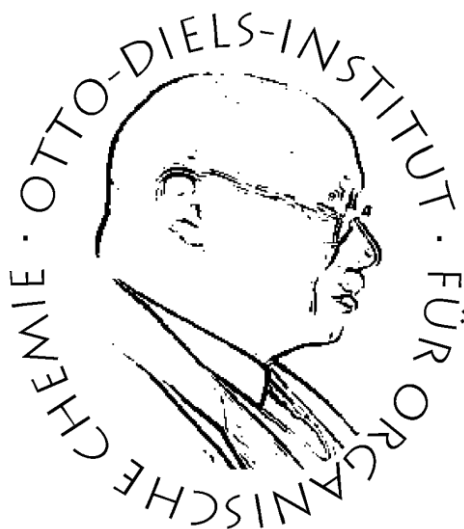


**Makrocyclische Disulfide und 1,10-Phenanthrolin-
Komplexe mit Sicherheitsleine für Untersuchung mittels
Einzelmolekülkraftspektroskopie**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Nelli Schuller

Kiel 2019

Erster Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges

Tag der mündlichen Prüfung: 06.11.2019

Zum Druck genehmigt: 06.11.2019

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von September 2015 bis August 2019 angefertigt.

.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Nelli Schuller, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Ulrich Lüning, von mir eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Ich habe weder die gesamte Arbeit noch Teile davon an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Kiel,

Nelli Schuller

Danksagung

Ein besonders großer Dank gebührt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Ulrich Lüning, für die einzigartige Betreuung, das Miteinander auf Augenhöhe und für die stets offene Tür. Gerade die Zusammenarbeit regte meine Forschungslust immer wieder an.

Ein großes Dankeschön geht an unseren Kooperationspartner Prof. Dr. Martin Beyer und seinen Mitarbeiter Matthew Sammon für die Messungen am Rasterkraftmikroskop und die vielen intensiven und hilfreichen Unterhaltungen per Email.

Zudem möchte ich mich bei meinen Studenten Nicole Maack und Patrick Harders, deren Bachelorarbeit ich betreuen durfte, sowie bei meiner Praktikantin Darte Wetzels bedanken, die mit ihren erzielten Ergebnissen zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben.

Vielen, vielen Dank vor allem an Anne Schmidt und Jesper Rönn, aber auch an Jendrik Schwarten, Nadja Stucke, Katharina Holz, Julian Goldbach und Claus Bier für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit, die konstruktive Kritik und die vielseitigen Tipps. Insbesondere Svenja Fischmann gilt ein großer Dank, die bei meinen Endnote-Notfällen stets zur Stelle war.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung, Silke Rühl, Rolf Schmied und Dirk Meyer für die zahlreichen Anfertigungen der Spektren sowie Gitta Kohlmeyer-Yilmaz, Holger Franzen und besonders Marion Höftmann, die bei jeglichen NMR-Problemen immer eine Lösung parat hatten.

Auch bei dem gesamten Arbeitskreis Lüning in alter und neuer Konstellation möchte ich mich herzlich bedanken. Durch die Kaffeepausen und das Freitags-Frühstück sowie vielen gemeinsamen feuchtfröhlichen Stunden wurde die Arbeitsatmosphäre aufgelockert und familiär!

Ein riesiges Dankeschön gilt meinem Laborkollegen Jesper Rönn. Ich danke dir für deine fortwährende, fachliche und moralische Unterstützung im Studium und während der Doktorarbeit, für die pfiffigen Ideen und den unermüdlichen Einsatz, mich eines Besseren zu belehren! :D

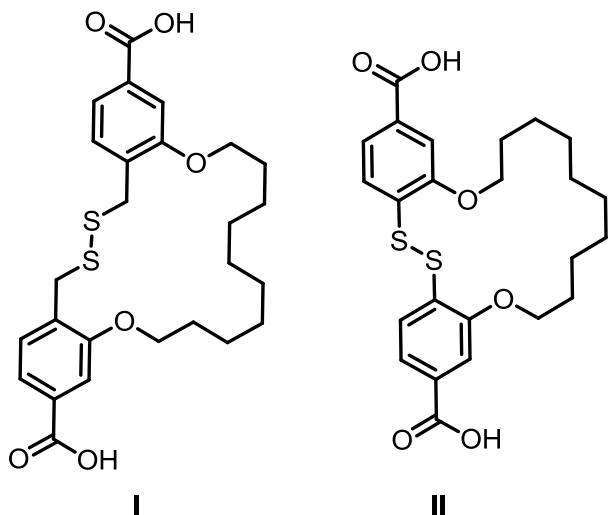
Meiner absoluten Lieblingskollegin, Lulu-Schwester und Freundin für immer Anne Schmidt möchte ich von Herzen danken! Du warst immer meine Säule im Arbeitskreis, unser gemeinsamer Alltag wird mir unendlich fehlen <3

Des Weiteren danke ich meiner Familie und meinen Freunden für eure unermessliche Unterstützung, Trost und gutes Zureden, wenn mal die Luft raus war. Nur mit eurer Rückenstärkung konnte ich das alles erreichen und erleben. Allen voran gilt der größte Dank meinen Eltern, ihr habt mir alles ermöglicht, was in eurer Macht stand. Ich danke euch für euren Mut und Kraft, ohne euch wäre ich nicht hier!

An allerletzten aber genauso wichtigen Stelle möchte ich meinem Freund Jendrik Schwarten ein unendlich riesiges Dankeschön aussprechen. Deine Liebe und dein Humor sind mein Lebenselixier, du hast mir auf verschiedenste Art und Weise jegliche Last abgenommen, sodass ich immer wieder neue Energie für meine Ziele hatte. Vielen, vielen Dank!!!

Kurzzusammenfassung

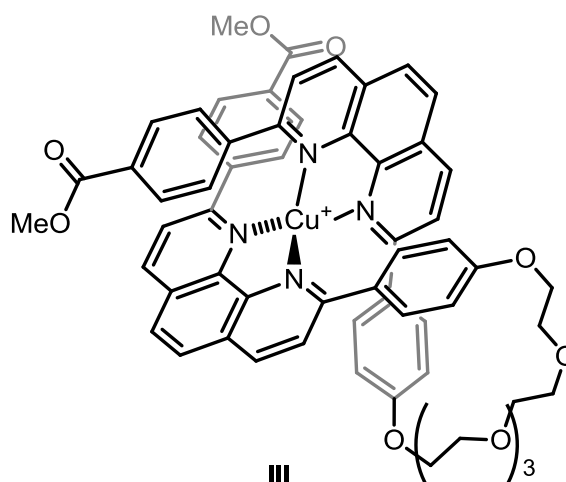
Im Rahmen dieser Dissertation wurden zum einen Mechanophore mit schwach kovalenter Bindung und zum anderen mit koordinativer Bindung für die Untersuchung der Abrisskräfte sowie Bindungsenergien mittels Einzelmolekülkraftspektroskopie (AFM, *force-ramp*) synthetisiert. Als schwach kovalente Bindung wurde eine Disulfidbindung gewählt, die in zwei verschiedene Makrocyclen **I** und **II** mit einer aliphatischen Kette als Sicherheitsleine integriert wurde.



Der Makrocyclus **I** konnte in einem 100 mg-Maßstab für AFM-Messungen zur Verfügung gestellt werden. Die Messungen im AFM-Experiment ergaben jedoch, dass die Längenänderung zu gering ist, um einen Bindungsbruch dem Makrocyclus **I** eindeutig zuzuordnen.

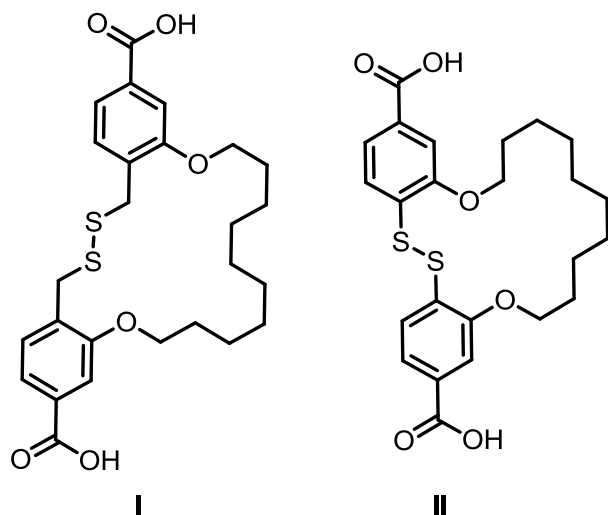
Als Mechanophore mit einer koordinativen Bindung wurden verschiedene Diphenanthroline synthetisiert, drei von sieben Diphenanthrolinen wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration mit Cu(I) - und Ag(I) - sowie Li(I) -Kationen auf eine Komplexbildung untersucht. Ein Kupfer-Diphenanthrolin-Komplex **III** konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration erfolgreich untersucht und charakterisiert werden.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Diphenanthroline in gängigen Lösungsmitteln konnten nicht alle Diphenanthroline auf die Komplexbildung mit den entsprechenden Kationen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration untersucht werden. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sich die Löslichkeit der Diphenanthroline nach der Hydrolyse der Estergruppen stark veränderte, sodass diese nur noch in Dimethylsulfoxid löslich sind. Dimethylsulfoxid eignet sich aufgrund der Eigenschaft als Oxidationsmittel und der Koordination an Metallionen jedoch nicht als Medium für Komplexbildungsreaktionen.



Abstract

In this thesis, mechanophores with a weak covalent bond as well as a coordinative bond were synthesized for determination of binding energies and force energies via single molecule force-ramp spectroscopy (AFM). As a weak covalent bond, the disulfide bond was chosen which was incorporated in two different macrocycles **I** and

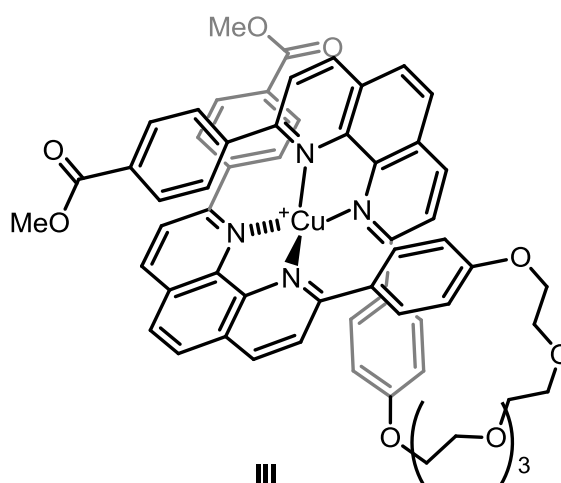


II using a safety line concept.

