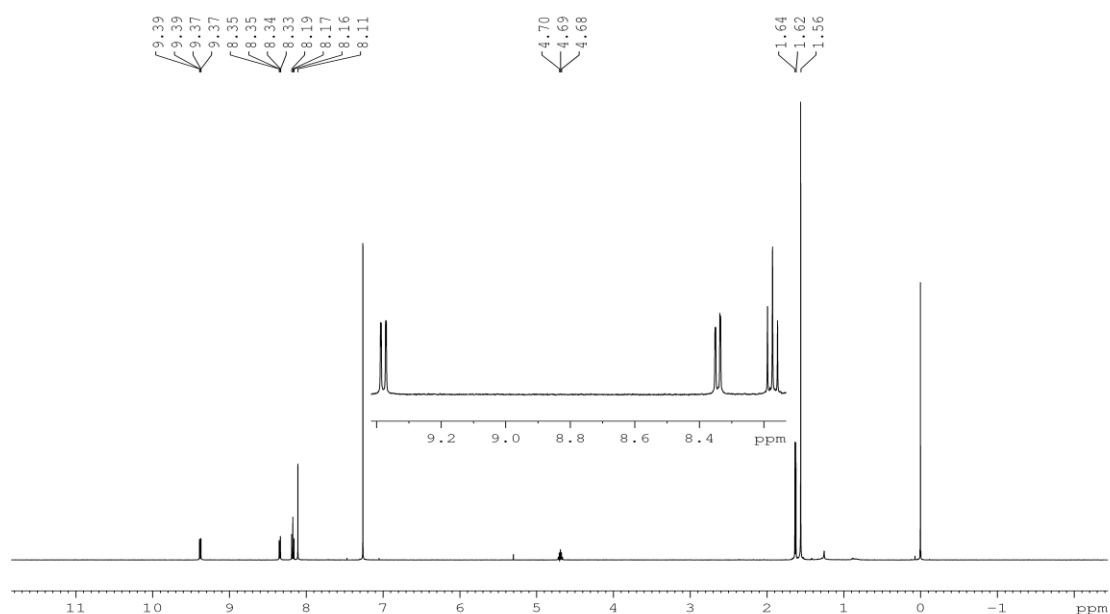


Abb. 3-70: Übersicht einer templatgestützten Synthese über eine Alkindimerisierung. a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, Cu(I), DIPA, Benzochinon

Für die Synthese des Trimers **20** wurde das 4,5-Phenanthrendiin (**22**) in Toluol gelöst und mit einer Spritzenpumpe über 14 Stunden zu einer Lösung aus Diisopropylamin, Palladiumkatalysator, Kupfer(I)iodid und Benzochinon in Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch sollte mit Hilfe der HPLC untersucht werden, weshalb vor der Zugabe des Phenanthrens **22**, nach Abschluss der Zugabe und nach 16 Stunden Rühren Proben genommen wurden. Durch die Messungen mittels HPLC konnte jedoch keine eindeutige Produktbildung festgestellt werden, da hierfür zu viele Signale im Chromatogramm vorlagen. Nach zweitägigem Rühren wurde die Reaktionslösung aufgearbeitet und ein EI-Massenspektrum des Rohproduktes aufgenommen. Es wurden nur Massen (m/z) unter 400 und eine von 649 (Trimer **20** +H-C₂) gefunden. Jedoch ließ sich mittels MALDI das Trimer nachweisen. Das Rohprodukt wurde per Säulenchromatographie vorgereinigt und anschließend mit einer Recycling-HPLC weiter aufgetrennt. An diese war eine Gel-Permeations-Chromatographie(GPC)-Säule angeschlossen, welche nach einem

Größenausschlussverfahren Substanzen unter 1000 g/mol auftrennt. Alle darüberliegenden Moleküle sollten optimalerweise auf der angeschlossenen Vorsäule verbleiben. Das Produkt **20** mit einer Masse von knapp 700, offenes Trimer und Dimer sowie Monomer müssten die Vorsäule durchlaufen. Durch mehrere Recycling-Cyclen wurde das vorgereinigte Rohprodukt über die HPLC aufgespalten. Hierbei konnten neben zwei sauberen Fraktionen (die Massenspektren zeigten deutlich geringere Massen als die der Zielverbindung **20**) viele andere, die im NMR keinen Hinweis gaben, isoliert werden. Die sauberen Fraktionen lieferten einen vollständigen NMR-Spektrensatz, wodurch mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, dass es sich dabei um das Trimer **20** handelt. Zwar stimmten die Signale des $^1\text{H-NMR}$ mit den zu erwartenden der gewünschten Verbindung **20** überein, jedoch fanden sich ebenfalls Integrale einer Isopropylgruppe, die im passenden Verhältnis dazu vorhanden waren (vgl. Abb. 3-71). Bei weiterer Betrachtung des Kohlenstoff-NMR-Spektrums ist aufgrund der starken Verschiebung des Signals bei 170 ppm zu folgern, dass es sich nicht um eine reine Kohlenwasserstoffverbindung handeln kann, da in diesem Bereich normalerweise Carbonyle oder ähnliche elektronenreiche Verbindungen, zu finden sind.



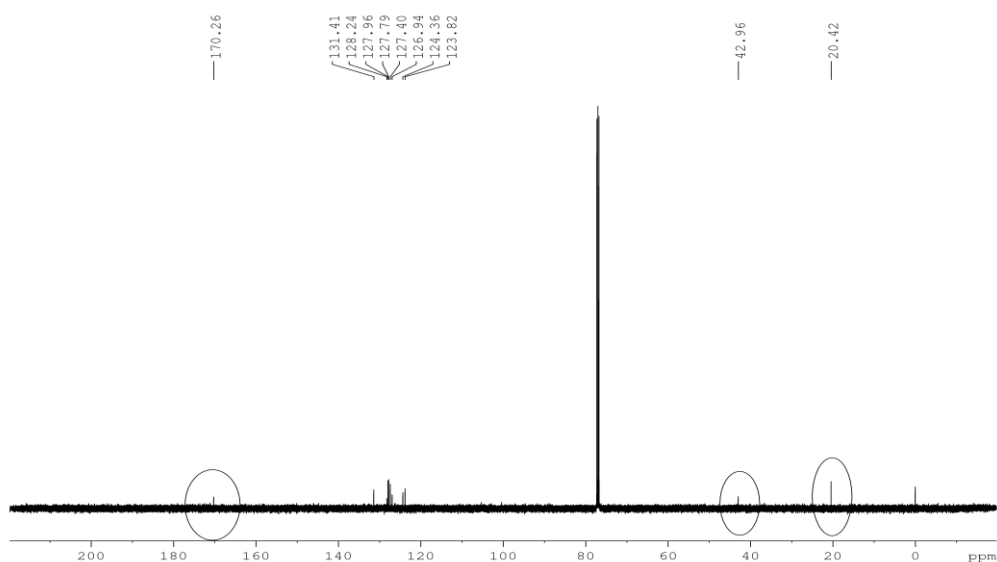


Abb. 3-71: Übersicht der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eines Produktes der Cyclotrimerisierung. Die unpassenden Signale sind im Spektrum des ^{13}C -NMRs markiert.

Anschließend konnten zusätzlich Kristalle von beiden Fraktionen generiert werden. Nur ein Kristall lieferte ein Ergebnis für eine plausible Struktur. Dadurch ist die starke Verschiebung im NMR zu erklären. Bevor eine Reaktion mit einem anderen Monomer stattfand, ging das Phenanthren eine intramolekulare Reaktion zu einem größeren Ring ein. Daraus resultiert eine Pyrenstruktur (vgl. Abb. 3-72), bei der Fragmente des Diisopropylamins, der Reaktionslösung und auch zusätzliche Sauerstoffatome zu erkennen sind. Diese Struktur zeigt, dass die Reaktion zum Trimer **20** auf diesem Weg nicht möglich ist. Die räumliche Nähe der Alkine im 4,5-Phenanthrendiin (**22**) scheint hier problematisch zu sein, wodurch die Nebenreaktion begünstigt wird.

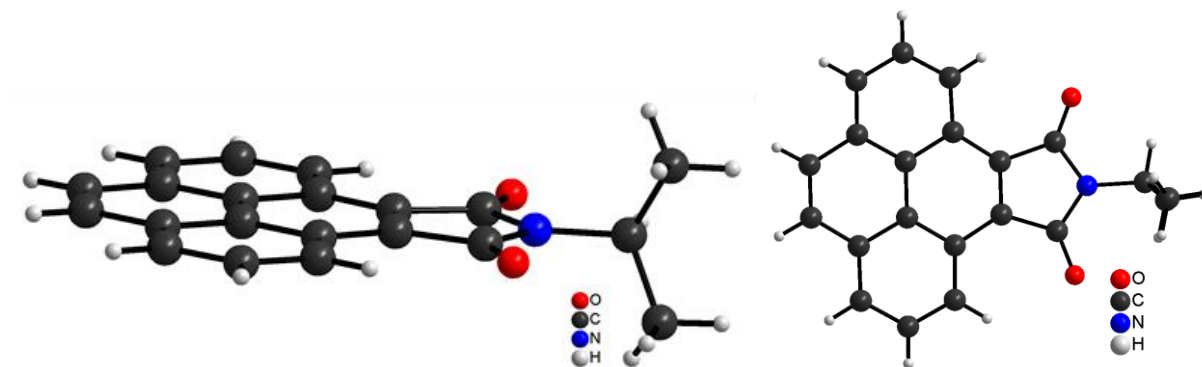


Abb. 3-72: Schema der Struktur, welche bei der Kristallisierung einer Fraktion der Cyclotrimerisierung erhalten wurde.

Von SCHALLER konnte das offene Trimer mit Kupfer(II)Acetat in Pyridin und Methanol (Eglington-Kupplung) in die geschlossene Struktur **18** überführt werden.^[5] Jedoch führten auch diese Synthesebedingungen bei der Cyclotrimerisierung des 4,5-Phenanthrendiins (**22**) nicht zum gewünschten Ziel.

3.3.3.3 Versuch zur Synthese eines Dimers

Da Cyclotrimerisierung und der schrittweise Aufbau zur Zielverbindung **20** nicht erfolgreich waren, wurde versucht, das dimere Phenanthren zu synthetisieren. Hierfür sollte zuerst eine ähnliche Modifikation wie bei dem schrittweisen Aufbau des Trimers **20** angestrebt werden. Das Monomer **22** wurde daher an den Alkinen einfach geschützt, um über das freie Alkin eine Dimerisierung eingehen zu können (Abb. 3-73). Außerdem wurde die sterisch anspruchsvollere Schutzgruppe Dimethylhexylsilyl (DMTS) verwendet, mit welcher SCHALLER eine Einfachschätzung des Binaphthyls **21** in hohen Ausbeuten verwirklichen konnte.^[5]

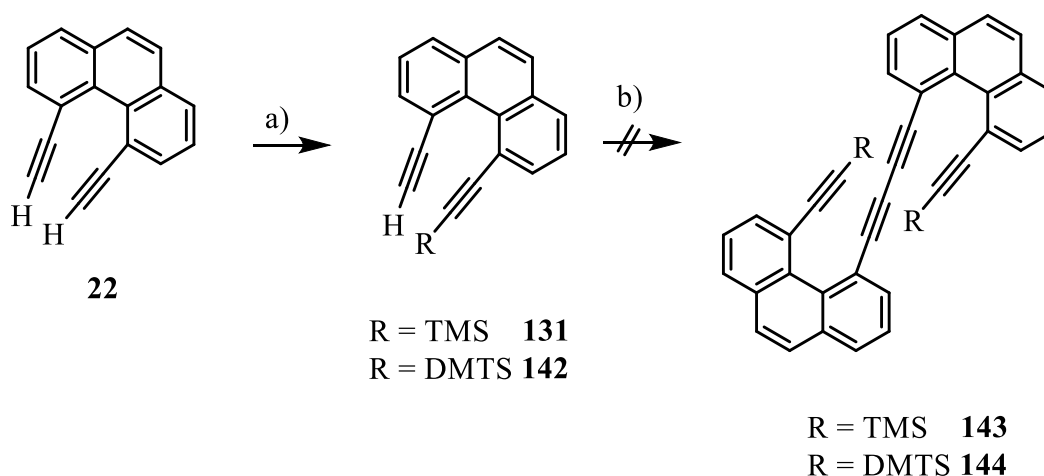
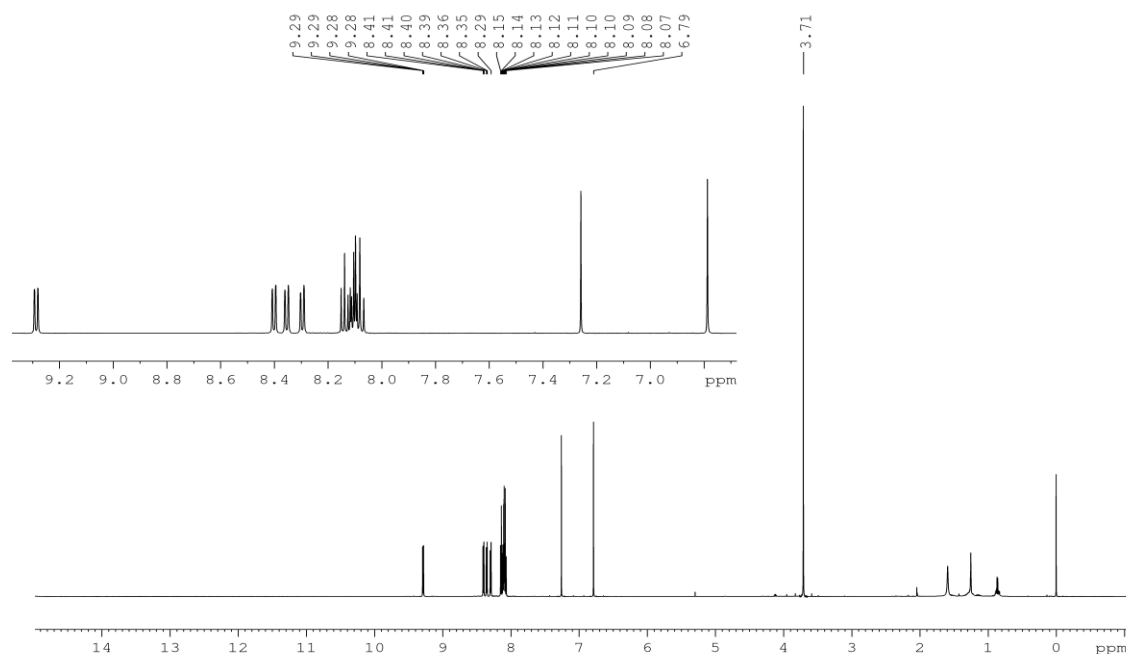


Abb. 3-73: Übersicht zum dimeren Phenanthren **143/144**. a) NaHMDS, Silylchlorid; b) Kupferkatalyse

Mit einem Äquivalent der Base Lithium-bis(trimethylsilyl)amid konnte ein Alkin des Bausteins **22** deprotoniert und im Anschluss durch Zugabe des Silyl-Chlorids geschützt werden. Nach der Aufreinigung gelang es das DMTS-geschützte Phenanthren **142** in einer guten Ausbeute von 74 % herzustellen. Die Ausbeute konnte in diesem Fall im Vergleich zum TMS-geschützten Baustein **131** deutlich erhöht werden.

Zur Dimerisierung wurden anschließend die Reaktionsbedingungen der Trimerisierung gewählt, um die entstandenen Produkte vergleichen zu können. Daher wurde das einfach-geschützte Monomer **142** in Methanol und Pyridin mit Kupfer(II)acetat umgesetzt. Die Lösung

wurde erst bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt. Da das anschließend aufgenommene MALDI-Spektrum keine Anzeichen eines Dimers zeigte, wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht. Eine Polymerisierung war nicht zu erwarten, da die Phenanthrene **131/142** nur über eine reaktive Stelle verfügen. Nach 24 und 48 Stunden wurden zur Reaktionskontrolle Proben entnommen, jedoch waren die MALDI-Spektren nicht aussagekräftig, da teilweise Signale enthalten waren, die bei der erneuten Messung nicht mehr auftraten. Daher wurde die Reaktionslösung nach drei Tagen aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. Die NMR-spektroskopische Analyse der Fraktionen zeigte, dass neben einer sauberen Verbindung nur Spezies vorlagen, über welche keine genaueren Informationen erlangt werden konnten. Von der reinen Verbindung konnten keine Kristalle zur Untersuchung erhalten werden, dennoch kann aufgrund des NMR-Spektrums ausgeschlossen werden, dass es sich um das gewünschte Dimer **141** handelt. Der Vergleich des Nebenproduktes der Trimerisierung (vgl. Abb. 3-71) zeigt, dass hier erneut eine starke Verschiebung eines Kohlenstoffatoms in eine Region der Carbonyle stattfand, was eine Bildung der gewünschten dimeren Verbindung **144** ausschließt (s. Abb. 3-74).



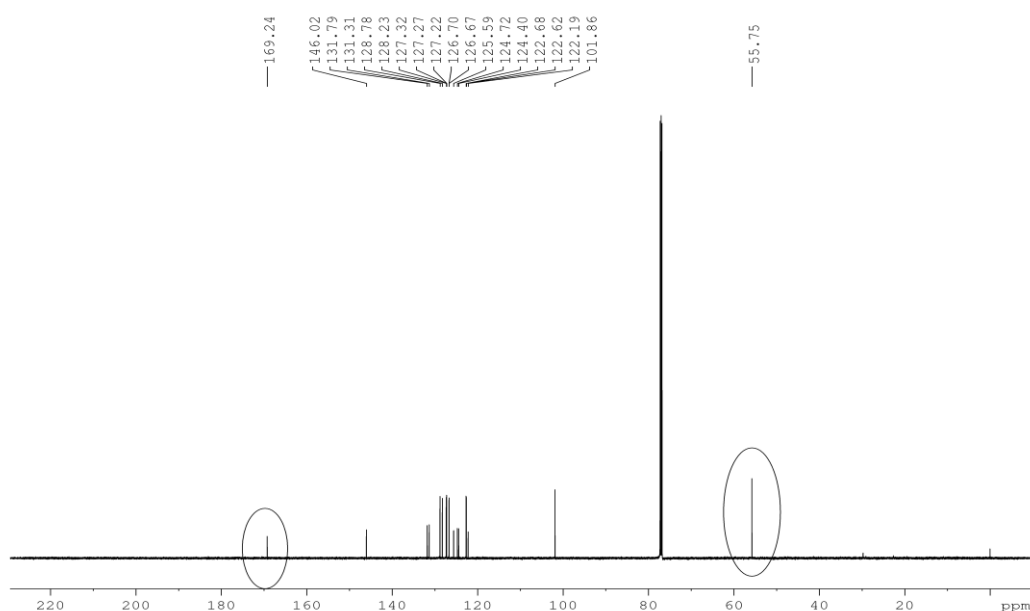


Abb. 3-74: Übersicht der NMR-Spektren eines Nebenproduktes bei der Dimerisierung des Phenanthrens **142**. Zum 4,5-Phenanthrendiin (**22**) unpassende Signale wurden im ^{13}C -NMR-Spektrum gekennzeichnet.

Um ausschließen zu können, dass das Dimer **144** aufgrund der Größe der Schutzgruppe nicht gebildet werden konnte, wurde der Versuch mit dem einfach-TMS-geschützten Phenanthrendiin **131** wiederholt. Dieses wurde mit Kupfer(II)acetat in einer Mischung aus Methanol und Pyridin zwei Stunden bei Raumtemperatur und anschließend drei Tage bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgetrennt. Hierbei konnte keine saubere Fraktion einer Verbindung isoliert werden. Die MALDI-Spektren zeigten auch keine Masse des Dimers (594), sondern nur welche im 300er-Bereich und eine über 600. Diese waren ebenfalls bei der Untersuchung des Rohproduktes der Trimerisierung gefunden worden.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktionsbedingungen auch bei einer Dimerisierung, welche bei einer glatt ablaufenden Kupplung lediglich das dimere Produkt **143** in hohen Ausbeuten liefern sollte, nicht zielführend sind. Somit hat sich die Vermutung bestätigt, dass auf den eingeschlagenen Wegen keine Trimerisierung mit dem Phenanthrendiin **22** erfolgen kann. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist dies auf die Nähe der Alkine zueinander zurückzuführen. Dort findet anscheinend eine Nebenreaktion unter Metallkatalyse statt. Diese wurde bereits bei der Reaktion des Diins **22** zum Dibromphenanthrendiin **130** erwähnt. Hier inserierte das Silber vermutlich zwischen die Alkine und führte so zu ungewollten Nebenreaktionen. Auch

beim Kupfer sind ähnliche Reaktionen denkbar, welche ebenfalls durch die Isolierung des Pyren-Nebenproduktes (vgl. Abb. Abb. 3-72) bestätigt werden. Modifikationen der gängigen Reaktionen zur Trimerisierung aus Abb. 3-68, die ohne Kupferkatalyse ablaufen, sind nicht bekannt. Daher kann mit dem Baustein **22** die Reaktion zum Trimer **20** nicht wie beim Binaphthyl **21** verfolgt werden.

Dennoch sind in der Literatur eine Vielzahl an Produkten zu finden, die auf einem ähnlichen Syntheseweg hergestellt wurden (vgl. Abb. 3-75).^[199,253,254] Diese besitzen auch häufig Alkine in direkter Nachbarschaft und nur in seltensten Fällen werden Nebenreaktionen beschrieben.

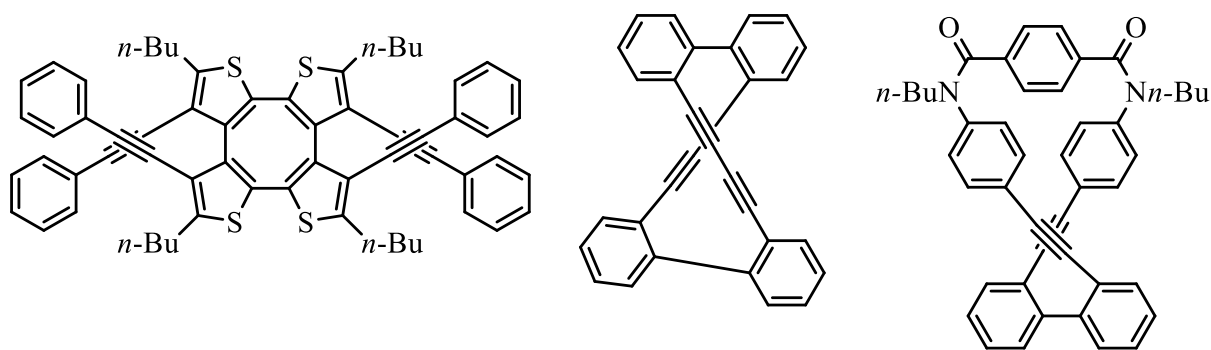


Abb. 3-75: Übersicht einiger Strukturen mit ähnlicher Nähe der Alkine, bei denen eine Synthese problemlos möglich war.

Bei dem Versuch der Synthese des Binaphthyls **145**, das über zwei Alkine verknüpft ist, war ein Nebenprodukt **146** von STAAB *et al.* zu beobachten.^[255] Für die Verknüpfung wurde 1-Ethynyl-8-iodnaphthalin (**147**) unter Kupferkatalyse in Pyridin umgesetzt, jedoch konnte das erwartete Produkt 7,8,15,16-Tetrahydrodinaphthol[1,8-*ab*;1,8-*fg*]cyclododecen (**145**) nicht erhalten werden. Stattdessen wurde eine Verbindung mit zwei weiteren Wasserstoffatomen, das Zethren (**146**) erhalten (Abb. 3-76). Unter den gewählten Reaktionsbedingungen war die Verbindung **145** wahrscheinlich nicht stabil, weshalb diese weiterreagierte und eine Bildung des Dibenzotetracens **146** stattfand.

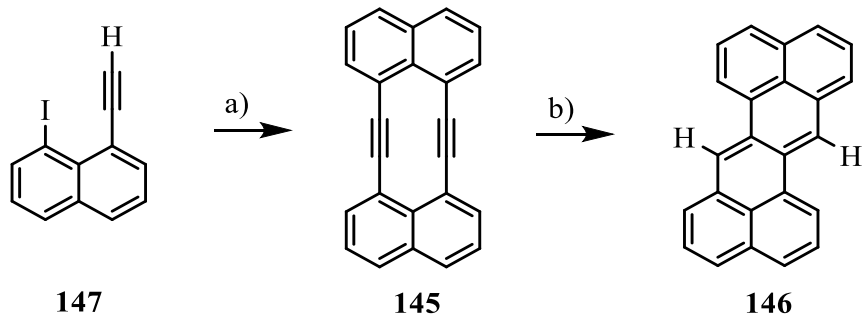


Abb. 3-76: Übersicht einer kupferkatalysierten Reaktion, bei der eine Nebenreaktion unter zwei benachbarten Alkinen auftrat. a) Kupferkatalyse; b) Ringschluss

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich ein Reaktionsweg entwickelt werden, um das 4,5-Phenanthrendiin (**22**) herzustellen. Dieser wird in Kapitel 4.1 beschrieben. In Kapitel 4.2 wird der Weg zum Dimer des Phenanthrendiins **22** und auch die Herausforderung der Synthese des trimeren Ringes **20** zusammengefasst. Mit dem Kapitel 4.3 soll ein kurzer Ausblick über Modifikationen und Verbesserungen bei der Synthese eines trimeren, aromatischen Möbius-Ringes gegeben werden.

4.1 Synthese des Bausteins für die Trimerisierung

Zur Synthese des 4,5-Phenanthrendiins (**22**) wurde zunächst der Weg über die Photocyclisierung von Stilbenen gegangen. Bereits von HENNINGS und SCHALLER wurden diesbezüglich erste Schritte ohne Erfolg unternommen.^[5,141]

In der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich neue Syntheserouten entwickelt und umgesetzt, mit dem Ergebnis, Substituenten in ein mit zwei Alkinen ausgestattetes Stilben-System einführen zu können. Diese Substituenten sollten es ermöglichen, dass eine Vororientierung für die nachfolgende Synthese gegeben ist (vgl Abb. 4-1).

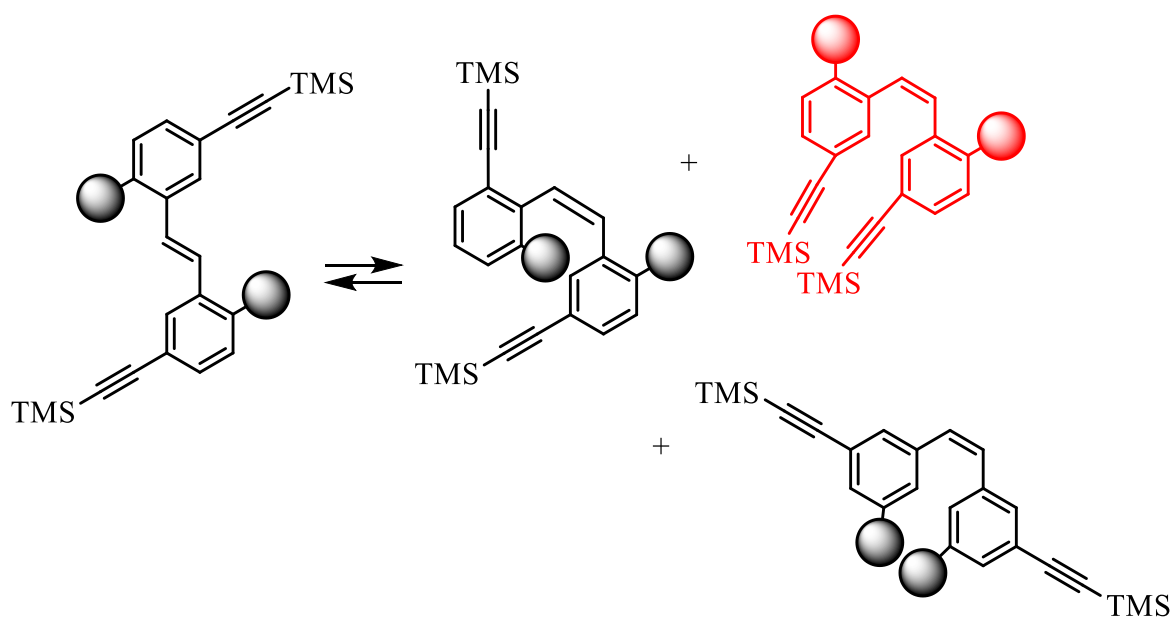


Abb. 4-1: Übersicht eines Beispielstilbens mit Andeutung großer Substituenten. Die rote Verbindung besitzt die gewünschte Anordnung, die für die anschließende Photocyclisierung benötigt wird, um das gewünschte Phenanthren-System zu erhalten.

Indem Methyl-, *tert*-Butyl- oder Silyl-Reste die Stilbenstrukturen in die gewünschte Anordnung überführen, sollte eine Reaktion zum gewünschten Phenanthren leichter ermöglicht werden. Die Vorstufen für die Photocyclisierung konnten in den ersten beiden Fällen erfolgreich dargestellt werden (Methyl- und *tert*-Butyl-Rest), wohingegen beim Silyl-Stilben das Einführen einer Silyl-Gruppe fehlschlug (Abb. 4-2).

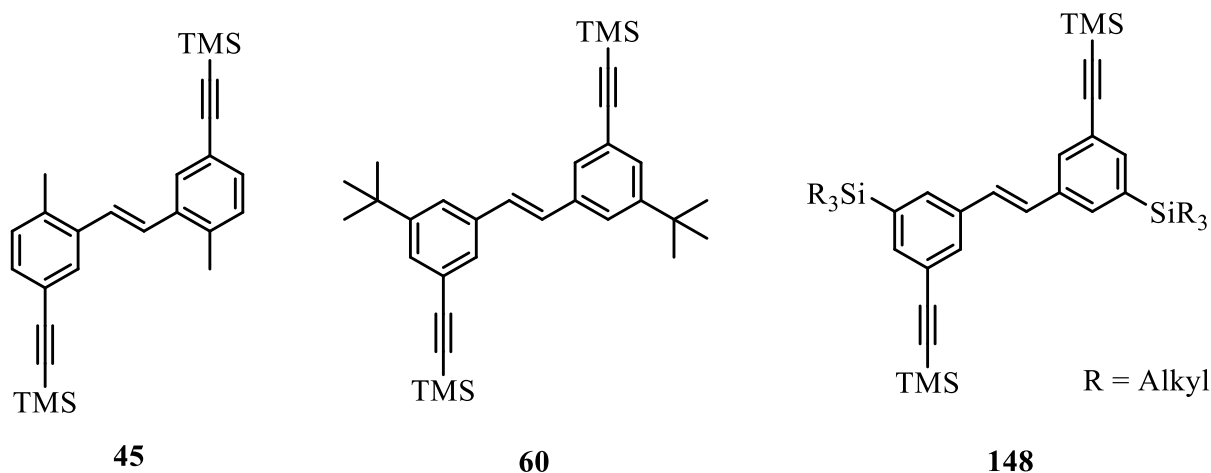


Abb. 4-2: Übersicht der im Hauptteil behandelten Stilbene.

Bei den anschließenden Versuchen zur Photocyclisierung konnten größtenteils nur die jeweiligen *cis*-Verbindungen isoliert werden. Im Fall des methylierten Stilbens **45** wurde als Hauptprodukt das durch Eliminierung entstandene Phenanthren **55** erhalten. Beim *tert*-Butylstilben **60** war nur die *cis*-Verbindung zu beobachten. Auch nach der Entschützung zum Stilben mit weniger sterisch gehinderten freien Alkinen **69** lag im Anschluss der Belichtung nur die *cis*-Verbindung vor (Abb. 4-3).

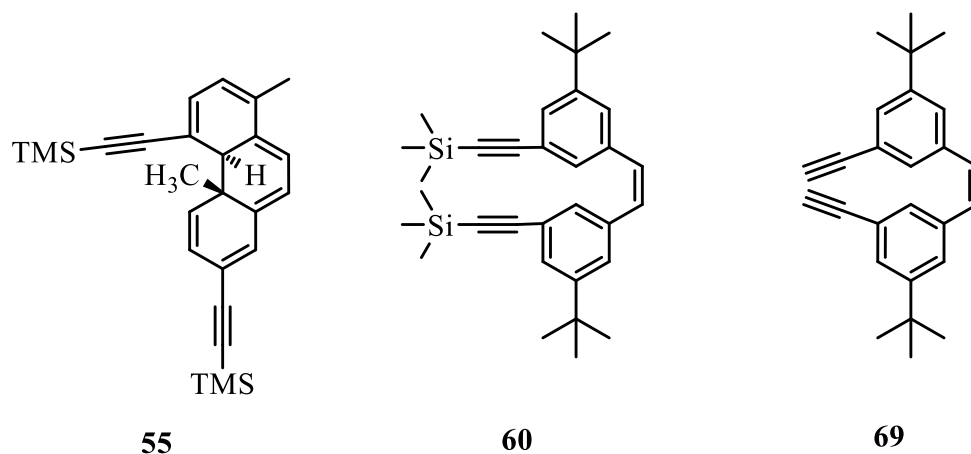


Abb. 4-3: Produktübersicht der Stilbensynthesen.

Da weder die *cis*-Verbindungen noch das Phenanthren **55** für die weiteren Reaktionen verwendet werden konnten, wurde ein anderer Syntheseweg entwickelt. Dieser führte über ein Biphenyl **89**, welches mit vier Halogenen substituiert war. Die TMS-geschützten Alkinsubstituenten konnten nicht wie üblich mit Hilfe einer Sonogashira-Reaktion eingeführt werden, stattdessen war ein dreistufiger Herstellungsprozess erforderlich. Über das Bestmann-Ohira-Reagenz **109** konnten zwei Aldehydgruppen in Alkine überführt werden, welche anschließend mit TMS-Gruppen geschützt wurden.

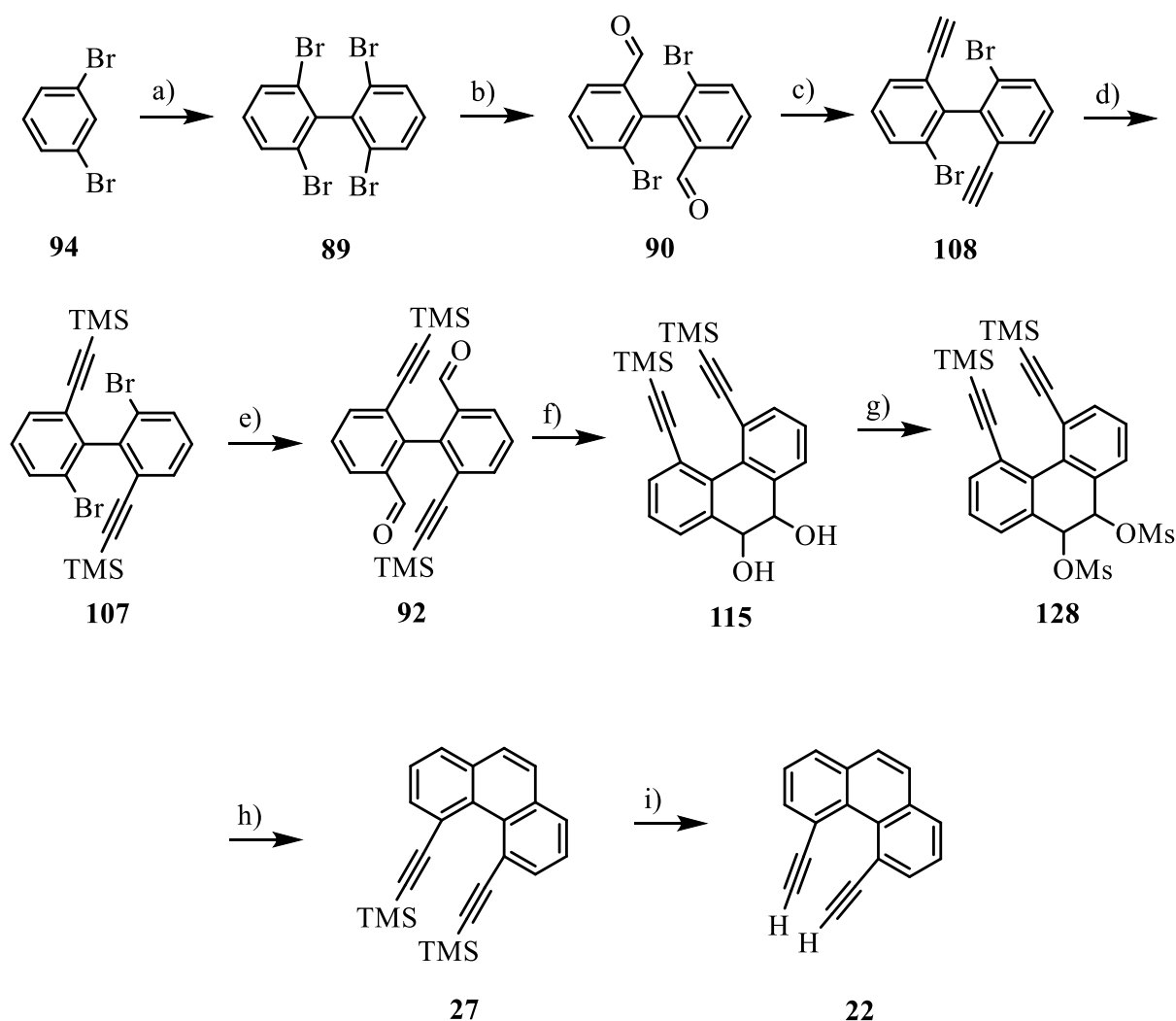


Abb. 4-4: Übersicht des Syntheseweges zum Phenanthrenbaustein **22**. a) CuCN, LiCl, Benzochinon, LDA; b) *n*-BuLi, DMF; c) Bestmann-Ohira-Reagenz; d) NaHMDS, TMS-Cl; e) *n*-BuLi, TMS-Cl; f) TiCl₄, Zn; g) MsCl; h) NaI, Zn; i) K₂CO₃; MeOH

Anschließend wurden erneut Aldehyde in das Biphenyl-System integriert, um über eine McMurry-Reaktion einen Ringschluss zum Phenanthrenmolekül zu erreichen. Da dieser auf der Stufe des Diols **115** stoppte, mussten zwei weitere Synthesen angeschlossen werden, um

die Aromatisierung zum Phenanthren **27** zu ermöglichen. Eine Änderung der Alkohole in Mesylate verbesserte die Abgangsgruppe wesentlich, wodurch über eine reduktive Umsetzung das geschützte Phenanthren **27** hergestellt werden konnte. Dessen Entschützung mit Kaliumcarbonat in Methanol ergab eine Ausbeute von 90 %.

Nachdem eine Syntheseroute zum 4,5-Phenanthrendiin (**22**) gefunden wurde, erfolgte anschließend die Optimierung der Ausbeute der meisten Stufen. So gelang es den Baustein über acht Stufen in einer Gesamtausbeute von 16 % darzustellen (Abb. 4-4). Es war erforderlich, den Baustein **22** im Grammmaßstab herzustellen, da für die anschließende Trimerisierung eine niedrige Ausbeute zu erwarten war.