Macrocycle **I** could be obtained in 100 mg scale and was provided for AFM measurements. Unfortunately, the measurements in the AFM experiments revealed that the length change was not large enough to unambiguously identify a bond rupture event within macrocycle **I**.

As mechanophores with coordinative bonds, several diphenanthrolines were synthesized. Three of seven diphenanthrolines were titrated with Cu(I), Ag(I) and Li(I) ions to observe complex formation. One diphenanthroline complex with Cu(I) ion was successfully investigated by $^1\text{H-NMR}$ -titration and analyzed.

Due to the poor solubility in common solvents, not all diphenanthrolines could be analyzed in $^1\text{H-NMR}$ experiments with the corresponding cations. In addition, it was found that the solubility of the diphenanthrolines changed significantly after the hydrolyses of the ester groups. The acids are only soluble in dimethyl sulfoxide.



Dimethyl sulfoxide is not suitable as a medium for complex formation due to its property as an oxidizing agent and its coordination to metal ions.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AFM	atomic force microscopy
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
bas.	basisch
ber.	berechnet
br.	breit (NMR)
Cl-CCA	4-Chlor- α -cyanocinnamic acid
COSY	correlated spectroscopy
dba	Dibenzylidenacetone
DBPO	Dibenzoylperoxid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen
Def.	Deformationsschwingung (IR)
deion.	deionisiert
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EI	Elektronen-Ionisation

ESI	Elektrospray-Ionisation
Fa.	Firma
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HMBC	hetero nuclear mutiple correlation
HR-MS	high resolution mass spectometry
HSQC	hetero single quantum coherence
i. Vak.	im Vakuum
Kap.	Kapitel
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
MALDI-TOF	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisation, time of flight
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
org.	organisch
quant.	quantitativ
Raumtemp.	Raumtemperatur
Rückfl.	Rückfluss
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran

TIPSSH	Triisopropylsilylthiol
Valenz.	Valenzschwingung (IR)
wasserfr.	wasserfrei
wässr.	wässrig
Xphos	2-Dicyclohexyl-phosphino-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl
Zers.	Zersetzung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund	1
1.1	Mechanochemie	1
1.2	Mechanophore.....	2
1.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	3
1.4	Konzept der Sicherheitsleine.....	5
1.5	Disulfidbindungen	6
1.6	Koordinative Bindungen	7
1.7	1,10-Phenanthroline als Liganden	8
2	Aufgabenstellung.....	10
3	Aufbau des makrocyclischen Metallkomplexes	13
3.1	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (4).....	13
3.2	Phenanthroline 5 - 9	14
3.3	2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (10)	16
3.4	2-Chlor-9-(4-[(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (15)	20
3.5	Konzept und Syntheseplan von Phenanthrolin 5 und 6	23
3.5.1	Synthese der Sicherheitsleine.....	24
3.5.2	Verknüpfung der Sicherheitsleine mit Phenanthrolin 10	25
3.5.3	Synthese von Phenanthrolin 5	26
3.5.4	Versuch der Herstellung von Phenanthrolin 6	27
3.6	Strategie zur Synthese von Diphenanthrolin 7	28
3.6.1	2-Chlor-9-[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (18)	29
3.6.2	4-{9-(Hex-5-enyloxy)phenyl}-1,10-phenanthrolin-2- diyl}benzoesäuremethylester (19)	33
3.6.3	Olefinmetathese von Diarylphenanthrolin 19	37
3.6.4	¹ H-NMR-Titration von Phenanthrolin 24 mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat	41

3.6.5	Versuch der Hydrierung von Diphenanthrolin 24	43
3.6.6	Synthese des Diphenanthrolins 7	45
3.6.7	¹ H-NMR-Titration von Diphenanthrolin 7 mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat	46
3.7	Syntheseübersicht von Diphenanthrolin 8	47
3.7.1	4-[9-(4-Hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-2- diyl]benzoesäuremethylester (26).....	49
3.7.2	Verknüpfung von Phenanthrolin 26 zum Diphenanthrolin 25 und 27	49
3.7.3	¹ H-NMR-Titration von Diphenanthrolin 27 mit Lithiumperchlorat.....	54
3.7.4	¹ H-NMR-Titration von Diphenanthrolin 27 mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat	56
3.7.5	Synthese von Diphenanthrolin 8	59
3.7.6	¹ H-NMR-Titrationsen von Diphenanthrolin 8 mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat und Silbernitrat	61
3.7.7	Versuch zur Reduktion zum Diphenanthrolin 33	63
3.8	Aufbau von Phenanthrolin 9	65
3.9	Weitere Reaktionen für den Aufbau eines makrocyclischen Metallkomplexes.....	66
3.9.1	Versuch der Herstellung von Diphenanthrolin 36 und 37 über eine zweistufige Synthese	67
3.9.2	Aufbau zum Diphenanthrolin 40	69
3.10	Terpyridine für den Aufbau von makrocyclischen Metallkomplexen.....	72
4	Makrocyclische Disulfide	76
4.1	Konzept zur Herstellung des makrocyclischen Disulfids 48	76
4.2	AFM-Messungen des makrocyclischen Disulfids 48	83
4.3	Synthesestrategie zur Herstellung des makrocyclischen Disulfids 65	85
4.4	Vorstufe 73 für die Herstellung des Disulfids 74	90
4.5	Oligoethylenglykolkette als Sicherheitsleine	94
4.6	Synthese von Disulfid 89 mit verlängerter Sicherheitsleine	97

4.6.1	Integration der Penta- und Hexaethylenglykolkette durch Veretherung von Brom- sowie Iod-substituierten Phenolen 92 und 93	99
4.6.2	Substitution zum Disulfid 89	100
4.7	Synthese der Vorstufe 102 mit verlängerter Sicherheitsleine	101
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	103
5.1	Makrocyclische Metallkomplexe	103
5.2	Fazit und Ausblick	109
5.3	Makrocyclische Disulfide	110
5.4	Fazit und Ausblick	113
6	Hinweise zum experimentellen Teil	114
6.1	Verwendete Messgeräte.....	114
6.1.1	NMR-Spektroskopie.....	114
6.1.2	Massenspektrometrie.....	114
6.1.3	Infrarotschwingungsspektroskopie.....	115
6.1.4	Elementaranalyse	115
6.1.5	Schmelzpunktbestimmung	115
6.1.6	Flash-Säulenchromatographie	115
6.2	Verwendete Chemikalien.....	115
6.3	Verwendete Lösungsmittel	119
6.4	Materialien für Chromatographie, Filtration und Trocknungsmittel	120
7	Synthesen	121
7.1.1	6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -[1,4]diazepino[1,2,3,4- <i>lmn</i>][1,10]phenanthrolin-4,8-diiium-dibromid (2).....	121
7.1.2	6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -[1,4]diazepino[1,2,3,4- <i>lmn</i>][1,10]phenanthrolin-2,9-dion (3)	121
7.1.3	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (4)	122
7.1.4	2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (10).....	123
7.1.5	2-(4-Iodphenoxy)tetrahydropyran (13)	124

7.1.6	4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)benzolboronsäure (14a).....	125
7.1.7	2-Chlor-9-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (15)	126
7.1.8	Decan-1,10-diyl-bis[oxy-4,1-phenylen-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2- dioxaborolan)] (16)	127
7.1.9	Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)]phenol (17)	129
7.1.10	Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)-4,1- phenylenoxyessigsäureethylester] (5)	130
7.1.11	2-Chlor-9-[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (18)	131
7.1.12	1-(Hex-5-enyloxy)-4-iodbenzol (20)	134
7.1.13	2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (21)	134
7.1.14	4-{9-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin-2- diyl}benzoesäuremethylester (19)	136
7.1.15	2-Chlor-9-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (23)	138
7.1.16	Dec-5-en-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10- phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester] (24)	139
7.1.17	(Dec-5-en-1,10-diyl)bis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10- phenanthrolindiyl)benzoesäure] (7)	141
7.1.18	4-[9-(4-Hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-2- diyl]benzoesäuremethylester (26)	142
7.1.19	3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis(4-methylbenzolsulfonat) (32)	143
7.1.20	3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10- phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester] (27)	144
7.1.21	(3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl)bis{4-[oxy-4,1-phenylen-9,2- (1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester]}kupfer(I) hexafluorophosphat [27·Cu(I)].....	146
7.1.22	3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis{4-[oxy-4,1-phenylen-9,2-	

	(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäure] (8).....	147
7.1.23	2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (34)	148
7.1.24	Dec-5-en-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)phenol] (9)	150
7.1.25	4-(9-Chlor-1,10-phenanthrolin-2-yl)phenyloxyessigsäureethylester (35)	152
7.1.26	2-(3-Aminophenyl)-9-chlor-1,10-phenanthrolin (38).....	153
7.1.27	4-[9-(3-Aminophenyl)-1,10-phenanthrolin-2-diyl]benzoesäuremethylester (39).....	154
7.1.28	Dodecadioylbis[aza-3,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester] (40).....	156
7.1.29	2-Brom-6-[4-(tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yloxy)phenyl]pyridin (43)	157
7.1.30	2-Brom-6-[4-(<i>tert</i> -butyldimethylsiloxy)phenyl]pyridin (45)	158
7.1.31	2-[4-(<i>tert</i> -Butyldimethylsiloxy)phenyl]pyridin (47)	159
7.1.32	3-Hydroxy-4-methylbenzoesäuremethylester (49).....	160
7.1.33	3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-methylbenzoesäuremethylester) (55)	161
7.1.34	3-(<i>tert</i> -Butyldimethylsiloxy)-4-methylbenzoesäuremethylester (56) .	162
7.1.35	4-(Dibrommethyl)-3-(<i>tert</i> -butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (62)	163
7.1.36	4-(Brommethyl)-3-(<i>tert</i> -butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (57)	163
7.1.37	4-(Acetylthiomethyl)-3-(<i>tert</i> -butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (58)	165
7.1.38	4-(Acetylthiomethyl)-3-hydroxybenzoesäuremethylester (59).....	166
7.1.39	3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(acetylthiomethyl)benzoesäuremethylester] (60)	167