4.2 Synthesen zur dimeren und trimeren Verbindung

Durch die erfolgreiche Synthese und anschließende Herstellung des 4,5-Phenanthrendiins (**22**) im Grammmaßstab, wurden Versuche zur Trimerisierung des Bausteins unternommen. Dieser kann, ähnlich wie die Synthese eines Makrocyclus, über mehrere Wege realisiert werden. Eine Übersicht von HÖGER stellt die Möglichkeiten dar:^[5,256]

- 1) Ein Baustein wird in nur einem Syntheseschritt zu einem größeren Molekül umgesetzt und gleichzeitig cyclisiert.
- 2) Aus einem Baustein wird in mehreren Schritten eine Vorstufe hergestellt, welche anschließend cyclisiert wird.
- 3) Mit Hilfe eines Templats werden mehrere Bausteine vororientiert und anschließend cyclisiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden die ersten zwei Synthesestrategien auf das Phenanthren **22** angewendet. Die letzte Möglichkeit stellte keine Option dar, da der Baustein **22** keine Gruppen enthielt, welche an ein Templat binden können. Für die schrittweise Cyclisierung wurden zwei unterschiedlich modifizierte Phenanthrene benötigt: ein TMS-geschütztes **131** und ein doppelt-bromiertes **130**, welche anschließend im Verhältnis von 2:1 kombiniert werden sollten, um das offene Trimer **132** zu erhalten (Abb. 4-5). Das geschützte Molekül **131** konnte problemlos synthetisiert werden, wohingegen bei der bromierten Verbindung **130** die Herstellung nicht möglich war. Zusätzlich zeigte sich im Laufe der Synthese, dass das 4,5-Phenanthrendiin **22** instabil ist. Unter Lichteinwirkung und auch bei längerer Lagerung (auch unter Lichtausschluss) bei

Raumtemperatur findet eine Zersetzung statt. Um die ohnehin geringe Ausbeute der Folgestufen und die des finalen Ringschlusses (die finale intramolekulare Cyclisierungsreaktion lief bei SCHALLER über 30 Tage)^[5] zum Möbiusring **20** nicht weiter zu verringern, wurde der Cyclo-trimerisierung in einem Schritt, ausgehend vom Monomer **22**, der Vortritt gelassen.

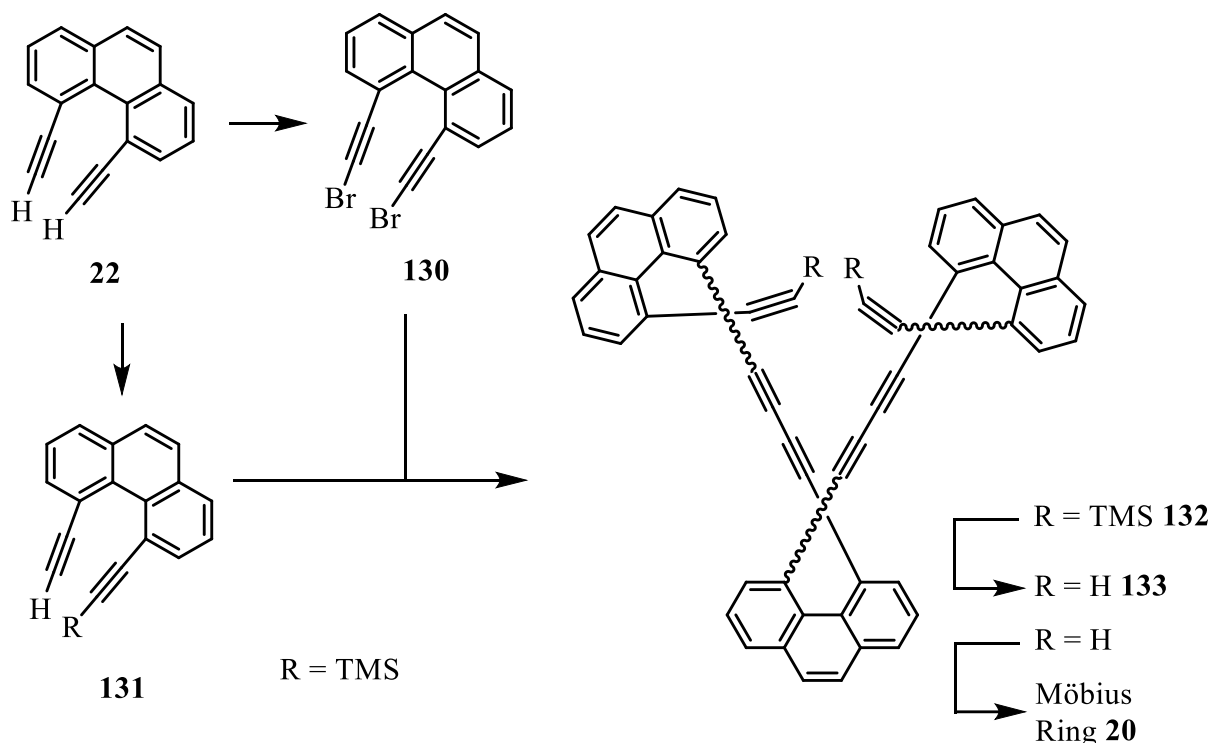


Abb. 4-5: Syntheseübersicht des schrittweisen Aufbaus des Möbius-Ringes **20**.

Die Herausforderung der Cyclo-trimerisierung in einem Schritt ausgehend von dem chiralen Phenanthren **22** besteht darin, dass neben dem Trimer **20** auch eine Vielzahl an Nebenprodukten möglich ist. Neben Dimeren und Tetrameren sind längergliedrige bis zu polymere Strukturen möglich, welche zusätzlich auf Grund der Chiralität des Bausteins **22** eine hohe Zahl an Isomeren besitzen.

Daher wurde versucht, die Enantiomere des 4,5-Phenanthrendiins (**22**) aufzutrennen. Dies war jedoch weder mit den Möglichkeiten im Institut noch über externe Unternehmen oder andere Arbeitskreise machbar. Folglich kam ein racemisches Gemisch des Phenanthrens **22** für die Cyclo-trimerisierung zum Einsatz.

Mit bekannten Methoden zur Verknüpfung von terminalen Alkinen, wie der Eglinton-Garlbraith-, der Glaser-Hay-Kupplung oder deren Modifikationen wurden Reaktionen zur Cyclo-trimerisierung mit dem Phenanthren **22** durchgeführt. Die Ergebnisse vieler Synthesen zeigten

die Zielverbindung **20** in Spuren im MALDI-Massenspektrum, jedoch war eine Isolierung und Charakterisierung dieser nicht möglich. Mittels Säulenchromatographie, HPLC oder GPC konnte das Trimer **20** nicht erhalten werden. Jedoch wurden Nebenprodukte isoliert, welche allerdings weit von der tatsächlichen Struktur des Trimers entfernt waren. Das Nebenprodukt **149** wurde durch eine Einkristallstruktur nachgewiesen (Abb. 4-6). Dieses Pyren **149** zeigt, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine intramolekulare Reaktion schneller stattfindet als die intermolekulare zum Dimer bzw. Trimer.

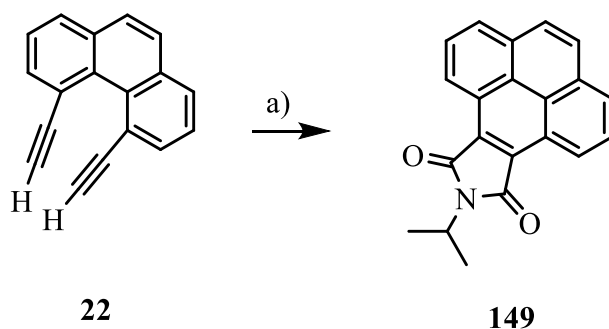


Abb. 4-6: Reaktionsgleichung zu dem Nebenprodukt **149** der Cyclotrimerisierung. a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{I})$, DIPA, Benzochinon

Um dies zu bestätigen, wurde versucht die dimere Verbindung herzustellen. Dafür wurde das Phenanthren **22** einfach geschützt und anschließend mit den gleichen Reaktionsbedingungen, unter denen die Cyclotrimerisierung stattfand, umgesetzt (Abb. 4-7). Weder der TMS-geschützte Baustein **131** noch der DMTS-geschützte **142** führten zur Bildung eines Dimers.

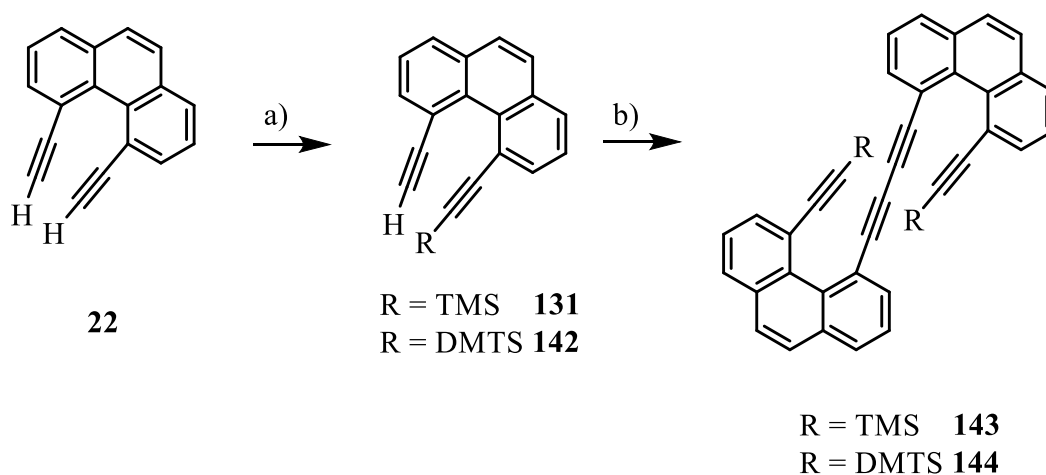


Abb. 4-7: Syntheseübersicht zu den Dimeren **143/144** des Phenanthrens **22**. a) NaHMDS , Silylchlorid; b) Kupferkatalyse

Auch hier konnte eine saubere Fraktion erhalten werden, welche NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Die Spektren zeigen tieffeld-verschobene Signale, welche auch schon bei dem Nebenprodukt der Cyclotrimerisierung auftraten. Offensichtlich hat sich auch bei der versuchten Dimerisierung ausschließlich ein nicht erwünschtes Produkt gebildet.

Wahrscheinlich ist die Nähe der zwei Alkine im Phenanthren **22** bei der Synthese zum Möbius-Ring **20** problematisch. Durch die Zugabe von Kupfer, welches für die Synthese elementar ist, scheinen Nebenreaktionen aufzutreten, die eine Bildung des Trimers **20** verhindern. Beispiele dafür sind in Kapitel 3.4.3 beschrieben.

Trotz aller Unwägbarkeiten konnte der Baustein **22** erfolgreich über eine neunstufige, lineare Syntheseroute dargestellt werden. Eine anschließende Optimierung der meisten Synthesestufen führte zu einer Erhöhung der Gesamtausbeute von anfänglichen 3 % auf sehr gute 16 %. Dadurch war anschließend die Herstellung des 4,5-Diethinylphenanthrens (**22**) in einer Menge von über fünf Gramm möglich.

5 Ausblick

Mit der erfolgreichen Synthese des Phenanthren-Bausteins **22** im Grammmaßstab konnte zwar ein großer Fortschritt gemacht werden, jedoch war die Bildung des Möbius-aromatischen Trimers **20** bisher nur im MALDI-Massenspektrum zu beobachten. Deshalb werden kurz einige Möglichkeiten zur Optimierung der Synthese aufgezeigt. Um eine Aromatizität der Zielverbindung zu erreichen, ist ein möglichst geringer Diederwinkel zwischen den Dienen von größter Wichtigkeit. Bei der vorliegenden Zielstruktur **20**, wie auch dem Baustein **22** lag dieser Winkel bei knapp 25° . Dadurch resultierte eine geringe Nähe zwischen den Alkinen, wodurch Kupplungsreagenzien, wie z.B. Kupfer insertieren konnten, was Nebenreaktionen zur Folge hatte. Eine Kupplungsreaktion ohne Kupfer ist noch nicht bekannt. Folglich muss der Abstand der Alkine oder der Winkel dazwischen etwas vergrößert werden.

Vielversprechend erscheint die Trimerisierung vom 4,5-Phenanthrendiin (**22**) ausgehend von einer vorhergehenden Stufe der Syntheseroute. Am besten geeignet ist das Diol **115** (Abb. 5-1).

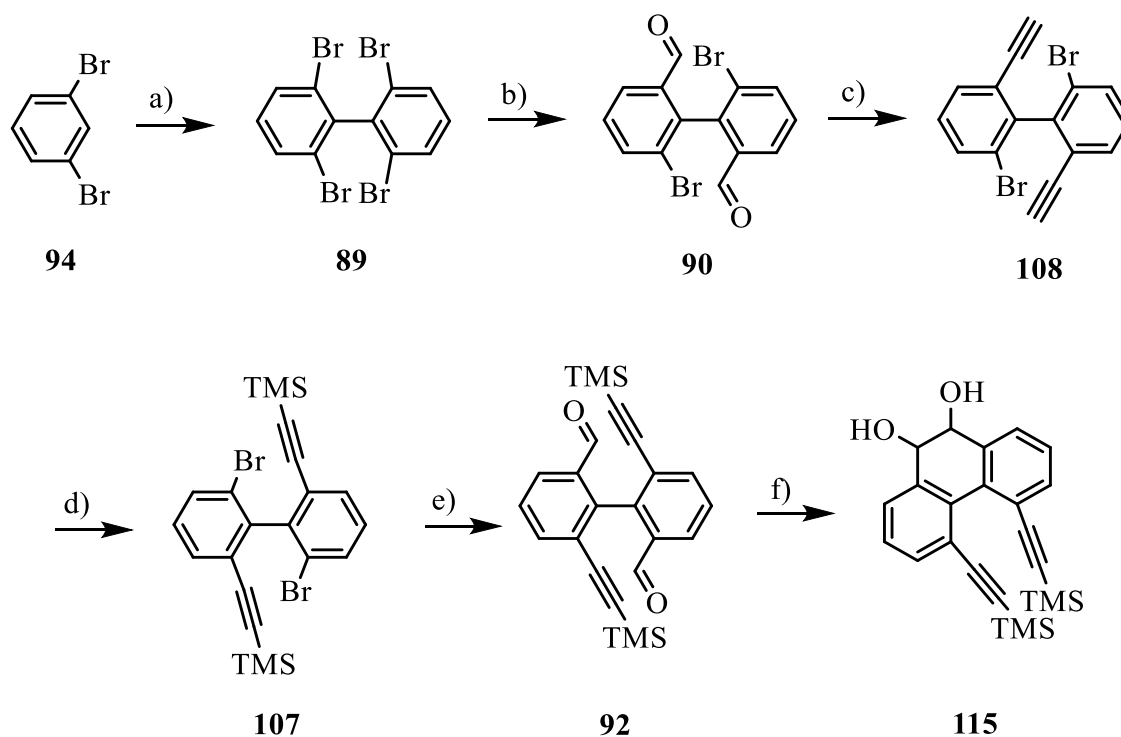


Abb. 5-1: Syntheseübersicht zu einem Baustein **115** für die Cyclotrimerisierung. a) CuCN, LiCl, Benzochinon, LDA; b) *n*-BuLi, DMF; c) Bestmann-Ohira-Reagenz; d) NaHMDS, TMS-Cl; e) *n*-BuLi, TMS-Cl; f) TiCl₄, Zn

Dieser Syntheseweg ist bekannt und das Diol **115** sollte somit ohne größere Probleme darstellbar sein (optimalerweise werden die Alkoholfunktionen noch geschützt, um Nebenreaktionen zu vermeiden). Dies hat den Vorteil, dass noch kein komplett aromatisches Grundgerüst vorliegt, wodurch der Winkel zwischen den Alkinen mit knapp 35° zehn Grad größer wäre.

Eine weitere Möglichkeit besteht im Aufbau eines neuen Bausteins, der dem Phenanthrenidin **22** sehr ähnlich ist. In Frage kommen das [5]Helicen (**150**), mit welchem eine Trimerisierung eingeleitet werden könnte. Auch hier würde eine Verknüpfung über Alkine stattfinden, wobei die Synthese des Grundbausteines vermutlich schwierig ist. Bei Erfolg sollte der Abstand der Alkine jedoch größer sein, wodurch denkbare Nebenreaktionen verhindert werden.

Es erscheint ebenfalls möglich, die Brücke im Phenanthren-System zu verändern. So könnte anstelle der zwei Kohlenstoff-Atome in 9- und 10-Position nur ein Kohlenstoff- oder ein Sauerstoff-Atom eingeführt werden. In Folge würde sich die Entfernung der Alkine weiter vergrößern. Eine Trimerisierung sollte mit dem Grundbaustein **151** realisierbar sein (Abb. 5-2).

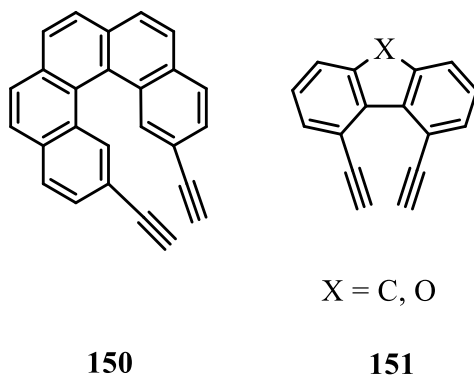


Abb. 5-2: Möglichkeiten alternativer Bausteine zur Cyclotrimerisierung.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Hinweise

6.1.1 Verwendete Geräte

Schmelzpunktbestimmung

Büchi Melting Point M-560

NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 200

Bruker DRX 500

Bruker Avance 600

Alle Spektren wurden, wenn möglich, mit Hilfe des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels referenziert. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Kopplungen mit Phosphor-Atomen werden im ^1H -NMR mit $J_{\text{H-P}}$ und im ^{13}C -NMR mit $J_{\text{C-P}}$ gekennzeichnet. Alle Spektren wurden bei 300 K gemessen. Bei literaturunbekannten Substanzen wurden einige Signale mit Hilfe zweidimensionaler Messmethoden (COSY, HSQC, HMBC) zugeordnet. Die Spinmultiplizitäten im ^1H -NMR (Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett und zentriertes Multiplett) wurden mit s, d, t, q, m und mc abgekürzt. Im ^{13}C -NMR geben die Abkürzungen den Strukturtyp des Kohlenstoffatoms an (s: quartär, d: tertiär, t: sekundär, q: primär). Zur Charakterisierung von literaturbekannten Strukturen wurden lediglich ^1H -NMR-Spektren angefertigt.

Massenspektrometrie

Applied Biosystems Mariner 5280 (ESI).

JEOL AccuTOF GCV 4G (HRMS, Elektronenstoß-Ionisation erfolgte bei 70 eV).

Bioflex, Bruker (MALDI-TOF)

Autoflex, Bruker (MALDI-TOF)

IR-Spektroskopie

Perkin Elmer Spectrum 100 mit Golden Gate Diamond ATR Einheit A531-G.

Synthese-Mikrowelle

Discover SP Mikrowellen-System mit Explorer 12 Hybrid-Autosampler.

Ozonisator

Sander Labor-Ozonisator

UV/VIS-Spektroskopie:

Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 14 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Gemessen wurde im angegebenen Lösungsmittel und in Quarzküvetten mit dem Durchmesser 10 mm.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturen wurden auf einem Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE mit Molybdän-K α -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm in der Arbeitsgruppe *Näther* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel aufgenommen.

6.1.2 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden käuflich erworben oder dem Laborbestand entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Chemikalie	bezogen von	Reinheit
4-Acetamidobenzol-1-sufonylchlorid	Alfa Aesar	98 +%
4-(Dimethylamino)pyridin	Acros	99 %

Ammoniaklösung	Grüssing	32 %
Ammoniumchlorid	Grüssing	99 %
<i>p</i> -Benzochinon	Fluorochem	98 %
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid	ABCR	98 %
Boran-Tetrahydrofuran (1 M in Tetrahydrofuran)	Acros	-
Brom	Acros	99 +%
5-Brom-2-methylbenzoesäure	Fluorochem	97 %
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Merck	95 %
<i>p-tert</i> -Butylanilin	Chempur	98 %
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	-
<i>tert</i> -Butyllithium (1.9 m in <i>n</i> -Pentan)	Acros	-
Chloraceton	VWR	95 %
1,3-Dibrombenzol	Chempur	97 +%
Dimethylhexylchlorsilan	Alfa Aesar	95 %
Ethylenglykol	Merck	Reag. grade
Essigsäure	VWR	99-100 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Acros	99.8 %
Diisopropylamin	Acros	99 %
Iod	TCI	99 %
Kaliumcarbonat	Merck	99.99 %
Kaliumiodid	Merck	99 %
Kupfer(II)acetat-Monohydrat	Laborbestand	k. A.
Kupfer(II)bromid	Acros	99 %
Kupfer(II)chlorid	Acros	99 %
Kupfer(I)cyanid	Acros	99 %
Kupfer(I)iodid	Merck	98 %

Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (1 M in THF)	Sigma-Aldrich	-
Lithiumchlorid	Chempur	99 %
Lithiumdiisopropylamid (2 M in THF/Hexan/Ethylbenzol)	Acros	-
Magnesiumsulfat	Grüssing	99 %
Methansulfonylchlorid	ABCR	98 %
Natriumazid	Merck	99 %
Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (2 M in THF)	Fisher Scientific	-
Natriumchlorid	Grüssing	99 %
Natriumhydrid (60 % in Mineralöl)	Acros	-
Natriumhydrogencarbonat	Grüssing	99 %
Natriumiodid	Fisher Scientific	Reag. grade
Natriumnitrit	Merck	99 %
Natriumsulfat	Grüssing	99 %
Natriumthiosulfat	Grüssing	98 %
Nitrobenzol	Merck	99 %
Pyren	Alfa Aesar	98 %
Pyridiniumchlorchromat	Alfa Aesar	98 %
Salzsäure	VWR	37 %
Schwefelsäure	Grüssing	95-97 %
Silbernitrat	VWR	99 %
Tetrabutylammoniumchlorid	Acros	95 %
Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF)	Sigma-Aldrich	-
1,1'-Thiocarbonyldiimidazol	ABCR	95 %
Titan(IV)chlorid	Merck	99 %
<i>p</i> -Toluolsulfonylhydrazid	Alfa Aesar	98 %
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat	Fluka	98.5 %

1,3,5-Tribrombenzol	Alfa Aesar	98 %
Triethylamin	Acros	99.5 %
Trimethylphosphit	Fluka	97 %
Trimethylsilylacetylen	ABCR	98 %
Trimethylsilylchlorid	Alfa Aesar	98 %
Zink	Chimica	99 %

6.1.3 Verwendete Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel wurden vor der Verwendung durch Destillation gereinigt und gegebenenfalls unter Verwendung des angegebenen Trockenmittels getrocknet. Wasserfreies Dichlormethan, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre aus einer Trocknungsanlage bezogen (PureSolv MD3 Solvent Purification System, Fa. Inert).

Lösungsmittel	Trocknungsmittel/Indikator	bezogen von
Aceton	Molekularsieb, 3 Å	BCD
Acetonitril		Acros
Benzol		VWR
Chloroform		BCD
Chloroform, HPLC grade		VWR
Cyclohexan		BCD
Dichlormethan, HPLC grade	PureSolv MD3	BCD
Diethylether	PureSolv MD3	VWR
<i>N,N</i> -Dimethylformamid		Acros
Essigsäureethylester		BCD
Ethanol		Walther CMP
Methanol		BCD

Petrolether 60-80		Acros
Pyridin	Molekularsieb, 4 Å	Acros
Tetrahydrofuran	PureSolv MD3	VWR
Toluol	Molekularsieb, 4 Å	BCD
Triethylamin		Acros

6.1.4 Adsorbentien für die Chromatographie

Für säulenchromatographische Reinigungen wurde Kieselgel der Fa. Macherey-Nagel mit einer Korngröße von 0.04-0.063 mm verwendet. Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Fa. Merck durchgeführt. Die angegebenen R_f -Werte beziehen sich auf das Ergebnis aus der Dünnschichtchromatographie.

7 Synthesen

7.1 Stilbenweg

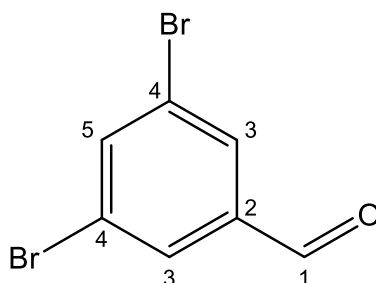
7.1.1 Synthese eines Stilbens mit variabel großem Substituenten

7.1.1.1 Synthese von 3,5-Dibrombenzaldehyd (73)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1,3,5-Tribrombenzol (**72**, 5.00 g, 15.9 mmol) in wasserfr. Diethylether (125 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (6.36 mL, 15.9 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Darauf wurde *N,N*-Dimethylformamid (3.67 mL, 47.7 mmol) zugegeben. Es wurde 1 h gerührt und anschließend das Kältebad entfernt. Nach 30 min wurde die Reaktion durch Zugabe einer 10 %iger Salzsäurelösung (150 mL) und Chloroform (250 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. dreimal mit Chloroform (je 125 mL) extrahiert. Darauf wurden die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 9:1, $R_f = 0.30$) gereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.65 g (13.8 mmol, 87 %);

Lit.^[257]: 77 %.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.95$ (s, 1 H, H-1), 7.82 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, H-3), 7.77 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, H-5) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 261/263/265 (52, 100, 50) $[\text{M}]^+$, 232/234/236 (21, 41, 20) $[\text{M-CHO}]^+$, 154/156 (21, 19) $[\text{M+H-CHOBr}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): C₇H₄Br₂O *m/z* = ber.: 261.8629 gef.: 261.8626.

7.1.1.2 Synthese von 2-(3,5-Dibromphenyl)-1,3-dioxolan (76)

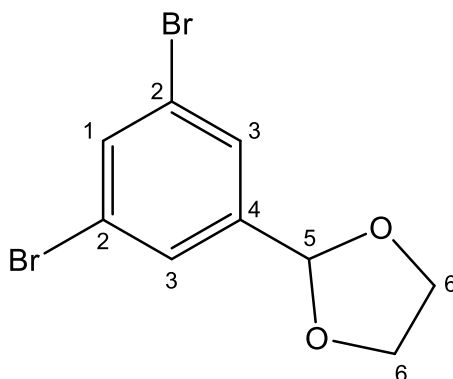
Im Rundkolben mit Wasserabscheider wurde 3,5-Dibrombenzaldehyd (**73**, 6.97 g, 26.4 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (228 mg, 1.20 mmol) in Toluol (100 mL) vorgelegt. Das Gemisch wurde für 4 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung dreimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (je 100 mL) und zweimal mit Wasser (je 100 mL) gewaschen. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether 60-80/Dichlormethan 9:1, *R_f* = 0.20) gereinigt. Es konnte ein farbloses Öl isoliert werden, das langsam auskristallisierte.

Ausbeute: 6.54 g (21.2 mmol, 80 %);

Lit.^[193]: 98 %.

Smp.: 27-30 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 2951 (w), 2886 (w), 1725 (w), 1590 (w), 1560 (s), 1473 (w), 1428 (s), 1373 (m), 1263 (w), 1244 (m), 1211 (s), 1108 (s), 1090 (s), 1028 (m), 943 (s), 853 (s), 742 (s), 722 (m), 688 (m), 632 (s), 539 (m), 496 (s), 464 (w) cm⁻¹.



¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.77 (t, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, H-1), 7.31 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁴*J* = 0.5 Hz, 2 H, H-3), 5.78 (s, 1 H, H-5), 4.14-3.97 (m, 4 H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 144.4 (s, C-4), 135.0 (d, C-1), 129.5 (d, C-3), 123.3 (s, C-2), 102.4 (d, C-5), 66.1 (t, C-6) ppm.

MS (EI 70 eV): *m/z* (%) = 305/307/309 (40, 88, 38) [M]⁺, 260/262/264 (49, 100, 47) [M-C₂H₅O]⁺, 226/228 (67, 65) [M-Br]⁺, 182/184 (23, 20) [M-C₂H₅OBr]⁺.

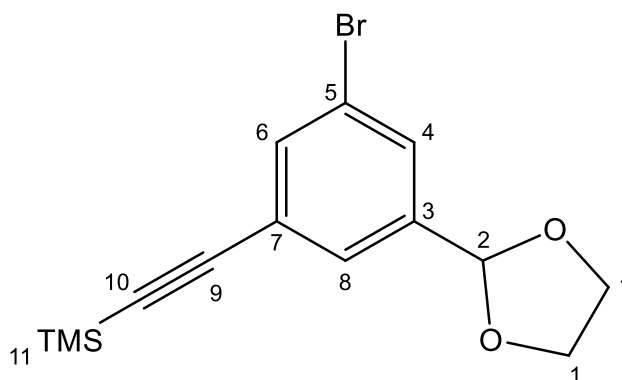
HR-MS (EI, 70 eV): C₁₄H₁₇BrO₂Si *m/z* = ber.: 305.8891 gef.: Wegen Überlagerungen im Spektrum konnte keine genaue Hochauflösung aufgenommen werden.

7.1.1.3 Synthese von ((3-Brom-5-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (77)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-(3,5-Dibromphenyl)-1,3-dioxolan (**76**, 1.00 g, 3.25 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (45.6 mg, 64.9 μmol) und Kupfer(I)iodid (24.7 mg, 130 μmol) in wasserfr. Triethylamin (10 mL) vorgelegt. Die Suspension wurde für 18 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Diethylether (50 mL) aufgenommen. Die Etherphase wurde dreimal mit 2 M Salzsäurelösung (je 80 mL) und einmal mit Wasser (80 mL) extrahiert. Die vereinten wässr. Phasen wurden dreimal mit Dichlormethan (je 80 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether 60-80, *R_f* = 0.10) gereinigt. Das Produkt **77** wurde als hellgelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 848 mg (2.61 mmol, 80 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2890 (w), 2162 (w), 1567 (w), 1447 (w), 1375 (w), 1250 (w), 1097 (w), 997 (w), 949 (w), 843 (m), 761 (w), 697 (w), 632 (s), 538 (s), 498 (s), 403 (s) cm⁻¹.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (t, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, H-6), 7.57 (t, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, H-4), 7.50 (t, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, H-8), 5.76 (s, 1 H, H-2), 4.06 (m_c, 4 H, H-1), 0.25 (s, 9 H, H-11) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 140.4 (s, C-3), 135.1 (d, C-6), 129.6 (d, C-4), 128.7 (d, C-8), 125.1 (s, C-7), 122.0 (s, C-5), 103.0 (s, C-9), 102.3 (d, C-2), 96.1 (s, C-10), 65.3 (t, C-1), -0.2 (q, C-11) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 324/326 (38, 39) $[M]^+$, 308/310 (100, 99) $[M-CH_3]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $C_{14}H_{17}BrO_2Si$ m/z = ber.: 324.0181 gef.: 324.0181.

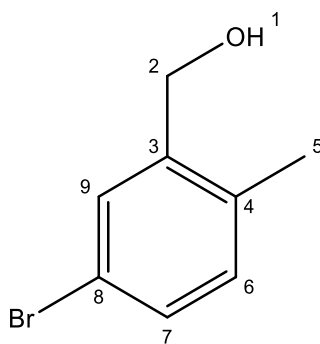
7.1.2 Synthese des Methyl-Stilbens 45

7.1.2.1 Synthese von (5-Brom-2-methylphenol)methanol (50)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 5-Brom-2-methylbenzoesäure (**49**, 4.00 g, 18.6 mmol) vorgelegt und mit wasserfr. Diethylether (25 mL) versetzt. Darauf wurde mit einem Eisbad gekühlt und langsam eine Lösung von Boran-Tetrahydrofuran (22.3 mL, 22.3 mmol) zugegeben und das Gemisch wurde für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die hellgelbe Lösung 2 h bei 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde langsam Methanol (5 mL) zugetropft. Nach weiteren 15 min wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1, R_f = 0.11) gereinigt. Es wurde ein farbloser, langsam auskristallisierender Feststoff isoliert.

Ausbeute: 3.62 g (18.0 mmol, 97 %);

Lit.^[175]: 95 %.



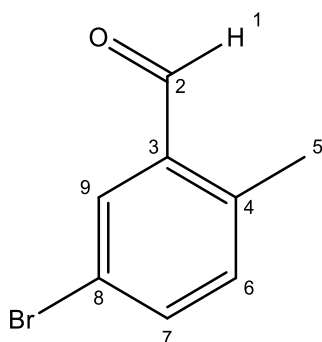
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53 (d, 4J = 2.1 Hz, 1 H, H-9), 7.32 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1 H, H-7), 7.03 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, H-6), 4.67 (s, 2 H, H-2), 2.27 (s, 3 H, H-5) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 199/201 (31, 29) $[M]^+$, 181/183 (100, 98) $[M-H_2O]^+$, 91 (58) $[M-CH_3OBr]^+$.

7.1.2.2 Synthese von 5-Brom-2-methylbenzaldehyd (**51**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde (5-Brom-2-methylphenol)methanol (**50**, 200 mg, 995 μmol) in wasserfr. Dichlormethan (8 mL) aufgenommen. Bei 0 °C wurde portionsweise Pyridiniumchlorchromat (322 mg, 1.49 mmol) zugegeben. Nach 45 min bei 0 °C wurde das Eisbad entfernt und es wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde mit Dichlormethan über eine kurze Säule aus Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1, $R_f = 0.39$) gereinigt. Das Produkt **51** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 190 mg (955 μmol , 96 %).



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.22$ (s, 1 H, H-1), 7.92 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, H-9), 7.59 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, H-7), 7.15 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, H-6), 2.62 (s, 3 H, H-5) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 197/199 (100, 99) $[\text{M}]^+$, 168/170 (55, 54) $[\text{M-CHO}]^+$.

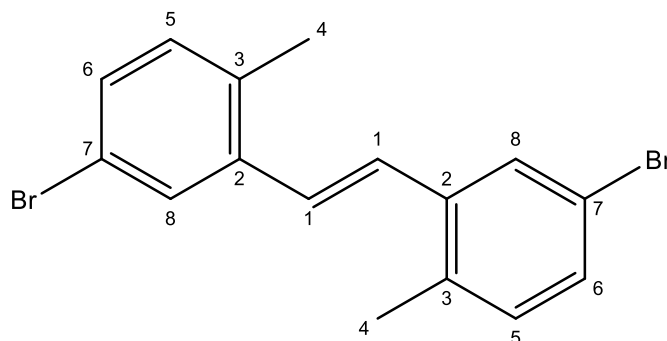
7.1.2.3 Synthese von (*E*)-1,2-bis(5-brom-2-methylphenyl)ethen (**52**)

Unter Stickstoff wurde Titan(IV)chlorid (303 μL , 2.76 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (25 mL) vorgelegt. Das Gemisch wurde mit Eiswasser gekühlt und anschließend wurden Zink (337 mg, 5.15 mmol) und 5-Brom-2-methylbenzaldehyd (**51**, 499 mg, 2.51 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde für 4 h auf 70 °C erhitzt und nach Abkühlen zu einer 2 M Salzsäurelösung (50 mL) gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase dreimal mit *n*-Hexan (je 50 mL) extrahiert. Anschließend wurden die vereinten org. Phasen mit Wasser (50 mL) und Brine (50 mL) gewaschen und darauf über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Toluol/Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 280 mg (765 μmol , 61 %).

Smp.: 178 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2042 (w), 1587 (w), 1477 (m), 1395 (w), 1316 (w), 1244 (m), 1182 (w), 1076 (m), 1039 (w), 998 (m), 963 (s), 870 (s), 811 (s), 750 (w), 718 (w), 667 (w), 628 (m), 558 (m), 483 (m), 451 (s), 418 (s) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.67 (d, 4J = 2.0 Hz, 2 H, H-8), 7.31 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 2.0 Hz, 2 H, H-6), 7.09 (s, 2 H, H-1), 7.06 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, H-5), 2.37 (s, 6 H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 138.3 (s, C-2), 134.9 (s, C-3), 132.0 (d, C-5), 130.6 (d, C-6), 128.3 (d, C-8), 127.8 (d, C-1), 119.9 (s, C-7), 19.5 (q, C-4) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 363/365/367 (50, 100, 49) $[\text{M}]^+$, 270/272 (25, 24) $[\text{M}+\text{H}-\text{Br}]^+$, 206 (84) $[\text{M}+\text{H}-\text{Br}_2]^+$, 191 (48) $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3\text{Br}_2]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ m/z = ber.:363.9462, gef.: 363.9458.

7.1.2.4 Synthese von (*E*)-1,2-bis(2-methyl-5-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethen (45)

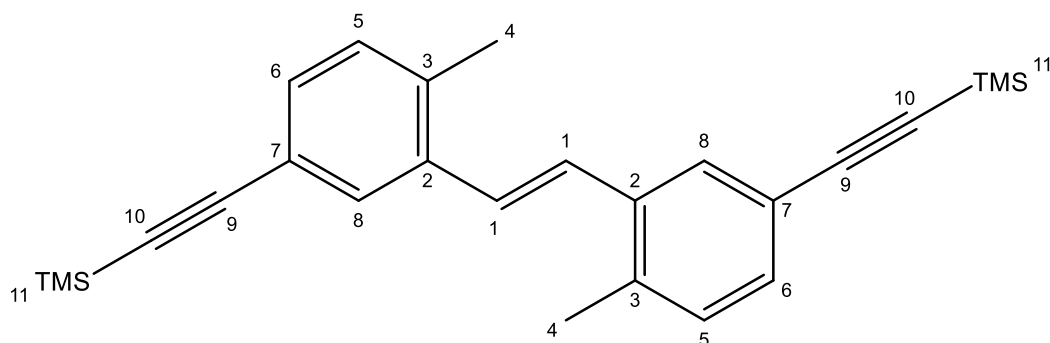
Im Reaktionsgefäß wurden unter Stickstoff (*E*)-1,2-bis(5-brom-2-methylphenyl)ethen (**52**, 200 mg, 546 μmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (19.5 mg, 27.8 μmol), Kupfer(I)iodid (2.08 mg, 10.9 μmol) vorgelegt und mit wasserfr. Triethylamin (7.50 mL) aufgenommen. Zu der Suspension wurde Trimethylsilylacetylen (179 μL , 1.26 mmol) gegeben und darauf wurde für 18 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Diethylether (30 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit 2 M Salzsäurelösung (je 15 mL) und einmal mit Wasser (15 mL) gewaschen. Anschließend wurden die wässr. Phasen dreimal mit Dichlormethan (je 15 mL) extrahiert und dann die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde

das Rohprodukt säulenchromatographisch an Petrolether 60-80 gereinigt ($R_f = 0.08$). Das Produkt **45** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 64.0 mg (160 μmol , 29 %).