7.1.40	3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(mercaptomethyl)benzoesäuremethylester] (61)	168
7.1.41	1 ⁴ ,14 ⁵ -Bis(methoxycarbonyl)-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan (62)	170
7.1.42	1 ⁴ ,14 ⁵ -Dicarboxy-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan (48)	170
7.1.43	4-Amino-3-hydroxybenzoesäuremethylester (69)	172
7.1.44	3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-aminobenzoesäuremethylester) (70) .	173
7.1.45	3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-iodbenzoesäuremethylester) (71)	174
7.1.46	3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[(4-ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester] (66)	175
7.1.47	1 ⁴ ,14 ⁵ -Dicarboxy-1,14-dibenza-15,16-dithia-2,11-dioxacyclohexadecaphan (65)	176
7.1.48	4-(Ethoxythiocarbonylthio)-3-(hex-5-en-1-yloxy)benzoesäuremethylester (76)	177
7.1.49	3,3'-(1,10-Dec-5-en-dioxy)bis[4-(ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester] (73)	178
7.1.50	3,3'-(1,4,7,10-Tetraoxadecan-1,10-diyl)bis(4-aminobenzoesäuremethylester) (82)	179
7.1.51	3,3'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxahexadecan-1,16-diyl)bis(4-aminobenzoesäuremethylester) (83)	180
7.1.52	3,3'-(1,4,7,10-Tetraoxadecan-1,10-diyl)-bis(4-ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester) (84)	181
7.1.53	3,3'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxadecan-1,16-diyl)-bis(4-ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester) (85)	182
7.1.54	3,3'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxahexadecan-1,16-diyl)bis[4-(acetylthiomethyl)benzoesäuremethylester (102)	183
8	Anhang: Synthesevorschriften	185
8.1	Bachelorarbeit von Nicole Maack	185
	2-Brom-6-(4-hydroxyphenyl)pyridin (42)	185

8.2	Eigene Masterarbeit	187
8.2.1	3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäuremethylester (79).....	187
8.2.2	3-(Hex-5-enyloxy)-4-nitrobenzoesäuremethylester (80).....	187
8.2.3	4-Amino-3-(hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester (75)	188
8.3	Forschungsprotokoll von Darte Wetzel.....	189
8.3.1	4-Brom-3-hydroxybenzoesäure (90)	189
8.3.2	3-Hydroxy-4-iodbenzoesäure (91)	189
8.3.3	4-Brom-3-hydroxybenzoesäuremethylester (92).....	190
8.3.4	3-Hydroxy-4-iodbenzoesäuremethylester (93)	191
8.3.5	3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl-bis(4-brom-3- oxybenzoesäuremethylester) (94)	191
8.3.6	3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl-bis(4-brom-3- oxybenzoesäuremethylester) (95)	193
8.3.7	3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis(4-iod-3- oxybenzoesäuremethylester) (96)	194
8.3.8	3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl-bis(4-iod-3- oxybenzoesäuremethylester) (97)	195
8.3.9	1 ⁴ ,18 ⁵ -Bis(methoxycarbonyl)-1,18-dibenza-2,5,8,11,14,17-hexaoxa- 19,20-dithiacycloeicosan (89).....	197
9	Spektren	198
10	Literaturverzeichnis.....	234

1 Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund

1.1 Mechanochemie

Um eine chemische Reaktion zu initiieren, muss zunächst die Aktivierungsbarriere überwunden werden. Dies geschieht üblicherweise durch Energiezufuhr in Form von Wärme, Licht oder elektrischer Energie.^[1, 2] Als eine weitere, unkonventionelle Energiequelle kann mechanische Energie dienen, die beispielsweise in Form von Druck oder Reibung wie z. B. Zerkleinerung durch Mahlen zugeführt werden kann.^[3] Mittlerweile ist bekannt, dass die Mechanochemie bis in die Steinzeit zurückgeht. Durch Mahlen im Mörser mit Pistill oder Schlagen von Feuersteinen wurden chemische Reaktionen herbeigeführt.^[4] Bereits in der Antike beschrieb Theophrastos von Eresos 371-286 v. Chr. erstmals mechanochemische Reaktionen in seinem Buch „*De lapidibus*“, was übersetzt „Über die Steine“ bedeutet.^[5]

Als Begründer der Mechanochemie gilt CAREY LEA, der 1882 erstmals systematische Untersuchungen zum Einfluss mechanischer Einwirkung auf Festkörperreaktionen durchführte.^[3] Maßgebend prägte OSTWALD 1919 den Begriff „Mechanochemie“ mit der Einführung in die Systematik der Chemie.^[6] Dennoch galt Mechanochemie bis Mitte des 20sten Jahrhunderts als ein Randphänomen und wurde mit Skepsis betrachtet. Erst als BENJAMIN^[7] über die Herstellung von Superalloys mittels mechanischer Legierung berichtete, erfolgte die Etablierung des Forschungsgebiets. Die bis heute gültige Definition für Mechanochemie formulierte HEINICKE 1984:

„Mechanochemie ist der Zweig der Chemie, der sich mit den chemischen und physikalischen Umwandlungen von Festkörpern beschäftigt, die durch das Einwirken mechanischer Einflüsse induziert werden.“^[6]

Entscheidend für die Zunahme des Interesses war die Erkenntnis, dass mechanisch initiierte Reaktionen andere chemische Effekte als thermisch oder photochemisch aktivierte Reaktionen hervorbringen.^[3, 8] Durch Einwirkung mechanischer Kräfte kann sich die Topologie der Energielandschaft, auf der chemische Reaktionen ablaufen, systematisch verändern, sodass aufgrund der starken Deformation neue Reaktionspfade eröffnet werden, die mit konventionellen Energiequellen wie Thermo- und Photoenergie nicht zugänglich sind.^[9] Bereits 1940 sagten KAUZMANN und EYRING

vorher, dass eine mechanisch induzierte Dehnung spezifischer Bindung im Molekül die Energielandschaft der Reaktionskoordinate verändert, weil die Aktivierungsbarriere aufgrund der homolytischen Dissoziation erniedrigt wird.^[10] Bahnbrechend waren die Ergebnisse von MOORE, der bei einer mechanisch initiierten Cycloreversion neben dem nach den Woodward-Hoffmann-Regeln „erlaubten“ Produkt auch das „verbotene“ Produkt beobachtete.^[11]

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln werden Reaktionen eingeteilt, die photochemisch oder thermisch erlaubt sind. Diese Regeln basieren auf der Grundlage der Molekülorbitaltheorie. Dabei sind Reaktionen erlaubt, bei denen die Orbitalsymmetrieeigenschaften von Edukten und Produkten während der ablaufenden konzertierten Reaktion erhalten werden. Daher verläuft eine electrocyclische Ringöffnung mit gerader Anzahl an konjugierten π -Bindungen nach Woodward-Hoffman bei Lichteinwirkung konrotatorisch und bei Hitze disrotatorisch.^[12] Im Gegensatz dazu wird unter mechanischer Krafteinwirkung sowohl konrotatorische (erlaubte) als auch disrotatorische (verbotene) electrocyclische Ringöffnung beobachtet, die vom verwendeten *cis/trans*-Isomer abhängig ist.^[11]

1.2 Mechanophore

Verbindungen, die eine mechanisch labile Einheit tragen, werden als Mechanophore bezeichnet.^[13] Diese reagieren unter Einwirkung von äußerer mechanischer Kraft mit einer oft voraussehbaren, chemischen Transformation.^[14] Wichtig ist dabei zu beachten, dass Verbindungen, die sich während der äußeren Kraftausübung zersetzen, sodass undefinierte Produkte entstehen, nicht als Mechanophore betrachtet werden.^[13] Als chemische Transformationen können zum einen Bindungsbrüche von kovalenten oder koordinativen Bindungen, zum anderen perizyklische Reaktionen sowie Isomerisierungen beobachtet werden.^[15]

Im Allgemeinen werden bei mechanochemischen Reaktionen schwache Bindungen gespalten.^[1, 13, 15] Die Mechanophore werden dabei meist zwischen zwei langen Polymerketten eingebettet und in Lösung mit Ultraschall behandelt. Die durch den Ultraschall erzeugten Scherkräfte wirken als mechanische Kraft auf die Mechanophore, sodass eine mechanochemische Reaktion herbeigeführt wird.^[14, 15] Zudem ist es von

Interesse zu wissen, wie viel Energie benötigt wird, um ein Mechanophor zu aktivieren. Diese Information kann mittels Rasterkraftmikroskopie erhalten werden.^[16]

1.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop gehört wie auch das Rastertunnelmikroskop (engl. *scanning tunneling microscope*, STM) zu den Methoden der Rastersondenmikroskopie (engl. *scanning probe microscopy*, SPM), die zur Untersuchung und Bildgebung der Oberflächentopologien eingesetzt wird. Entwickelt wurde das Rasterkraftmikroskop von BINNIG, QUATE und GERBER.^[17] Neben der Bildgebung können auch Bindungskräfte einzelner Moleküle untersucht werden. Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) ist in der Lage, große Kräfte mit einer hohen Ortsauflösung zu übertragen und eignet sich besonders gut, kovalente Bindungen mit einer Kraft von wenigen Nanometern zu spalten. Die mechanische Kraft kann hierbei möglichst genau auf die zu brechende Bindung ausgerichtet werden.^[18]

Im Prinzip wird dazu jeder Punkt der Probenoberfläche mit einer Sonde im Rastermodus abgetastet. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie erfolgt die Messung im Rasterkraftmikroskop mittels Wechselwirkung der atomaren Kräfte. Dadurch, dass keine Spannung angelegt wird, können auch nicht-leitende Oberflächen untersucht werden.^[19]

Das Rasterkraftmikroskop besteht aus einem Probentisch, welcher in xy-Position durch ein Piezoelement beweglich ist, einem Hebelarm (Cantilever), der mit einer mikroskopischen Spitze (Tip) versehen ist und in z-Richtung mit einem Piezoelement bewegt wird, einem Laser und einer Photodiode. Die Auslenkung des Cantilevers wird hierbei nach dem Lichtzeigerprinzip ermittelt. Der Laserstrahl wird auf die Rückseite des mit Gold beschichteten Cantilevers ausgerichtet, sodass der Strahl anschließend reflektiert wird und von der Photodiode detektiert wird (vgl. Abb. 1.1).