Smp.: 134 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (w), 2153 (w), 1738 (w), 1492 (w), 1246 (m), 1167 (w), 1005 (w), 958 (w), 837 (s), 817 (s), 758 (s), 723 (m), 698 (m), 639 (m), 591 (w), 533 (w), 478 (m), 427 (m), 409 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.66$ (d, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H, H-8), 7.29 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H, H-6), 7.13 (s, 2 H, H-1), 7.12 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-5), 2.42 (s, 6 H, H-4), 0.27 (s, 18 H, H-11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.7$ (s, C-2), 136.6 (s, C-3), 131.0 (d, C-6), 130.3 (d, C-5), 129.0 (d, C-8), 127.9 (d, C-1), 120.9 (s, C-7), 105.2 (s, C-9), 93.5 (s, C-10), 20.0 (q, C-4), 0.0 (q, C-11) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 400 (100) $[\text{M}]^+$, 385 (41) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 297 (45) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Si}_2$ m/z = ber.:400.2043, gef.:400.2036.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 400$ $[\text{M}]^+$.

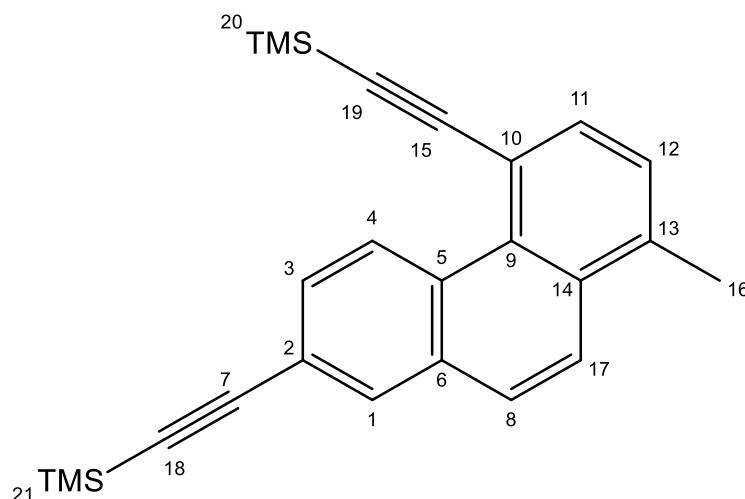
7.1.2.5 Synthese von ((8-Methylphenanthren-2,5-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(trimethylsilan) (54)

Im Quarzglaskolben wurden (*E*)-1,2-bis(2-methyl-5-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ethen (**45**, 64.0 mg, 160 μmol), Iod (44.6 mg, 176 μmol), Tetrahydrofuran (259 μL , 3.19 mmol) und Diethylether (200 mL) vermengt. Das Gemisch wurde mit einer 311 nm Lampe für 8 h belichtet. Per MALDI-Kontrolle konnte das Produkt-Signal detektiert werden. Nach Abkühlen wurde mit einer Natriumthiosulfatlösung (100 mL), Wasser (100 mL) und Brine (100 mL) gewaschen. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Petrolether 60-80/Dichlormethan, $R_f = 0.30$) gereinigt. Es wurde neben der Startverbindung **45** noch ein farbloses Nebenprodukt **54** erhalten.

Ausbeute: 32.0 mg (83.2 μmol , 52 %).

Smp.: 134 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (w), 2141 (w), 1623 (w), 1488 (w), 1458 (w), 1425 (w), 1305 (w), 1246 (m), 1212 (w), 1175 (w), 1079 (w), 1006 (w), 949 (m), 891 (m), 833 (s), 791 (m), 757 (s), 716 (m), 700 (m), 662 (w), 637 (m), 607 (w), 583 (w), 550 (w), 513 (w), 449 (w), 419 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.40$ (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, H-4), 8.03 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, H-1), 7.93 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, H-17), 7.81 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, H-11), 7.72 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 1 H, H-8), 7.65 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, H-3), 7.38 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, H-12), 2.74 (s, 3 H, H-16), 0.37 (s, 9 H, H-20), 0.31 (s, 9 H, H-21) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 136.4 (s, C-13), 135.3 (d, C-11), 132.3 (s, C-6), 131.87 (d, C-1), 131.86 (s, C-14), 130.7 (s, C-5), 129.6 (s, C-9), 128.3 (d, C-3), 127.5 (d, C-12), 127.2 (d, C-8), 126.8 (d, C-4), 123.6 (d, C-17), 121.3 (s, C-2), 117.5 (s, C-10), 108.2 (s, C-15), 105.2 (s, C-7), 100.2 (s, C-19), 95.2 (s, C-18), 20.7 (q, C-16), 0.04 (q, C-21), -0.14 (q, C-20) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 384 (92) $[\text{M}]^+$, 369 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 177 (35) $[\text{C}_{14}\text{H}_9]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ m/z = ber.: 384.1730, gef.: 384.1722.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 384 $[\text{M}]^+$.

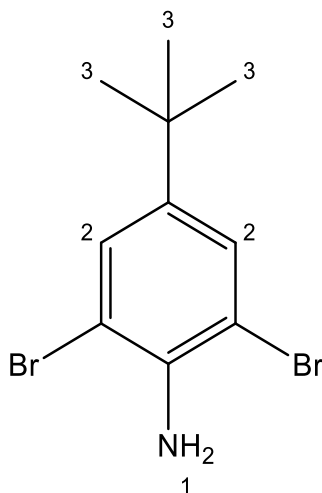
7.1.3 Synthese des *tert*-Butyl-stilbens 60

7.1.3.1 Synthese von 2,6-Dibrom-4-*tert*-Butylanilin (65)

Im Rundkolben wurde Essigsäure (250 mL) mit 4-*tert*-Butylanilin (**62**, 26.7 mL, 168 mmol) vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung aus Brom (17.2 mL, 336 mmol) in Essigsäure (30 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 2 h auf 85 °C erhitzt und nach Abkühlen wurde ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (400 mL) und Ethylacetat (400 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase mit Wasser (250 mL) gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Petrolether 60-80 gereinigt ($R_f = 0.14$). Es konnte ein gelbliches Öl isoliert werden.

Ausbeute: 39.7 g (129 mmol, 77 %);

Lit.^[186]: 90 %.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 7.38$ (s, 2H, H-2), 5.14 (s, 2 H- H-1), 1.21 (s, 9 H, H-3) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 304/306/308 (9, 30, 8) $[\text{M}]^{+}$, 289/291/293 (51, 100, 49) $[\text{M-CH}_3]^+$.

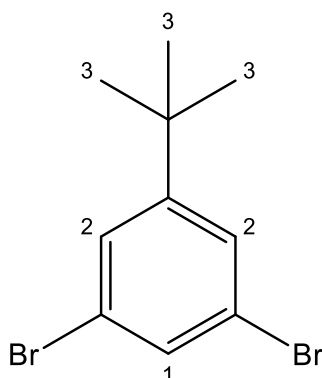
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 307$ $[\text{M}]^{+}$, 346 $[\text{M+K}]^+$.

7.1.3.2 Synthese von 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol (63)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 2,6-Dibrom-4-(*tert*-butyl)anilin (**65**, 5.00 g, 16.4 mmol) im Kolben vorgelegt und mit Ethanol (200 mL) gespült. Anschließend wurde tropfenweise Schwefelsäure (25 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 70 °C erhitzt und über 45 min wurde portionsweise Natriumnitrit (3.10 g, 44.9 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde für weitere 17 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde Eiswasser (300 mL) zugegeben. Nach Zugabe von Chloroform (100 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässr. dreimal mit Chloroform (je 100 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung an Petrolether 60-80 ($R_f = 0.11$) konnte das Produkt **63** als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 4.68 g (16.0 mmol, 98 %);

Lit.^[186]: 80 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47$ (t, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, H-1), 7.43 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, H-2), 1.29 (s, 9 H, H-3) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 289/291/293 (10, 27, 9) $[\text{M}]^{+}$, 274/276/278 (50, 100, 48) $[\text{M-CH}_3]^+$, 195/197 (9, 9) $[\text{M+CH}_3\text{Br}]^+$.

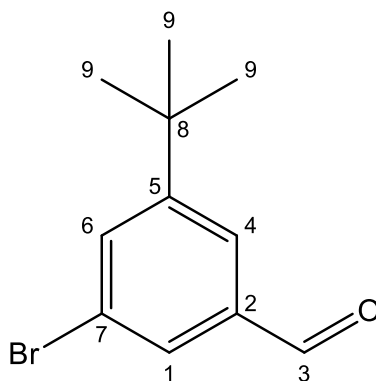
HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ $m/z = \text{ber.}: 289.9306, \text{gef.}: 289.9302.$

7.1.3.3 Synthese von 3-Brom-5-(*tert*-butyl)benzaldehyd (**64**)

Unter Schutzatmosphäre wurde 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol (**63**, 1.00 g, 3.43 mmol) im Kolben vorgelegt und mit wasserfr. Tetrahydrofuran (15 mL) versetzt. Das Gemisch wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (1.98 mL, 3.77 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *N,N*-Dimethylformamid (528 μL , 6.86 mmol) zugegeben und bei gleicher Temperatur weitere 2 h gerührt. Nach Entfernen des Trockeneisbades wurde ges. Ammoniumchloridlösung (50 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat (je 50 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen mit ges. Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat 10:1, $R_f = 0.55$) gereinigt. Das Produkt **64** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 714 mg (3.43 mmol, 86 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963$ (m), 1701 (s), 1567 (m), 1479 (w), 1379 (m), 1273 (m), 1188 (s), 921 (w), 867 (m), 850 (m), 756 (m), 684 (s), 632 (m), 535 (m), 501 (s), 430 (m), 420 (s), 404 (s) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.95$ (s, 1 H, H-3), 7.82 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, H-4,6), 7.77 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, H-1), 1.35 (s, 9 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 191.1$ (d, C-3), 154.6 (s, C-5), 137.8 (s, C-2), 134.7 (d, C-1), 129.9 (d, C-6), 125.3 (d, C-4), 123.2 (s, C-7), 35.1 (s, C-8), 31.1 (q, C-9) ppm.

MS (ESI, 70 eV): m/z (%) = 239/241 (100) [M-H].

HR-MS (ESI, 70 eV): $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2$, m/z [M-H] $^-$ = ber.: 239.0066, gef.: 239.0073.

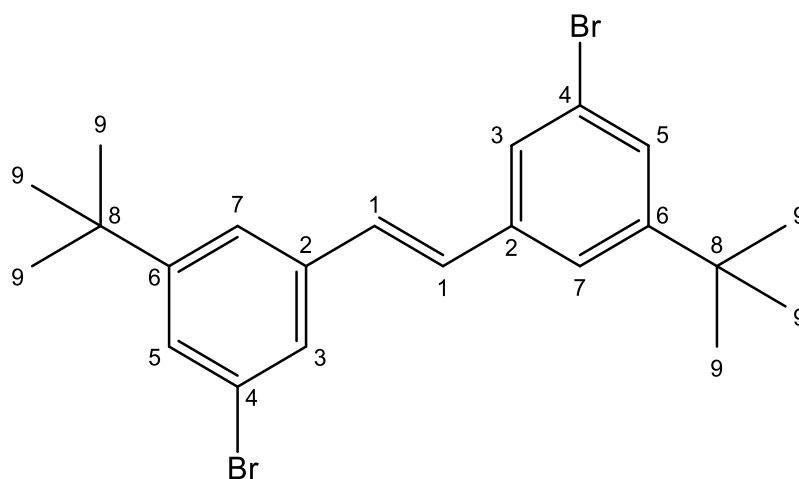
7.1.3.4 Synthese von (*E*)-1,2-Bis(3-brom-5-(*tert*-butyl)phenyl)ethen (66)

Im Reaktionsgefäß wurde unter Stickstoffatmosphäre Titan(IV)chlorid (3.60 mL, 32.9 mmol) vorgelegt und mit wasserfr. Tetrahydrofuran (200 mL) versetzt. Die Suspension wurde im Eisbad gekühlt und anschließend wurden Zink (4.00 g, 61.2 mmol) und 3-Brom-5-(*tert*-butyl)benzaldehyd (**64**, 7.20 g, 29.9 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde für 4 h bei 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung in 2 M Salzsäurelösung (250 mL) gegeben und die Phasen anschließend getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit *n*-Hexan (je 150 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen anschließend mit Wasser (150 mL) und Brine (150 mL) gewaschen. Die org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol/Petrolether 60/80 umkristallisiert und es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 5.00 g (11.1 mmol, 74 %).

Smp.: 174 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2948 (m), 2162 (w), 1721 (w), 1597 (m), 1563 (s), 1468 (m), 1428 (m), 1362 (m), 1300 (w), 1273 (m), 1213 (m), 1202 (w), 1108 (w), 994 (w), 953 (s), 852 (s), 838 (s), 756 (m), 691 (s), 562 (m), 524 (w), 492 (w), 407 (w) cm^{-1} .



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-3), 7.42 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-5), 7.40 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, H-7), 7.02 (s, 2 H, H-1), 1.34 (s, 18 H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 153.8 (s, C-6), 138.6 (s, C-2), 128.7 (d, C-1), 128.1 (d, C-5), 126.2 (d, C-3), 122.92 (d, C-7), 122.86 (s, C-4), 34.9 (s, C-8), 31.2 (q, C-9) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 448/450/452 (52, 100, 52) $[M]^{+}$, 433/435/437 (21, 43, 21) $[M-CH_3]^+$, 370/372 (9, 9) $[M+H-Br]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $C_{22}H_{26}Br_2$ m/z = ber.: 448.0401, gef.: 448.0390.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 448 $[M]^+$.

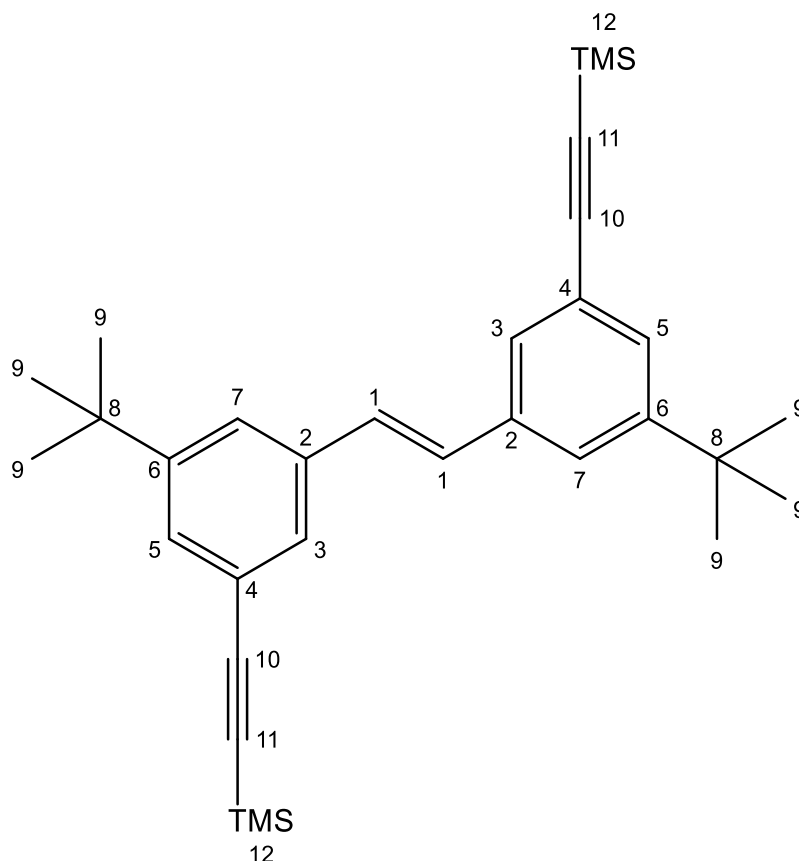
7.1.3.5 Synthese von (*E*)-1,2-Bis(3-(*tert*-butyl)-5-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ethen (60)

Unter Stickstoff wurden (*E*)-1,2-Bis(3-brom-5-(*tert*-butyl)phenyl)ethen (**66**, 777 mg, 1.73 mmol), Kupfer(Iodid) (6.57 mg, 34.5 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (60.6 mg, 86.3 μ mol) im Kolben vorgelegt und mit wasserfr. Triethylamin (30 mL) aufgenommen. Darauf wurde Trimethylsilylacetylen (565 μ L, 3.97 mmol) zugegeben und für 18 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Diethylether (150 mL) aufgenommen. Es wurde dreimal mit 2 m Salzsäurelösung (je 80 mL) und einmal mit Wasser (80 mL) extrahiert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 80 mL) extrahiert und anschließend die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether 60-80, R_f = 0.10) gereinigt. Das Produkt **60** wurde als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 502 mg (1.08 mmol, 62 %).

Smp.: 206 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2144 (w), 1989 (w), 1587 (w), 1424 (w), 1361 (w), 1290 (w), 1248 (m), 975 (m), 924 (m), 878 (m), 838 (s), 758 (s), 696 (s), 671 (m), 598 (w), 555 (w), 532 (w), 427 (m), 409 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.49 (t, 4J = 1.6 Hz, 2 H, H-3), 7.44 (t, 4J = 1.6 Hz, 2 H, H-7), 7.39 (t, 4J = 1.6 Hz, 2 H, H-5), 7.06 (s, 2 H, H-1), 1.34 (s, 18 H, H-9), 0.27 (s, 18 H, H-12) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 151.6 (s, C-6), 136.9 (s, C-2), 128.7 (d, C-1), 128.3 (d, C-5), 126.9 (d, C-3), 124.5 (d, C-7), 123.0 (s, C-4), 105.5 (s, C-10), 93.5 (s, C-11), 34.7 (s, C-8), 31.2 (q, C-9), 0.0 (q, C-12) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 484 (100) $[\text{M}]^+$, 469 (27) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 381 (15) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}]^+$, 227 (31) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_2]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Si}_2$ m/z = ber.: 484.2983, gef.: 484.2953.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 484 $[\text{M}]^+$.

7.1.3.6 Synthese von (*E*)-1,2-bis(3-(*tert*-butyl)-5-ethinylphenyl)ethen (**69**)

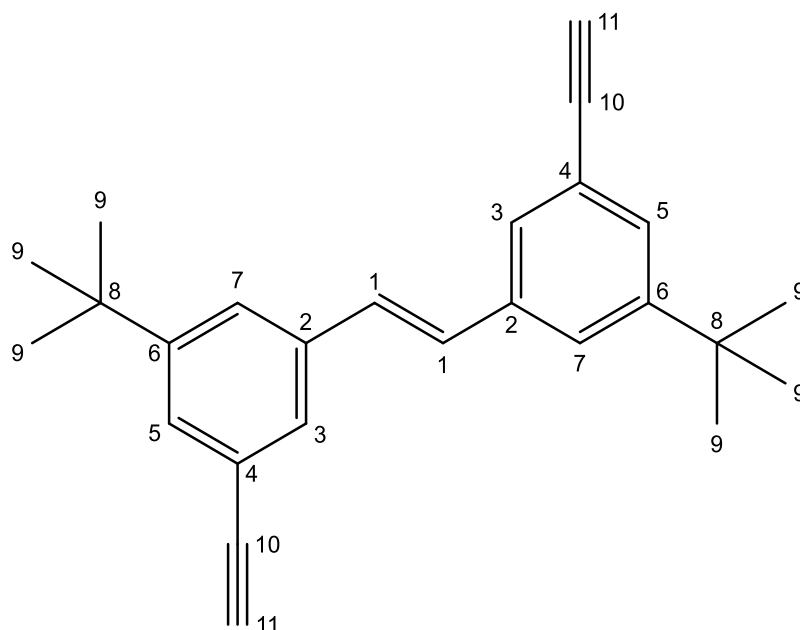
Unter Schutzatmosphäre wurde (*E*)-1,2-Bis(3-(*tert*-butyl)-5-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ethen (**60**, 777 mg, 1.73 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (6 mL) vorgelegt. Anschließend wurde Tetrabutylammoniumfluorid-trihydrat (15.0 mg, 47.4 μmol) zugegeben und die

Lösung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde Wasser (15 mL) und Dichlormethan (15 ml) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. dreimal mit Dichlormethan (je 15 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt **69** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 104 mg (304 μmol , 99 %).

Smp.: 162 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3286 (m), 2964 (m), 2255 (w), 2107 (w), 1587 (m), 1478 (w), 1426 (w), 1395 (w), 1363 (m), 1247 (w), 1225 (m), 978 (m), 960 (s), 912 (m), 874 (s), 698 (s), 651 (s), 632 (s), 620 (s), 600 (s), 571 (m), 532 (m), 491 (w), 455 (w), 410 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (s, 2 H, H-3), 7.49 (s, 2 H, H-7), 7.44 (s, 2 H, H-5), 7.07 (s, 2 H, H-1), 3.07 (s, 2 H, H-11), 1.35 (s, 18 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 151.8 (s, C-6), 137.0 (q, C-2), 128.8 (d, C-1), 128.6 (d, C-5), 127.1 (d, C-3), 124.7 (d, C-7), 122.1 (s, C-4), 84.1 (s, C-10), 76.6 (d, C-11), 34.7 (s, C-8), 31.2 (q, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 (100) $[\text{M}]^+$, 325 (35) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 283 (5) $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$, 226 (18) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{18}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{26}\text{H}_{28}$ m/z = ber.: 340.2191, gef.: 340.2185.

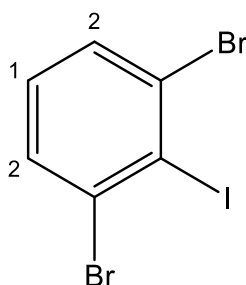
7.2 Synthese des Phenanthrenbausteins 22

7.2.1 Synthese von 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (93)

Im Reaktionskolben wurde unter Stickstoff Tetrahydrofuran (500 mL) vorgelegt und Diisopropylamin (28.1 mL, 200 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (80.0 mL, 200 mmol) zugetropft. Im Anschluß wurde langsam 1,3-Dibrombenzol (**94**, 24.2 mL, 200 mmol) zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Iod (50.8 g, 200 mmol) in fester Form zugegeben. Das Trockeneisbad wurde entfernt und die Reaktionslösung weitere 16 h gerührt. Anschließend wurde eine ges. Natriumthiosulfatlösung (250 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Diethylether (je 250 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen anschließend mit Brine (250 mL) gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol (ca. 130 mL) umkristallisiert und es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 65.2 g (180 mmol, 90 %);

Lit.^[203]: 91 %.



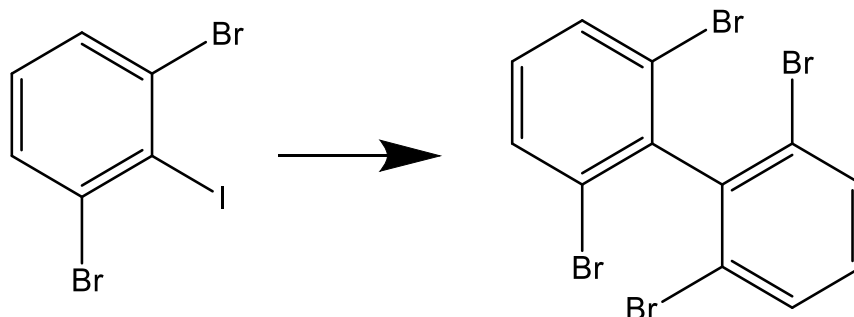
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, H-2), 7.06 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, H-1) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 359/361/363 (53, 100, 51) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 280/282 (6, 6) $[\text{M-Br}]^+$, 232/234/236 (9, 25, 8) $[\text{M-I}]^+$, 153/155 (15, 715) $[\text{M-BrI}]^+$.

7.2.2 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrabrom-1,1'-biphenyl (89)

7.2.2.1 Einstufiger Weg

Variante a



Im Reaktionskolben wurde unter Stickstoff 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**93**, 10.1 g, 28.0 mmol) in Diethylether (200 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde *n*-Butyllithium (11.1 mL, 27.8 mmol) zugetropft. Das Gemisch wurde für 2 h gerührt und anschließend wasserfr. Kupfer(II)chlorid (11.2 g, 83.1 mmol) zugegeben. Nach weiteren 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Trockeneisbad entfernt und die Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Eine Zugabe von Wasser (200 mL) beendete die Reaktion und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Diethylether (je 150 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Petrol-ether 60-80/Cyclohexan umkristallisiert und es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.61 g (5.56 mmol, 40 %);

Lit.^[205]: 71 %.

Variante b

Im Reaktionskolben wurde unter Stickstoff 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**93**, 57.9 g, 160 mmol) in Tetrahydrofuran (500 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde *n*-Butyllithium (64.0 mL, 160 mmol) zugetropft. Das Gemisch wurde für 2 h gerührt und anschließend wurde wasserfr. Kupfer(II)bromid (35.7 g, 160 mmol) zugegeben. Nach weiteren 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Trockeneisbad entfernt und die Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Eine Zugabe von 12 %iger Ammoniaklösung (300 mL) beendete die Reaktion und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat (je 300 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 20.1 g (42.8 mmol, 54 %);

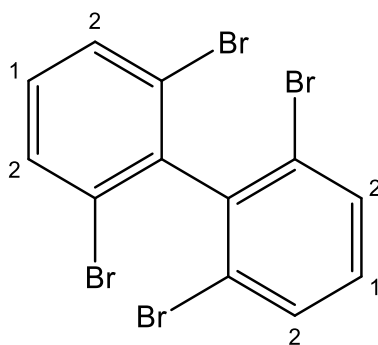
Lit.^[206]: 41 %.

Variante c

Unter Stickstoff wurde 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**93**, 57.9 g, 160 mmol) im ausgeheizten Kolben vorgelegt und mit Tetrahydrofuran (500 mL) versetzt. Das Gemisch wurde auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit *n*-Butyllithium (64.0 mL, 160 mmol) versetzt. Im Anschluss wurde Kupfer(II)bromid (35.7 g, 160 mmol) zugegeben und bei gleicher Temperatur für 45 min gerührt. Danach wurde Nitrobenzol (16.4 mL, 160 mmol) zugegeben und das Trockeneisbad entfernt. Es wurde 16 h gerührt und anschließend eine 12 %ige Ammoniaklösung (300 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. dreimal mit Ethylacetat (je 300 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit Brine (300 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein gelbliches Öl über, welches mit *n*-Hexan (50 mL) versetzt und 18 h im Eisfach gelagert wurde. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 24.8 g (52.8 mmol, 66 %);

Lit.^[207]: 59 %.

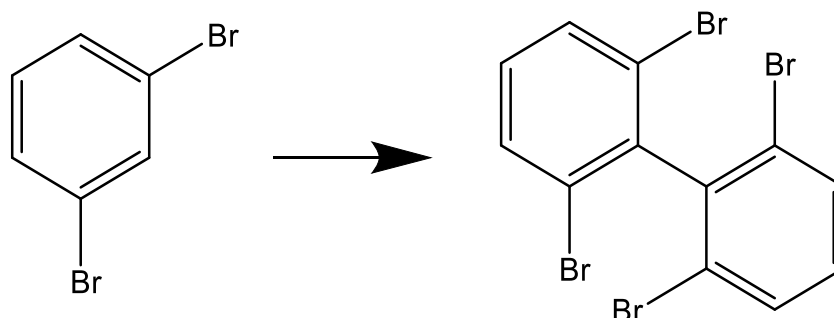


¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.67 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H, H-2), 7.06 (t, ³J = 8.0 Hz, 2 H, H-1) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 465/467/469/471/473 (17, 68, 100, 61, 15) [M]⁺, 386/388/390/392 (10, 27, 26, 9) [M-Br]⁺, 307/309/311 (31, 61, 30) [M-Br₂]⁺, 228/230 (7, 7) [M-Br₃]⁺, 150 (82) [M-Br₄]⁺.

HR-MS (EI, 70 eV): C₁₆H₈Br₂ m/z = ber.: 465.7203, gef.: 465.7200.

7.2.2.2 Zweistufiger Weg



Unter Stickstoffatmosphäre wurde Tetrahydrofuran (400 mL) im Kolben vorgelegt und Diisopropylamin (23.4 mL, 167 mmol) zugegeben. Es wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (66.7 mL, 167 mmol) wurde zugegeben. Anschließend wurde 1,3-Dibrombenzol (**94**, 20.2 mL, 167 mmol) zugespritzt. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Währenddessen wurde in einem evakuierten zweiten Kolben eine Cuprat-Lösung hergestellt. Dafür wurde wasserfr. Lithiumchlorid (3.54 g, 83.5 mmol) mit Kupfer(I)cyanid (7.48 g, 83.5 mmol) im Mehrhalskolben mit wasserfr. Tetrahydrofuran (100 mL) vorgelegt. Nach kompletter Lösung des Feststoffes wurde die Lösung ebenfalls auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Cuprat wurde nach Ende der 2 h Rühren in den ersten Reaktionskolben überführt. Im Anschluss wurde *p*-Benzochinon (27.1 g, 251 mmol) in fester Form zugegeben. Das Trockeneisbad wurde entfernt und die Lösung 16 h rühren gelassen. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernen. Darauf wurde der Rückstand über eine kurze Säule mit Cyclohexan filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 21.5 g (45.8 mmol, 55 %);

Lit.^[204]: 60 %.

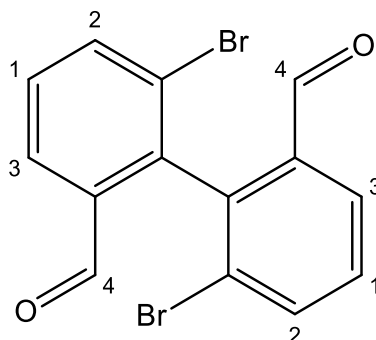
7.2.3 Synthese von 6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (**90**)

Unter Stickstoff wurde 2,2',6,6'-Tetrabrom-1,1'-biphenyl (**89**, 12.2 g, 26.0 mmol) im Kolben vorgelegt und wasserfr. Tetrahydrofuran (350 mL) zugegeben. Es wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und darauf eine Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (26.0 mL, 65.0 mmol) langsam zugegeben. Das Gemisch wurde für 2 h gerührt und anschließend *N,N*-Dimethylformamid (10.0 mL, 130 mmol) zugegeben. Nach einer weiteren Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde ges. Ammoniumchlorid-lösung (100 mL) zugegeben und das Gemisch für 30 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase dreimal mit Ethylacetat (je 200 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen

wurden mit Wasser (200 mL) und Brine (200 mL) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 9:1, $R_f = 0.31$) gereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.68 g (23.6 mmol, 91 %);

Lit.^[209]: 90 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.62$ (d, $^5J = 0.6$ Hz, 2 H, H-4), 8.03 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H-2), 7.98 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H-3), 7.54 (td, $^3J = 7.9$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 2 H, H-1) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 336/338/340 (4, 13, 4) $[\text{M-CHO}]^+$, 268/288 (100, 99) $[\text{M-Br}]^+$, 258/260 (35, 33) $[\text{M+H-CHOBr}]^+$, 229/231 (8, 8) $[\text{M+H-C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}]^+$, 208 (84) $[\text{M-Br}_2]^+$, 180 (99) $[\text{M+H-CHOBr}_2]^+$, 150 (69) $[\text{M-C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2]^+$.

7.2.4 Synthese von 2,2'-(6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(1,3-dioxolan) (91)

Im Reaktionskolben wurde 6,6'-Dibrom-(1,1'-biphenyl)-2,2'-dicarbaldehyd (**90**, 3.78 g, 10.3 mmol) vorgelegt und mit Benzol (80 mL) aufgenommen. Anschließend wurden Ethylenglykol (5.76 mL, 103 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (195 mg, 1.03 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für 5 h auf 110 °C erhitzt und über einen Wasserabscheider entstehendes Wasser entfernt. Nach Beendigung wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Wasser (50 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert. Anschließend wurden die vereinten org. Phasen mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (100 mL), Wasser (100 mL) und Brine (100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an

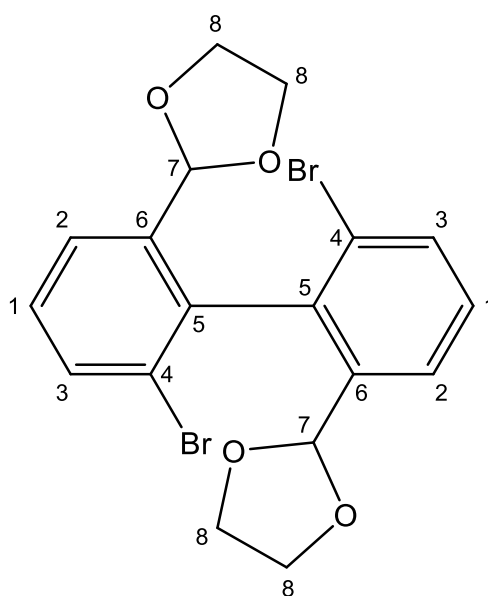
Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 $R_f = 0.26$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 3.90 g (8.55 mmol, 83 %),

Lit.^[209]: 96 %.

Smp.: 179 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2893$ (m), 1563 (w), 1473 (w), 1430 (m), 1379 (m), 1266 (w), 1249 (w), 1214 (m), 1175 (m), 1126 (s), 1078 (s), 1021 (m), 989 (m), 962 (s), 943 (s), 914 (m), 879 (m), 792 (s), 762 (m), 723 (m), 557 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71$ (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, H-2), 7.65 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, H-6), 7.34 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, H-1), 5.40 (s, 2 H, H-7), 4.04-3.80 (m, 8 H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.7$ (s, C-5), 138.6 (s, C-4), 133.2 (d, C-2), 129.7 (d, C-1), 125.6 (d, C-6), 125.2 (s, C-3), 101.7 (d, C-7), 65.39 (t, C-8), 65.37 (t, C-8) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 453/455/457 (12, 23, 12) $[\text{M}]^+$, 408/410/412 (47, 100, 46) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 380/382/384 (10, 18, 9) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 257/259/261 (34, 36, 30) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$ $m/z = \text{ber.}: 453.9415$, gef.: 453.9404.

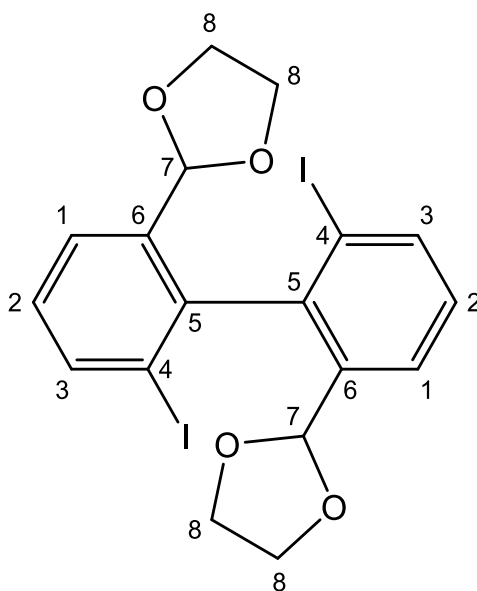
7.2.5 Synthese von 2,2'-(6,6'-Diiod-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(1,3-dioxolan) (101)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 2,2'-(6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(1,3-dioxolan) (**91**, 200 mg, 439 μmol) im Kolben vorgelegt und wasserfr. Tetrahydrofuran (10 mL) zugegeben. Es wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und darauf eine Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (436 μL , 1.09 mmol) langsam zugetropft. Das Gemisch wurde für 1 h gerührt und anschließend Iod (335 mg, 1.32 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und 14 h gerührt. Es wurden Wasser (10 mL) und Dichlormethan (10 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase mit ges. Natriumthiosulfatlösung (50 mL), Wasser (50 mL) und Brine (50 mL) gewaschen. Die vereinten org. Phasen wurden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 $R_f = 0.25$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 205 mg (373 μmol , 85 %).

Schmelzpunkt: 158.8 $^{\circ}\text{C}$

IR (ATR): 2886 (w), 1559 (w), 1472 (w), 1427 (w), 1386 (m), 1370 (m), 1247 (w), 1178 (m), 1124 (s), 1074 (s), 1021 (m), 960 (s), 941 (s), 788 (s), 770 (m), 754 (m), 726 (w), 676 (s), 552 (w), 486 (w), 440 (w), 423 (w), 413 (w).



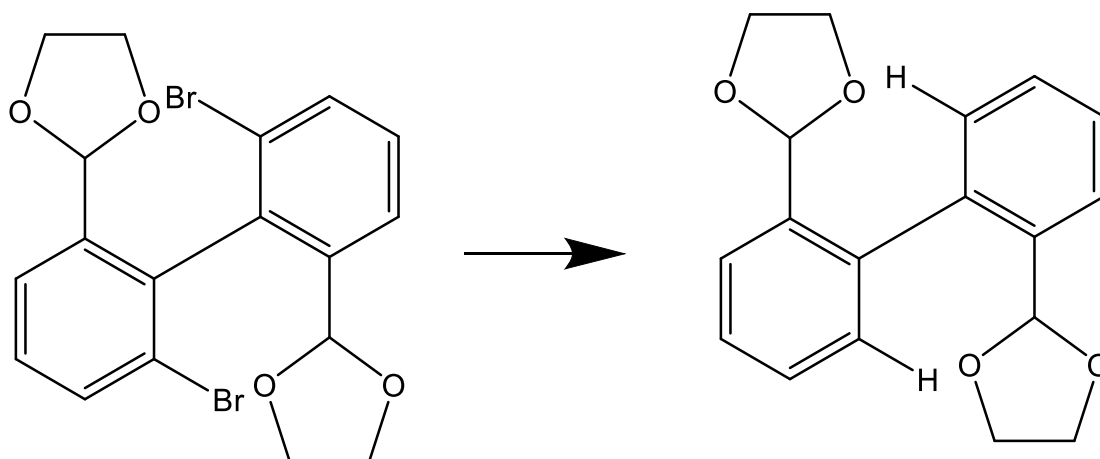
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.99$ (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H-3), 7.69 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H-1), 7.19 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-2), 5.37 (s, 2 H, H-7), 4.07 - 3.95 (m, 8 H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.2$ (s, C-5), 139.8 (d, C-3), 138.3 (s, C-6), 130.0 (d, C-2), 126.6 (d, C-1), 102.6 (s, C-4), 102.1 (d, C-7), 65.38 (t, C-8) ppm.

MS (EI, 70 eV): 549 (30) $[\text{M}]^+$, 504 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 476 (10) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 423 (25) $[\text{M}-\text{I}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}_4$ $m/z = \text{ber.}: 549.9138$, $\text{gef.}: 549.9126$.

7.2.6 Synthese von 2,2'-Di(1,3-dioxolan-2-yl)-1,1'-biphenyl (106)



Unter Stickstoff wurde 2,2'-(6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(1,3-dioxolan) (**91**, 100 mg, 220 μmol) im Kolben vorgelegt und wasserfr. Tetrahydrofuran (5 mL) zugegeben. Es wurde auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (176 μL , 438 μmol) langsam zugetropft. Das Gemisch wurde für 2 h gerührt und anschließend Wasser (1 mL) zugegeben. Die Lösung wurde weitere 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase dreimal mit Dichlormethan (je 10 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde per $^1\text{H-NMR}$ untersucht und wies im Vergleich zum Edukt zwei weitere Protonen auf.

Roh-Ausbeute: 62.7 mg (210 μmol , 96 %).