Die Photodiode besteht aus vier Segmenten a, b, c und d, die paarweise jeweils entlang der Horizontalen und Vertikalen angeordnet sind.^[20] Wenn keine Kraft auf den Cantilever wirkt, ist der Laserstrahl mittig auf die Photodiode eingestellt. Bei Krafteinwirkung erfolgt durch Auslenkung und Verbiegung eine Positionsänderung des Canti-

levers, die den Reflexionswinkel ändert, was in Form einer Spannungsänderung registriert wird.^[19, 21]

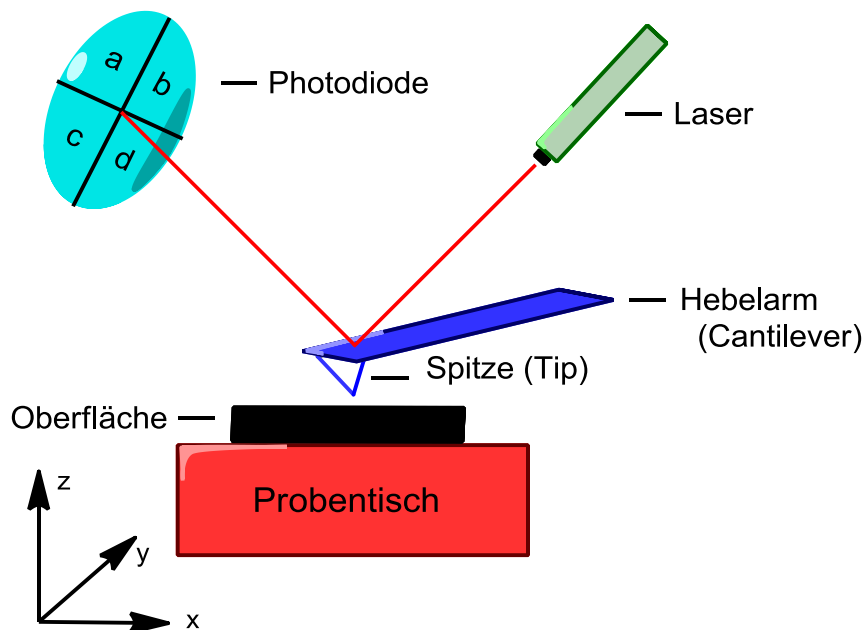


Abb. 1.1: Aufbau eines AFM-Experiments mit einem Hebelarm (Cantilever) mit Spitze (Tip), Oberfläche mit Probe und einer Photodiode, die die Positionsänderung des Lasers detektiert.

Im dynamischen AFM-Experiment wird das zu untersuchende Molekül zunächst kovalent an Oberfläche und Tip gebunden. Dazu werden zuvor die Oberfläche sowie der Tip mit heterobifunktionalen Polyethylenglykolen (PEG), Silan-PEG-Amin, modifiziert, sodass freie Aminogruppen vorliegen. Anschließend wird das zu untersuchende Molekül an der Oberfläche in Lösung mit Kupplungsreagenzien kovalent gebunden.

Durch Annäherung des Tips an die Oberfläche wird das zu untersuchende, an der Oberfläche fixierte Molekül nach dem „fly fishing“-Prinzip ebenfalls an den Tip kovalent gebunden.^[22] Dabei wird der Tip schrittweise an die Oberfläche gefahren und nach jeder Annäherung wieder zurückgefahren, bis beim Wegfahren ein Bindungsbruchereignis beobachtet wird. Für die Messung wird nun der Cantilever von der Oberfläche weggefahren, wodurch auf das Molekül ein mechanischer Zug ausgeübt wird. Der Cantilever wird nun solange weggefahren, bis ein Bindungsbruch an der schwächsten Bindung erfolgt, wobei der Cantilever seine Ausgangsposition wieder einnimmt. Die für den Bindungsbruch aufgebrauchte Kraft kann anschließend nach Auswertung der resultierenden Kraft-Ausdehnungs-Kurven ermittelt werden.^[23]

1.4 Konzept der Sicherheitsleine

In dynamischen AFM-Experimenten können die Abrisskräfte in einem Bereich von mehr als 1 nN streuen, da die Experimente nicht bei 4 K durchgeführt werden, sondern bei Raumtemperatur. Dadurch kann das Molekül schwingen und vibrieren, was zu größeren Bindungsabständen führen kann, sodass bei Krafteinwirkung auch stabilere Bindungen zuerst gebrochen werden können.^[22]

Um einen Bindungsbruch im Molekül genau lokalisieren zu können, wurde von LÜNING und BEYER das Konzept der Sicherheitsleine etabliert (vgl. Abb. 1.2).^[24] Hierbei wird das zu untersuchende Mechanophor mit einer langen aliphatischen Kette, der sog. Sicherheitsleine, verbrückt, sodass ein Makrocyclus erhalten wird. Das Mechanophor ist zwischen dem Cantilever und der Oberfläche kovalent verankert. Durch das Wegziehen des Cantilevers erfolgt der erste Bindungsbruch. Wenn der Bindungsbruch im Mechanophor stattfindet, ist das Molekül aufgrund der Sicherheitsleine weiterhin mit der Oberfläche und Tip verknüpft. Erst nach weiterem Wegziehen des Cantilevers reißt das Molekül mit dem zweiten Bindungsbruch vollständig von der Oberfläche oder des Tips ab.^[24]

In den resultierenden Kraft-Ausdehnungs-Kurven werden also charakteristische Doppelabrissereignisse erwartet, wobei der erste Bindungsbruch dem Mechanophor innerhalb der Sicherheitsleine zugeordnet werden kann. Dabei muss beachtet werden, dass vor und nach dem ersten Bindungsbruchereignis die Steigung einer Kraft-Ausdehnungs-Kurve identisch sein muss. Andernfalls wurden zwei oder mehrere Moleküle gleichzeitig an dem Tip gebunden, denn auch hierbei würde ein Doppelabrissereignis beobachtet werden.

Dieser kommt dadurch zustande, dass die angelegte mechanische Kraft zunächst auf zwei oder mehrere gebundene Moleküle verteilt wird. Findet in einem Molekül nun ein Bindungsbruch statt, kann eine Längenänderung resultieren. Dadurch, dass auf das verbleibende Molekül nun die gesamte mechanische Kraft wirkt, erfolgt im verbleibenden Molekül ein Bindungsbruch. Um ein Doppelabrissereignis eindeutig der Sicherheitsleine zuordnen zu können, muss daher ebenso eine passende Längenänderung des Moleküls eintreten.^[24]

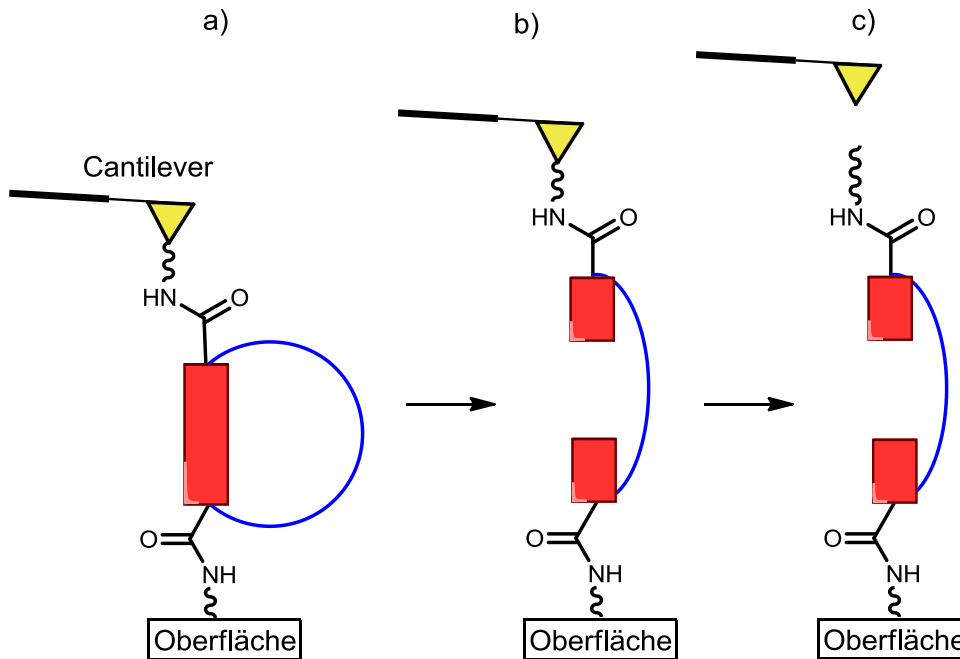


Abb. 1.2: Das Prinzip der Sicherheitsleine: a) Das Mechanophor (rot) ist mit einer Sicherheitsleine (blau) zwischen Cantilever und Oberfläche kovalent verankert; b) Der Cantilever wird über die Zugfestigkeit des Moleküls hinwegbewegt, ein erster Bindungsbruch erfolgt innerhalb der Sicherheitsleine, die Sicherheitsleine ist gespannt; c) Der Cantilever wird weiter fortbewegt, ein zweiter Bindungsbruch erfolgt außerhalb der Sicherheitsleine.

1.5 Disulfidbindungen

Der breite Anwendungsbereich von Einzelmolekülkraftspektroskopie beinhaltet Untersuchungen von Ligand-Rezeptor-Wechselwirkung und Proteinfaltungsprozesse sowie Kinetik von mechanisch induzierten Bindungsbrüchen.^[1, 25, 26] Dabei sind an diesen Reaktionen oftmals Disulfidbrückenbindung beteiligt. In der Natur ist die Aminosäure Cystein ein wichtiges Thiol. Unter milden Bedingungen, wie beispielsweise Oxidation mit Luftsauerstoff, kann ein Thiol in ein Disulfid überführt werden. In der Natur wird die Aminosäure Cystein in einer enzymatischen Reaktion zum Disulfid Cystin oxidiert, welches wieder zum Cystein reduziert werden kann.^[27] Diese Redox-Reaktion spielt eine wichtige Rolle in biochemischen Vorgängen, beispielsweise bei dem photosynthetischen Kohlenstoffmetabolismus.^[28]

Disulfidbindungen sorgen für die Stabilität und Funktion in Peptiden und Proteinen und sind maßgeblich an der räumlichen Struktur des Proteins beteiligt.^[29] Dabei können intrachainare Disulfidbindungen, die innerhalb einer Peptidkette eines Proteins

vorliegen, und interchenare Disulfidbindungen, die zwei Peptidkette zwei verschiedener Proteine verknüpft, auftreten.^[30] So können letztere beispielsweise beim Peptidhormon Insulin beobachtet werden.^[31] Disulfidbindungen dienen zur Erhaltung und zum Schutz der nativen Konformation des Proteins. Mittlerweile ist bekannt, dass auch mechanische Kräfte in biochemische Signale umgewandelt werden, die wiederum biologische Antworten triggern. Der Mechanismus der Umwandlung ist jedoch noch nicht aufgeklärt.^[32] Inwiefern das Thiol/Disulfid-Gleichgewicht mittels mechanischer Kräfte reguliert oder manipuliert werden kann, ist unter anderem Gegenstand aktueller Forschung.

1.6 Koordinative Bindungen

Eine Koordinationsverbindung setzt sich aus einem Zentralatom, das in der Regel ein Übergangsmetallion ist, und Liganden, die um das Zentralatom angeordnet sind, zusammen.^[33] Bei der resultierenden koordinativen Bindung zwischen Zentralatom und Liganden stellen anders als bei kovalenten Bindungen die Liganden alle Elektronen für die Bindung zur Verfügung. Somit lässt sich die Komplexbildung als eine Säure-Base-Reaktion verstehen, wobei die Liganden als Lewis-Base und das Metallion als Lewis-Säure fungieren. Die Koordinationszahl leitet sich von der Anzahl der ausgebildeten koordinativen Bindungen mit Liganden ab. Komplexe mit der Koordinationszahl vier haben eine tetraedrische oder quadratisch planare Anordnung der Liganden. Innerhalb eines Liganden können mehrere Bindungsstellen vorhanden sein, die Anzahl der möglichen Bindungen wird als Zähigkeit bezeichnet.^[33, 34]

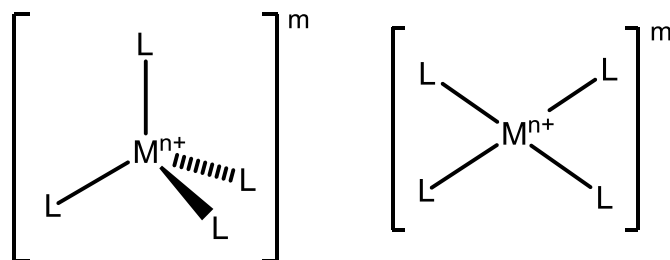


Abb. 1.3: Tetraedrischer Komplex (links) und ein quadratisch-planarer Komplex (rechts) mit M^{n+} als Metallion mit vier monodentaten Liganden L .

Liganden mit mehreren Koordinationsstellen werden Chelatliganden (griech. *chele*, „Krebsschere“) genannt. Die entsprechenden Chelatkomplexe sind thermodynamisch

bevorzugt und weisen deshalb eine höhere Stabilität als Komplexe mit einzähnigen Liganden auf. Koordinationsverbindungen können unter anderen mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dafür muss auf die Magnetisierung des Metallion geachtet werden. Ist das Metallion paramagnetisch, erhält man stark verbreiterte und verschobene Signale im NMR-Spektrum, sodass eine Auswertung nur bedingt gelingt. Für tetraedrische Komplexe kommen unter anderem Metallionen mit einer d^{10} -Elektronenkonfiguration in Frage.^[33, 35]

1.7 1,10-Phenanthroline als Liganden

Das *N*-heterocyclische 1,10-Phenanthrolin ist ein Phenanthrengerüst, welches in Position 1 und 10 jeweils ein Stickstoffatom statt einer Methingruppe trägt. Die Synthese des 1,10-Phenanthrolins ist an die Synthese des Chinolins angelehnt und verläuft über eine Ringsynthese, beispielsweise nach der Skraup-Reaktion.^[36] Auch einige Naturstoffe besitzen die Struktureinheiten von 1,10-Phenanthrolin, die unter anderem zytostatische Eigenschaften aufweisen.^[37]

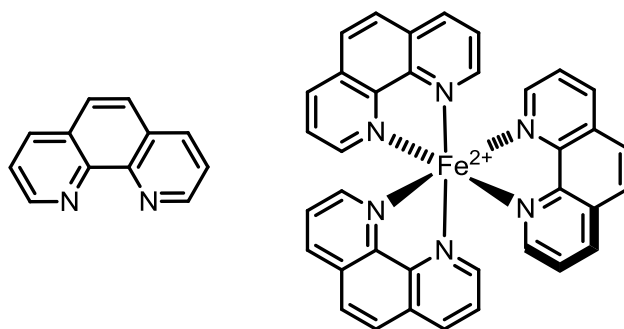


Abb. 1.4: Das 1,10-Phenanthrolin als freier Ligand (links) sowie komplexiert an Eisen(II) (rechts).

Mit zwei Bindungsstellen ist das 1,10-Phenanthrolin als Chelatligand für Komplexchemie sehr attraktiv. Daher finden verschiedenste 1,10-Phenanthrolin-Komplexe facettenreiche Anwendungen wie beispielsweise Eisen(II) als Ferroin-Komplex in der analytischen Chemie oder Ruthenium(II)-Komplexe im Bereich der Solarenergie.^[38, 39] Iridium(II)- und Rhodium(II)-Komplexe finden eine therapeutische und bioanalytischen Anwendung.^[40] Des Weiteren können 1,10-Phenanthrolin-Komplexe chemische Reaktionen katalysieren. Beispielsweise können konkave substituierte 1,10-Phenanthroline nach Kupfer(I)-Komplexierung Cyclopropanierungsreaktionen kataly-

sieren.^[41] Darüber hinaus wurden 1,10-Phenanthrolin-Komplexe zum einen in molekulare Maschinen integriert^[42] und zum anderen können diese mit der DNA interagieren, sodass sie in diese interkalieren oder Nucleinsäure spalten können.^[43]

2 Aufgabenstellung

Mechanophore sind Verbindungen, die eine mechanisch labile Einheit tragen und auf eine Krafteinwirkung antworten, was unter anderem zu einem Bindungsbruch führen kann. Die benötigte Energie für einen solchen Bindungsbruch kann mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) ermittelt werden.^[13]

Im Arbeitskreis LÜNING konnten bereits Mechanophore mit einer Triazol- sowie Cyclobutaneinheit erfolgreich synthetisiert werden.^[24, 44] Mit Zuhilfenahme einer integrierten Sicherheitsleine in Mechanophoren konnten dabei lokalisierte Bindungsbruchereignisse eindeutig von anderen Bindungsbrüchen unterschieden werden. Aufgrund der starken kovalenten Bindungen der Triazol- und Cyclobutaneinheiten konnten nur wenige Doppelabrissergebnisse im AFM (*force-ramp*) detektiert werden.^[24]

Basierend darauf war das Ziel dieser Arbeit die Synthese weiterer, verschiedener Mechanophore mit schwächeren Bindungseinheiten, um somit die Anzahl der Doppelabrissereignisse zu steigern. Zu einer schwächeren kovalenten Bindung zählt beispielsweise eine Disulfidbindung, die vor allem bei der Tertiärstruktur von Proteinen eine wichtige Rolle spielt.^[28] Besonders interessant sind Moleküle mit einer derartigen Disulfidbindung, da viele biologische Systeme mit Disulfidbrückenbindung mechanoresponsiv sind, die mechanische Kraft in biochemische Signale umwandeln können.^[45, 46] Hierbei wurden vor allem Disulfid/Thiol-Austauschreaktionen oder Reduktionen sowie nucleophile Substitution von Disulfidbindungen in Proteinen oder Polymeren im AFM (*force-clamp*) untersucht.^[29, 47-49]

Weiterhin sollte das Konzept der Sicherheitsleine angewandt werden, sodass die Disulfidbindung als Mechanophor analog der vorangegangenen Systeme^[24, 44] mit der Sicherheitsleine aus zehn Methyleneinheiten überspannt wird. Zusätzlich wurden die Makrocyclen in zwei Systeme unterteilt: in einen Makrocyclus mit einer Aryl-Disulfidbindung als Mechanophor und einen Makrocyclus mit einer Alkyl-Disulfidbindung. Die beiden makrocyclischen Systeme sollten anschließend verglichen werden, inwiefern sich die Bindungsenergien der beiden Mechanophore unterscheiden (vgl. Abb. 2.1).

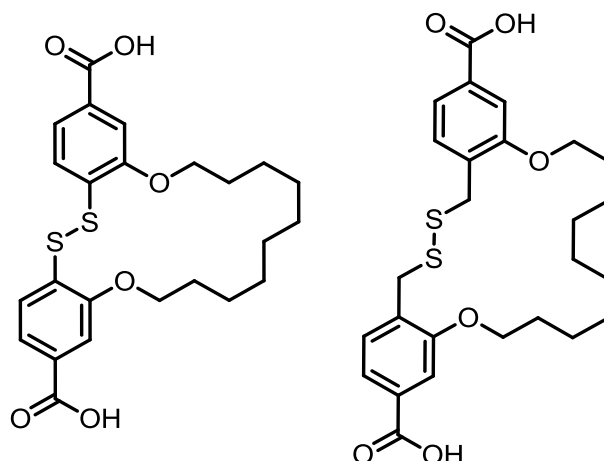


Abb. 2.1: Makrocyclische Disulfide mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine und zwei Carboxygruppen zur Anbringung im Rasterkraftmikroskop.

Koordinative Bindungen zählen ebenfalls zu schwächeren Bindungen, die als mechanisch labilste Einheit in einem Makrocyclus fungieren können. Bereits CRAIG^[50] und SIJBESMA^[51] untersuchten koordinative Bindungen in Polymeren hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften sowie mechanisch induzierte Bindungsbrüche.

Hierbei war nun die Herausforderung, unter Anwendung des Konzepts der Sicherheitsleine, einen makrocyclischen Komplex zu synthetisieren. Da im Arbeitskreis LÜNING^[52-55] die Synthesen von Phenanthrolinsystemen etabliert sind, sollten diese als Liganden dienen. Diese sollten mit Carboxygruppen als Anbindungsmöglichkeit im AFM-Experiment funktionalisiert werden. Zudem sollten die Phenanthrolin-einheiten so verknüpft werden, dass die Sicherheitsleine im Komplex integriert werden kann.