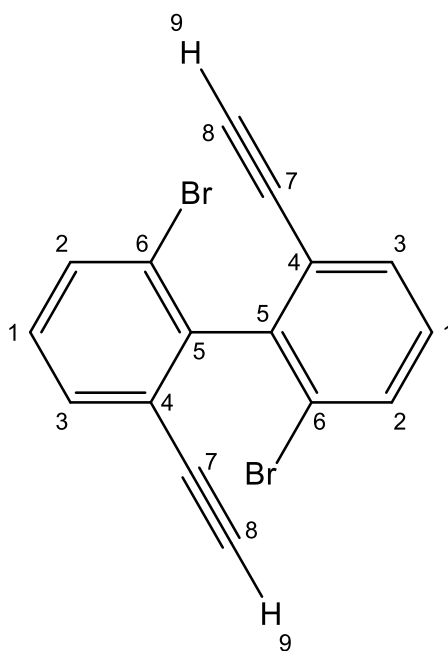
7.2.7 Synthese von 2,2'-Dibrom-6,6'-diethinyl-1,1'-biphenyl (108)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde Kaliumcarbonat (338 mg, 2.45 mmol) im Kolben vorgelegt und mit wasserfr. Methanol (15 mL) aufgenommen. Nach kurzem Rühren wurde 6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (**90**, 300 mg, 815 μmol) zugegeben und die Reaktionslösung im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es wurde für 30 min gerührt und langsam Dimethyl-(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (**109**, 337 mg, 1.75 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 16 h gerührt und danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (10 mL) und Diethylether (10 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit Diethylether (je 15 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mit Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 ($R_f = 0.62$) über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 239 mg (664 μmol , 82 %).

Smp.: 151 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3276$ (m), 1750 (w), 1548 (m), 1436 (m), 1407 (m), 1174 (w), 1120 (w), 1089 (w), 971 (w), 824 (s), 785 (vs), 735 (m), 617 (vs), 582 (s), 508 (m), 467 (w), 410 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.69$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, H-2), 7.58 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-3), 7.25 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, H-1), 2.94 (s, 2 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 143.4 (s, C-5), 133.1 (d, C-2), 131.8 (d, C-3), 129.2 (d, C-1), 123.9 (s, C-6), 123.7 (s, C-4), 81.0 (s, C-7), 80.8 (d, C-8) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 357/359/361 (25, 51, 24) $[\text{M}]^{+}$, 278/280 (32,31) $[\text{M-Br}]^{+}$, 200 (100) $[\text{M-Br}_2]^{+}$, 174 $[\text{M-C}_2\text{HBr}_2]^{+}$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2$ m/z = ber.: 357.8993, gef.: 357.8987.

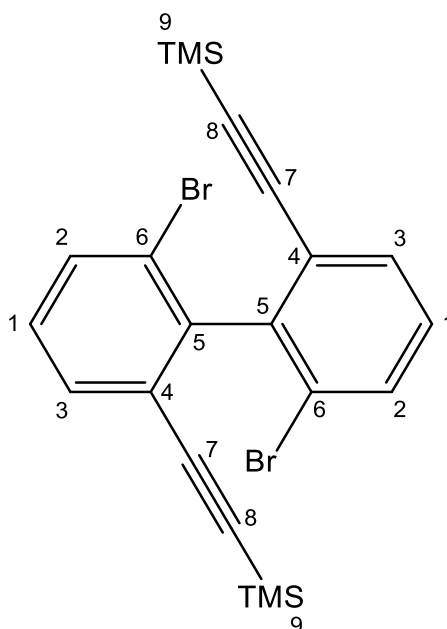
7.2.8 Synthese von ((6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(trimethylsilan) (107)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 2,2'-Dibrom-6,6'-diethinyl-1,1'-biphenyl (**108**, 5.22 g, 14.5 mmol) im Kolben vorgelegt und mit wasserfr. Tetrahydrofuran (100 mL) aufgenommen. Es wurde auf -78 °C gekühlt und eine Lösung aus Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran (15.6 mL, 31.2 mmol) langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren wurde Trimethylsilylchlorid (4.30 mL, 33.8 mmol) zugetropft. Das Gemisch wurde über 16 h auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wurde Wasser (50 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen einmal mit Brine (100 mL). Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Cyclohexan über eine kurze Säule filtriert. Es wurde ein farbloses Öl erhalten, das langsam auskristallisierte.

Ausbeute: 7.29 g (14.5 mmol, quant.).

Smp.: 84 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 2169 (m), 1580 (w), 1550 (w), 1440 (m), 1409 (m), 1247 (s), 1179 (w), 1130 (w), 1089 (w), 1069 (w), 878 (vs), 834 (vs), 783 (s), 754 (w), 738 (w), 699 (m), 681 (m), 641 (m), 607 (w), 580 (w), 517 (w), 420 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, H-2), 7.49 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-3), 7.19 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, H-1), -0.02 (s, 18 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.1$ (s, C-5), 132.4 (d, C-2), 130.4 (d, C-3), 128.8 (d, C-1), 125.1 (s, C-4), 123.6 (s, C-6), 102.4 (s, C-7), 98.9 (s, C-8), -0.5 (q, C-9) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 501/503/505 (47, 100, 56) $[\text{M}]^+$, 486/488/490 (29, 62, 35) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 408/410 (31, 34) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Br}]^+$, 393/395 (70, 75) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{Br}]^+$, 334/336 (37, 36) $[\text{M}-\text{SiC}_4\text{H}_{12}\text{Br}]^+$, 344 (23) $[\text{M}-\text{Br}_2]^+$, 226 (38) $[\text{M}-\text{SiC}_6\text{H}_{18}\text{Br}_2]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2$ $m/z = \text{ber.}: 501.9783$, $\text{gef.}: 501.9798$.

7.2.9 Synthese von ((6,6'-Dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(triisopropylsilan) (114)

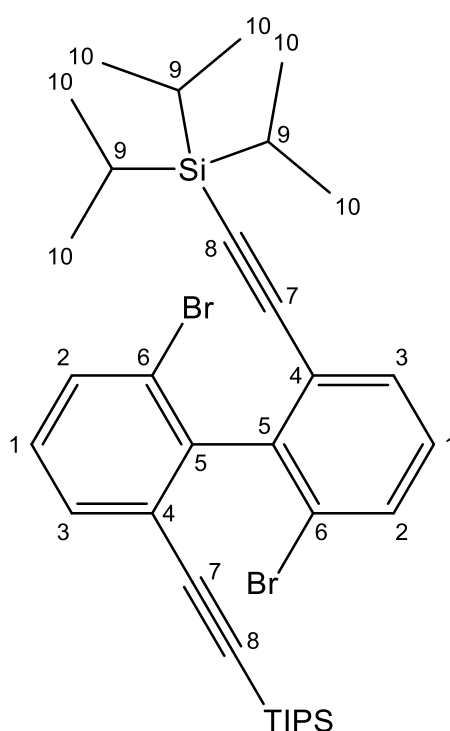
Unter Stickstoffatmosphäre wurde 2,2'-Dibrom-6,6'-diethinyl-1,1'-biphenyl (**108**, 100 mg, 278 μmol) im ausgeheizten Kolben vorgelegt und mit wasserfr. Tetrahydrofuran (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde auf -78 °C gekühlt, mit einer 2 M Lösung aus LDA (299 μL , 597 μmol) versetzt, und für 1 h gerührt. Es wurde Triisopropylsilylchlorid (137 μL , 639 μmol) zugegeben und für 16 h weitergerührt. Nach Zugabe von Wasser (5 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase dreimal mit Dichlormethan (je 5 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Petrolether 60-80/Dichlormethan 9:1, $R_f = 0.67$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 150 mg (223 μmol , 80 %).

Smp.: 58 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3289$ (w), 2941 (w), 2866 (w), 2162 (w), 1550 (w), 1440 (m), 1409 (w), 1244 (w), 995 (w), 875 (m), 828 (m), 785 (s), 740 (s), 677 (m), 662 (m), 634 (s), 559 (m), 531 (m), 501 (s), 460 (m), 432 (s), 417 (s) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.59$ (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H, H-2), 7.50 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H, H-3), 7.16 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, H-1), 0.92 (m, 36 H, H-10), 0.88 (m, 6 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.8$ (s, C-5), 132.4 (d, C-2), 131.4 (d, C-3), 128.8 (d, C-1), 125.5 (s, C-4), 123.7 (s, C-6), 104.0 (s, C-7), 95.1 (s, C-8), 18.5 (q, C-10), 11.1 (d, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 670/672/674 (0.5, 1, 0.5) $[\text{M}]^+$, 627/629/631 (38, 76, 45) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 585/587/589 (48, 100, 58) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): C₃₄H₄₈Br₂Si₂, m/z = ber.: 670.1661, gef.: 670.1653.

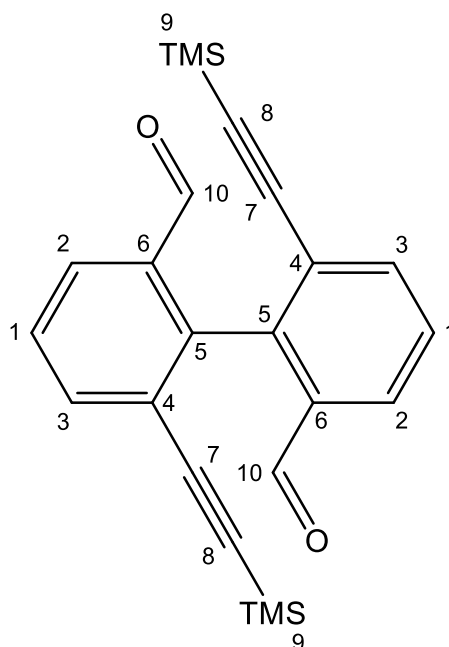
7.2.10 Synthese von 6,6'-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (92)

Unter Schutzatmosphäre wurde ((6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(trimethylsilan) (**107**, 6.77 g, 13.4 mmol) im Kolben vorgelegt und mit Tetrahydrofuran (250 mL) versetzt. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und dann *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (11.5 mL, 28.8 mmol) zugegeben. Nach 2 h wurde *N,N*-Dimethylformamid (3.10 mL, 40.0 mmol) zugegeben. Das Trockeneisbad wurde nach 30 min entfernt und die Lösung weitere 30 min rühren gelassen. Darauf wurde ges. Ammoniumchloridlösung (50 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase dreimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit Wasser (100 mL) und Brine (100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 9:1, $R_f = 0.55$) gereinigt.

Ausbeute: 5.40 g (13.4 mmol, quant.).

Smp.: 115 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2928 (w), 2859 (w), 2155 (w), 1693 (s), 1579 (w), 1450 (w), 1414 (w), 1379 (w), 1245 (s), 1231 (s), 1170 (w), 1002 (w), 940 (w), 839 (vs), 798 (s), 759 (s), 735 (s), 702 (m), 668 (w), 643 (m), 611 (w), 564 (w), 522 (w), 442 (w), 408 (w) cm⁻¹.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.73$ (d, $^5J = 0.7$ Hz, 2 H, H-10), 8.03 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-2), 7.79 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-3), 7.55 (td, $^3J = 7.8$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 2 H, H-1), -0.03 (s, 18 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.2$ (d, C-10), 142.4 (s, C-5), 136.8 (d, C-3), 135.3 (s, C-6), 128.6 (d, C-1), 127.6 (d, C-2), 125.5 (s, C-4), 101.7 (s, C-7), 101.5 (s, C-8) -0.7 (q, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 402 (71) $[\text{M}]^+$, 387 (90) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 373 (100) $[\text{M}-\text{CHO}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$, m/z = ber.: 402.1471, gef.: 402.1464.

7.2.11 Synthese von (9*R*,10*S*)-4,5-bis(trimethylsilyl)ethynyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (115)

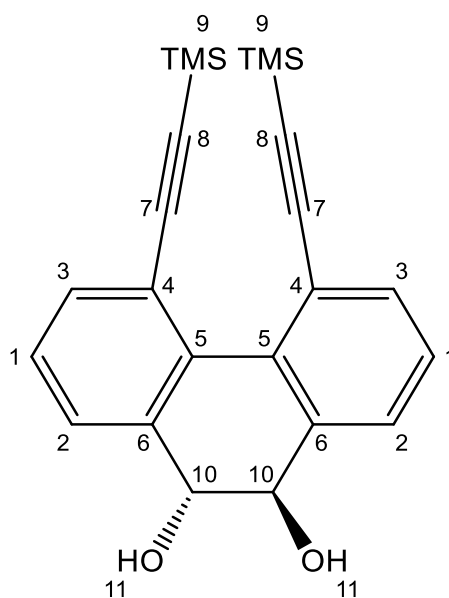
Unter Stickstoff wurde Zink (10.7 g, 164 mmol) im Kolben vorgelegt und mit wasserfr. Tetrahydrofuran (400 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt, bevor eine Lösung aus Titan(IV)chlorid in Toluol (64.0 mL, 64.0 mmol) zugetropft wurde. Im Anschluß wurde 2 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde eine Lösung von 6,6'-Bis(trimethylsilyl)ethynyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (**92**, 8.54 g, 21.2 mmol) in Tetrahydrofuran (100 mL) zugegeben. Die schwarze Lösung wurde für 16 h auf 110 °C erhitzt. Bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung

(100 mL) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Chloroform (je 200 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen einmal mit Brine (200 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 3:1, $R_f = 0.19$) gereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.45 g (15.9 mmol, 75 %).

Smp.: 163 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3378$ (w), 2959 (w), 2151 (w), 1698 (w), 1465 (w), 1418 (w), 1246 (s), 1119 (m), 1002 (w), 961 (w), 939 (m), 908 (w), 837 (vs), 800 (s), 784 (m), 757 (s), 729 (s), 699 (m), 660 (m), 645 (m), 610 (m), 509 (m), 415 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, H-2), 7.51 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, H-3), 7.34 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, H-1), 4.47 (s, 2 H, H-10), 2.76 (s, 2H, H-11), 0.16 (s, 18 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.8$ (s, C-4), 133.8 (s, C-5), 132.4 (d, C-3), 127.9 (d, C-1), 122.9 (d, C-2), 122.2 (s, C-6), 105.6 (d, C-7), 98.9 (s, C-8), 73.9 (d, C-10), -0.2 (q, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 404 (100) $[\text{M}]^{+}$, 389 (97) $[\text{M}-\text{CH}_3]^{+}$, 226 (46) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2]^{+}$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$, $m/z = \text{ber.}: 404.1628$, gef.: 404.1616.

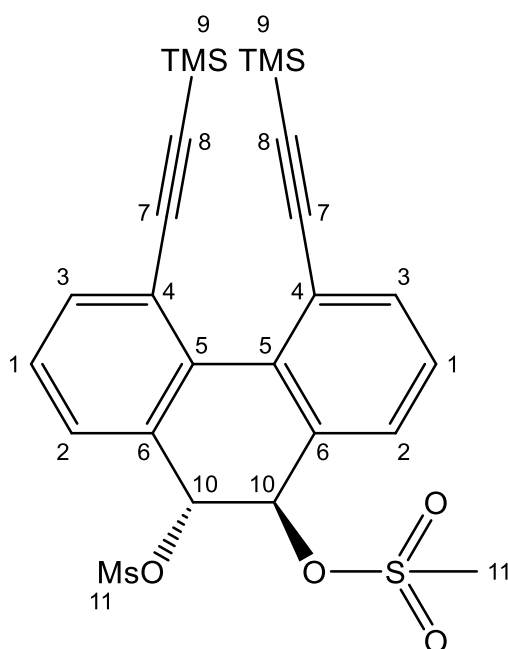
7.2.12 Synthese von (9*R*,10*S*)-4,5-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diyl-dimethansulfonat (128)

Im Kolben wurde unter Stickstoff (9*R*,10*S*)-4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (**115**, 12.7 g, 31.4 mmol) vorgelegt und mit Dichlormethan (500 mL) aufgenommen. Anschließend wurde Triethylamin (87.0 mL, 624 mmol) zugegeben und das Reaktionsgefäß mit Eiswasser gekühlt. Bei 0 °C wurde tropfenweise Methansulfonylchlorid (24.5 mL, 314 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung anschließend bei Raumtemp. für 2 h gerührt. Eine Zugabe von ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (150 mL) beendete die Reaktion. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase dreimal mit Chloroform (je 250 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit Wasser (250 mL) und Brine (250 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 3:1, $R_f = 0.16$) gereinigt. Es wurde ein farblos-er Feststoff erhalten.

Ausbeute: 17.5 g (31.2 mmol, 99 %).

Smp.: 186 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959$ (w), 2352 (w), 2149 (w), 1740 (w), 1463 (w), 1417 (w), 1360 (s), 1335 (m), 1248 (m), 1177 (s), 1114 (m), 1023 (m), 941 (s), 879 (m), 831 (vs), 784 (s), 758 (s), 724 (s), 700 (m), 645 (m), 619 (m), 527 (s), 505 (s), 460 (m), 420 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.59$ (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H, H-3), 7.53 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, H-2), 7.39 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-1), 5.70 (s, 2 H, H-10), 3.30 (s, 3 H, H-11a), 3.14 (s, 3 H, H-11b), 0.17 (s, 18 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.8$ (d, C-3), 133.5 (s, C-5), 132.0 (s, C-4), 128.5 (d, C-1), 123.7 (d, C-2), 123.1 (s, C-6), 104.4 (s, C-7), 100.4 (s, C-8), 78.3 (d, C-10), 39.0 (q, C-11a), 31.5 (q, C-11b), -0.31 (q, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 560 (5) $[\text{M}]^+$, 464 (43) $[\text{M}-\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}]^+$, 370 (75) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2]^+$, 355 (93) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2]^+$.

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 561 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$, $m/z = \text{ber.}: 560.1179$, $\text{gef.}: 560.1160$.

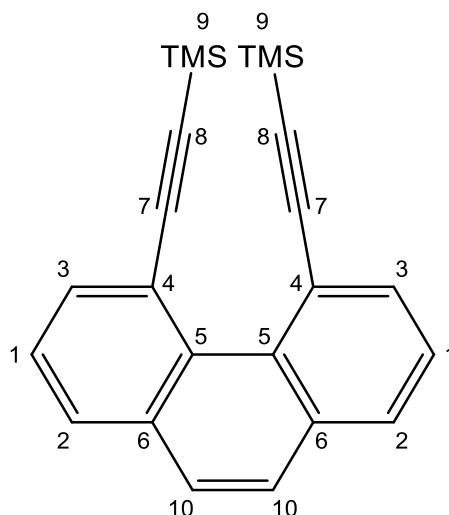
7.2.13 Synthese von 4,5-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)phenanthren (27)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde wasserfr. Natriumiodid (35.0 g, 234 mmol) mit Zink (15.3 g, 234 mmol) im Kolben vorgelegt und mit *N,N*-Dimethylformamid (100 mL) aufgenommen. Eine Lösung aus (9*R*,10*S*)-4,5-bis((trimethylsilyl)ethinyl)-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diyl-dimethansulfonat (**128**, 4.40 g, 7.85 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (25 mL) wurde zugegeben und anschließend die Reaktionslösung für 16 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über eine Glasfritte filtriert und anschließend die wässr. Phase dreimal mit Chloroform (je 100 mL) extrahiert. Darauf wurden die vereinten org. Phasen je einmal mit Wasser (100 mL), ges. Natriumthiosulfatlösung (100 mL) und Brine (100 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether-60-80/Dichlormethan 9:1, $R_f = 0.44$) gereinigt. Das Produkt **27** wurde als farbloser Feststoff erhalten. Als Nebenprodukt konnte das Monomethylat **129** isoliert werden, welches unter den gleichen Bedingungen erneut umgesetzt wurde.

Ausbeute: 1.72 g (4.64 mmol, 59 %).

Smp.: 128 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (w), 2147 (w), 1436 (w), 1415 (w), 1314 (w), 1245 (m), 1169 (w), 1102 (w), 1058 (w), 951 (m), 840 (vs), 824 (vs), 759 (s), 718 (m), 703 (m), 685 (m), 650 (m), 620 (m), 577 (m), 520 (w), 488 (w), 443 (m), 424 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.78$ (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, H-2), 7.75 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, H-3), 7.60 (s, 2 H, H-10), 7.53 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, H-1), 0.22 (s, 18 H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.5$ (s, C-6), 131.7 (d, C-3), 130.8 (s, C-5), 127.4 (d, C-2), 127.0 (d, C-10), 126.3 (d, C-1), 122.8 (s, C-4), 107.1 (s, C-7), 100.4 (s, C-8), -0.02 (q, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 (65) $[\text{M}]^+$, 355 (73) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 298 (55) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_8\text{Si}]^+$, 283 (86) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}]^+$, 97 (100) $[\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Si}]^+$.

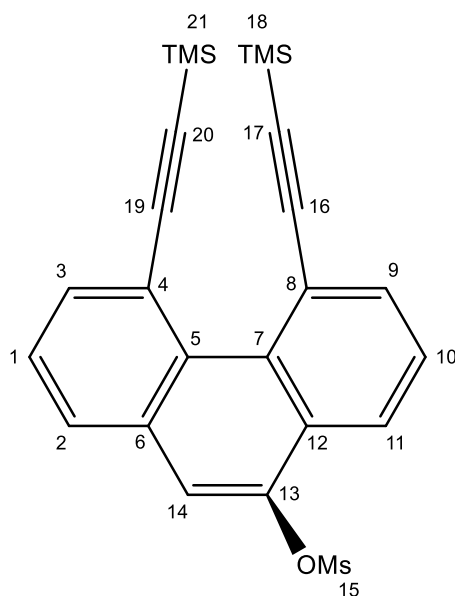
HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Si}_2$, $m/z = \text{ber.}: 370.1573$, $\text{gef.}: 370.1565$.

Analytik des Nebenproduktes 4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)phenanthren-9-yl-methansulfonat (129)

Hellgelber Feststoff

Smp.: 146 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (w), 2250 (w), 2148 (w), 1620 (w), 1518 (w), 1416 (w), 1369 (m), 1307 (w), 1247 (s), 1182 (s), 1115 (m), 1093 (w), 1025 (w), 968 (w), 920 (s), 839 (vs), 817 (s), 792 (s), 757 (s), 719 (s), 636 (m), 542 (w), 521 (m), 497 (m), 434 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.11 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1 H, H-11), 7.83 (dd, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1 H, H-9), 7.81-7.77 (m, 2 H, H-2, H-3), 7.69 (s, 1 H, H-14), 7.63 (t, 3J = 7.7 Hz, 1 H, H-10), 7.56 (t, 3J = 7.6 Hz, 1 H, H-1), 3.24 (s, 3 H, H-15), 0.23 (s, 9 H, H-21), 0.22 (s, 9 H, H-18) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 143.5 (s, C-13), 132.8 (d, C-9), 132.4 (d, C-3), 132.1 (s, C-6), 132.0 (s, C-7), 129.7 (s, C-5), 127.8 (s, C-12), 127.7 (d, C-2), 127.2 (d, C-1), 127.1 (d, C-10), 123.3 (s, C-8), 123.0 (s, C-4), 121.0 (d, C-11), 118.2 (d, C-14), 106.5 (s, C-19), 106.3 (s, C-16), 101.7 (s, C-20), 101.2 (s, C-17), 38.1 (q, C-15), -0.10 (q, C-21), -0.13 (q, C-18) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 464 (100) $[\text{M}]^+$, 449 (17) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 385 (62) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}_2\text{S}]^+$, 370 (69) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{S}]^+$, 355 (67) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_2\text{S}]^+$, 313 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SSi}]^+$, 297 (69) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SSi}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{SSi}_2$, m/z = ber.: 464.1302, gef.: 464.1298.

R_f (PE/DCM 9:1) = 0.19

7.2.14 Synthese von 4,5-Diethinylphenanthren (22)

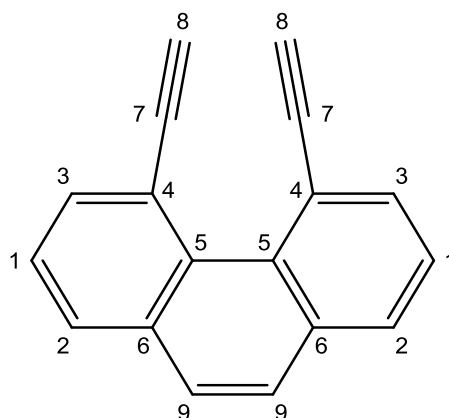
Unter Stickstoff wurde 4,5-Bis(trimethylsilyl)ethinylphenanthren (**27**, 100 mg, 270 μmol) im Kolben vorgelegt. Der Feststoff wurde mit Kaliumcarbonat (447 mg, 3.24 mmol) und Methanol (5 mL) versetzt und die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit Diethylether (25 mL) extrahiert. Es wurde Wasser (20 mL)

zugegeben und die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen (je 20 mL) und darauf die wässr. Phasen dreimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether-60-80/Dichlormethan, 9:1 $R_f = 0.23$) gereinigt. Es wurde ein farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 55.0 mg (243 μmol , 90 %).

Smp.: 175 °C, Zersetzung.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3281$ (m), 2094 (w), 1587 (w), 1417 (w), 1334 (w), 1271 (w), 1230 (w), 1169 (w), 1104 (w), 971 (w), 925 (w), 828 (s), 766 (s), 721 (s), 695 (m), 721 (s), 695 (m), 656 (s), 612 (vs), 563 (s), 517 (m), 494 (m), 480 (w), 438 (w), 411 (w) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86$ (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, H-3), 7.84 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.30$ Hz, 2 H, H-2), 7.64 (s, 2 H, H-9), 7.58 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, H-1), 3.48 (s, 2 H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.6$ (s, C-6), 133.1 (d, C-3), 130.6 (s, C-5), 128.0 (d, C-2), 127.1 (d, C-9), 126.6 (d, C-1), 121.4 (s, C-4), 85.8 (s, C-7), 84.0 (d, C-8) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (100) $[\text{M}]^+$, 200 (18) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Si}_2$, $m/z = \text{ber.}: 226.0783$, $\text{gef.}: 226.0784$.

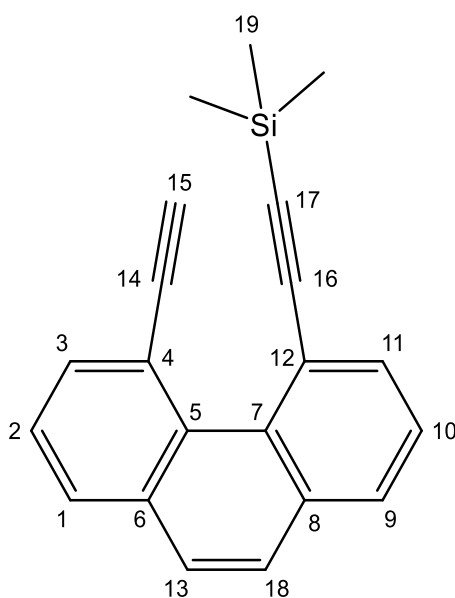
7.3 Funktionalisierung des Bausteins

7.3.1 Synthese von ((5-Ethynylphenanthren-4-yl)ethynyl)trimethylsilan (131)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4,5-Diethynylphenanthren (**22**, 152 mg, 672 μmol) im Kolben vorgelegt und mit wasserfr. Tetrahydrofuran (10 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend mit einer Lösung aus Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran (705 μL , 705 μmol) versetzt. Die Lösung wurde für 2 h gerührt und im Anschluss wurde Trimethylsilylchlorid (98.0 μL , 773 μmol) zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und es wurde für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Mit einer Zugabe von ges. Ammoniumchloridlösung (15 mL) wurde die Reaktion beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Diethylether (je 15 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan 9:1, $R_f = 0.47$) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 33.0 mg (111 μmol , 17 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3303$ (w), 3046 (w), 2957 (w), 2145 (w), 1753 (w), 1590 (w), 1437 (w), 1414 (w), 1311 (w), 1247 (m), 1101 (w), 1048 (w), 941 (w), 840 (s), 826 (s), 758 (m), 718 (m), 703 (m), 662 (m), 593 (m), 568 (w), 518 (w), 501 (w), 486 (w), 468 (w), 435 (w) cm^{-1} .



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.86-7.79 (m, 4 H, H-1,3,9,11), 7.61 (s, 2 H, H-13,18), 7.58-7.54 (m, 2 H, H-2,10), 3.47 (s, 1 H, H-15), 0.27 (s, 9 H, H-19) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 133.58 (s, C-6), 133.57 (s, C-8), 132.8 (d, C-11), 132.5 (d, C-3), 130.63 (s, C-7), 130.59 (s, C-5), 127.8 (d, C-1), 127.7 (d, C-9), 127.1 (d, C-13), 127.0 (d, C-18), 126.5 (d, C-2), 126.4 (d, C-10), 122.2 (s, C-12), 121.7 (s, C-4), 107.2 (s, C-16), 101.3 (s, C-17), 85.9 (s, C-14), 84.1 (d, C-15), -0.1 (d, C-19) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 (57) [M]⁺, 283 (85) [M-CH₃]⁺, 226 (33) [M-TMS]⁺.

HR-MS (EI, 70 eV): C₂₁H₁₈Si, m/z = ber.: 298.1178, gef.: 298.1171.

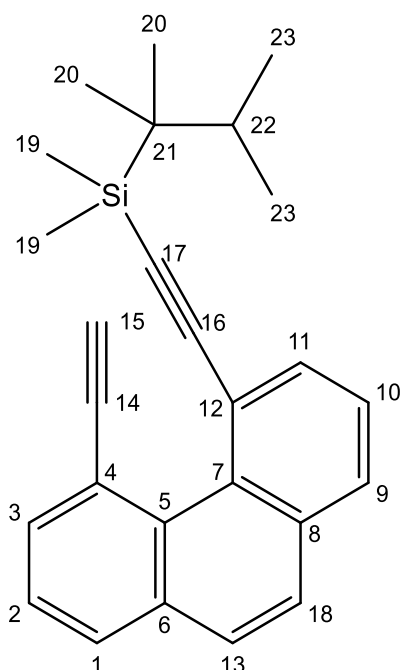
7.3.2 Synthese von (2,3-Dimethylbutan-2-yl)((5-ethinylphenanthren-4-yl)ethinyl)dimethylsilan (142)

Im evakuierten Kolben wurde unter Stickstoff 4,5-Diethinylphenanthren (**22**, 142 mg, 628 μ mol) vorgelegt und wasserfr. Tetrahydrofuran (10 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde auf -78 °C gekühlt und anschließend mit einer Lösung aus Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran (659 μ L, 659 μ mol) versetzt. Nach 2 h Rühren bei -78 °C wurde Dimethylthexylchlorosilan (142 μ L, 722 μ mol) zugegeben. Die Lösung wurde 16 h ohne Trockeneis-Bad weiter gerührt. Anschließend wurde ges. Ammoniumchloridlösung (15 mL) zugegeben und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phasen wurden dreimal mit Diethylether (je 15 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether 60-80/Dichlormethan 9:1, R_f = 0.58) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 171 mg (464 μ mol, 74 %).

Smp.: 67 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3316 (w), 3046 (w), 2955 (w), 2865 (w), 2143 (w), 1722 (w), 1590 (w), 1463 (w), 1436 (w), 1414 (w), 1378 (w), 1243 (m), 1164 (w), 1130 (w), 1102 (w), 1049 (w), 939 (w), 875 (w), 822 (s), 771 (m), 757 (s), 717 (m), 703 (m), 677 (m), 630 (s), 591 (s), 567 (m), 517 (w), 501 (w), 438 (w) cm⁻¹.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.83\text{-}7.80$ (m, 4 H, H-1,3,9,11), 7.61 (s, 2 H, H-13,18), 7.55 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, H-2), 7.54 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, H-10), 3.43 (s, 1 H, H-15), 1.70 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, H-22), 0.92 (s, 6 H, H-20), 0.89 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, H-23), 0.24 (s, 6 H, H-19) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.5$ (s, C-6), 133.4 (s, C-8), 132.9 (d, C-3), 132.6 (d, C-11), 130.8 (s, C-5), 130.4 (s, C-7), 127.7 (d, C-1), 127.5 (d, C-9), 127.1 (d, C-13), 126.9 (d, C-18), 126.5 (d, C-2), 126.3 (d, C-10), 122.7 (s, C-12), 121.7 (s, C-4), 107.7 (s, C-17), 100.8 (s, C-16), 85.8 (s, C-14), 84.0 (s, C-15), 34.5 (d, C-22), 23.5 (s, C-21), 20.8 (q, C-20), 18.6 (q, C-23), -2.3 (q, C-19) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 368 (2) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 284 (100) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 269 (82) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_{16}]^+$, 239 (39) $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{21}]^+$, 226 (12) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Si}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2$ $m/z = \text{ber.}: 368.1960$, $\text{gef.}: 368.1955$.

7.4 Weitere Synthesen

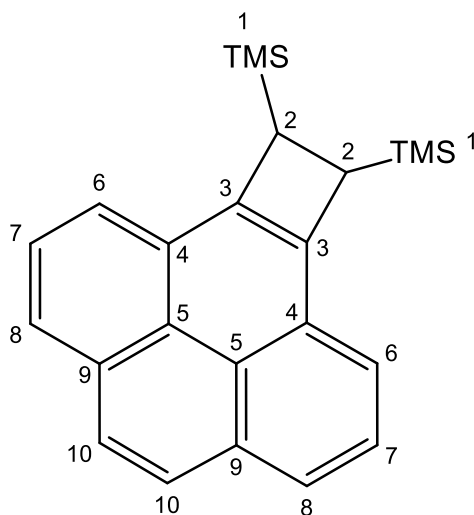
7.4.1 Synthese von 9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydrocyclobuta[e]pyren (119)

Unter Stickstoff wurde 6,6'-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (**89**, 100 mg, 248 μmol) im Kolben vorgelegt, mit wasserfr. Diglyme (5 mL) versetzt und mit Eiswasser gekühlt. Im Anschluss wurde langsam Titan(IV)chlorid (163 μL , 1.49 mmol) zugegeben und nach Beendigung die Reaktionslösung auf 110 °C erhitzt. Es wurde für 2 h erhitzt und anschließend auf Raumtemp. abgekühlt. Nach einer Zugabe von Zink (195 mg, 2.08 mmol) wurde erneut für 16 h bei 110 °C erhitzt. Die Lösung wurde über eine Fritte filtriert und dann mit Brine (10 mL) und Diethylether (10 mL) versetzt. Die wässr. Phase wurde viermal mit Diethylether (je 10 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan, $R_f = 0.53$) gereinigt. Es wurde ein orangener Feststoff isoliert.

Ausbeute: 39.0 mg (105 μmol , 42 %).

Smp.: 115 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (w), 2856 (w), 2255 (w), 1597 (w), 1300 (w), 1244 (m), 1174 (w), 1136 (w), 1069 (m), 1003 (w), 898 (m), 825 (s), 745 (m), 718 (s), 691 (m), 643 (w), 622 (w), 555 (w), 491 (w), 423 (m) cm^{-1} .



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.11 (dd, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H, H-8), 8.1 (s, 2 H, H-10), 8.01 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H, H-6), 7.98 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H, H-7), 3.26 (s, 2 H, H-2), 0.10 (s, 18 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 141.3 (s, C-3), 132.2 (s, C-9), 127.9 (s, C-4), 127.7 (d, C-10), 125.5 (d, C-7), 124.2 (s, C-5), 123.9 (d, C-8), 119.3 (d, C-6), 34.8 (d, C-2), -2.1 (q, C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 372 (100) [M]⁺, 299 (31) [M-C₃H₉]⁺, 284 (24) [M-C₄H₁₂]⁺, 269 (44) [M-C₅H₁₅]⁺, 226 (15) [M-C₆H₁₈Si₂]⁺.

HR-MS (EI, 70 eV): C₂₄H₂₈Si₂, *m/z* = ber.: 372.1730, gef.: 372.1732.

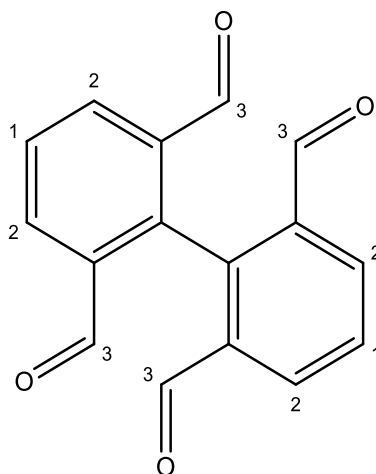
7.4.2 Synthese des Phenanthrens über Derivate

7.4.2.1 Synthese von [1,1'-Biphenyl]-2,2',6,6'-tetracarbaldehyd (86)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde Pyren (**85**, 200 mg, 989 μ mol) im Reaktionsgefäß vorgelegt. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und die Lösung auf -78 °C abgekühlt und mit Hilfe eines Ozonisators mit Ozon versetzt. Nach 4 h wurde langsam Kaliumiodid (1.48 g, 8.92 mmol) gelöst in Essigsäure (10 mL) zugegeben. Es wurde für weitere 30 min gerührt, bevor die Lösung für 14 h im Kühlschrank gelagert wurde. Darauf wurde ges. Natriumthiosulfatlösung (50 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 20 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan, *R_f* = 0.20) gereinigt. Es konnte ein gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 100 mg (376 μ mol, 38 %);
Dialdehyd **87** angegeben.

Lit.^[201]: Nur Ausbeute von



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.74$ (d, $^5J = 0.4$ Hz, 4 H, H-3), 8.28 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, H-2), 7.87 (td, $^3J = 7.7$ Hz, $^5J = 0.4$ Hz, 2 H, H-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 (1) $[\text{M}]^+$, 237 (100) $[\text{M-CHO}]^+$, 209 (13) $[\text{M+H-C}_2\text{H}_2\text{O}_2]^+$.

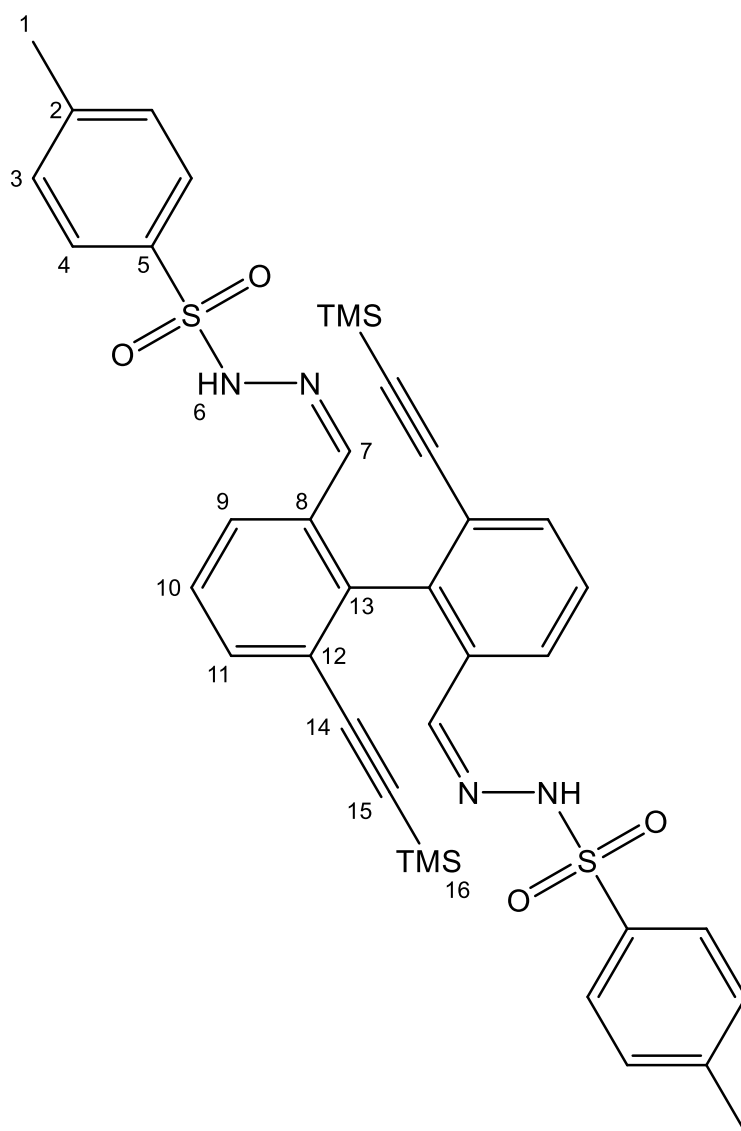
7.4.2.2 Synthese von N',N'' -((1Z,1'Z)-(6,6'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(methanylylidene))bis(4-methylbenzolsulfonohydrazid) (121)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 6,6'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (**92**, 225 mg, 559 μmol) im Kolben vorgelegt. Der Feststoff wurde mit wasserfr. Methanol (12 mL) aufgenommen. Es wurde für 15 min gerührt und anschließend *p*-Toluolsulfonhydrazid (213 mg, 1.15 mmol) in fester Form zugegeben. Die Lösung wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entstandenen Suspension entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 7:3, $R_f = 0.24$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 396 mg (536 μmol , 96 %).

Smp.: 189 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3161$ (w), 2146 (w), 1598 (w), 1408 (w), 1358 (w), 1322 (m), 1248 (m), 1172 (s), 1062 (m), 909 (s), 841 (s), 812 (m), 758 (s), 672 (s), 594 (m), 560 (s), 547 (s), 505 (s), 442 (m), 416 (m), 405 (s) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 7.94 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, H-9), 7.79 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H, H-4), 7.67 (br. s, 2 H, H-6), 7.49 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, H-11), 7.34 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-10), 7.29 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H, H-3), 7.21 (s, 2 H, H-7), 2.41 (s, 6 H, H-1), -0.16 (s, 18 H, H-16) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 144.3 (d, C-7), 144.2 (s, C-2), 140.3 (s, C-13), 135.3 (s, C-5), 133.2 (d, C-11), 132.6 (s, C-8), 129.7 (d, C-3), 128.2 (d, C-10), 127.9 (d, C-4), 125.5 (d, C-9), 124.3 (s, C-12), 102.4 (s, C-14) 99.9 (s, C-15), 21.6 (q, C-1), -0.7 (q, C-16) ppm.

MS (ESI, 70 eV): m/z (%) = 739 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 761 (19) $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$.

HR-MS (ESI, 70 eV): $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2$, m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = ber.: 739.2259, gef.: 739.2255.

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 739 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 761 $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$, 777 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

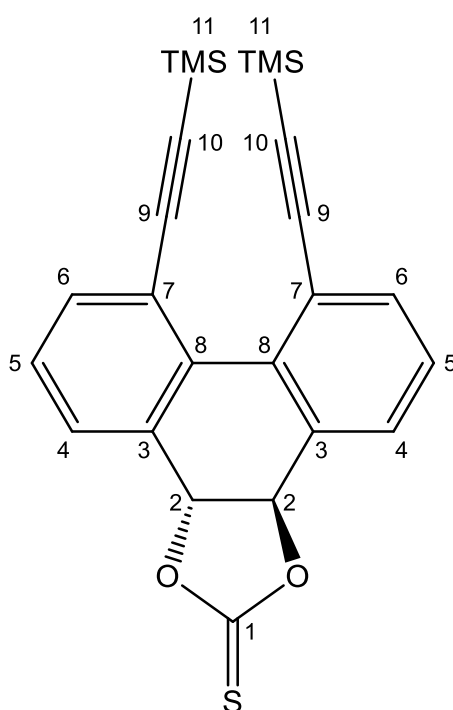
7.4.2.3 Synthese von (3a*S*,11*bS*)-7,8-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-3a,11*b*-dihydrophenanthro[9,10-*d*][1,3]dioxol-2-thion (**126**)

Unter Stickstoff wurden 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (**124**, 129 mg, 723 μmol), 4-(Dimethylamino)pyridin (20.5 mg, 124 μmol) und wasserfr. Dichlormethan (5 mL) im Kolben vorgelegt. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt, bevor eine Lösung aus (9*R*,10*S*)-4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (**115**, 136 mg, 336 μmol) in wasserfr. Dichlormethan (ca. 2 mL) zugegeben wurde. Anschließend wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt und die Reaktion durch Zugabe von ges. Ammoniumchloridlösung (10 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. dreimal mit Dichlormethan (je 10 mL) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit Brine (15 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 9:1, $R_f = 0.63$) gereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 45.0 mg (101 μmol , 30 %).

Smp.: 195 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 2923 (w), 2852 (w), 2325 (w), 2151 (w), 1836 (w), 1738 (w), 1459 (w), 1414 (w), 1383 (w), 1363 (w), 1345 (w), 1272 (s), 1247 (s), 1131 (m), 1090 (m), 1061 (m), 1043 (m), 941 (m), 914 (w), 840 (s), 800 (s), 758 (s), 728 (s), 702 (m), 655 (m), 604 (w), 588 (w), 561 (w), 535 (w), 511 (w), 448 (m), 407 (m) cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H-6), 7.48 (d, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H-4), 7.40 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H-5), 5.28 (s, 2 H, H-2), 0.17 (s, 18 H, H-11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 192.6$ (s, C-1), 133.5 (d, C-6), 133.0 (s, C-8), 131.1 (s, C-7), 128.6 (d, C-5), 124.1 (s, C-3), 120.7 (d, C-4), 104.2 (s, C-9), 101.1 (s, C-10) 84.9 (d, C-2), -0.3 (q, C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 446 (46) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 415 (56) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 371 (100) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{S}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SSi}_2$, $m/z = \text{ber.}: 446.1192$, $\text{gef.}: 446.1191$.

7.4.3 Synthese von Acetylenen

7.4.3.1 Synthese von (Iodethinyl)trimethylsilan (**82d**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde Trimethylsilylacetylen (**82c**, 2.85 mL, 20.0 mmol) vorgelegt und mit wasserfr. Tetrahydrofuran (25 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde auf -78 °C gekühlt und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (8.00 mL, 20.0 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde 30 min gerührt und anschließend im Eisbad gekühlt. Nach weiteren 30 min wurde erneut auf -78 °C gekühlt und Iod (5.08 g, 20.0 mmol) zugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und für weitere 18 h gerührt. Im Anschluss wurde Dichlormethan (50 mL) zugegeben und zweimal mit ges. Natriumthiosulfatlösung (je 100 mL) gewaschen. Die vereinten org. Phasen wurden dreimal mit Wasser (je 100 mL) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das hellgelbe Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert (12 mbar, 51 °C) und es wurde eine farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 3.16 g (14.1 mmol, 71 %);

Lit.^[258]: 80 %.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.19$ (s, 9 H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 104.3$ (s, C-2), 20.8 (s, C-1), 0.5 (q, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 224 (1) $[M]^+$, 209 (10) $[M-CH_3]^+$, 151 (30) $[M-Si(CH_3)_3]^+$.

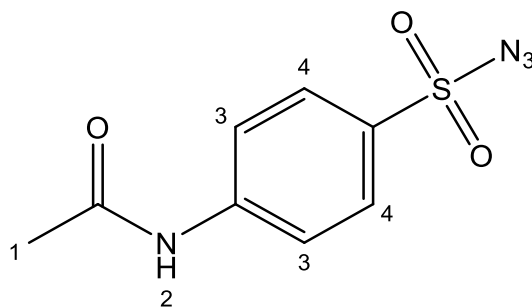
7.4.4 Synthese des Bestmann-Reagenzes

7.4.4.1 Synthese von 4-Acetamidobenzolsulfonylazid (*p*-ABSA) (113)

Es wurde 4-Acetamidobenzol-1-sufonylchlorid (**112**, 55.0 g, 235 mmol) in Aceton (450 mL) vorgelegt und mit Tetrabutylammoniumchlorid (170 mg, 590 μ mol) versetzt. Anschließend wurde eine Lösung aus Natriumazid (23.0 g, 353 mmol) in dest. Wasser (110 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und im Anschluss das Aceton bei niedriger Temperatur i. Vak. entfernt. Die Reaktionslösung wurde mit Diethylether (je 100 mL) extrahiert, bevor die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Das Lösungsmittel wurde erneut i. Vak. entfernt und es wurde ein weißer Feststoff erhalten, der ohne weitere Aufreinigung verwendet werden konnte.

Ausbeute: 47.5 g (198 mmol, 84 %);

Lit.^[5]: 87 %.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.95-7.84 (m, 2 H, H-4), 7.83-7.72 (m, 2 H, H-3), 7.66 (br. s, 1 H, H-2), 2.24 (s, 3 H, H-1) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 240 (17) $[M]^+$, 198 (100) $[M-N_3]^+$, 134 (31) $[M-SO_2N_3]^+$.

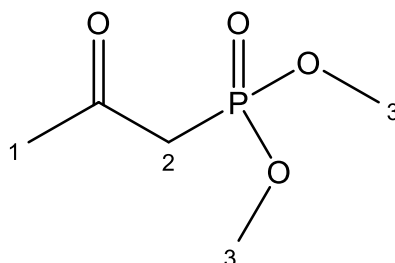
7.4.4.2 Synthese von Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (111)

Eine Lösung aus Chloraceton (**110**, 24.1 mL, 27.8 g, 300 mmol) und Kaliumiodid (49.8 g, 300 mmol) in wasserfr. Aceton (54 mL) und wasserfr. Acetonitril (100 mL) wurde bei Raumtemp. für 2 h gerührt. Anschließend wurde Trimethylphosphit (35.5 mL, 37.2 g, 300 mmol) zugegeben und die Lösung bei 50 °C für 24 h gerührt. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag

abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Im Anschluss wurde das Produkt per Vakuumdestillation (69-70 °C, 0.5 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 44.9 g (270 mmol, 90 %);

Lit.^[5]: 37 %.



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.78 (d, ³J_{H,P} = 11.2 Hz, 6 H, H-3), 3.09 (d, ²J_{H,P} = 22.8 Hz, 2 H, H-2), 2.31 (s, 3 H, H-1) ppm.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 166 (23) [M]⁺, 151 (46) [M-CH₃]⁺, 124 (100) [M+H-C₂H₃O]⁺, 109 (72) [M-C₃H₅O]⁺.

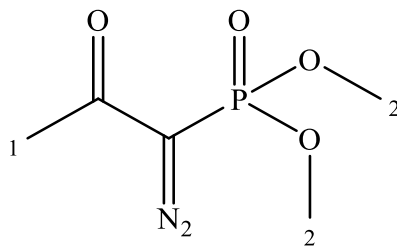
HR-MS (EI, 70 eV): C₅H₁₁O₄P, m/z = ber.:166.0395, gef.: 166.0397.

7.4.4.3 Synthese von Dimethyl(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (109)

Im Kolben wurde Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat (**111**, 9.97 g, 60.0 mmol) in wasserfr. Toluol (120 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde portionsweise Natriumhydrid (2.88 g, 72.0 mmol, 60 % in Mineralöl) zugegeben. Es wurde für 1 h gerührt und anschließend eine Lösung aus *p*-ABSA (**113**, 14.4 g, 60.0 mmol) in 40 mL wasserfr. Tetrahydrofuran tropfenweise zugegeben. Darauf wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt und per DC-Kontrolle ein Ende der Reaktion bestätigt. Es wurde Petrolether 60-80 (50 mL) zugegeben und der Niederschlag abfiltriert und dreimal mit Petrolether 60-80 (je 50 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether 60-80/Ethylacetat, 2:1 nach 1:2) gereinigt.

Ausbeute: 10.4 g (54.0 mmol, 90 %);

Lit.^[5]: 66 %.



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.85 (d, ³J_{H,P} = 11.9 Hz, 6 H, H-2), 2.27 (s, 3 H, H-1) ppm.

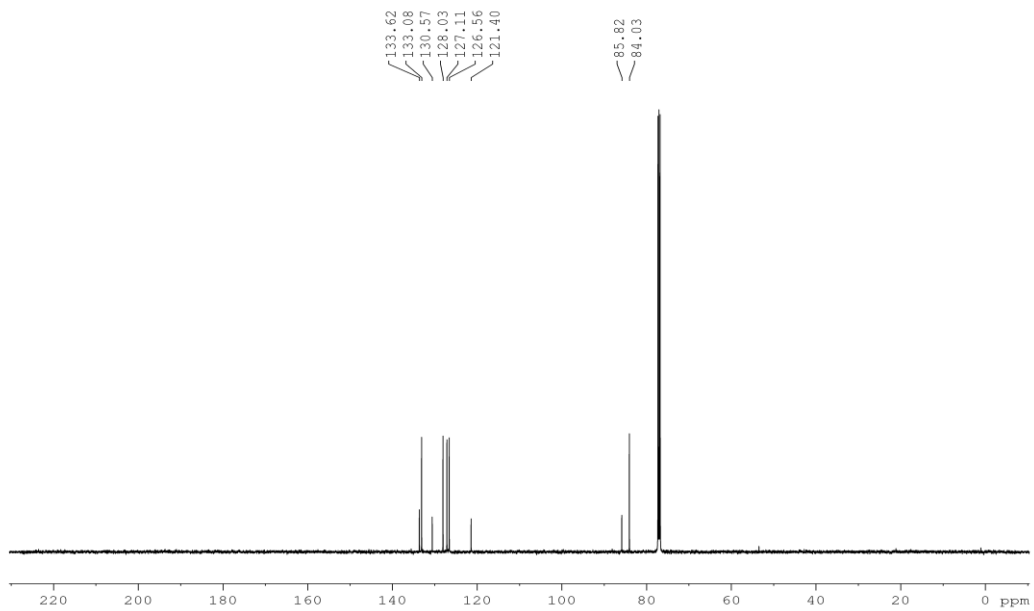
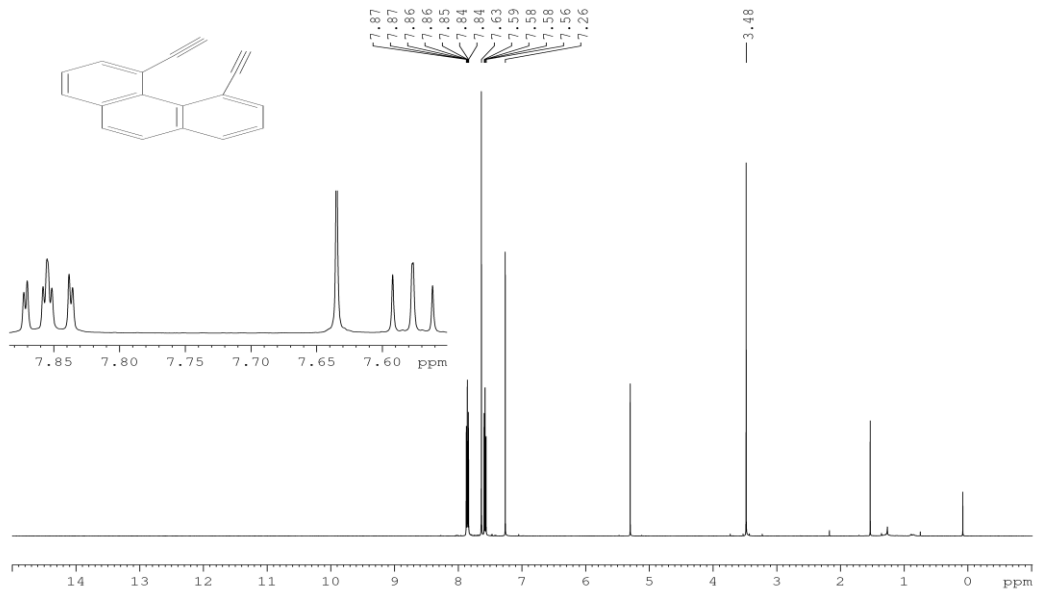
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 192 (6) [M]⁺, 164 (5) [M-N₂]⁺, 109 (16) [M-C₃H₃N₂O]⁺, 93 (100) [C₃H₃O₃P]⁺.

HR-MS (EI, 70 eV): C₅H₉N₂O₄P, m/z = ber.:192.0300, gef.: 192.0317.

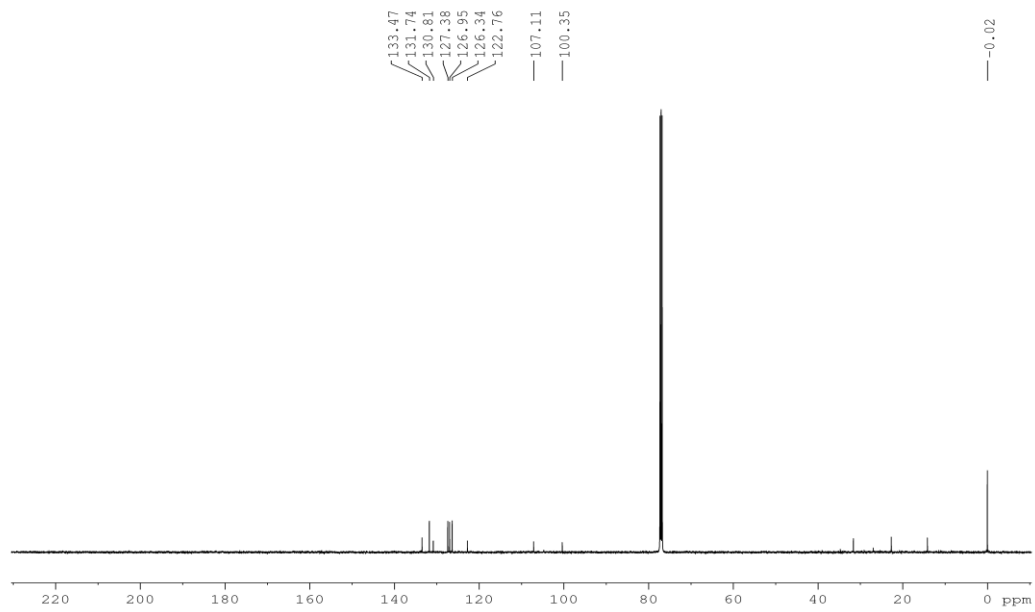
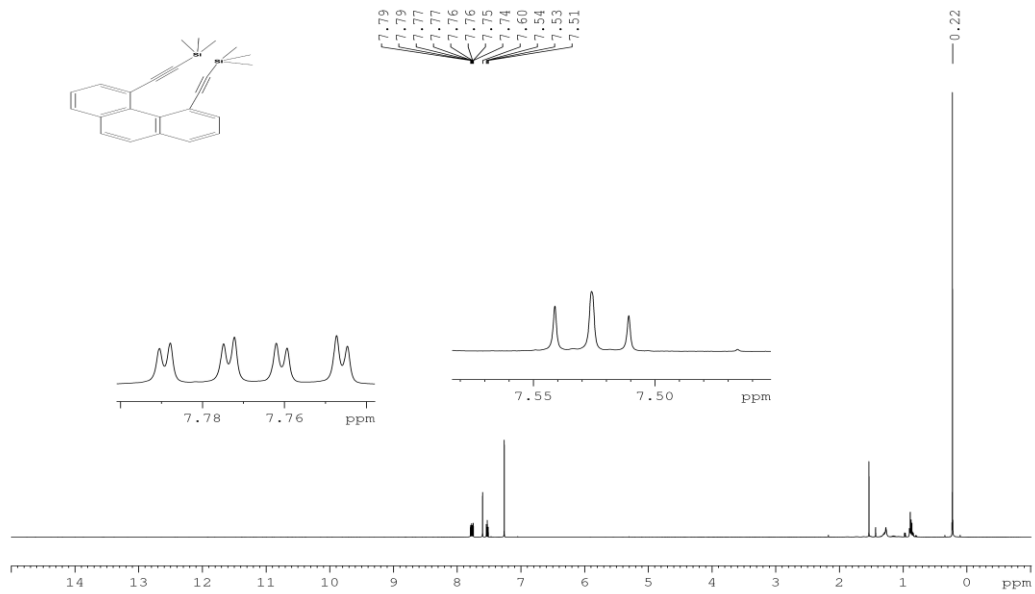
R_f (Cy/EE 9:1) = 0.06

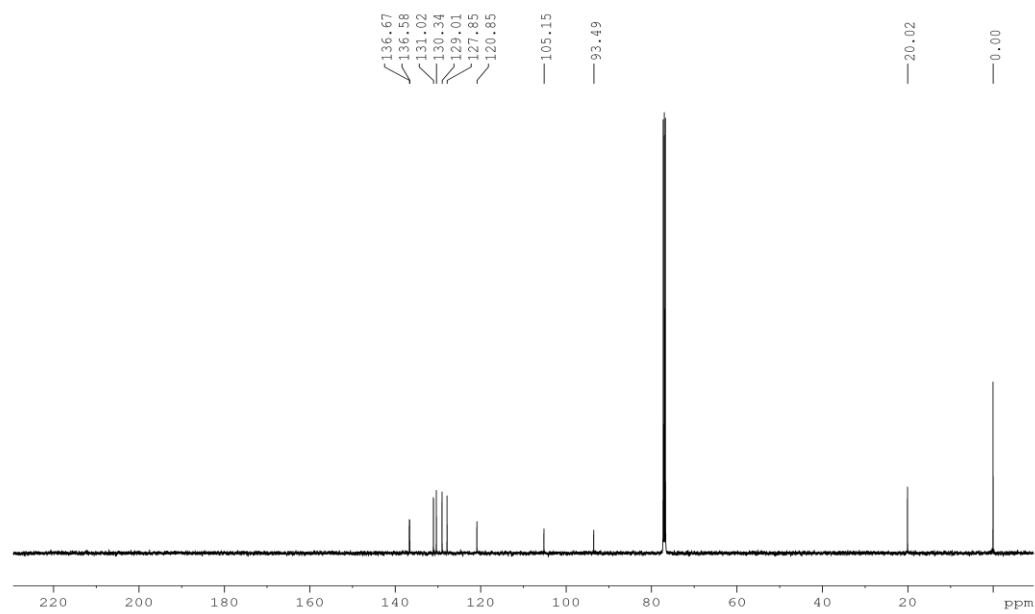
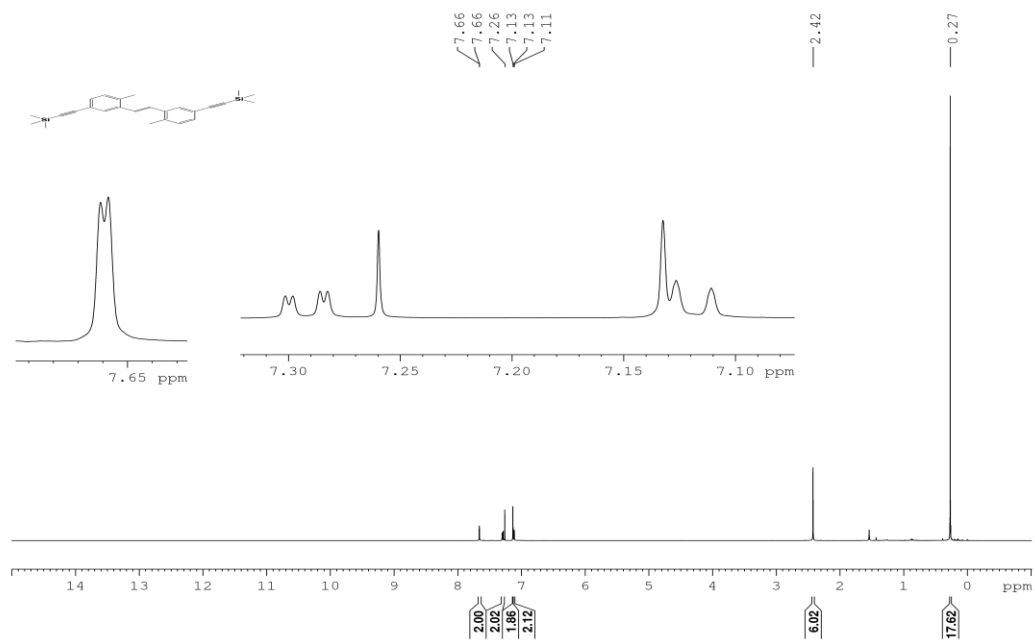
7.5 NMR-Spektren

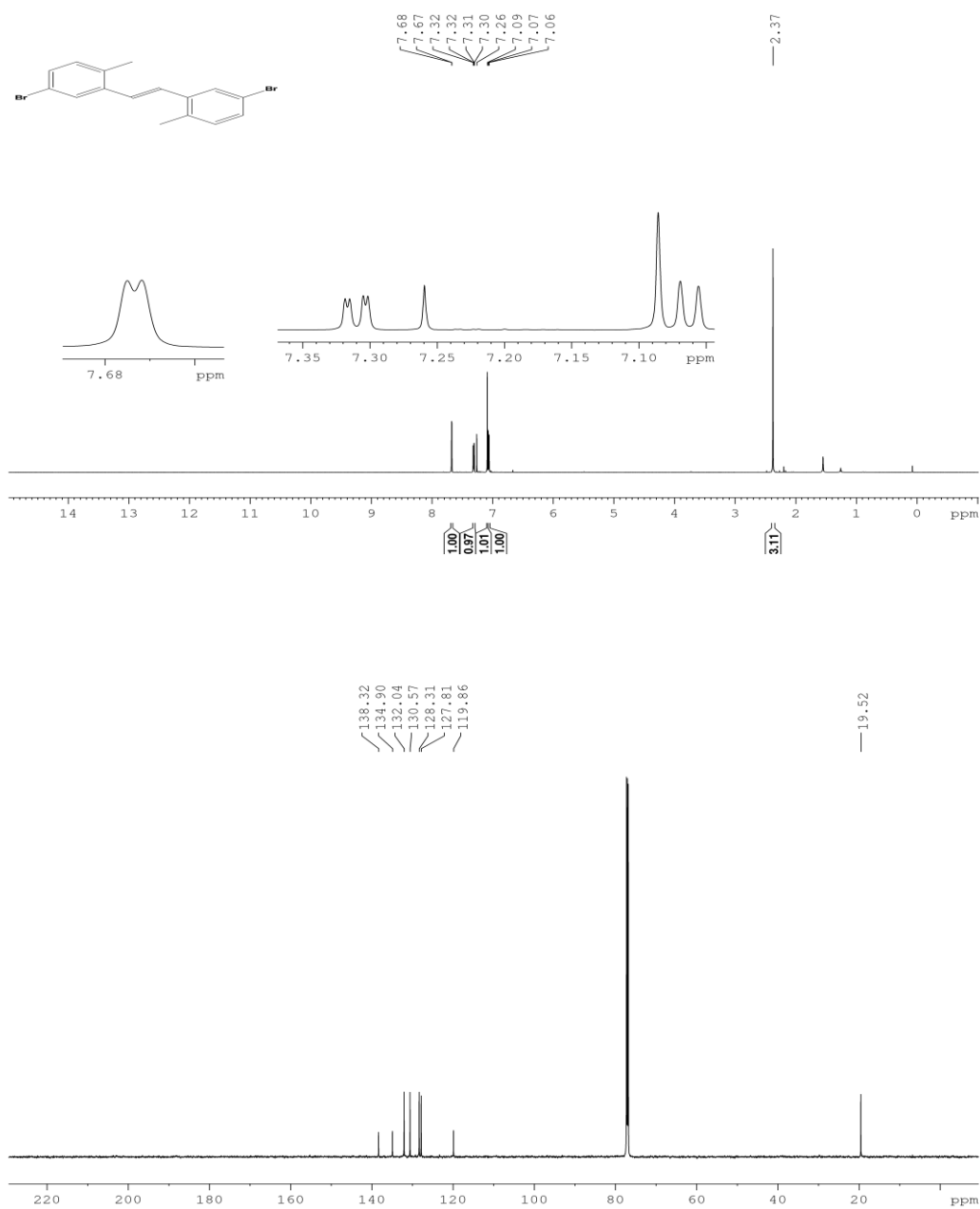
4,5-Diethynylphenanthren (22)

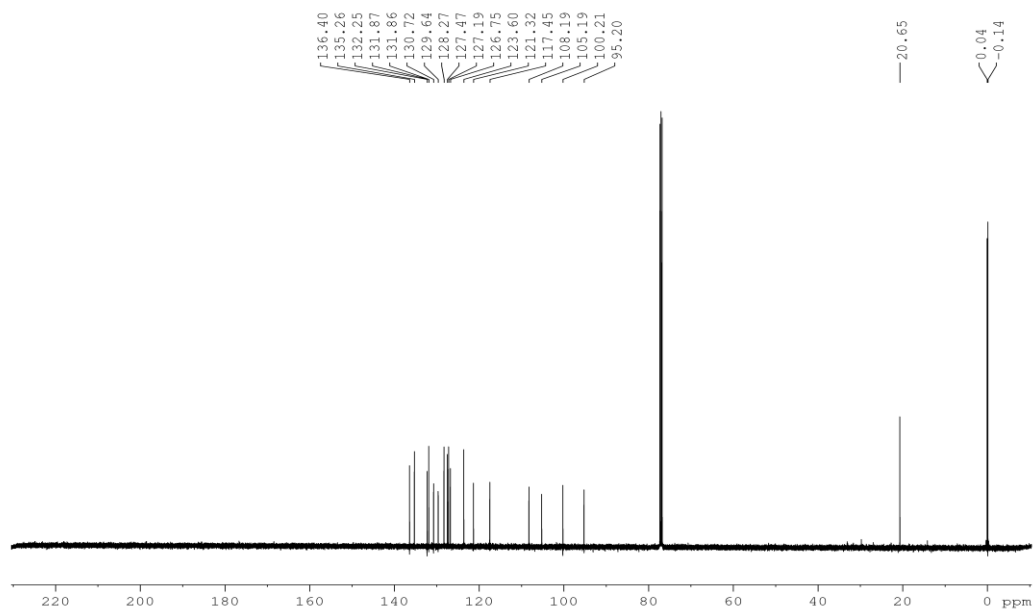
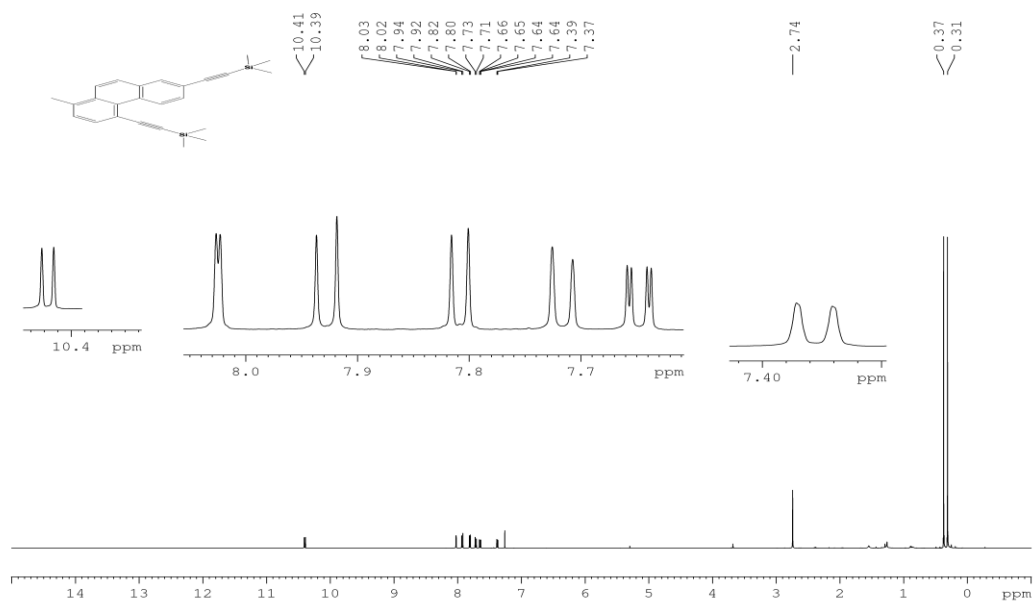


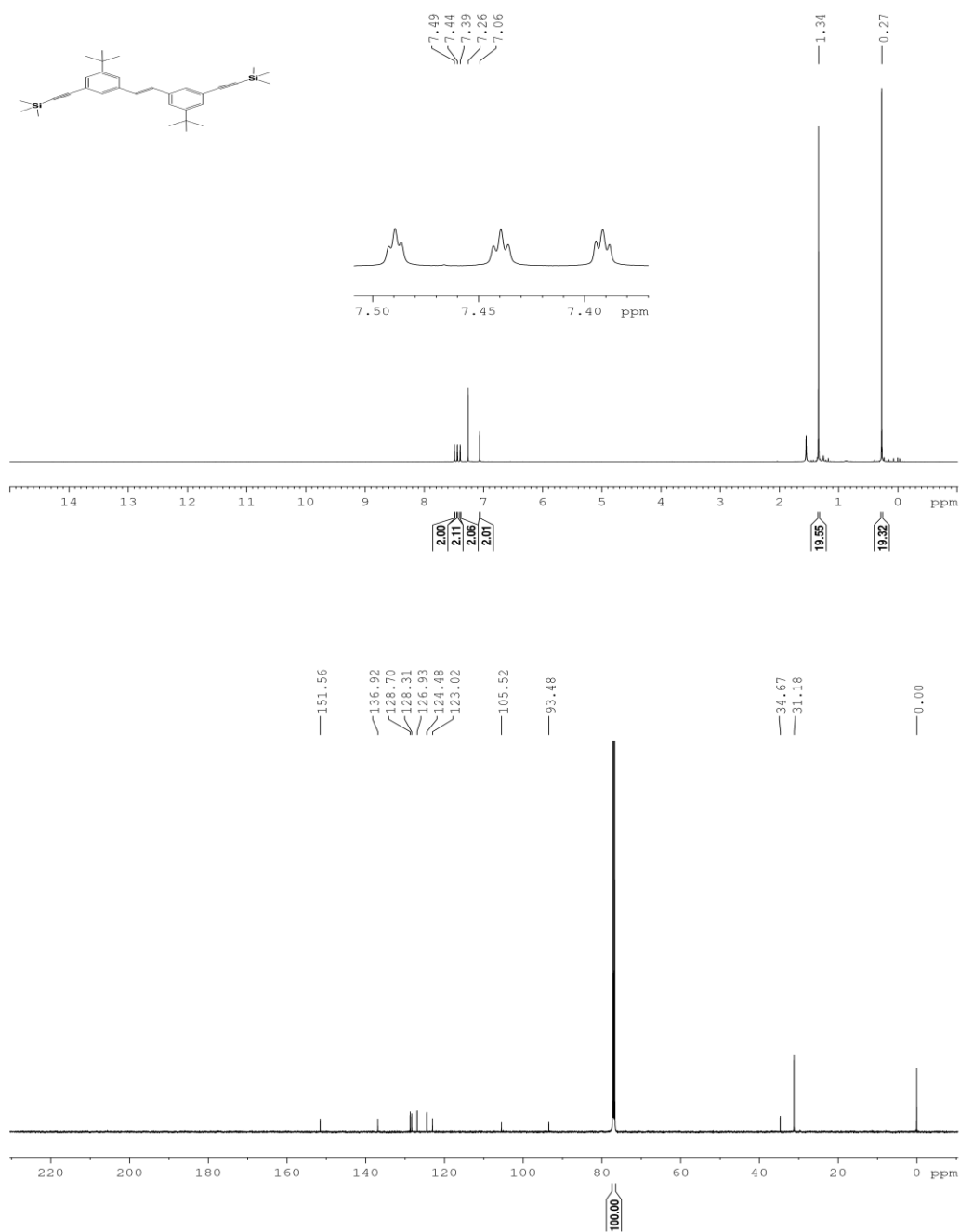
4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)phenanthren (27)