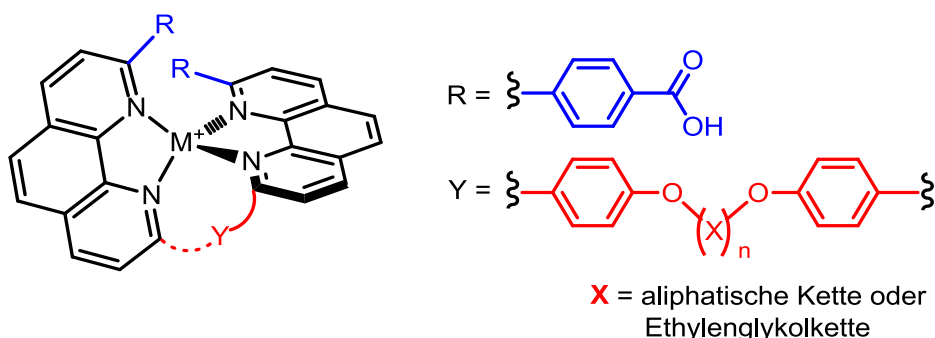


Abb. 2.2: Makrocyclischer Metallkomplex mit zwei Carboxygruppen in 2-Position zur Andockung im AFM-Experiment und mit einer Sicherheitsleine Y in 9-Position. X steht für eine Alkylkette oder eine Oligoethylenoxidkette.

Als Sicherheitsleine kann beispielsweise eine Decamethylenkette oder eine Oligoethylenglykolkette verwendet werden. Für die Komplexierung sollten verschiedene Metallionen wie Kupfer(I)- Silber(I)- oder Lithium(I)-Ionen getestet werden. Bei der Wahl der Metallionen war zu beachten, dass diese nicht paramagnetisch sind, da ansonsten die NMR-spektroskopische Untersuchungen und die entsprechende Auswertung der NMR-Spektren problematisch sind.

Des Weiteren sollten idealerweise Metallionen verwendet werden, die tetraedrische Komplexe bilden, um einen makrocyclischen Komplex aus zwei Phenanthrolineinheiten innerhalb eines Moleküls (intramolekular) zu erhalten. Da 1,10-Phenanthroline zweizähligen Liganden sind, werden jeweils zwei Koordinationsstellen von einer Phenanthrolineinheit besetzt. Denkbar sind auch oktaedrische Komplexe mit einer Koordinationszahl 6. Allerdings müssten zusätzliche Coliganden zugegeben werden, um die Koordinationsphäre abzusättigen.

3 Aufbau des makrocyclischen Metallkomplexes

3.1 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (4)

Um die makrocyclischen Metallkomplexe basierend auf 1,10-Phenanthrolin (1) herzustellen, wurde 1,10-Phenanthrolin (1) zunächst an der 2,9-Position so funktionalisiert, dass eine Einführung der Sicherheitsleine sowie eine Anbindung an der Oberfläche und Cantilever im AFM-Experiment ermöglicht wird. Eine Möglichkeit hierfür ist, 1,10-Phenanthrolin (1) zu halogenieren, um so einen Grundbaustein für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen zu generieren. Allerdings erfolgt eine direkte Halogenierung der 1,10-Phenanthroline mittels einer elektrophilen Substitution nur in der 3,8-Position, da es sich bei 1,10-Phenanthrolinen um ein elektronenarmes, aromatisches System handelt.^[56] Im Arbeitskreis LÜNING wurde in der Vergangenheit ein literaturbekannter sechs- bzw. dreistufiger Syntheseweg^[57-61] optimiert. Zuletzt wurde die optimierte Syntheseroute mit den besten Ausbeuten von RECK^[60] adaptiert (vgl. Abb. 3.1).

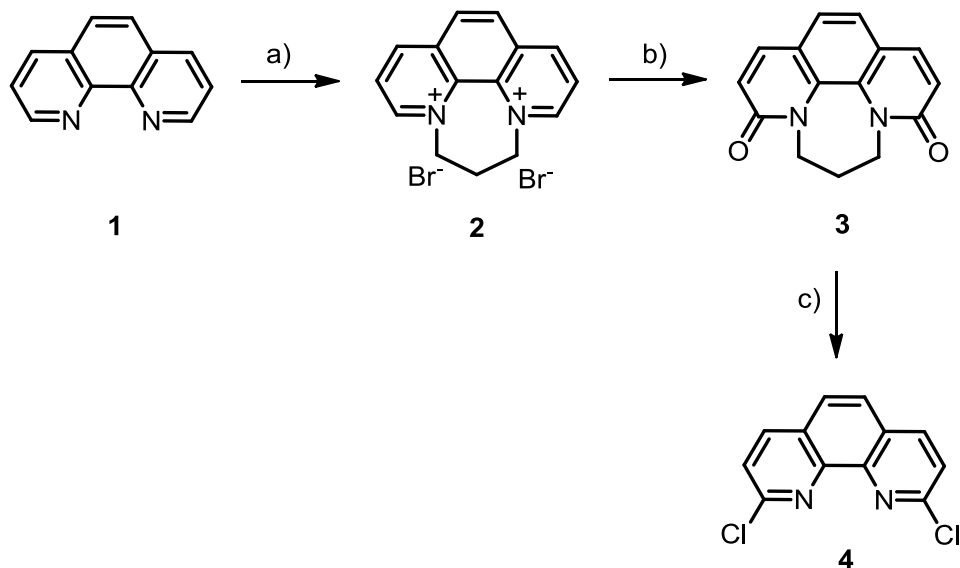


Abb. 3.1: Dreistufiger Syntheseweg zur Darstellung von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (4) nach RECK^[60]: a) 1,3-Dibrompropan, Nitrobenzol, 3 h, 120 °C, 99 %; b) KO^tBu, *t*BuOH, Luftsauerstoff, 5 h, 40 °C, 82 %; c) PCl₅, POCl₃, 16 h, Rückfluss, 49 %.

Zunächst wurde 1,10-Phenanthrolin (**1**) mit 1,3-Dibrompropan in Nitrobenzol bei 120 °C zum 1,10-Phenanthrolindiumdibromid **2** umgesetzt. Die sehr gute Literaturliteraturausbeute von 94 % konnte dabei mit einer Ausbeute von 99 % übertroffen werden. Durch die eingeführte Propylenbrücke zwischen den beiden Stickstoffatomen konnte eine Oxidation in 2,9-Position ermöglicht werden. Diese erfolgte mit Kalium-*tert*-butanolat und Luftsauerstoff in *tert*-Butanol bei 40 °C für 5 h. 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-2,9-dion (**3**) wurde mit einer Ausbeute von 82 % erhalten. Auch hier konnte die Literaturliteraturausbeute von 69 % übertroffen werden.

Das Amid **3** wurde, wie in der Literatur beschrieben,^[60] ohne weitere Reinigung umgesetzt. Dazu wurde das Amid **3** mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid 16 h unter Rückfluss chloriert. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**) mit einer Ausbeute von 49 % erhalten werden. Diese Reaktion erwies sich als schwierig, da nach dem Entfernen von Phosphorylchlorid der Rückstand mit Eiswasser hydrolysiert und mit Ammoniaklösung umgesetzt wird. Dabei entsteht ein Niederschlag, der im heißen Chloroform und deionisiertem Wasser gelöst werden soll. Gerade bei größeren Ansätzen (> 1 g) werden sehr große Volumina benötigt, um diesen zu lösen. Dieser Aufarbeitungsschritt könnte zu der Abweichung von der Literaturliteraturausbeute von 73 % führen. Trotzdem konnte eine Gesamtausbeute von 40 % erreicht werden, die von der Literaturgesamtausbeute mit 47 % nur gering abweicht.

3.2 Phenanthroline 5 - 9

Ausgehend von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**) wurden vier verschiedene Phenanthroline **5 - 9** für den Aufbau des makrocyclischen Metallkomplexes synthetisiert (vgl. Abb. 3.2). Die Synthesewege der Phenanthroline **5 - 9** dienen zur Gliederung der folgenden Arbeit und werden einzeln diskutiert.