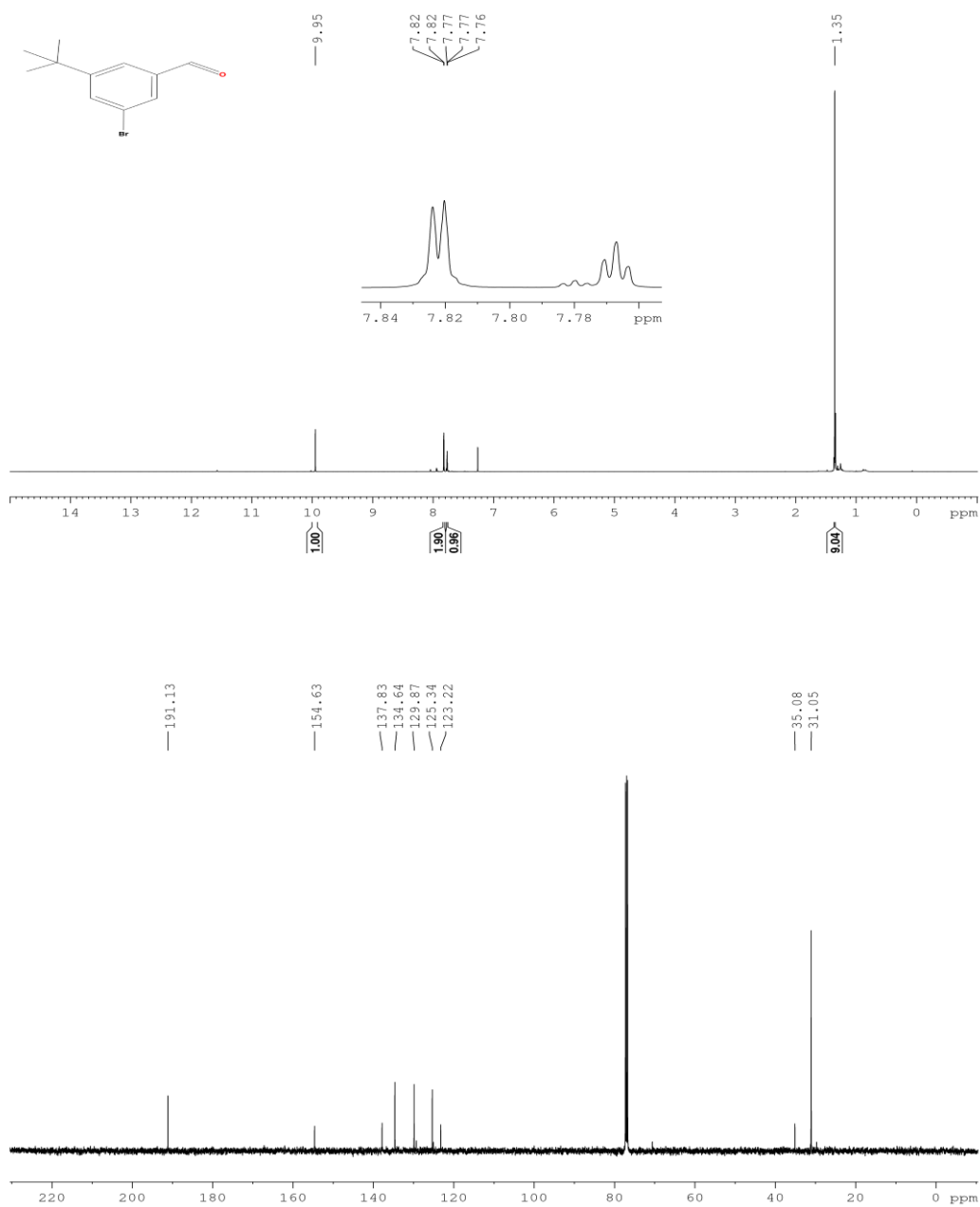


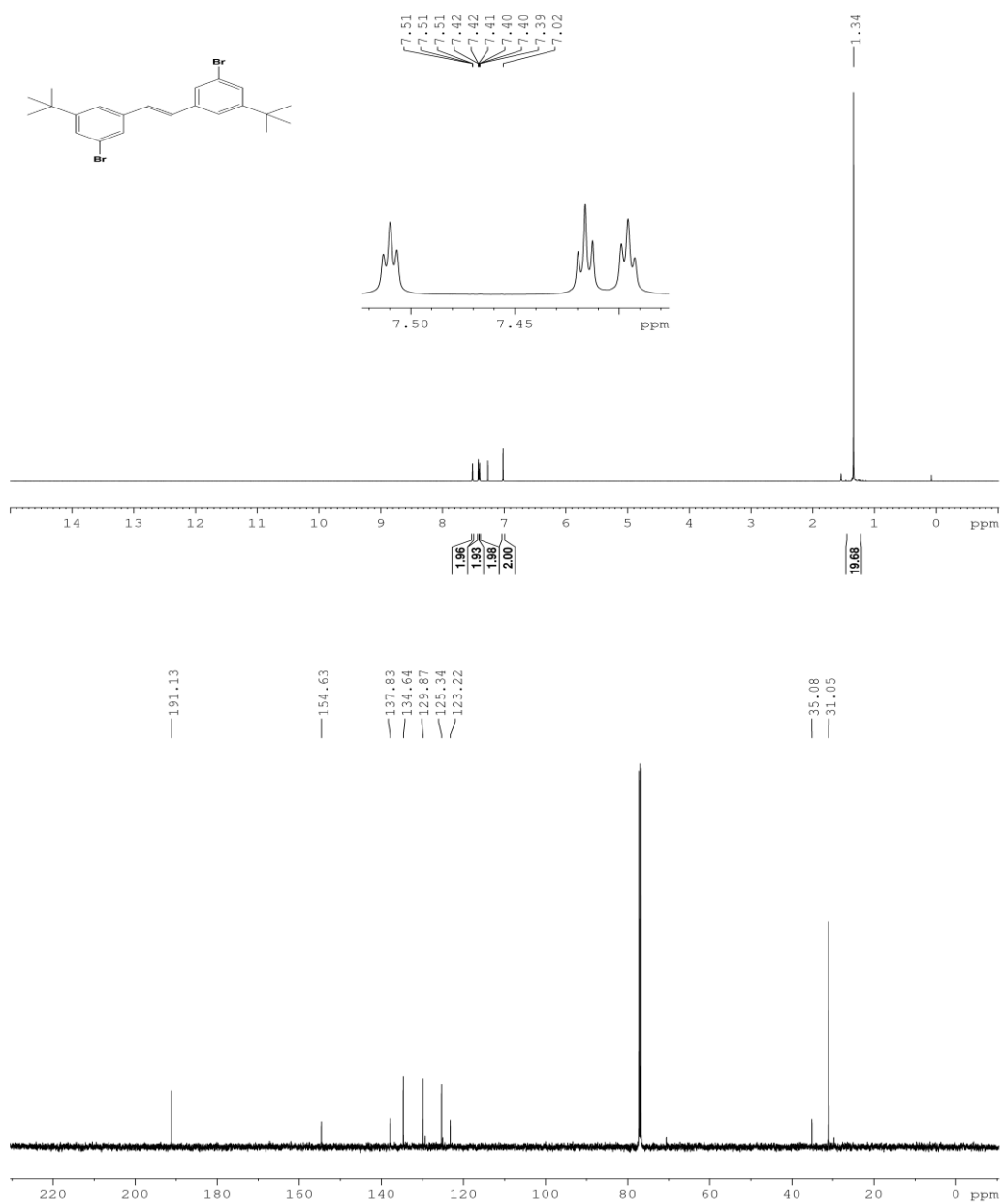
(E)-1,2-Bis(2-methyl-5-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethen (45)

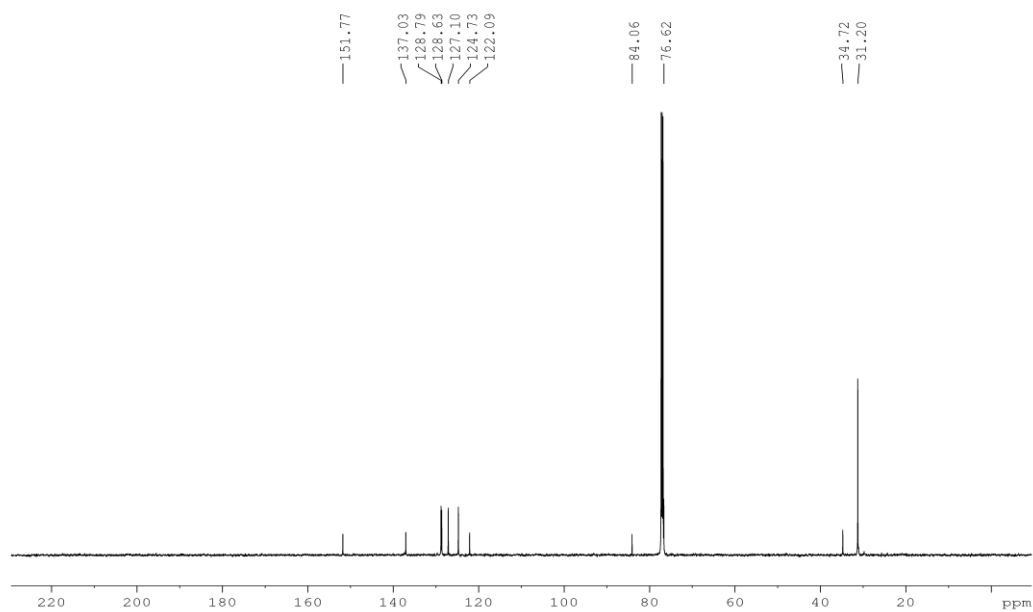
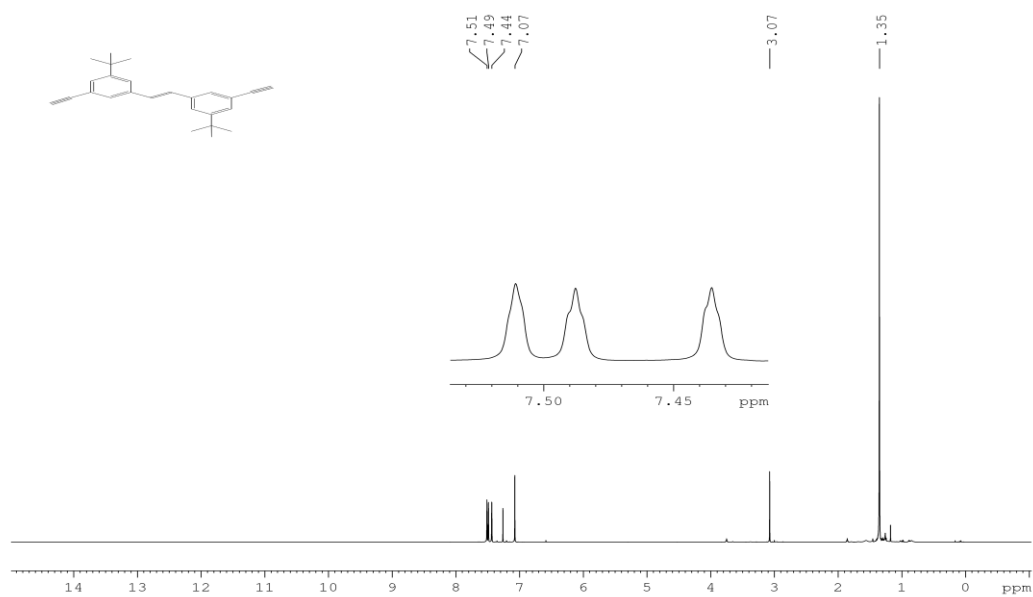
(E)-1,2-Bis(5-brom-2-methylphenyl)ethen (52)

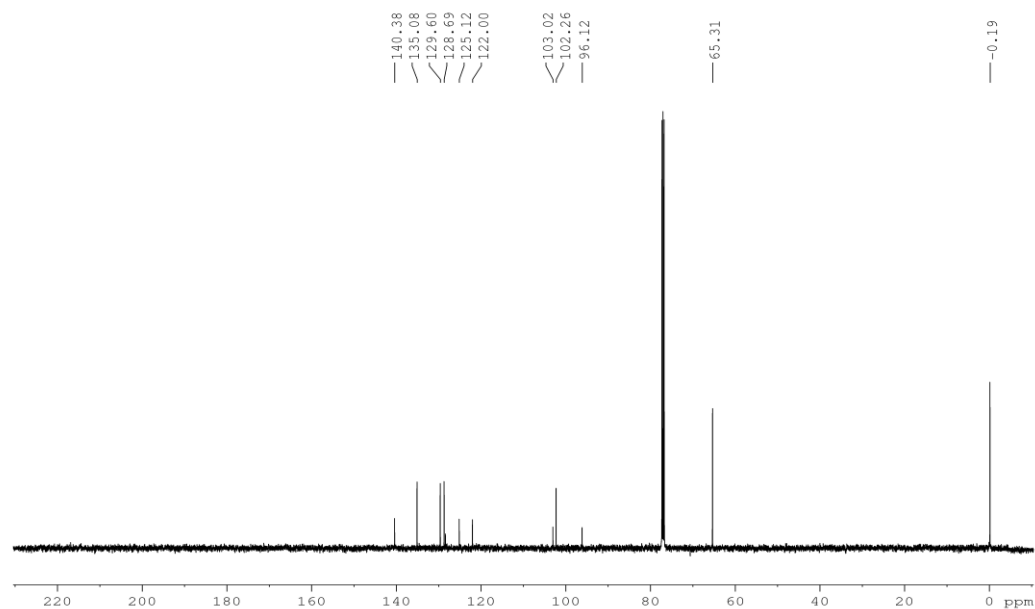
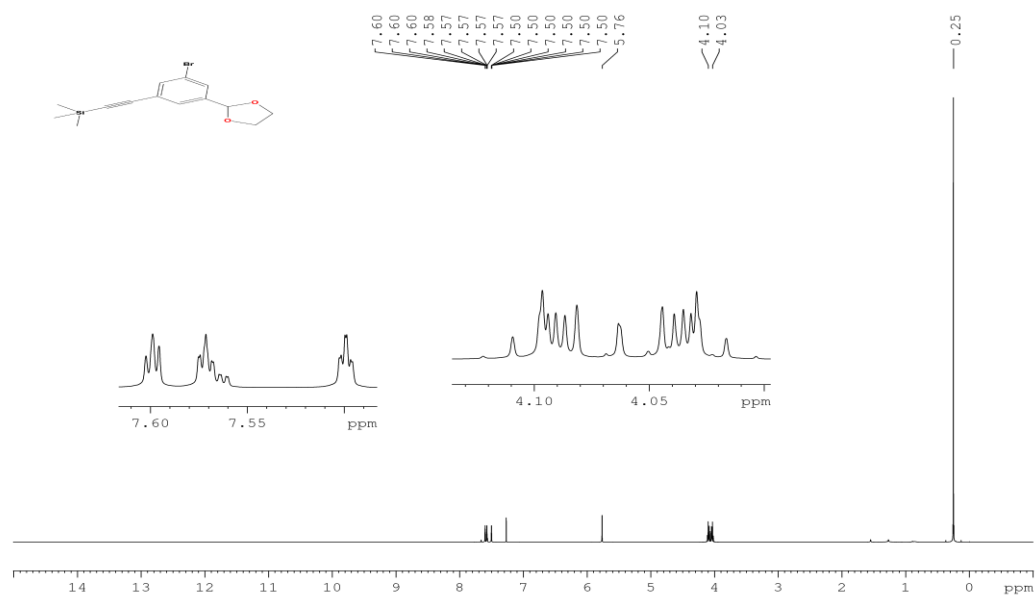
((8-Methylphenanthren-2,5-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(trimethylsilan) (54)

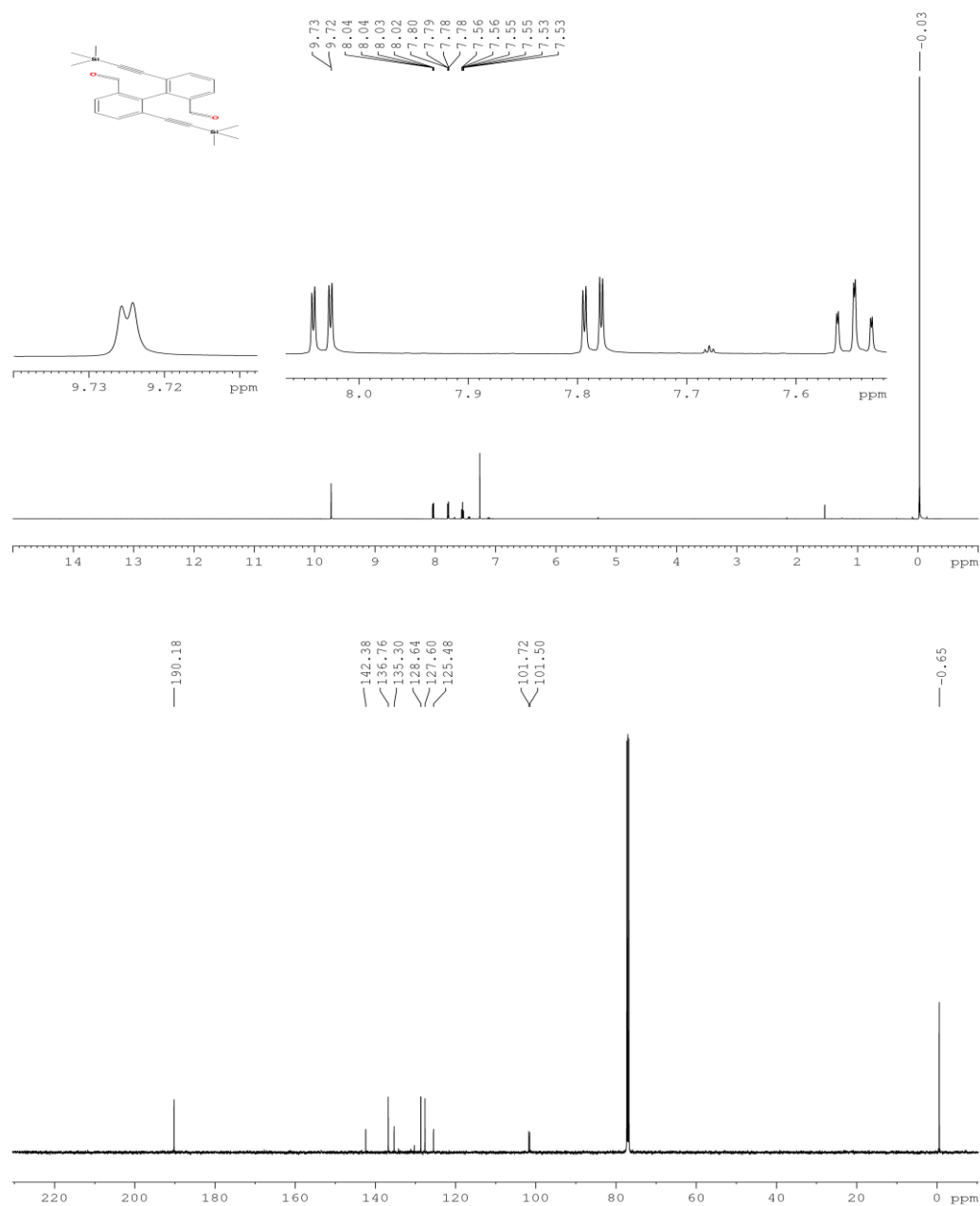
(E)-1,2-Bis(3-(*tert*-butyl)-5-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethen (60)

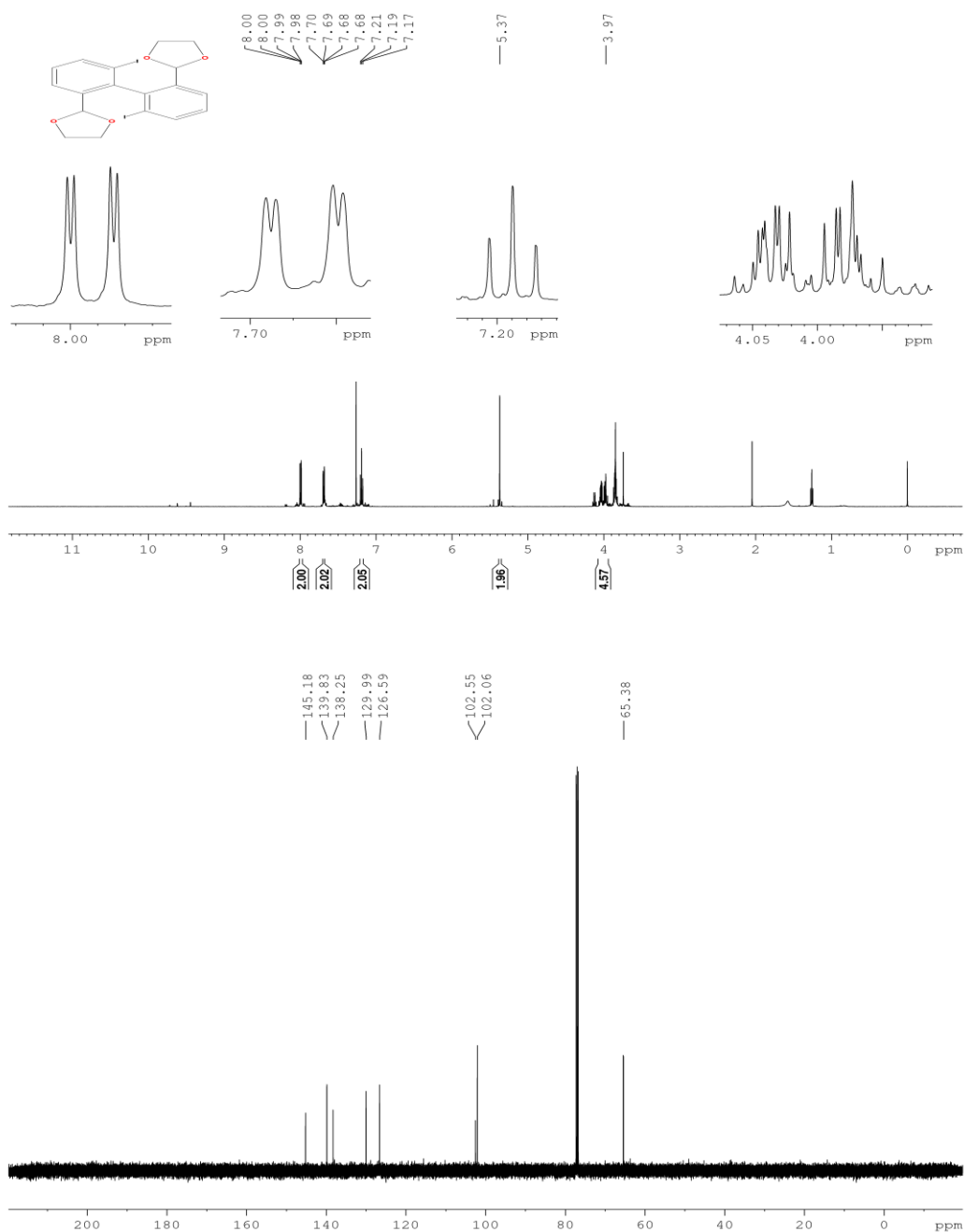
3-Brom-5-(*tert*-butyl)benzaldehyd (64)

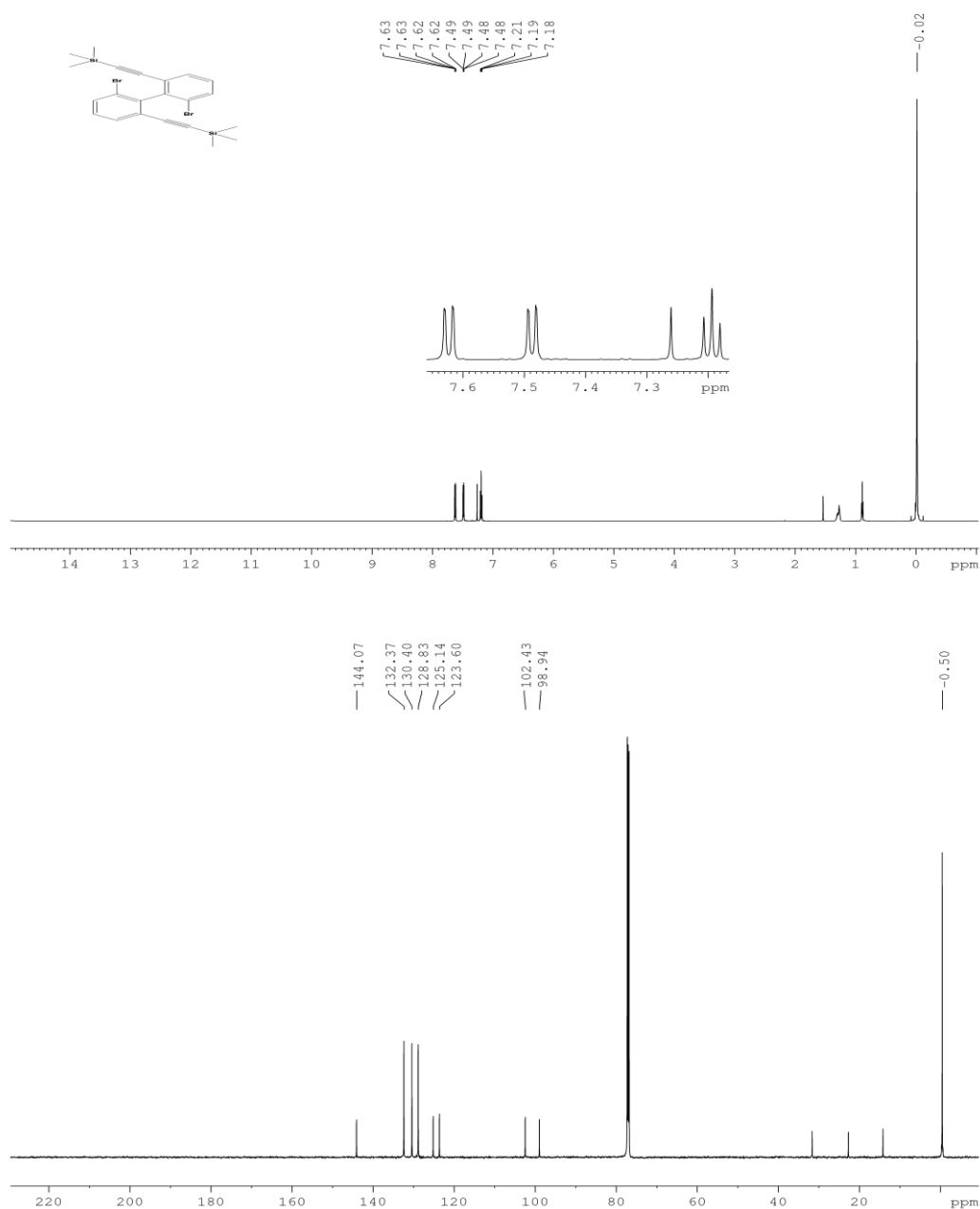
(E)-1,2-Bis(3-brom-5-(*tert*-butyl)phenyl)ethen (66)

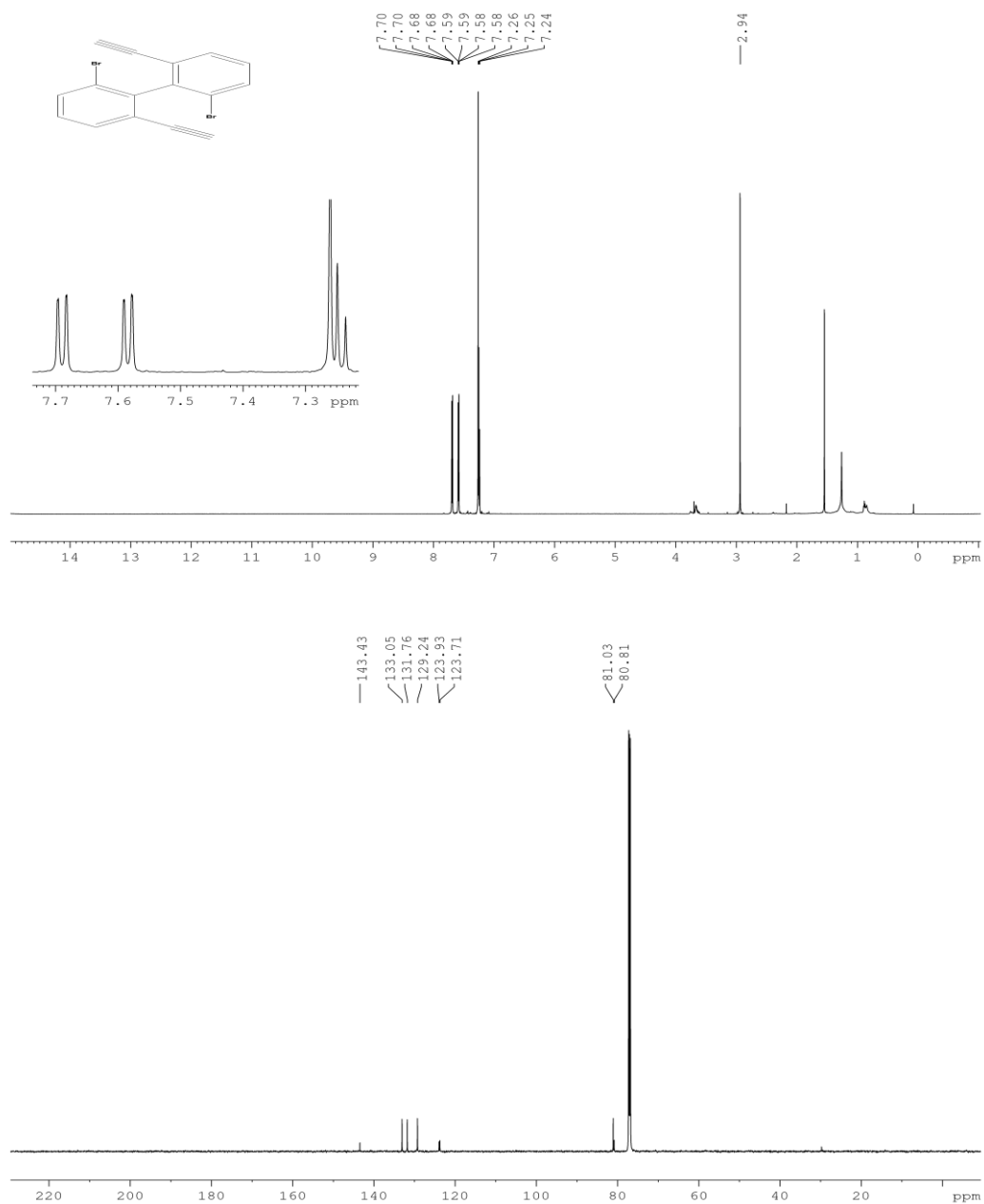
(E)-1,2-Bis(3-(*tert*-butyl)-5-ethynylphenyl)ethen (69)

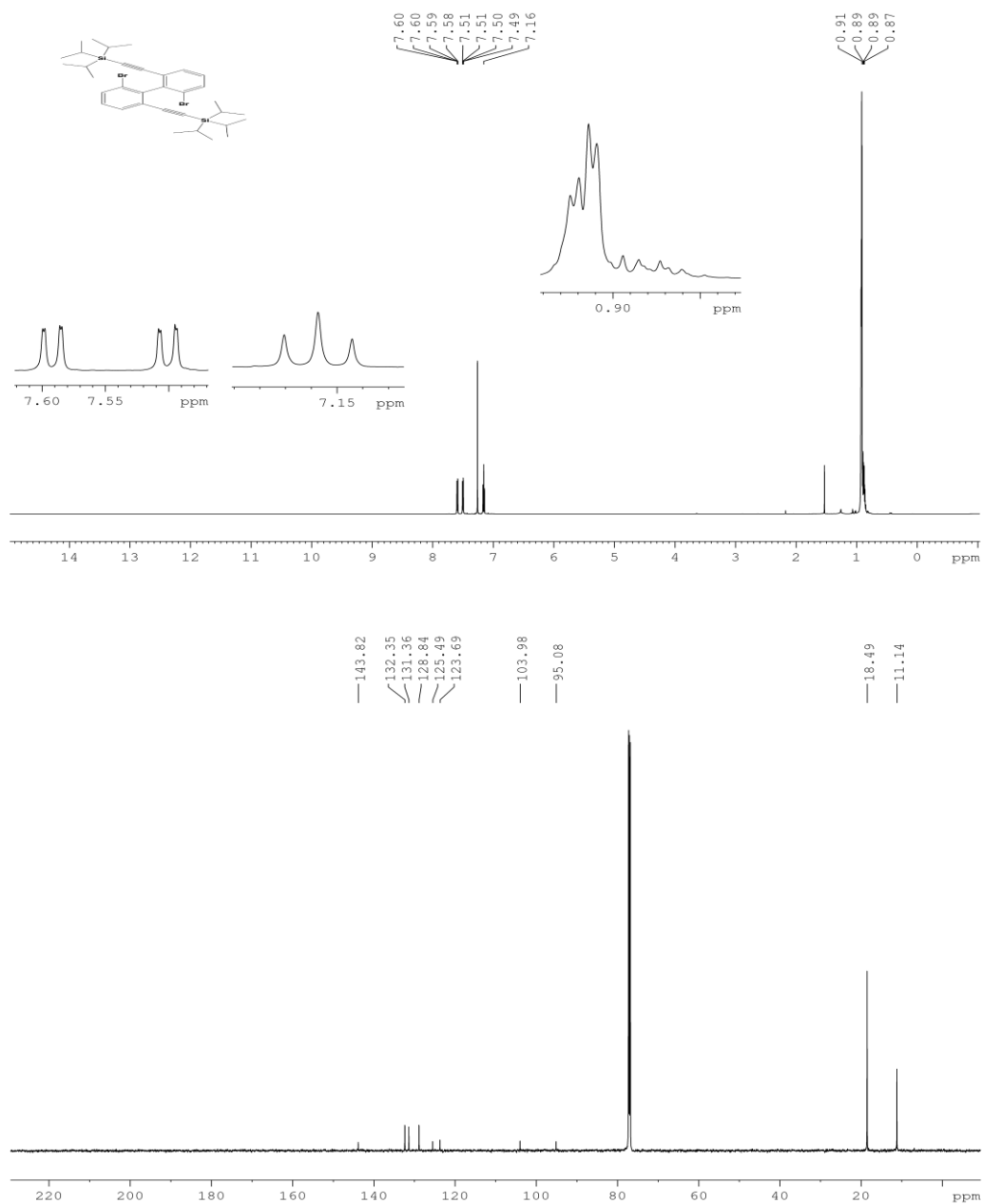
((3-Brom-5-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (77)

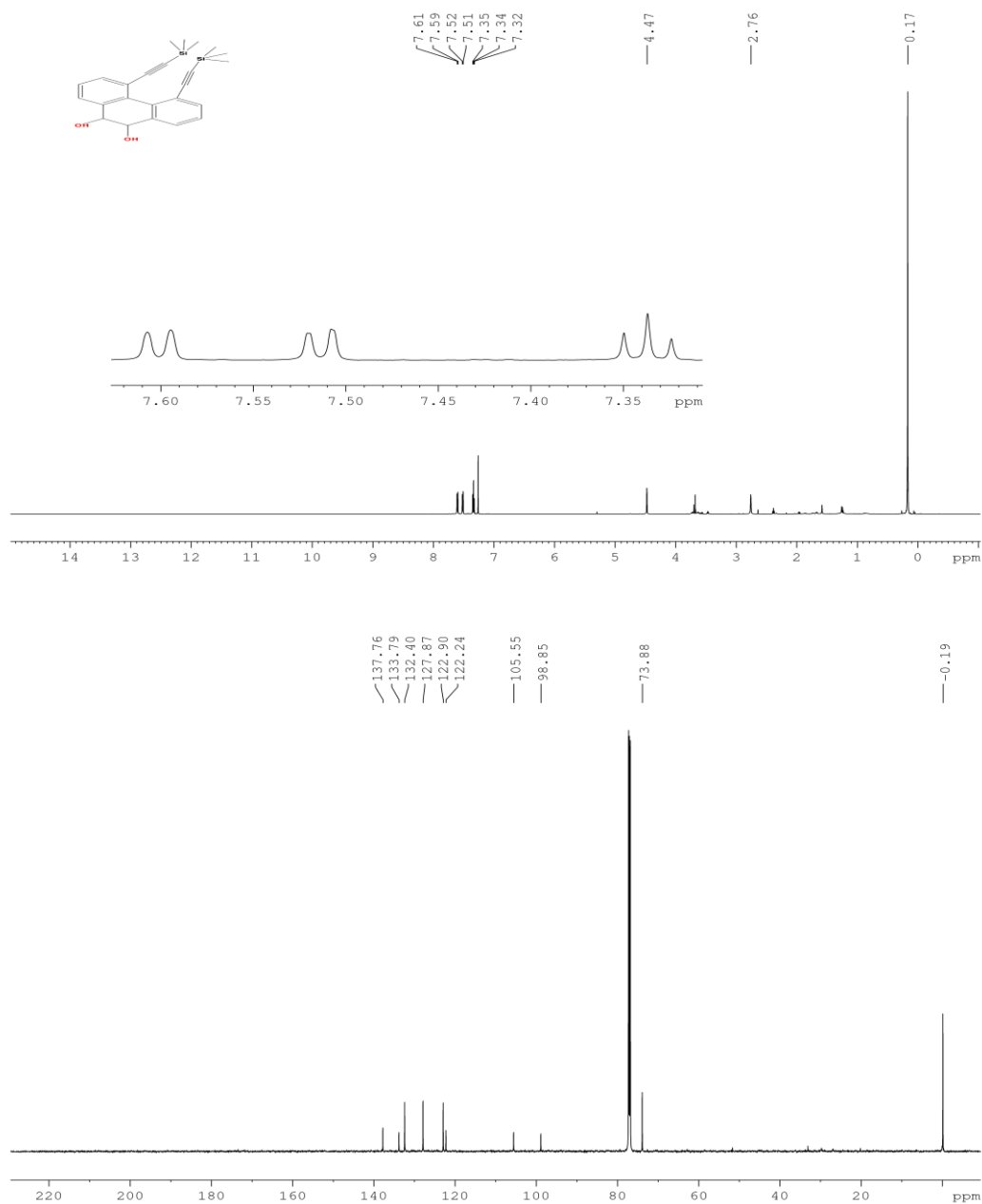
6,6'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyd (92)

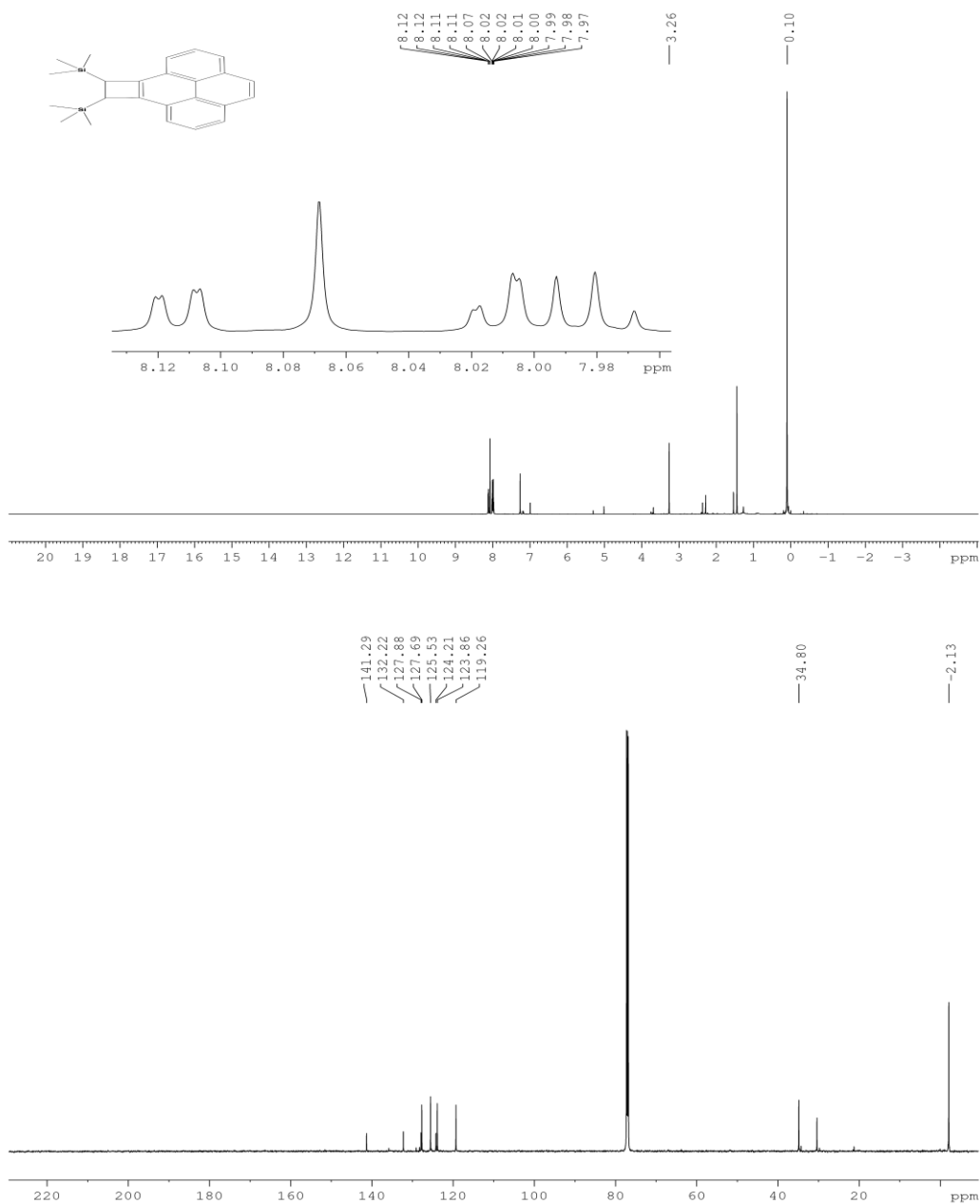
2,2'-(6,6'-Diod-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(1,3-dioxolan) (101)

((6,6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(trimethylsilan) (107)

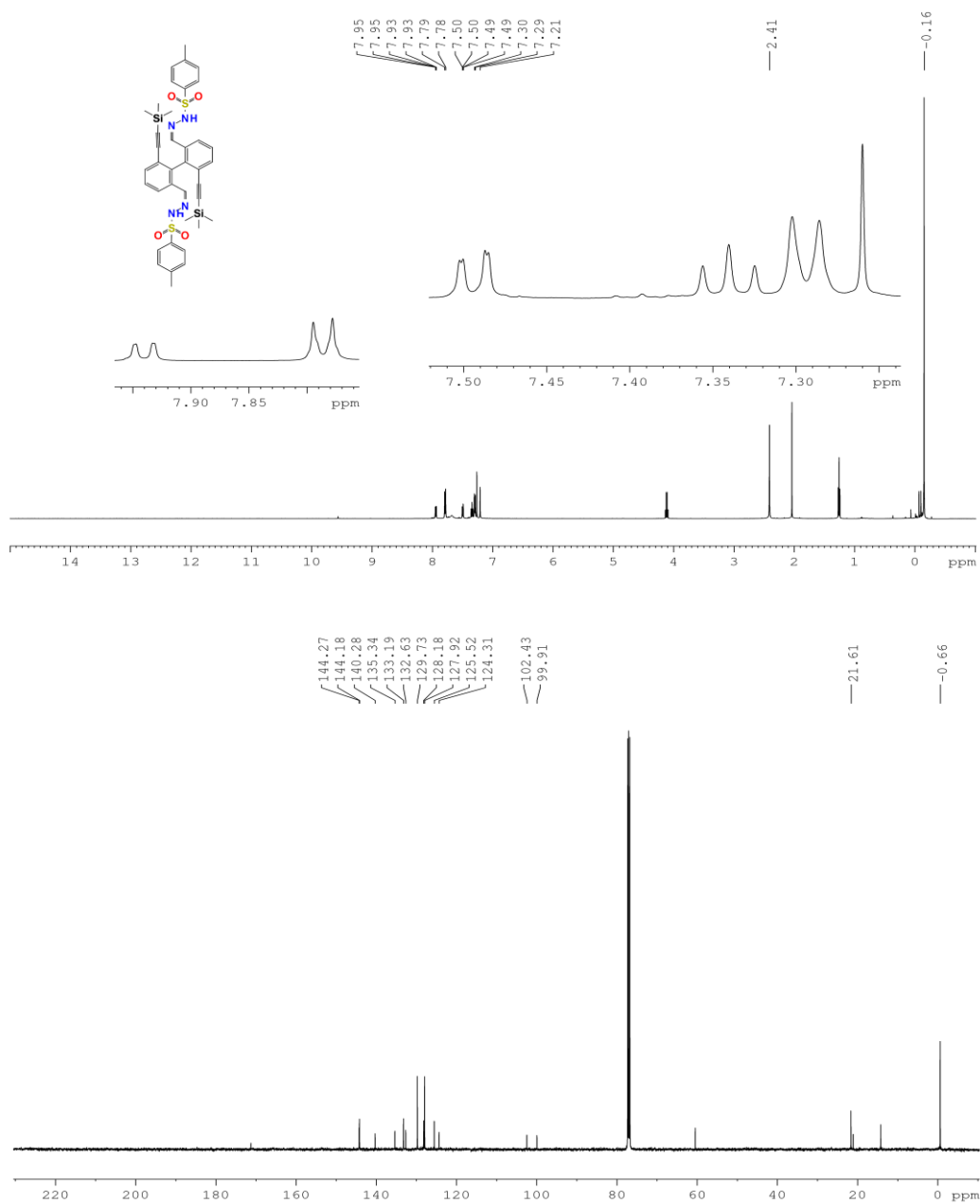
2,2'-Dibrom-6,6'-diethynyl-1,1'-biphenyl (108)

((6,6'-Dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(triisopropylsilan) (114)

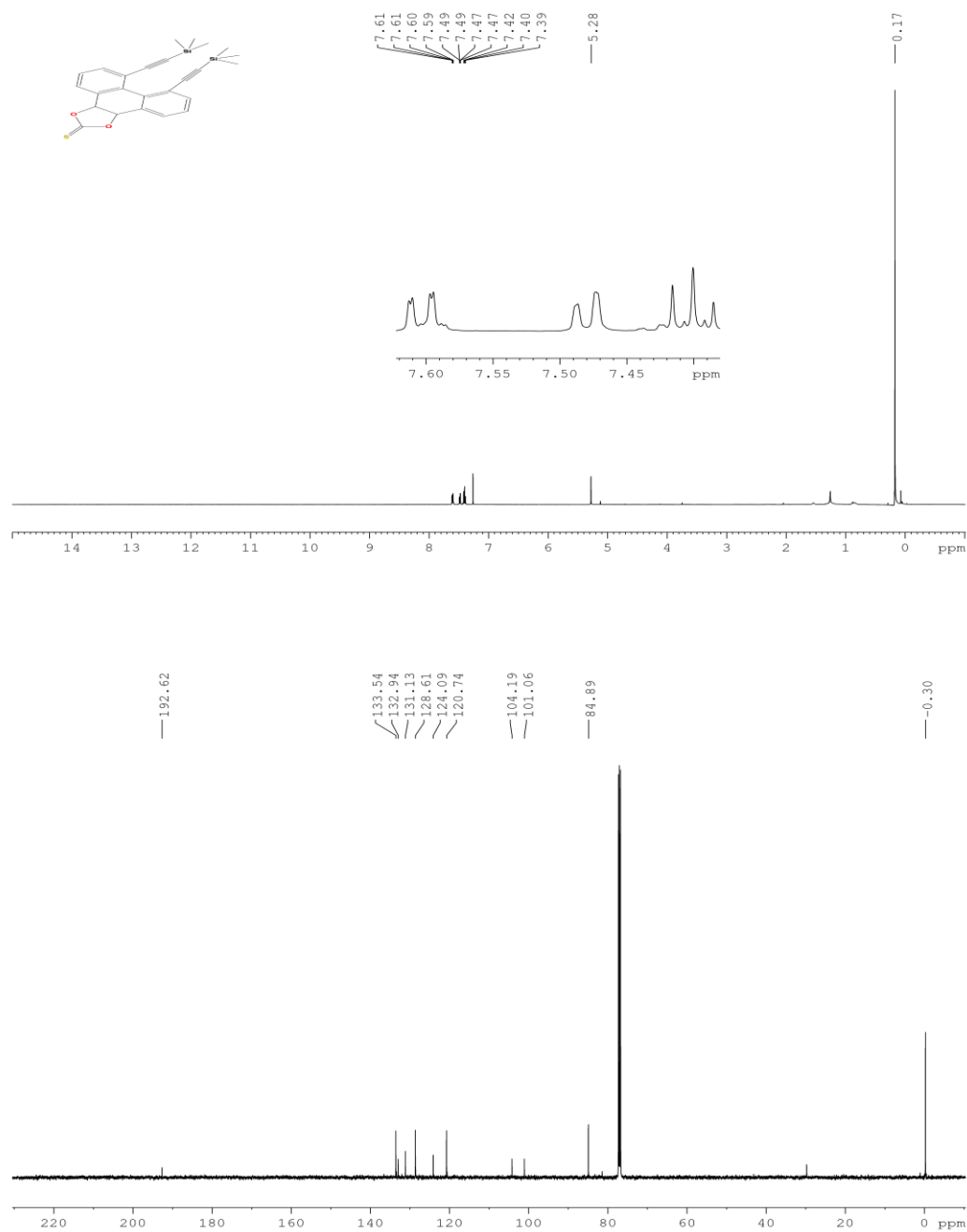
(9*R*,10*S*)-4,5-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (115)

9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydrocyclobuta[*e*]pyren (119)

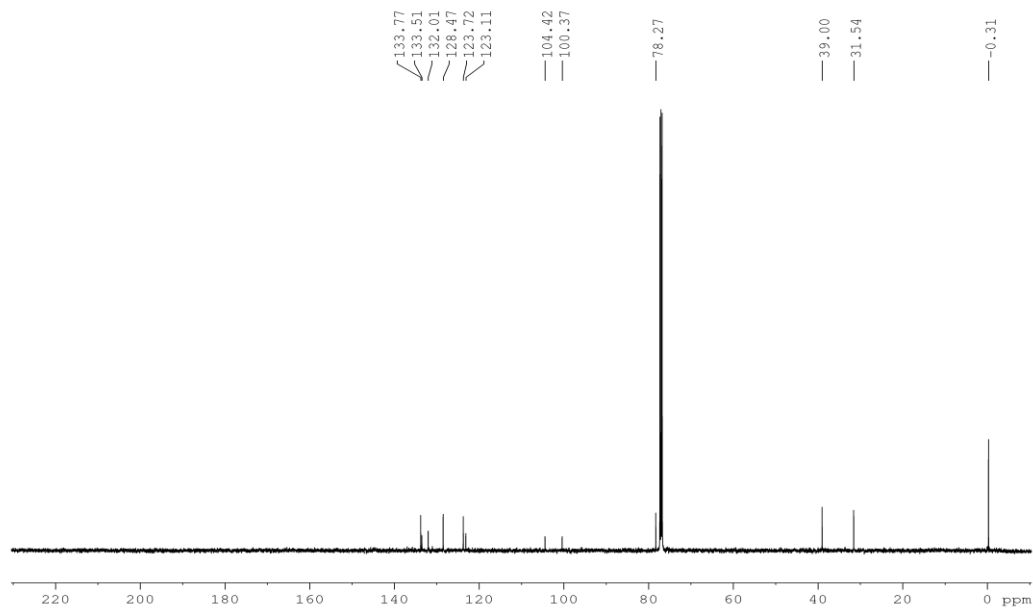
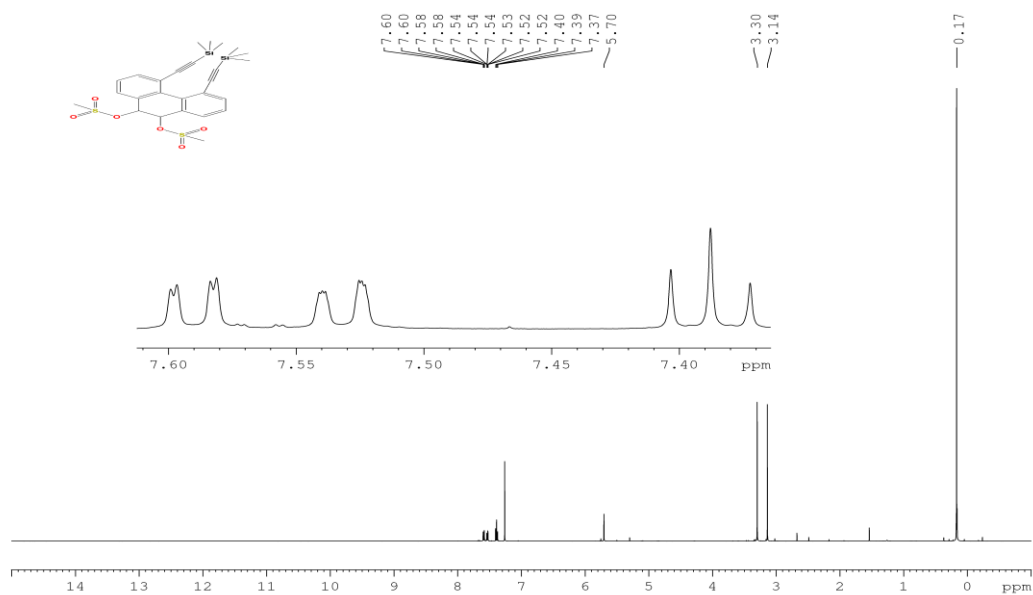
***N',N'''*-(1*Z*,1'*Z*)-(6,6'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(methanylylidene))bis(4-methylbenzolsulfonohydrazid) (121)**



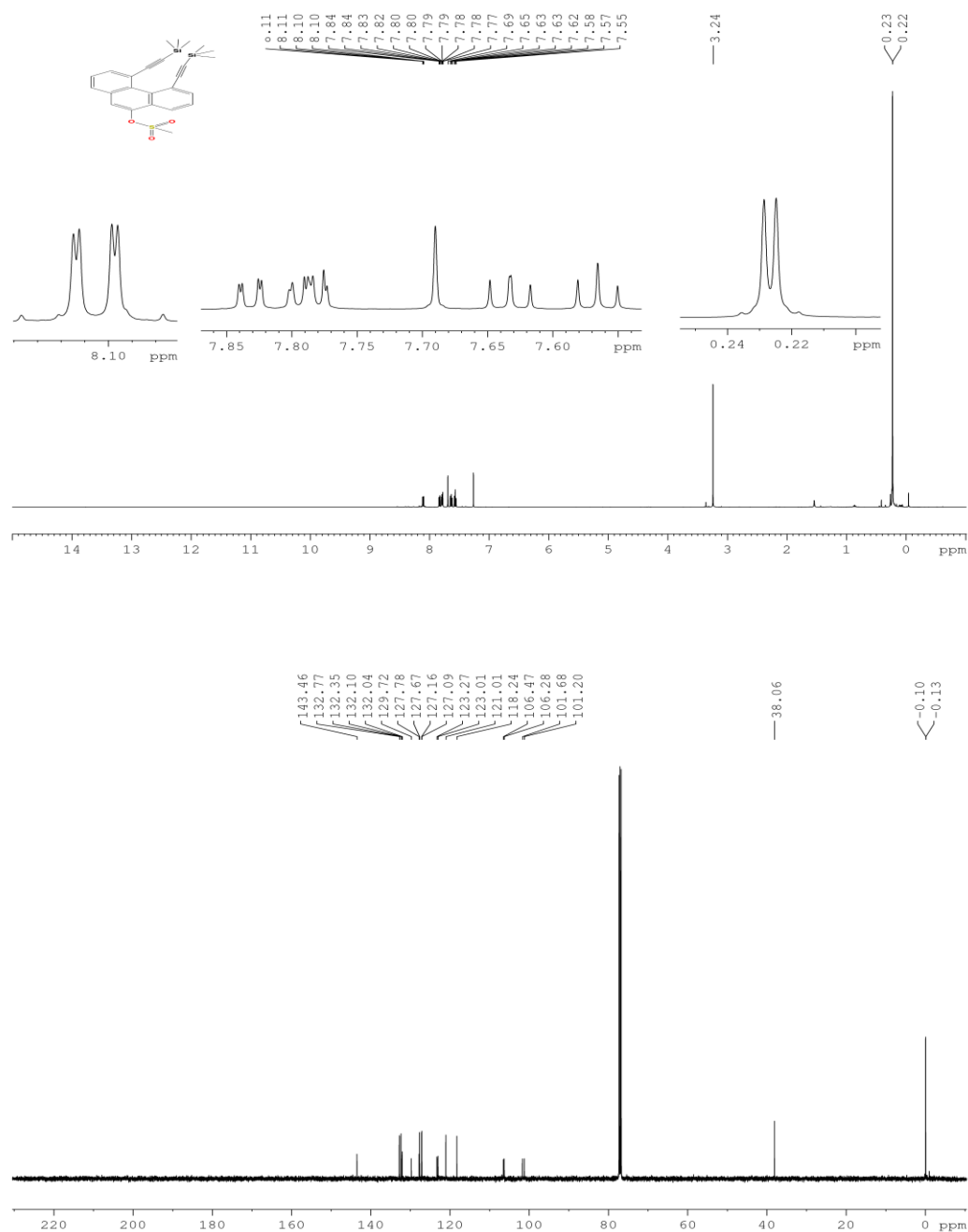
(3*aS*,11*bS*)-7,8-Bis(trimethylsilyl)ethynyl)-3*a*,11*b*-dihydrophenanthro[9,10-*d*][1,3]dioxol-2-thion (126)

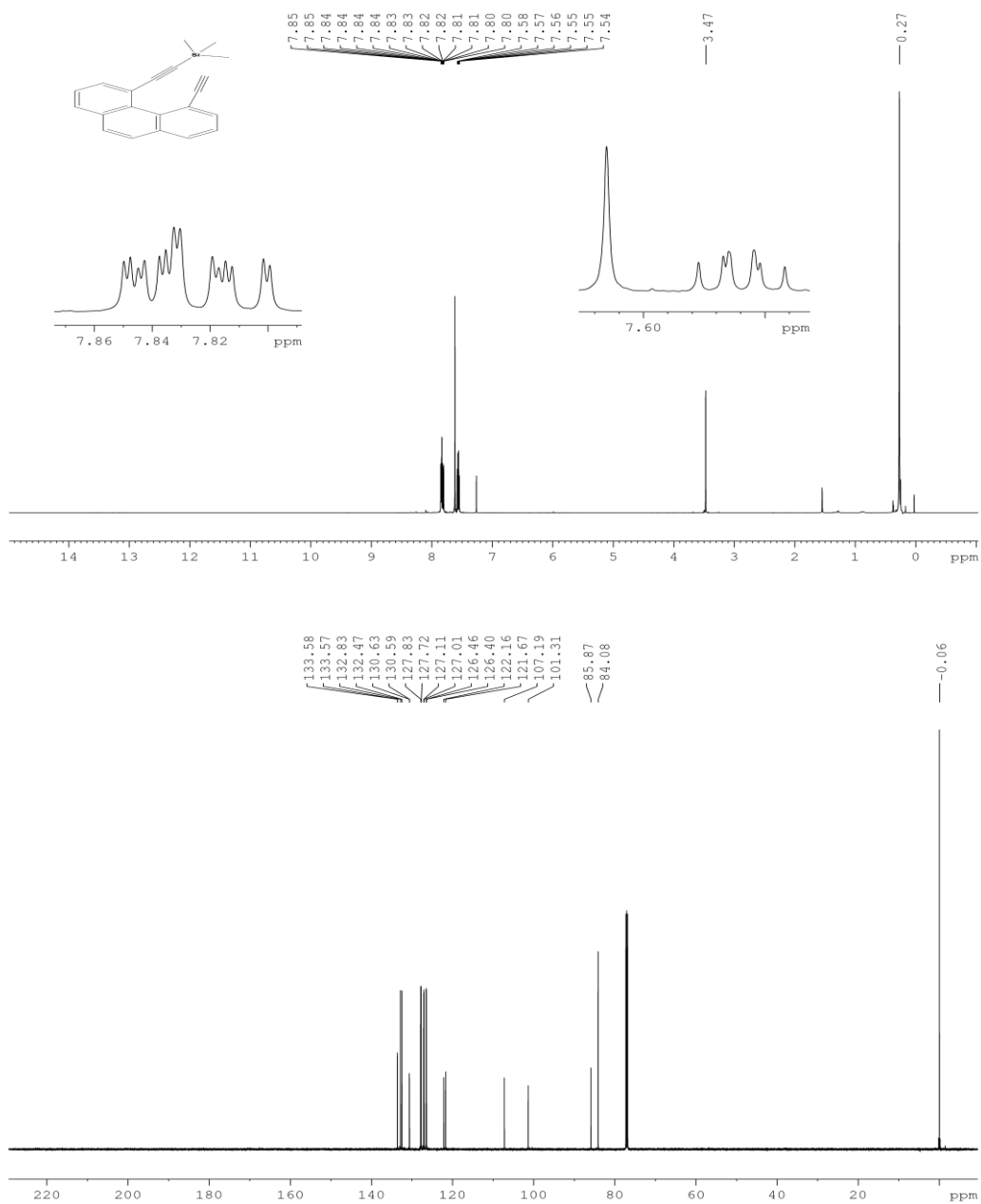


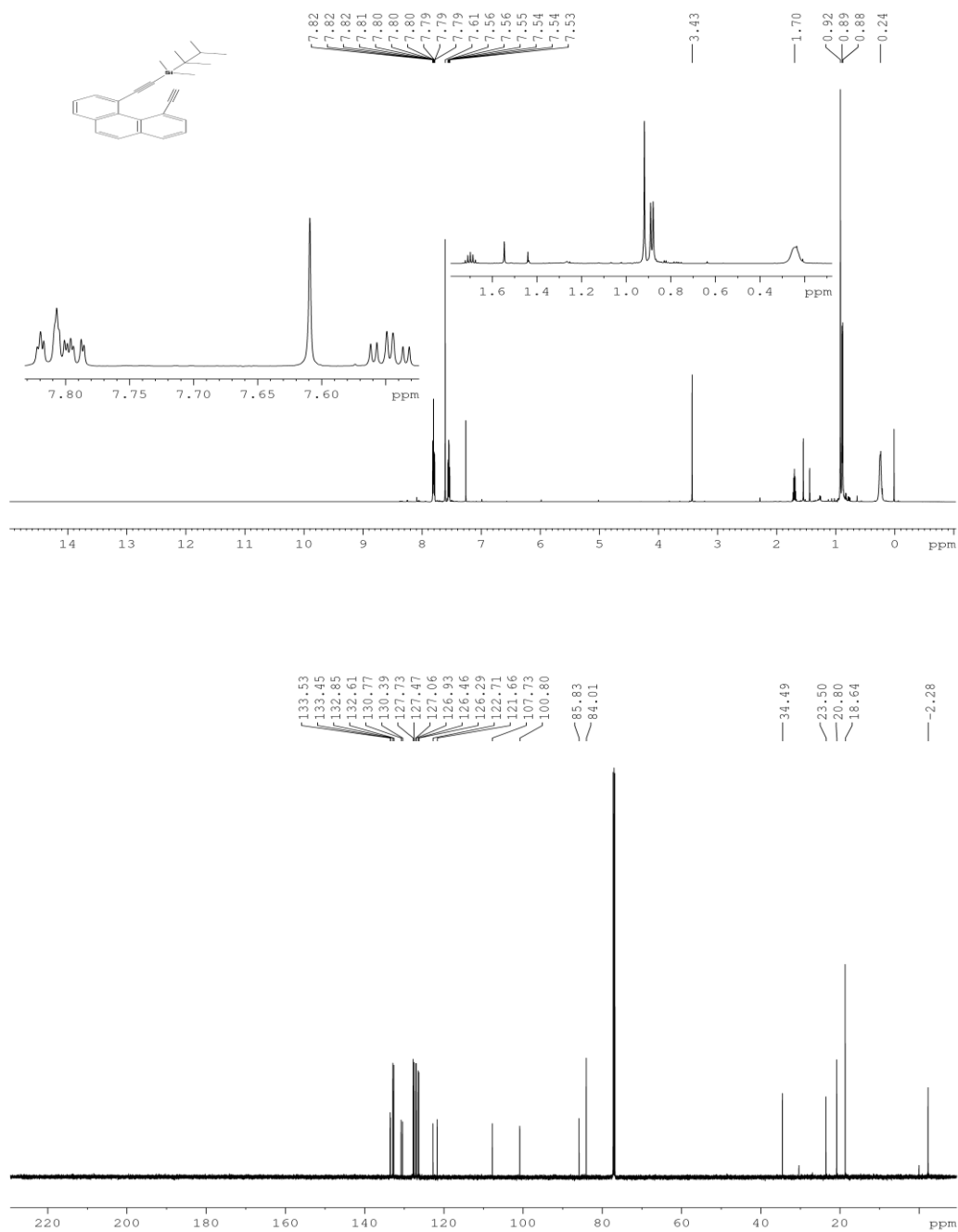
(9*R*,10*S*)-4,5-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diyl-dimethansulfonat (128)



4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)phenanthren-9-yl-methansulfonat (129)



((5-Ethynylphenanthren-4-yl)ethynyl)trimethylsilan (131)

(2,3-Dimethylbutan-2-yl)((5-ethynylphenanthren-4-yl)ethynyl)dimethylsilan (142)

7.6 Röntgenstrukturanalysen

7.6.1 4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)phenanthren (27)

Tab. 3: Crystal data and structure refinement for herges101.

Identification code	herges101	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₆ Si ₂	
Formula weight	370.63	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.7345(3) Å	α = 90°.
	b = 12.0651(3) Å	β = 101.432(2)°.
	c = 17.9521(5) Å	γ = 90°.
Volume	2278.90(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.080 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.160 mm ⁻¹	
F(000)	792	
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.971 to 25.005°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	25945	
Independent reflections	3964 [R(int) = 0.0725]	
Completeness to theta = 25.242°	96.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3964 / 21 / 272	
Goodness-of-fit on F ²	1.168	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1377	
R indices (all data)	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1389	
Extinction coefficient	0.065(8)	
Largest diff. peak and hole	0.297 and -0.269 e.Å ⁻³	

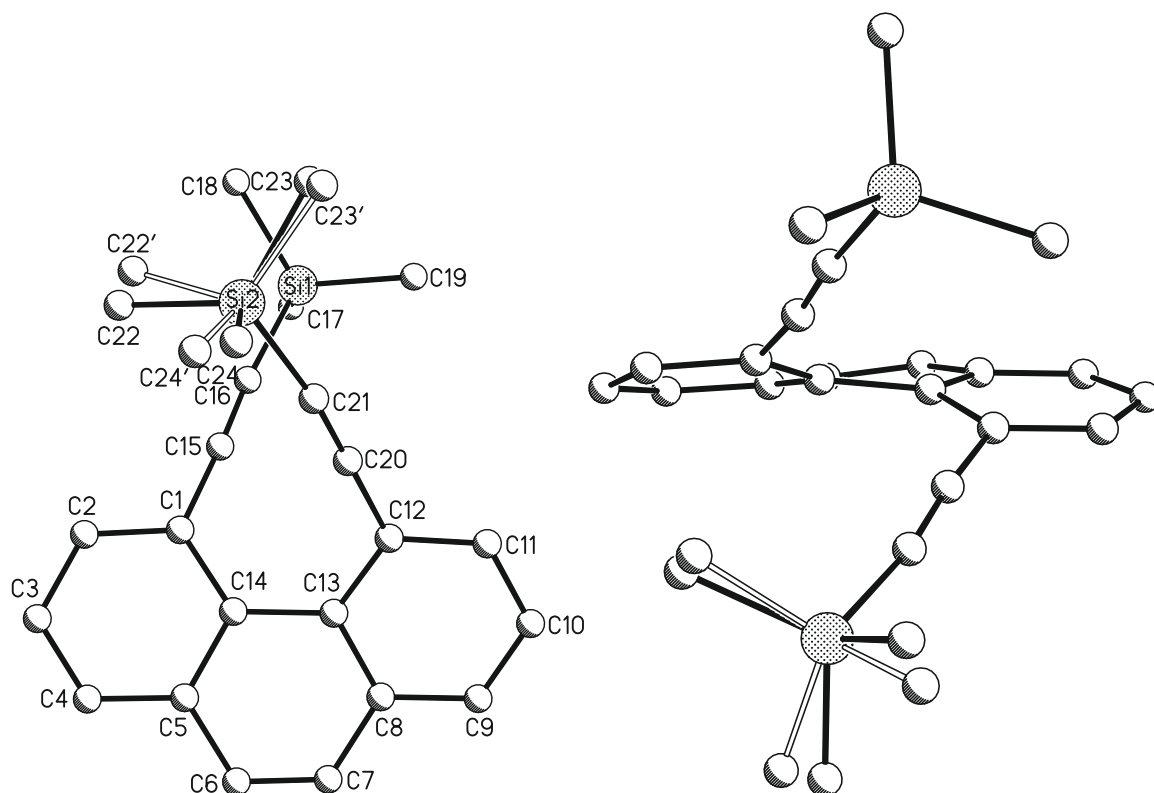
Comments

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with

$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. One of the two trimethylsilyl group is disordered in two orientations and was refined using a split model.

Tab. 4: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	4926(1)	3202(1)	2593(1)	60(1)
Si(2)	7743(1)	4260(1)	5210(1)	59(1)
C(1)	7172(2)	773(2)	4199(1)	58(1)
C(2)	6549(3)	265(2)	4715(2)	73(1)
C(3)	7033(3)	-682(2)	5109(2)	78(1)
C(4)	8082(3)	-1169(2)	4939(2)	72(1)
C(5)	8747(2)	-687(2)	4428(1)	62(1)
C(6)	9767(3)	-1265(2)	4186(2)	75(1)
C(7)	10349(3)	-836(2)	3658(2)	75(1)
C(8)	10120(2)	278(2)	3396(1)	64(1)
C(9)	10872(3)	780(3)	2932(2)	77(1)
C(10)	10794(3)	1882(3)	2777(2)	76(1)
C(11)	10024(3)	2547(2)	3127(1)	66(1)
C(12)	9257(2)	2092(2)	3585(1)	54(1)
C(13)	9201(2)	920(2)	3674(1)	55(1)
C(14)	8372(2)	363(2)	4104(1)	55(1)
C(15)	6478(2)	1601(2)	3707(1)	58(1)
C(16)	5806(2)	2218(2)	3273(1)	61(1)
C(17)	3967(3)	2404(3)	1802(2)	85(1)
C(18)	3854(4)	4037(3)	3056(2)	97(1)
C(19)	6097(4)	4086(3)	2259(3)	109(1)
C(20)	8722(2)	2836(2)	4060(1)	53(1)
C(21)	8397(2)	3464(2)	4508(1)	57(1)
C(22)	6440(18)	3405(16)	5420(15)	109(6)
C(23)	7222(16)	5597(12)	4775(10)	108(5)
C(24)	9019(17)	4433(18)	6031(11)	91(4)
C(22')	6140(19)	3712(16)	5242(15)	102(5)
C(23')	7656(14)	5754(13)	4961(8)	86(3)
C(24')	8770(16)	4139(18)	6170(11)	104(5)



Tab. 5: Bond lengths [Å] and angles [°].

Si(1)-C(16)	1.826(3)	Si(2)-C(21)	1.832(3)
Si(1)-C(19)	1.837(3)	Si(2)-C(22)	1.836(18)
Si(1)-C(18)	1.847(3)	Si(2)-C(22')	1.854(19)
Si(1)-C(17)	1.849(3)	Si(2)-C(23')	1.855(15)
Si(2)-C(24)	1.814(18)	Si(2)-C(24')	1.858(17)
Si(2)-C(23)	1.831(14)	C(8)-C(9)	1.408(4)
C(1)-C(2)	1.388(4)	C(8)-C(13)	1.420(3)
C(1)-C(14)	1.422(3)	C(9)-C(10)	1.357(4)
C(1)-C(15)	1.439(3)	C(10)-C(11)	1.389(4)
C(2)-C(3)	1.389(4)	C(11)-C(12)	1.387(3)
C(3)-C(4)	1.357(4)	C(12)-C(13)	1.425(3)
C(4)-C(5)	1.396(4)	C(12)-C(20)	1.434(3)
C(5)-C(14)	1.419(3)	C(13)-C(14)	1.454(3)
C(5)-C(6)	1.435(4)	C(15)-C(16)	1.208(3)
C(6)-C(7)	1.339(4)	C(20)-C(21)	1.207(3)
C(7)-C(8)	1.429(4)		
C(16)-Si(1)-C(19)	107.39(15)	C(24)-Si(2)-C(22)	112.4(9)
C(16)-Si(1)-C(18)	109.83(14)	C(23)-Si(2)-C(22)	113.7(8)
C(19)-Si(1)-C(18)	110.98(19)	C(21)-Si(2)-C(22)	105.0(8)
C(16)-Si(1)-C(17)	108.08(13)	C(21)-Si(2)-C(22')	108.6(8)
C(19)-Si(1)-C(17)	111.38(19)	C(21)-Si(2)-C(23')	110.5(5)
C(18)-Si(1)-C(17)	109.12(16)	C(22')-Si(2)-C(23')	110.6(7)
C(24)-Si(2)-C(23)	111.3(8)	C(21)-Si(2)-C(24')	111.0(7)
C(24)-Si(2)-C(21)	106.8(8)	C(22')-Si(2)-C(24')	109.1(9)
C(23)-Si(2)-C(21)	107.1(6)	C(23')-Si(2)-C(24')	107.0(8)

C(2)-C(1)-C(14)	119.7(2)	C(9)-C(10)-C(11)	119.5(3)
C(2)-C(1)-C(15)	117.2(2)	C(12)-C(11)-C(10)	121.0(3)
C(14)-C(1)-C(15)	122.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	121.4(3)	C(11)-C(12)-C(20)	117.3(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(3)	C(13)-C(12)-C(20)	121.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(2)	C(8)-C(13)-C(12)	117.0(2)
C(4)-C(5)-C(14)	120.1(2)	C(8)-C(13)-C(14)	118.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(2)	C(12)-C(13)-C(14)	124.2(2)
C(14)-C(5)-C(6)	118.8(3)	C(5)-C(14)-C(1)	116.9(2)
C(7)-C(6)-C(5)	121.2(2)	C(5)-C(14)-C(13)	118.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)	121.5(3)	C(1)-C(14)-C(13)	124.6(2)
C(9)-C(8)-C(13)	119.5(2)	C(16)-C(15)-C(1)	173.7(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.2(3)	C(15)-C(16)-Si(1)	174.6(2)
C(13)-C(8)-C(7)	119.0(3)	C(21)-C(20)-C(12)	173.1(2)
C(10)-C(9)-C(8)	121.5(3)	C(20)-C(21)-Si(2)	171.7(2)

Tab. 6: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	58(1)	58(1)	62(1)	4(1)	5(1)	8(1)
Si(2)	66(1)	50(1)	60(1)	-2(1)	9(1)	6(1)
C(1)	54(1)	53(1)	62(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C(2)	56(1)	73(2)	86(2)	18(1)	6(1)	-6(1)
C(3)	71(2)	72(2)	85(2)	22(1)	-1(1)	-15(1)
C(4)	77(2)	51(1)	75(2)	10(1)	-18(1)	-11(1)
C(5)	68(2)	46(1)	62(1)	-5(1)	-14(1)	-1(1)
C(6)	87(2)	52(1)	72(2)	-11(1)	-16(2)	14(1)
C(7)	81(2)	68(2)	69(2)	-20(1)	-5(1)	22(1)
C(8)	64(2)	69(2)	55(1)	-15(1)	-2(1)	14(1)
C(9)	69(2)	100(2)	62(2)	-14(1)	10(1)	20(2)
C(10)	68(2)	100(2)	62(2)	-3(2)	17(1)	3(2)
C(11)	67(2)	72(2)	58(1)	2(1)	10(1)	0(1)
C(12)	53(1)	54(1)	50(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(13)	54(1)	55(1)	49(1)	-6(1)	-3(1)	5(1)
C(14)	54(1)	50(1)	53(1)	-6(1)	-6(1)	-2(1)
C(15)	51(1)	53(1)	65(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(16)	52(1)	60(1)	66(2)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(17)	80(2)	101(2)	69(2)	-7(2)	-2(1)	13(2)
C(18)	105(2)	87(2)	96(2)	-10(2)	10(2)	34(2)
C(19)	104(3)	95(2)	129(3)	38(2)	21(2)	-5(2)
C(20)	54(1)	47(1)	56(1)	5(1)	3(1)	-1(1)
C(21)	60(1)	48(1)	60(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(22)	114(10)	95(10)	143(13)	-37(8)	85(10)	-21(7)
C(23)	158(13)	60(6)	101(8)	-5(5)	16(8)	44(7)
C(24)	101(6)	102(10)	69(8)	-22(6)	16(5)	8(5)
C(22')	104(9)	96(10)	119(9)	-37(8)	50(7)	-19(8)
C(23')	103(7)	68(5)	91(8)	5(5)	28(6)	6(4)

C(24') 124(10) 114(11) 65(7) -14(6) -8(7) 55(9)

Tab. 7: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5774	571	4801	87
H(3)	6636	-984	5491	94
H(4)	8371	-1853	5174	87
H(6)	10034	-1963	4405	90
H(7)	10928	-1282	3452	91
H(9)	11448	338	2721	93
H(10)	11262	2196	2432	91
H(11)	10022	3327	3052	79
H(17A)	3462	2916	1439	128
H(17B)	3399	1900	2003	128
H(17C)	4533	1975	1546	128
H(18A)	3306	4494	2675	146
H(18B)	4359	4516	3442	146
H(18C)	3327	3542	3298	146
H(19A)	6627	4459	2694	131
H(19B)	5653	4643	1905	131
H(19C)	6634	3629	2000	131
H(22A)	5775	3335	4961	164
H(22B)	6084	3756	5824	164
H(22C)	6764	2668	5587	164
H(23A)	7933	5956	4602	161
H(23B)	6930	6071	5149	161
H(23C)	6523	5479	4340	161
H(24A)	9355	3704	6210	136
H(24B)	8693	4809	6437	136
H(24C)	9699	4879	5889	136
H(22D)	6205	2925	5380	154
H(22E)	5585	3798	4742	154
H(22F)	5784	4124	5622	154
H(23D)	7263	6162	5327	129
H(23E)	7144	5850	4449	129
H(23F)	8515	6040	4976	129
H(24D)	8737	3377	6355	157
H(24E)	8467	4649	6520	157
H(24F)	9648	4326	6142	157

7.6.2 4,5-Diethynylphenanthren (22)

Tab. 8: Crystal data and structure refinement for C₁₈H₁₀.