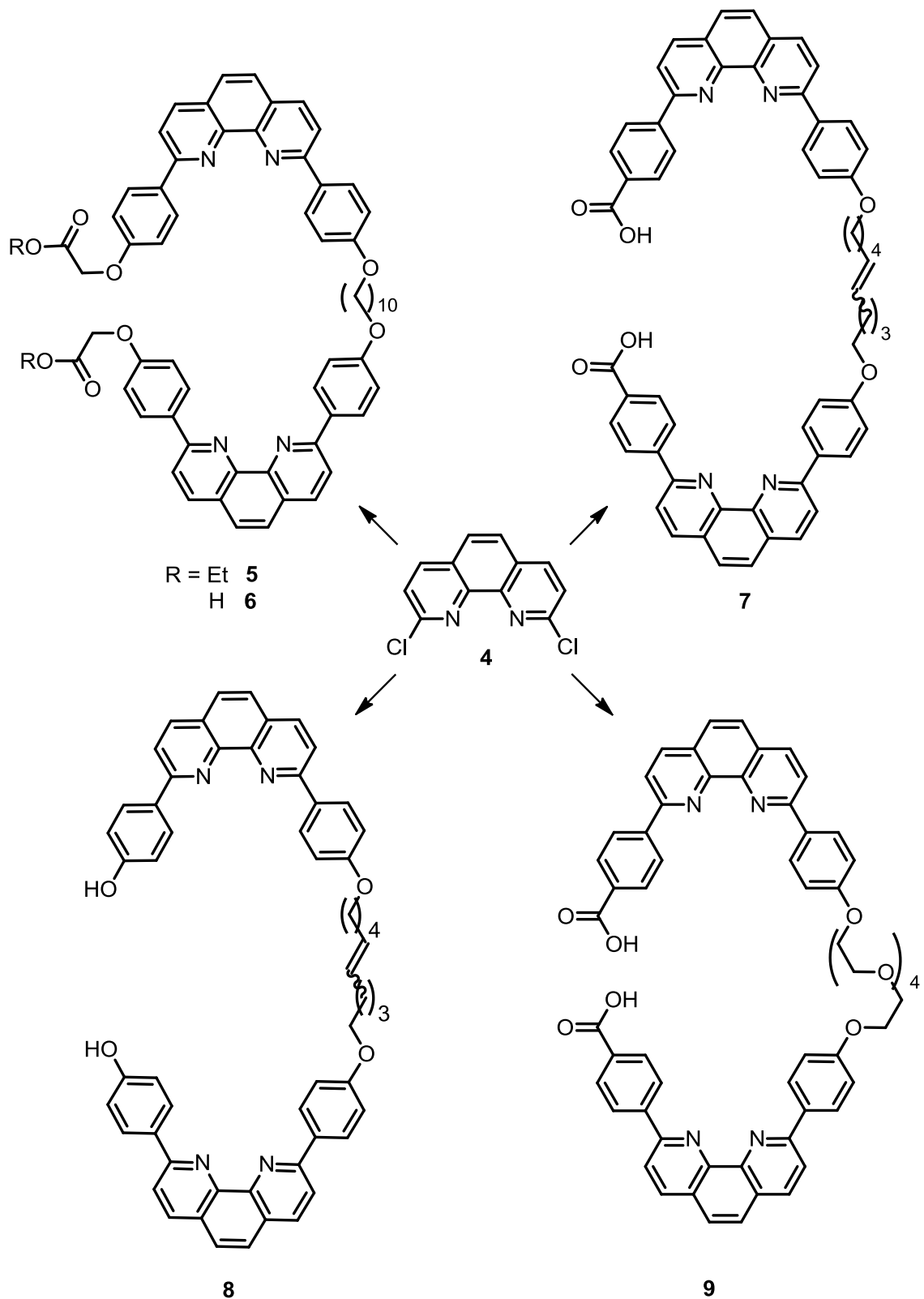


Abb. 3.2: Die synthetisierten Phenanthroline **5 - 9** für den Aufbau des makrocyclischen Metallkomplexes ausgehend von 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**).

Die vier Syntheserouten unterscheiden sich erst beim zweiten Reaktionsschritt. Im ersten Reaktionsschritt wurde mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung 2-Chlor-9-(4-

hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**) dargestellt, welches als Grundbaustein der Phenanthroline **5 – 9** gilt.

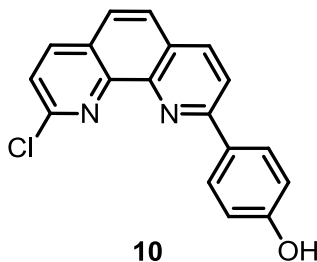


Abb. 3.3: Grundbaustein **10** für den Aufbau der Phenanthroline **5 - 9**.

3.3 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**)

Im Arbeitskreis LÜNING sind Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen, allen voran die Suzuki-Miyaura-Kupplung, seit Jahren erforscht und die Synthesebedingungen sind etabliert.^[54, 55] Daher sollte in dieser Arbeit vorzugsweise auf die Suzuki-Miyaura-Kupplung zurückgegriffen werden. Bei dieser Kupplung werden unter anderem Arylhalogenide mit Organoboronsäuren oder Organoboronsäureestern unter Bildung einer C-C-Bindung gekuppelt. Hierbei bedarf es einer Base, deren Funktion im Kupplungsmechanismus Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war. So wurde herausgefunden, dass die Base für eine Aktivierung der Borkomponente im "Transmetallierungsschritt" zuständig ist.^[62, 63] In Abb. 3.4 ist der allgemeine Katalysemechanismus veranschaulicht.

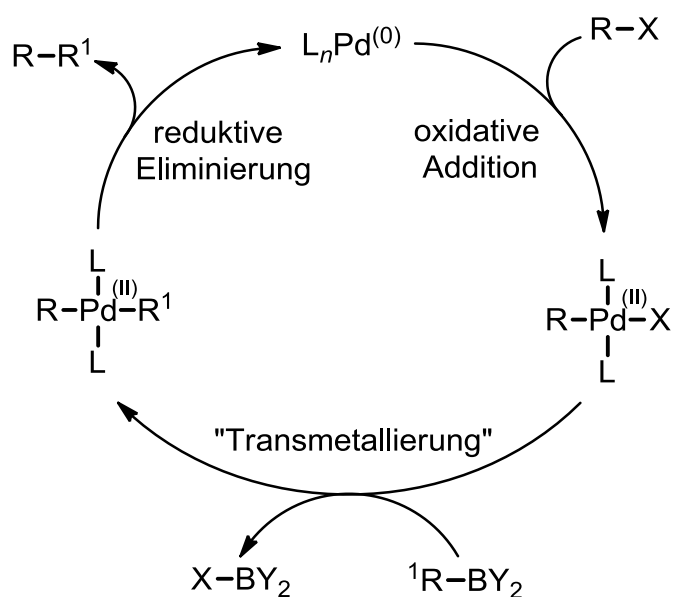


Abb. 3.4: Vereinfachte Darstellung des Katalysemechanismus der Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Allgemein werden im Katalysemechanismus drei Schritte durchlaufen: oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung. Die oxidative Addition ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dabei wird das Organohalogenid an den Palladium(0)-Komplex addiert, wobei das Palladium(0) zu Palladium(II) oxidiert wird. Die relative Reaktivität der austretenden Gruppen nimmt in der folgenden Reihenfolge ab: Iodid > Triflat > Bromid >> Chlorid. Dennoch wurde in dieser Arbeit auf eine Umhalogenierung des Dichlorids **4** verzichtet, da zum einen diese durch das elektronenarme, heteroaromatische System eine ausreichende Reaktivität aufweist.^[52] Zum anderen wurde in vorherigen Arbeiten ein Vergleich von 2,9-diiodsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen zum Dichlorid **4** gezogen, wobei kein deutlicher Unterschied bei der Umsetzung in Suzuki-Miyaura-Kupplungen beobachtet werden konnte.^[58, 60, 61]

Im nächsten Schritt erfolgt die Aktivierung der Borkomponente für die Transmetallierung. Für die Aktivierung wurden zwei Reaktionswege, die wahrscheinlich auch simultan ablaufen, postuliert, welche über ein Boronatanion (Weg A) und über eine Palladium(II)-Hydroxy-Spezies (Weg B) verlaufen und in Abb. 3.5 gezeigt sind.^[64] Aufgrund der Stabilität der B-C-Bindung und des Lewis-Säure-Charakters der Organoboronsäure, wird eine anionische Base in Form von einer wässrigen Lösung zugegeben, sodass ein Boronatanion gebildet wird und somit eine bessere Abgangsgruppe erhalten wird (Weg A).^[62]

Zudem ermöglicht das wässrige Medium einen Ligandenaustausch. Dabei wird das koordinierte Halogenid gegen eine Hydroxygruppe ausgetauscht.

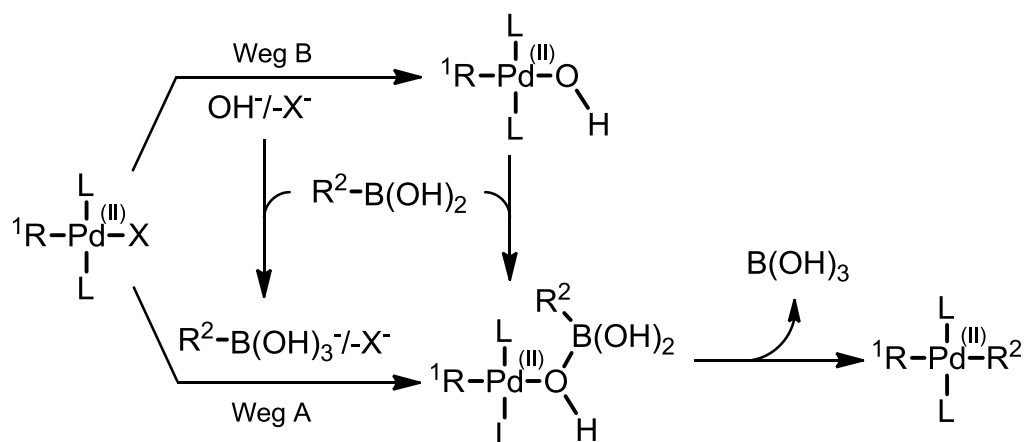


Abb. 3.5: Aktivierung der Borkomponente im „Transmetallierungsschritt“ auf zwei Reaktionswegen: Weg A führt direkt über das Boronatanion, Weg B über die Palladium(II)-Hydroxospezies.^[64]

Die entstandene Pd-O-Bindung ist nun elektrophiler als die vorherige Pd-Halogen-Bindung, sodass eine elektrophile Transmetallierung an der Palladium(II)-Hydroxospezies erleichtert wird (Weg B).^[63, 65] Durch die Anwesenheit von Wasser werden die benötigten Hydroxyliganden für beide Reaktionswege bereitgestellt. An dieser Stelle ist jedoch zu beachten, dass die Studien des Transmetallierungsschrittes Gegenstand aktueller Forschung sind und immer noch umstritten sind.^[64] Im letzten Schritt erfolgt die reduktive Eliminierung, wobei das Produkt freigesetzt und der Katalysator regeneriert wird.

Für die Darstellung von 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**) mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung wurden die etablierten Reaktionsbedingungen analog der Vorschrift von LÜNING übernommen.^[54] Dazu wurde Dichlorid **4** mit 4-Hydroxyphenylboronsäure (**11**), wässrige Natriumcarbonatlösung und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 1,2-Dimethoxyethan umgesetzt (vgl. Abb. 3.6).

Aufgrund der zunächst nur geringen Ausbeute von 16 % wurden verschiedene Basen, Katalysatoren und Lösungsmittel verwendet, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren (vgl. Tab. 3.1).

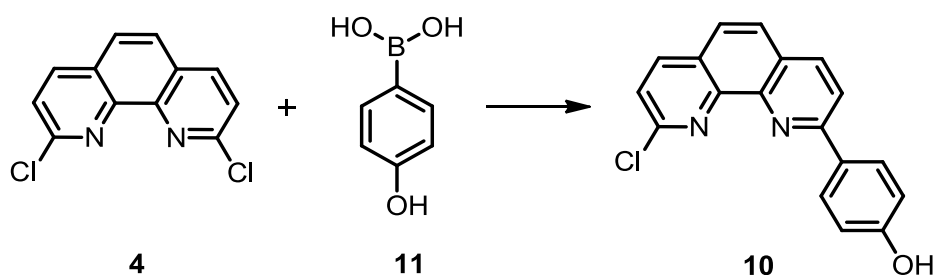


Abb. 3.6: Umsetzung des Dichlorids **4** zum Phenol **10**. Reaktionsbedingungen sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1: Variation der Reaktionsbedingung für die Synthese von Phenanthrolin **10**.