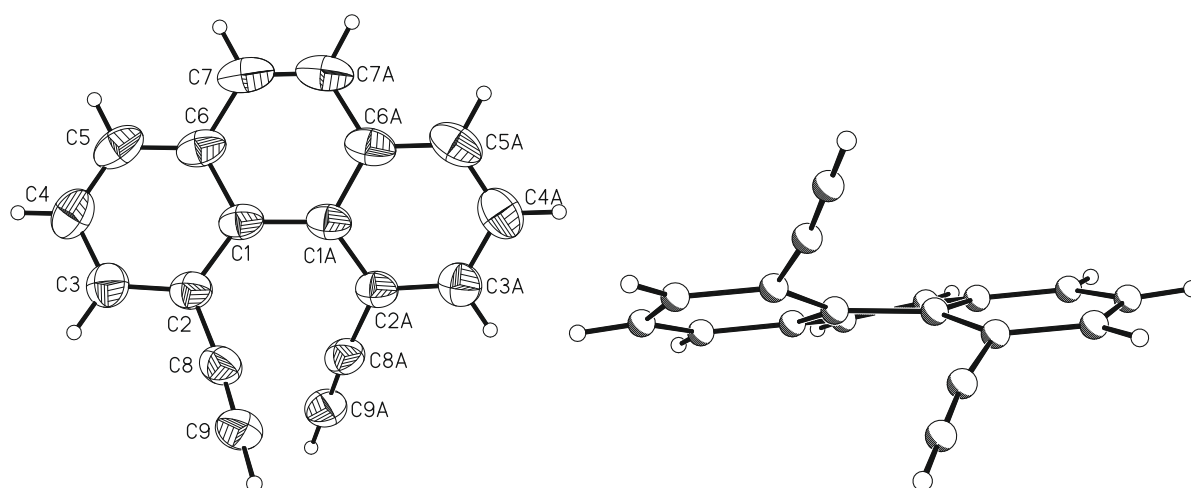
Identification code	herges102	
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₀	
Formula weight	226.26	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 16.2273(15) Å	α = 90°.
	b = 9.0860(11) Å	β = 101.989(7)°.
	c = 8.2427(8) Å	γ = 90°.
Volume	1188.8(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.264 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹	
F(000)	472	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	3.422 to 25.300°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 19, -10 ≤ k ≤ 10, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	4210	
Independent reflections	1065 [R(int) = 0.0995]	
Completeness to theta = 25.242°	98.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1065 / 0 / 82	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1207	
R indices (all data)	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1264	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.154 and -0.131 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Tab. 9: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5411(1)	6051(1)	7285(2)	44(1)
C(2)	5959(1)	7298(1)	7407(2)	44(1)
C(3)	6701(1)	7207(2)	6827(2)	53(1)
C(4)	6951(1)	5900(2)	6187(2)	61(1)
C(5)	6485(1)	4657(2)	6237(2)	59(1)
C(6)	5737(1)	4688(1)	6835(2)	52(1)
C(7)	5330(1)	3341(1)	7134(2)	60(1)
C(8)	5849(1)	8598(1)	8336(2)	46(1)
C(9)	5850(1)	9649(1)	9186(2)	56(1)



Tab. 10: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(6)	1.4256(17)	C(4)-C(5)	1.365(2)
C(1)-C(2)	1.4309(17)	C(5)-C(6)	1.402(2)
C(1)-C(1A)	1.450(3)	C(6)-C(7)	1.4352(19)
C(2)-C(3)	1.388(2)	C(7)-C(7A)	1.334(3)
C(2)-C(8)	1.4390(18)	C(8)-C(9)	1.1839(18)
C(3)-C(4)	1.393(2)		
C(6)-C(1)-C(2)	116.63(13)	C(5)-C(4)-C(3)	119.20(15)
C(6)-C(1)-C(1A)	118.23(9)	C(4)-C(5)-C(6)	121.31(13)
C(2)-C(1)-C(1A)	124.93(8)	C(5)-C(6)-C(1)	120.22(13)
C(3)-C(2)-C(1)	119.97(12)	C(5)-C(6)-C(7)	120.39(12)
C(3)-C(2)-C(8)	116.40(11)	C(1)-C(6)-C(7)	119.17(15)
C(1)-C(2)-C(8)	122.94(12)	C(7A)-C(7)-C(6)	121.24(9)
C(2)-C(3)-C(4)	121.50(13)	C(9)-C(8)-C(2)	172.70(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, y, -z+3/2$

Tab. 11: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	48(1)	37(1)	43(1)	0(1)	-3(1)	4(1)
C(2)	43(1)	40(1)	46(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
C(3)	45(1)	56(1)	54(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(4)	50(1)	74(1)	58(1)	-3(1)	4(1)	15(1)
C(5)	61(1)	56(1)	53(1)	-8(1)	-6(1)	20(1)
C(6)	57(1)	41(1)	48(1)	-2(1)	-9(1)	9(1)
C(7)	77(1)	36(1)	58(1)	-3(1)	-10(1)	7(1)
C(8)	42(1)	41(1)	53(1)	1(1)	3(1)	-5(1)
C(9)	54(1)	45(1)	67(1)	-10(1)	9(1)	-9(1)

Tab. 12: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7048	8055	6868	64
H(4)	7439	5875	5721	74
H(5)	6671	3752	5860	71
H(7)	5534	2433	6804	73
H(9)	5851	10493	9867	67

7.6.3 10-Isopropyl-9H-phenanthro[4,5-efg]isoindol-9,11(10H)-dion (148)

Tab. 13: Crystal data and structure refinement for herges119.

Identification code	herges119	
Empirical formula	$C_{30}H_{24}N_4O_4$	
Formula weight	500.50	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 \text{\AA}	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /m	
Unit cell dimensions	a = 10.129(2) \text{\AA}	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 6.8035(14) \text{\AA}	$\beta = 105.40(3)^\circ$.
	c = 11.065(2) \text{\AA}	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	735.1(3) \text{\AA}^3	
Z	1	
Density (calculated)	1.131 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.077 mm ⁻¹	
F(000)	260	

Crystal size	0.15 x 0.2 x 0.2 mm ³
Theta range for data collection	1.909 to 25.495°.
Index ranges	-12<=h<=12, -8<=k<=7, -13<=l<=13
Reflections collected	3428
Independent reflections	1451 [R(int) = 0.1109]
Completeness to theta = 25.242°	97.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1451 / 0 / 144
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0771, wR2 = 0.2126
R indices (all data)	R1 = 0.0998, wR2 = 0.2353
Extinction coefficient	0.04(2)
Largest diff. peak and hole	0.417 and -0.380 e.Å ⁻³

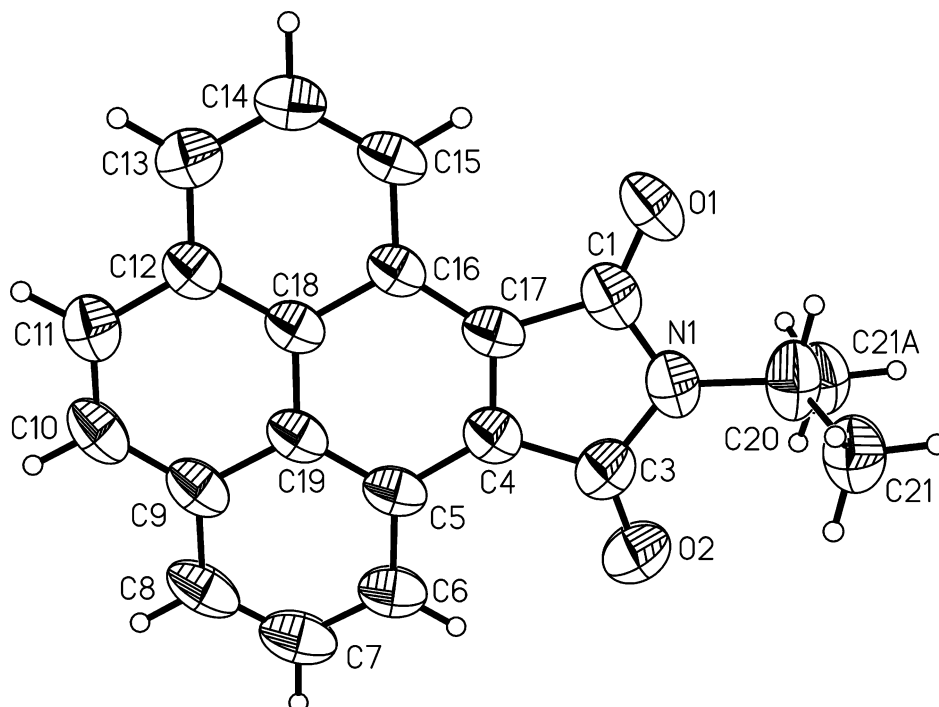
Comments

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The molecule is located on a crystallographic mirror plane.

Tab. 14: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	8824(3)	7500	7595(3)	68(1)
O(2)	5203(4)	7500	9308(3)	73(1)
C(1)	7637(4)	7500	7639(4)	58(1)
N(1)	7250(4)	7500	8754(3)	61(1)
C(3)	5831(5)	7500	8506(4)	59(1)
C(4)	5274(4)	7500	7125(4)	52(1)
C(5)	3885(4)	7500	6375(4)	51(1)
C(6)	2759(4)	7500	6878(5)	61(1)
C(7)	1454(5)	7500	6089(6)	72(1)
C(8)	1225(4)	7500	4806(6)	69(1)
C(9)	2320(4)	7500	4255(5)	57(1)
C(10)	2143(4)	7500	2939(5)	63(1)
C(11)	3206(4)	7500	2419(4)	58(1)
C(12)	4595(4)	7500	3194(4)	50(1)
C(13)	5706(4)	7500	2679(4)	58(1)
C(14)	7027(4)	7500	3453(5)	59(1)
C(15)	7273(4)	7500	4724(4)	54(1)

C(16)	6201(4)	7500	5294(4)	46(1)
C(17)	6346(4)	7500	6602(4)	49(1)
C(18)	4822(4)	7500	4515(4)	46(1)
C(19)	3691(4)	7500	5063(4)	50(1)
C(20)	8256(6)	7500	10001(5)	75(1)
C(21)	8264(3)	9360(5)	10657(3)	73(1)



Tab. 15: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

O(1)-C(1)	1.216(5)	C(9)-C(10)	1.420(7)
O(2)-C(3)	1.221(5)	C(9)-C(19)	1.438(6)
C(1)-N(1)	1.390(6)	C(10)-C(11)	1.348(6)
C(1)-C(17)	1.493(6)	C(11)-C(12)	1.441(6)
N(1)-C(3)	1.390(6)	C(12)-C(13)	1.389(5)
N(1)-C(20)	1.482(6)	C(12)-C(18)	1.418(6)
C(3)-C(4)	1.482(6)	C(13)-C(14)	1.385(6)
C(4)-C(17)	1.358(5)	C(14)-C(15)	1.361(6)
C(4)-C(5)	1.431(6)	C(15)-C(16)	1.394(5)
C(5)-C(6)	1.397(5)	C(16)-C(17)	1.415(6)
C(5)-C(19)	1.412(6)	C(16)-C(18)	1.434(5)
C(6)-C(7)	1.377(7)	C(18)-C(19)	1.431(5)
C(7)-C(8)	1.376(7)	C(20)-C(21A)	1.457(4)
C(8)-C(9)	1.400(6)	C(20)-C(21)	1.457(4)
O(1)-C(1)-N(1)	123.4(4)	C(10)-C(11)-C(12)	120.7(4)
O(1)-C(1)-C(17)	130.0(4)	C(13)-C(12)-C(18)	119.8(4)
N(1)-C(1)-C(17)	106.6(4)	C(13)-C(12)-C(11)	121.7(4)
C(1)-N(1)-C(3)	110.2(4)	C(18)-C(12)-C(11)	118.6(4)

C(1)-N(1)-C(20)	122.7(4)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0(4)
C(3)-N(1)-C(20)	127.1(4)	C(15)-C(14)-C(13)	121.4(4)
O(2)-C(3)-N(1)	124.6(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.2(4)
O(2)-C(3)-C(4)	128.3(4)	C(15)-C(16)-C(17)	125.6(4)
N(1)-C(3)-C(4)	107.1(3)	C(15)-C(16)-C(18)	118.6(4)
C(17)-C(4)-C(5)	121.8(4)	C(17)-C(16)-C(18)	115.8(3)
C(17)-C(4)-C(3)	108.1(4)	C(4)-C(17)-C(16)	123.9(4)
C(5)-C(4)-C(3)	130.1(4)	C(4)-C(17)-C(1)	108.0(4)
C(6)-C(5)-C(19)	120.3(4)	C(16)-C(17)-C(1)	128.1(3)
C(6)-C(5)-C(4)	123.4(4)	C(12)-C(18)-C(19)	120.6(3)
C(19)-C(5)-C(4)	116.3(3)	C(12)-C(18)-C(16)	119.0(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.7(5)	C(19)-C(18)-C(16)	120.4(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121.6(4)	C(5)-C(19)-C(18)	121.8(4)
C(7)-C(8)-C(9)	120.9(4)	C(5)-C(19)-C(9)	119.1(4)
C(8)-C(9)-C(10)	123.2(4)	C(18)-C(19)-C(9)	119.1(4)
C(8)-C(9)-C(19)	118.4(4)	C(21A)-C(20)-C(21)	120.5(4)
C(10)-C(9)-C(19)	118.4(4)	C(21A)-C(20)-N(1)	112.0(3)
C(11)-C(10)-C(9)	122.7(4)	C(21)-C(20)-N(1)	112.0(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: x, -y+3/2, z

Tab. 16: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	38(2)	71(2)	85(2)	0	2(1)	0
O(2)	84(2)	82(2)	62(2)	0	32(2)	0
C(1)	52(2)	49(2)	68(3)	0	5(2)	0
N(1)	53(2)	65(2)	57(2)	0	0(2)	0
C(3)	67(3)	58(3)	53(2)	0	18(2)	0
C(4)	48(2)	50(2)	58(2)	0	13(2)	0
C(5)	41(2)	48(2)	69(3)	0	22(2)	0
C(6)	51(2)	62(3)	78(3)	0	30(2)	0
C(7)	49(2)	70(3)	107(4)	0	37(3)	0
C(8)	31(2)	69(3)	108(4)	0	18(2)	0
C(9)	38(2)	51(2)	77(3)	0	9(2)	0
C(10)	37(2)	62(3)	81(3)	0	-1(2)	0
C(11)	56(2)	53(2)	58(2)	0	4(2)	0
C(12)	43(2)	48(2)	57(2)	0	11(2)	0
C(13)	62(3)	58(3)	60(2)	0	23(2)	0
C(14)	50(2)	61(3)	72(3)	0	27(2)	0
C(15)	37(2)	55(2)	75(3)	0	21(2)	0
C(16)	36(2)	45(2)	57(2)	0	13(2)	0
C(17)	41(2)	45(2)	63(2)	0	19(2)	0
C(18)	38(2)	42(2)	59(2)	0	14(2)	0
C(19)	38(2)	44(2)	67(3)	0	14(2)	0
C(20)	81(3)	70(3)	59(3)	0	-7(2)	0
C(21)	74(2)	65(2)	70(2)	-3(2)	2(2)	-1(2)

Tab. 17: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(6)	2892	7500	7761	73
H(7)	692	7500	6438	87
H(8)	312	7500	4287	83
H(10)	1239	7500	2402	76
H(11)	3036	7500	1532	69
H(13)	5558	7500	1794	70
H(14)	7779	7500	3090	71
H(15)	8191	7500	5230	65
H(20)	9158	7500	9793	90
H(21A)	8427	10439	10128	110
H(21B)	8993	9341	11443	110
H(21C)	7378	9550	10840	110

8 Literaturverzeichnis

- [1] F. Dürrenmatt, *Die Physiker. Eine Komödie in zwei Akten*, 44. Aufl., Diogenes, Zürich, **1998**.
- [2] J. Fauvel, *Möbius and his band. Mathematics and astronomy in nineteenth-century Germany*, Univ. Press, Oxford, **1993**.
- [3] J. B. Listing, *Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1861**, 10, 97–182.
- [4] A. F. Möbius, *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften* **1865**, 17, 31–68.
- [5] G. R. Schaller, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2012**.
- [6] M. C. Escher, F. H. Bool, J. L. Locher, *M.C. Escher. His life and graphic work*, Harry N. Abrams, New York, **1982**.
- [7] M. Bill, C. Bill, J. Bill, *Unendliche Schleife 1935 - 95 und die Einflächner*, Benteli, Bern, **2000**.
- [8] W. H. Upson, *The fabulous saga of Alexander Botts and the Earthworm tractor*, Voyageur Press, Stillwater, MN, **2001**.
- [9] G. Conklin, *The Omnibus of science fiction*, Chatham River Press; Distributed by Crown Publishers, New York, **1980**.
- [10] R. Böß, *Die Kunst des Rätselkanons im musikalischen Opfer*, Noetzel, Wilhelmshaven, **1991**.
- [11] L. D. Forest, US1365237 (A), **1919**.
- [12] L. D. Forest, US1442682 (A), **1920**.
- [13] O. H. Harris, US2479929 (A), **1949**.
- [14] J. O. Trinkle, US2784834 (A), **1952**.
- [15] C. A. Pickover, *The Möbius strip. Dr. August Möbius's marvelous band in mathematics, games, literature, art, technology, and cosmology*, Thunder's Mouth Press, New York, **2006**.
- [16] M. C. Escher, *Die Welten des M.C. Escher*, 3. Aufl., Manfred Pawlak, Herrsching, **1974**.
- [17] J. B. Listing, *Vorstudien zur Topologie*, Nabu Press, **2010**.
- [18] A. Sobanski, R. Schmieder, F. Vögtle, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 160–169.
- [19] D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161–3212.

- [20] E. E. Fenlon, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 5023–5035.
- [21] F. H. Crick, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, 73, 2639–2643.
- [22] F. B. Fuller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, 75, 3557–3561.
- [23] K. Klenin, J. Langowski, *Biopolymers* **2000**, 54, 307–317.
- [24] F. B. Fuller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, 68, 815–819.
- [25] G. Călugăreanu, *Czech. Math. J.* **1961**, 11, 588–625.
- [26] G. R. Schaller, R. Herges, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1254–1260.
- [27] J. B. Schwartzman, M.-L. Martínez-Robles, P. Hernández, D. B. Krimer, *Biochem. Soc. Trans.* **2013**, 41, 646–651.
- [28] D. M. J. Lilley, *Biochem. Soc. Trans.* **1986**, 14, 489–493.
- [29] D. J. Craik, N. L. Daly, T. Bond, C. Waine, *J. Mol. Biol.* **1999**, 294, 1327–1336.
- [30] C. V. Jennings, K. J. Rosengren, N. L. Daly, M. Plan, J. Stevens, M. J. Scanlon, C. Waine, D. G. Norman, M. A. Anderson, D. J. Craik, *Biochemistry* **2005**, 44, 851–860.
- [31] O. Saether, D. J. Craik, I. D. Campbell, K. Sletten, J. Juul, D. G. Norman, *Biochemistry* **2002**, 34, 4147–4158.
- [32] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1923–1928.
- [33] E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, 72, 310–337.
- [34] E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, 70, 204–286.
- [35] E. Hückel, *Z. Physik* **1932**, 76, 628–648.
- [36] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564–1565.
- [37] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 4, 272–280.
- [38] Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 113–122.
- [39] E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenber, Z. Ciunik, L. Latos-Grazyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6182–6195.
- [40] T. Higashino, J. M. Lim, T. Miura, S. Saito, J.-Y. Shin, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4950–4954.
- [41] C. S. Wannere, H. S. Rzepa, B. C. Rinderspacher, A. Paul, C. S. M. Allan, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11619–11629.
- [42] C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3431–3434.
- [43] C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. E. van Hommes, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2425–2432.

- [44] G. Bucher, S. Grimme, R. Huenerbein, A. A. Auer, E. Mucke, F. Köhler, J. Siegwarth, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9971–9974.
- [45] M. N. Braten, C. Castro, R. Herges, F. Köhler, W. L. Karney, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1532–1535.
- [46] C. S. M. Allan, H. S. Rzepa, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6615–6622.
- [47] R. P. Johnson, K. J. Daoust, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7381–7385.
- [48] P. W. Fowler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2878–2883.
- [49] R. W. A. Havenith, J. H. van Lenthe, L. W. Jenneskens, *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *85*, 52–60.
- [50] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395–2397.
- [51] H. S. Rzepa, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8932–8934.
- [52] A. A. Fokin, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9364–9365.
- [53] P. W. Fowler, H. S. Rzepa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1775–1777.
- [54] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945–1948.
- [55] D. Hall, H. S. Rzepa, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 182–185.
- [56] W. L. Karney, C. J. Kastrup, S. P. Oldfield, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 388–392.
- [57] C. J. Kastrup, S. P. Oldfield, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2002**, 642–643.
- [58] C. J. Kastrup, S. V. Oldfield, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *36*, 2421.
- [59] S. Martín-Santamaría, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2372–2377.
- [60] W. C. McKee, J. I. Wu, H. S. Rzepa, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3432–3435.
- [61] J. F. Moll, R. P. Pemberton, M. G. Gutierrez, C. Castro, W. L. Karney, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 274–275.
- [62] E.-K. Mucke, F. Köhler, R. Herges, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1708–1711.
- [63] E.-K. Mucke, B. Schönborn, F. Köhler, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 35–41.
- [64] T. Okoronkwo, P. T. Nguyen, C. Castro, W. L. Karney, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 972–975.
- [65] R. P. Pemberton, C. M. McShane, C. Castro, W. L. Karney, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16692–16700.
- [66] H. S. Rzepa, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4637–4639.
- [67] H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2005**, 5220–5222.
- [68] H. S. Rzepa, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 949–952.

- [69] H. S. Rzepa, K. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 84, 1499–1501.
- [70] M. V. Santander, M. B. Pastor, J. N. Nelson, C. Castro, W. L. Karney, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2033–2039.
- [71] S. M. Rappaport, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7613–7619.
- [72] S. Martín-Santamaría, B. Lavan, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1415–1417.
- [73] C. Castro, W. L. Karney, M. A. Valencia, C. M. H. Vu, R. P. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9704–9705.
- [74] D. M. Walba, R. M. Richards, M. Hermsmeier, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7081–7087.
- [75] D. M. Walba, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3219–3221.
- [76] M. Mauksch, S. B. Tsogoeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 5755–5763.
- [77] J. Verbeek, J. H. van Lenthe, P. J. J. A. Timmermans, A. Mackor, P. H. M. Budzelaar, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2955–2957.
- [78] R. W. Zoellner, J. F. Krebs, D. M. Browne, *J. Chem. Inf. Model.* **1994**, 34, 252–258.
- [79] S. Martín-Santamaría, B. Lavan, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2000**, 1089–1090.
- [80] D. M. Lemal, *Nature* **2003**, 426, 776–777.
- [81] 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.
- [82] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, 426, 819–821.
- [83] M. Stepień, B. Szyszko, L. Latos-Grazyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3140–3152.
- [84] M. Stepień, L. Latos-Grazyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7869–7873.
- [85] J. M. Lim, J.-Y. Shin, Y. Tanaka, S. Saito, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3105–3114.
- [86] Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 681–684.
- [87] T. Higashino, B. S. Lee, J. M. Lim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 13105–13108.
- [88] J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1824–1825.

- [89] 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.
- [90] J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, J. M. Lim, Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2751–2767.
- [91] B. Szyszko, N. Sprutta, P. Chwalisz, M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1985–1997.
- [92] M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3930–3933.
- [93] S. Tokuji, J.-Y. Shin, K. S. Kim, J. M. Lim, K. Youfu, S. Saito, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7240–7241.
- [94] K. S. Kim, Z. S. Yoon, A. B. Ricks, J.-Y. Shin, S. Mori, J. Sankar, S. Saito, Y. M. Jung, M. R. Wasielewski, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4498–4506.
- [95] S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657–9660.
- [96] T. Higashino, M. Inoue, A. Osuka, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7958–7961.
- [97] M. Inoue, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9488–9491.
- [98] T. Koide, K. Youfu, S. Saito, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2009**, 6047–6049.
- [99] T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7036–7040.
- [100] M.-C. Yoon, P. Kim, H. Yoo, S. Shimizu, T. Koide, S. Tokuji, S. Saito, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 14928–14937.
- [101] T. Tanaka, T. Sugita, S. Tokuji, S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6619–6621.
- [102] S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342–4373.
- [103] H. Rath, S. Tokuji, N. Aratani, K. Furukawa, J. M. Lim, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1489–1491.
- [104] A. Osuka, S. Saito, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4330–4339.
- [105] M. Inoue, T. Yoneda, K. Youfu, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9028–9031.
- [106] M. Inoue, K. S. Kim, M. Suzuki, J. M. Lim, J.-Y. Shin, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6687–6690.
- [107] M. Stępień, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4288–4340.
- [108] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1438–1451.

- [109] S.-i. Ishida, T. Tanaka, J. M. Lim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8274–8278.
- [110] T. Yoneda, Y. M. Sung, J. M. Lim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13169–13173.
- [111] A. Ghosh, A. Chaudhary, A. Srinivasan, C. H. Suresh, T. K. Chandrashekar, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3942–3946.
- [112] T. Higashino, T. Soya, W. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5456–5459.
- [113] C.-H. Hung, J.-P. Jong, M.-Y. Ho, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4542–4548.
- [114] G. Karthik, A. Srinivasan, C. H. Suresh, T. K. Chandrashekar, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12127–12130.
- [115] W.-Y. Cha, T. Yoneda, S. Lee, J. M. Lim, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 548–550.
- [116] K. Naoda, H. Mori, J. Oh, K. H. Park, D. Kim, A. Osuka, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11726–11733.
- [117] K. Möbius, M. Plato, G. Klichm, C. Laurich, A. Savitsky, W. Lubitz, B. Szyszko, M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6644–6652.
- [118] M. Alonso, P. Geerlings, F. de Proft, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10916–10928.
- [119] V. Rajuri, D. Ajami, G. R. Schaller, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 30.
- [120] 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.
- [121] G. R. Schaller, F. Topić, K. Rissanen, Y. Okamoto, J. Shen, R. Herges, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 608–613.
- [122] R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820–4842.
- [123] R.-L. Zhong, H.-L. Xu, Z.-M. Su, Z.-R. Li, S.-L. Sun, Y.-Q. Qiu, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2349–2353.
- [124] Zehao Li, L. R. Ram-Mohan, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 195438.
- [125] M. Torrent-Sucarrat, J. M. Anglada, J. M. Luis, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3935–3943.
- [126] Miquel Torrent-Sucarrat, Josep M. Anglada, Josep M. Luis, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 184306.

- [127] Jong Min Lim, Min-Chul Yoon, Kil Suk Kim, Jae-Yoon Shin, Dongho Kim, Photo-physiology and Photochemistry of Various Expanded Porphyrins in *Handbook of Porphyrin Science*, Karl M. Kadish, Kevin M Smith, Roger Guilard (Hrsg.), World Scientific, Singapore, **2010**, 507-558.
- [128] C.-W. Chang, M. Liu, S. Nam, S. Zhang, Y. Liu, G. Bartal, X. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 235501.
- [129] L. B. Ioffe, M. V. Feigel'man, A. Ioselevich, D. Ivanov, M. Troyer, G. Blatter, *Nature* **2002**, *415*, 503–506.
- [130] V. Kundi, M. M. Alam, P. P. Thankachan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6827–6833.
- [131] Z. S. Yoon, D.-G. Cho, K. S. Kim, J. L. Sessler, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6930–6931.
- [132] M.-C. Yoon, S. Cho, M. Suzuki, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7360–7367.
- [133] M. Torrent-Sucarrat, J. M. Anglada, J. M. Luis, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 184306.
- [134] S. Cho, Z. S. Yoon, K. S. Kim, M.-C. Yoon, D.-G. Cho, J. L. Sessler, D. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 895–900.
- [135] G. Karthik, J. M. Lim, A. Srinivasan, C. H. Suresh, D. Kim, T. K. Chandrashekar, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17011–17020.
- [136] J.-Y. Shin, J. M. Lim, Z. S. Yoon, K. S. Kim, M.-C. Yoon, S. Hiroto, H. Shinokubo, S. Shimizu, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5794–5802.
- [137] T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Y. Kim, D. W. Cho, D. H. Jeong, S. K. Kim, M. Suzuki, S. Shimizu, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12856–12861.
- [138] M.-C. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, S. Saito, T. Yoneda, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6707–6715.
- [139] E. Wang, Z. He, E. Zhao, L. Meng, C. Schütt, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, X. Huang, R. Herges, B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11707–11711.
- [140] M. Torrent-Sucarrat, S. Navarro, E. Marcos, J. M. Anglada, J. M. Luis, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19348–19357.
- [141] C. A. Hennings, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2012**.
- [142] H. Bock, M. Sievert, Z. Havlas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 677–685.
- [143] T. Bosanac, C. S. Wilcox, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2321–2324.

- [144] P. Kasák, H. Brath, K. Krascenicsová-Poláková, A. Kicková, N. Moldovan, M. Putala, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 1139–1157.
- [145] K. B. Jørgensen, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2010**, *15*, 4334–4358.
- [146] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1399–1420.
- [147] H. R. Talele, M. J. Gohil, A. V. Bedekar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1182–1186.
- [148] 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.
- [149] G. I. Likhtenshtein, *Stilbenes. Applications in chemistry, life sciences and materials science*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [150] D. Riedel, M. Cranney, M. Martin, R. Guillory, G. Dujardin, M. Dubois, P. Sonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5414–5423.
- [151] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500–9510.
- [152] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.
- [153] Y. Morel, O. Stephan, C. Andraud, P. L. Baldeck, *Synth. Met.* **2001**, *124*, 237–239.
- [154] C. C. Leznoff, D. S. Terekhov, C. R. McArthur, S. Vigh, J. Li, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 435–443.
- [155] Y. Nakamura, T. Tsuihiji, T. Mita, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1006–1012.
- [156] Y. Tominaga, R. N. Castle, M. L. Lee, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 1853–1855.
- [157] C. Wachsmann, E. Weber, M. Czugler, W. Seichter, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 2863–2876.
- [158] A. Sudhakar, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 179–181.
- [159] F. Aloui, R. El Abed, A. Marinetti, B. Ben Hassine, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 284–290.
- [160] S. Abbate, C. Bazzini, Caronna, Tullio, Fontana, Francesca, C. Gambarotti, F. Gangemi, G. Longhi, A. Mele, I. Natali Sora, W. Panzeri, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 139–148.
- [161] F. Aloui, R. El Abed, A. Marinetti, B. Ben Hassine, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4092–4095.
- [162] E. Murguly, R. McDonald, N. R. Branda, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3169–3172.
- [163] S. Maiorana, A. Papagni, E. Licandro, R. Annunziata, P. Paravidino, D. Perdicchia, C. Giannini, M. Bencini, K. Clays, A. Persoons, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6481–6488.
- [164] S. K. Collins, M. P. Vachon, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2518–2524.

- [165] Y. Hu, B. Wex, M. W. Perkovic, D. C. Neckers, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2251–2258.
- [166] J. F. Almeida, L. Castedo, D. Fernández, A. G. Neo, V. Romero, G. Tojo, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4939–4941.
- [167] J. Enjo, L. Castedo, G. Tojo, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1343–1345.
- [168] M. D. Markey, Y. Fu, T. R. Kelly, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3255–3257.
- [169] T. R. Kelly, X. Cai, F. Damkaci, S. B. Panicker, B. Tu, S. M. Bushell, I. Cornella, M. J. Piggott, R. Salives, M. Cavero, Y. Zhao, S. Jasmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 376–386.
- [170] T. R. Kelly, J. P. Sestelo, I. Tellitu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3655–3665.
- [171] N. Hafner, P. Castro, P. S. Kulyabin, V. Izmer, A. Voskoboynikov, L. Resconi, D. Kononovich, V. Virkkunen, D. Uborsky, WO2013007650 (A1), **2012**.
- [172] D. Angst, B. Bollbuck, P. Janser, J. Quancard, N. J. Stiefl, US2011190258 (A1), **2011**.
- [173] O. Bezencon, D. Bur, O. Corminboeuf, D. Dube, C. Grisostomi, D. Macdonald, D. McKay, D. Powell, L. Remen, B. S. Richard, J. Scheiget, M. Therien, T. Weller, WO2007088514 (A1), **2007**.
- [174] C. Chiappe, E. Leandri, D. Pieraccini, *Chem. Commun.* **2004**, *0*, 2536–2537.
- [175] C. Si, A. G. Myers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10409–10413.
- [176] F. B. Mallory, K. E. Butler, A. Bérubé, E. D. Luzik, C. W. Mallory, E. J. Brondyke, R. Hiremath, P. Ngo, P. J. Carroll, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3715–3724.
- [177] M. Linseis, S. Záliš, M. Zabel, R. F. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16671–16692.
- [178] L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769–3775.
- [179] R. E. Phillips, R. L. Soulen, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 624.
- [180] S. Fried, R. D. Kleene, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2691.
- [181] F. B. Mallory, M. B. Baker, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1323–1326.
- [182] R. J. Abraham, M. Reid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, *0*, 1195–1204.
- [183] K. L. Servis, K.-N. Fang, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 967–969.
- [184] J. K.F. Geirsson, Á. Kvaran, *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *144*, 175–177.
- [185] R. G. F. Giles, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2447–2450.
- [186] W.-J. Hu, X.-L. Zhao, M.-L. Ma, F. Guo, X.-Q. Mi, B. Jiang, K. Wen, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1448–1454.
- [187] C. Steeneck, O. Kinzel, C. Gege, G. Kleymann, T. Hoffmann, WO2013079223 (A1), **2012**.

- [188] K. Yavari, P. Retailleau, A. Voituriez, A. Marinetti, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9939–9947.
- [189] A. C. Hernandez-Perez, A. Vlassova, S. K. Collins, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2988–2991.
- [190] H. Li, K.-H. He, J. Liu, B.-Q. Wang, K.-Q. Zhao, P. Hu, Z.-J. Shi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7028–7030.
- [191] F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3094–3102.
- [192] J. Xia, S. Yuan, Z. Wang, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3325–3330.
- [193] K. G. Zbinden, U. Obst-Sander, K. Hilpert, H. Kühne, D. W. Banner, H.-J. Böhm, M. Stahl, J. Ackermann, L. Alig, L. Weber, H. P. Wessel, M. A. Riederer, T. B. Tschopp, T. Lavé, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 5344–5352.
- [194] O. S. Finikova, S. E. Aleshchenkov, R. P. Briñas, A. V. Cheprakov, P. J. Carroll, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4617–4628.
- [195] Y.-K. Lim, X. Jiang, J. C. Bollinger, D. Lee, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1969–1980.
- [196] D. W. Price, JR., S. M. Dirk, F. Maya, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2497–2518.
- [197] R. Ruzziconi, S. Spizzichino, L. Lunazzi, A. Mazzanti, M. Schlosser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2645–2652.
- [198] S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, G. Erker, G. Kehr, H. Wang, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2592–2595.
- [199] M. J. Marsella, I. T. Kim, F. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 974–975.
- [200] M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 667–672.
- [201] T. Caronna, S. Gabbiadini, A. Mele, F. Recupero, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1–8.
- [202] Q. Perron, J. Praz, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1004–1007.
- [203] F. Leroux, A. Berthelot, L. Bonnafoux, A. Panossian, F. Colobert, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14232–14236.
- [204] Q. Perron, A. Alexakis, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2611–2620.
- [205] S. M. Kilyanek, X. Fang, R. F. Jordan, *Organometallics* **2009**, *28*, 300–305.
- [206] A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross, J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7272–7279.
- [207] F. Leroux, R. Simon, N. Nicod, *Lett. Org. Chem.* **2006**, *3*, 948–954.
- [208] L. D. Field, B. W. Skelton, S. Sternhell, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 391.
- [209] T. Suzuki, Y. Yoshimoto, T. Takeda, H. Kawai, K. Fujiwara, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2210–2216.

- [210] M. A. Fazio, O. P. Lee, D. I. Schuster, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4979–4982.
- [211] G. Meyer-Eppler, E. Vogelsang, C. Benkhäuser, A. Schneider, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4523–4532.
- [212] K. Krascenicsová, P. Walla, P. Kasák, G. Uray, C. O. Kappe, M. Putala, *Chem. Commun.* **2004**, 2606–2607.
- [213] A. S. Grossmann, T. Magauer, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5377–5389.
- [214] M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4165–4169.
- [215] I. Hisaki, N. Manabe, K. Osaka, A. Saeki, S. Seki, N. Tohnai, M. Miyata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 323–333.
- [216] D. Gelman, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993–5996.
- [217] D. Méry, K. Heuzé, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2003**, *50*, 1934–1935.
- [218] A. Köllhofer, T. Pullmann, H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1056–1058.
- [219] S. M. Rele, S. K. Nayak, S. Chattopadhyay, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7225–7233.
- [220] T. Y. Cowie, L. Kennedy, J. M. Żurek, M. J. Paterson, M. W. P. Bebbington, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 3818–3823.
- [221] Z. Wang, J. Shi, J. Wang, C. Li, X. Tian, Y. Cheng, H. Wang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 456–459.
- [222] G. K. Pathe, N. Ahmed, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1555–1561.
- [223] S. C. Pelly, C. J. Parkinson, W. A. L. van Otterlo, C. B. de Koning, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10474–10481.
- [224] A. Iuliano, P. Piccioli, D. Fabbri, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3711–3714.
- [225] Y. Xia, Z. Liu, Q. Xiao, P. Qu, R. Ge, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5714–5717.
- [226] G. Yue, L. Yang, C. Yuan, X. Jiang, B. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5406–5408.
- [227] B. He, H. Tian, Y. Geng, F. Wang, K. Müllen, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 773–776.
- [228] S.-i. Kato, N. Takahashi, H. Tanaka, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, T. Yamano, H. Uehara, Y. Nakamura, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12138–12151.
- [229] K. Miki, M. Fujita, Y. Inoue, Y. Senda, T. Kowada, K. Ohe, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3537–3540.
- [230] D. Mi, J. B. Park, F. Xu, H. U. Kim, J.-H. Kim, D.-H. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 1647–1653.
- [231] A. Carpita, L. Mannocci, R. Rossi, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 1859–1864.

- [232] S. Singh, J.-I. Goo, H. Noh, S. J. Lee, M. W. Kim, H. Park, H. B. Jalani, K. Lee, C. Kim, W.-K. Kim, C. Ju, Y. Choi, *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 1394–1405.
- [233] A. Ernst, L. Gobbi, A. Vasella, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7959–7962.
- [234] K. Haskins-Glusac, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, K. S. Schanze, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4969–4978.
- [235] W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1955**, *241*, 1055–1057.
- [236] T. Nishikawa, S. Shibuya, S. Hosokawa, M. Isobe, *Synlett* **1994**, *1994*, 485–486.
- [237] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395.
- [238] A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449.
- [239] G. Fang, X. Bi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8124–8173.
- [240] S. L. Skraba-Joiner, R. P. Johnson, J. Agarwal, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11779–11787.
- [241] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- [242] C. Glaser, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137–171.
- [243] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 50–56.
- [244] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 674–681.
- [245] G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889.
- [246] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320–3321.
- [247] Lumb, Jean-Philip, *The Oxidative Dimerization of Acetylenes and Related Reactions in Modern Alkyne Chemistry*, B. M. Trost, C.-J. Li (Hrsg.), Wiley-VCH, **2014**, 335–363.
- [248] A. Avellaneda, P. Valente, A. Burgun, J. D. Evans, A. W. Markwell-Heys, D. Rankine, D. J. Nielsen, M. R. Hill, C. J. Sumby, C. J. Doonan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3746–3749.
- [249] J. Ojima, T. Daimon, N. Hiraiwa, H. Higuchi, M. Ueno, G. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2795–2802.
- [250] P. Liu, Y. Hisamune, M. D. Peeks, B. Odell, J. Q. Gong, L. M. Herz, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8358–8362.
- [251] D. V. Kondratuk, L. M. A. Perdigão, A. M. S. Esmail, J. N. O'Shea, P. H. Beton, H. L. Anderson, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 317–322.
- [252] J. K. Sprafke, D. V. Kondratuk, M. Wykes, A. L. Thompson, M. Hoffmann, R. Dre-vinskas, W.-H. Chen, C. K. Yong, J. Kärnbratt, J. E. Bullock, M. Malfois, M. R. Wasielewski, B. Albinsson, L. M. Herz, D. Zigmantas, D. Beljonne, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17262–17273.

- [253] R. Katoono, Y. Tanaka, K. Kusaka, K. Fujiwara, T. Suzuki, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7613–7625.
- [254] S. Nobusue, H. Yamane, H. Miyoshi, Y. Tobe, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1940–1943.
- [255] H. A. Staab, A. Nissen, J. Ipaktschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 226.
- [256] S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3806–3808.
- [257] J. R. Sommer, A. H. Shelton, A. Parthasarathy, I. Ghiviriga, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5296–5304.
- [258] E. Jahnke, J. Weiss, S. Neuhaus, T. N. Hoheisel, H. Frauenrath, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 388–404.