Lösungsmittel	Base	Zeit	Katalysator	Ausbeute
DME	2N Na ₂ CO ₃	1 d	Pd(PPh ₃) ₄	0 - 46 %
DME/H ₂ O	Ba(OH) ₂	1 d	Pd(PPh ₃) ₄	75 % [#]
Toluol/H ₂ O/EtOH	Bu ₄ NF	1 d	Pd(PPh ₃) ₄	-
DME	2N Na ₂ CO ₃	2 d	Pd(dppf)Cl ₂	25 % [*]
Toluol	2N Na ₂ CO ₃	2 d	Pd(PPh ₃) ₄	-
Toluol/H ₂ O	BnEt ₃ NCl/CsF	2 d	Pd(dppf)Cl ₂	-

[#] Die Synthese wurde nur einmal durchgeführt.

^{*} Das Produkt konnte nicht isoliert werden, Ausbeute wurde über NMR-Spektrum bestimmt.

Nach der Variation der Reaktionsparameter konnten die besten Ausbeuten von 46 % und 75 % mit etablierten Reaktionsbedingungen erhalten werden.^[54] Es wurde festgestellt, dass die Ausbeute nicht konstant reproduziert werden konnte. Die starken Schwankungen in der Ausbeute können jedoch nicht erklärt werden. Das Hochskalieren der Ansatzgröße konnte als Grund hierbei ausgeschlossen werden, da zum Teil auch bei kleineren Ansätzen nur geringe Ausbeuten bzw. kein Produkt erhalten wurden.

Die Aufarbeitung erwies sich ebenfalls als schwierig. Als Rohprodukt wurde oftmals ein öliger Niederschlag erhalten, sodass das Umkristallisieren zunächst nicht möglich war. Bei der säulenchromatographischen Reinigung konnte das Phenanthrolin **10** nur schwer von Dichlorid **4** getrennt werden. Zudem fiel das Phenanthrolin **10** während der säulenchromatographischen Reinigung mit einem Laufmittelgemisch von Essigsäureethylester/Cyclohexan (1:1) aus. Beim nächsten Reinigungsschritt wurde versucht, diese Unlöslichkeit auszunutzen, um das Produkt **10** in dem Lösungsmittel-

gemischt zu fällen. Allerdings fiel kein Feststoff aus, sondern es bildete sich nach einiger Zeit ein öliger Niederschlag. Somit war dieser Reaktionsschritt sehr zeitaufwendig. Daher wurde zum Teil auf die säulenchromatographische Reinigung verzichtet und das Rohprodukt umgesetzt.

3.4 2-Chlor-9-(4-[(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (15)

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung ist aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen das Mittel der Wahl für eine C-C-Bindungsknüpfung. Da aber zunächst nur geringe Ausbeuten bei der Umsetzung zum Phenanthrolin **10** erzielt werden konnten, sollte zunächst ein Einfluss der Hydroxygruppe bei der Suzuki-Miyaura-Kupplung ausgeschlossen werden. Dazu sollte in einer dreistufigen Synthese das Phenanthrolin **15** hergestellt werden (vgl. Abb. 3.7). Als Schutzgruppe wurde 3,4-Dihydro-2*H*-pyran gewählt, da Suzuki-Miyaura-Kupplungen mit Tetrahydropyranyl-geschützten 1,10-Phenanthrolinen bekannt sind.^[54]

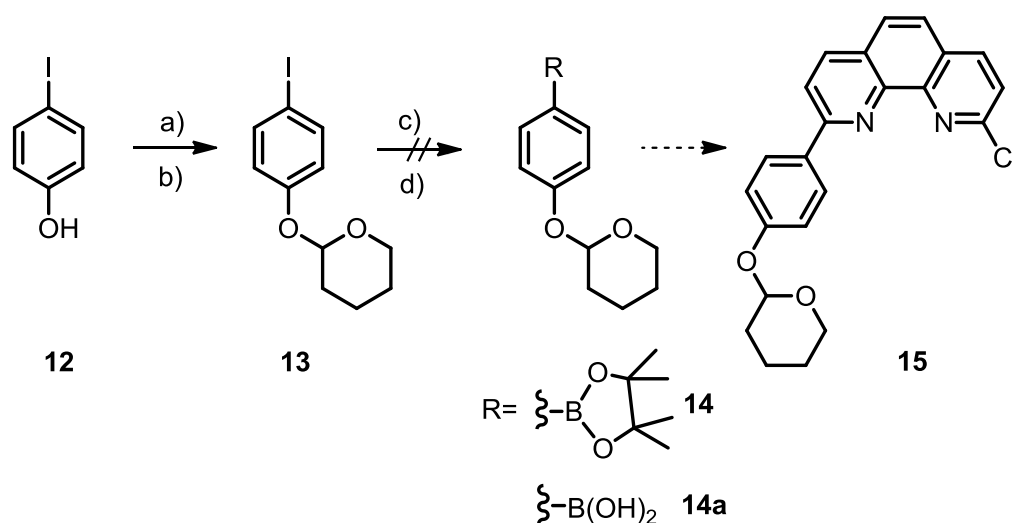


Abb. 3.7: Synthesepfad zum geschützten Phenol **15**: a) 4-Methylbenzolsulfonsäure-Monohydrat, 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, 1 h bei Raumtemp. in wasserfr. CH₂Cl₂, 61 %, b) Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat, 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, 2.5 h bei Raumtemp. in wasserfr. CH₂Cl₂, 90 %, c) Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 4,4,4',4',5,5,5',5'-2,2'-Octamethylbis(1,3,2-dioxaborolan) in 1,4-Dioxan, 24 h, Rückfluss, d) 1. *n*BuLi, -78 °C in THF, 1h, 2. B(OMe)₃, 2 h, Raumtemp., 3. H₂O.

Im ersten Schritt wurde das käuflich erhältliche 4-Iodphenol (**12**) in Anlehnung an die Literatur^[54, 66] mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zum Vollacetal **13** umgesetzt. Da das Vollacetal säurelabil ist, wurden in diesem Reaktionsschritt nur katalytische Mengen von 4-Methylbenzolsulfonsäure-Monohydrat verwendet. Auf diese Weise konnte eine Ausbeute von 61 % erhalten werden. In der Literatur sind deutlich längere Reaktionszeiten beschrieben, allerdings führte dies wieder zur Acetalspaltung. Höhere Ausbeuten werden in der Literatur mit Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat beschrieben.^[67] Mit wasserfreiem Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat konnte die Literaturausbeute^[67] (95 %) mit einer Ausbeute von 90 % fast erreicht werden.

Im nächsten Schritt sollte das Iodid **13** in einer Suzuki-Miyaura-Borylierung^[68] umgesetzt werden (vgl. Abb. 3.8). Die erfolgreiche Borylierung konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie des Rohproduktes nachgewiesen werden, da neben dem nicht-umgesetzten Iodid **13** und 4,4',5,5'-Octamethyl-2,2'-bis(1,3,2-dioxaborolan) hauptsächlich der gewünschte Boronsäureester **14** vorlag.

Im ersten Reinigungsschritt wurde der Katalysator entfernt, indem die Reaktionslösung über basisches Aluminiumoxid filtriert wurde. Nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung wurde als Produkt 2-(4-Hydroxyphenyl)-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**14b**) mit einer Ausbeute von 95 % isoliert. Warum das Acetal bei der säulenchromatographischen Reinigung gespalten wurde, ist ungeklärt.

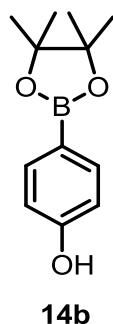


Abb. 3.8: Der isolierte Boronsäureester **14b** nach der säulenchromatographischen Reinigung.

Eine weitere gängige Methode, Arylhalogenide in Boronsäuren zu überführen, ist die Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit Trimethylborat und Hydrolyse. Auf diese Weise konnte die Boronsäure **14a** zwar synthetisiert werden,

aber auch nach säulenchromatographischer Reinigung nicht vollständig sauber erhalten werden.

Des Weiteren wurde versucht, die Boronsäure **11** direkt mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran und Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat umzusetzen. Die Boronsäure **14a** konnte mit einer Ausbeute von 19 % erhalten werden.

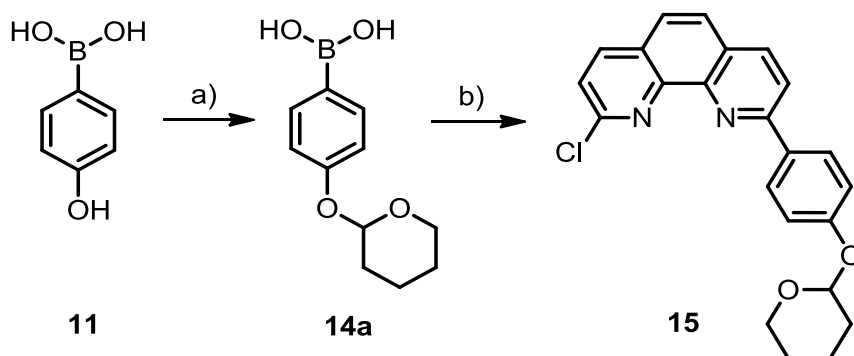


Abb. 3.9: Synthese des geschützten Phenols **15**: a) Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat, 3,4-Dihydro-2*H*-pyran bei Raumtemp. in wasserfr. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$, 19 %, b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2N Na_2CO_3 , in DME unter Rückfluss, 6 %.

In einer Suzuki-Miyaura-Kupplung wurde die erhaltene Boronsäure **14a** nach den im Arbeitskreis LÜNING etablierten Reaktionsbedingungen zum Phenanthrolin **15** umgesetzt.^[54] Allerdings wurde festgestellt, dass weder die Boronsäure **14a** noch das Phenanthrolin **15** an der Luft stabil sind und sich nach kurzer Zeit wieder zersetzen. Dies konnte anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet werden. Aufgrund der geringen Gesamtausbeute von 1 %, mangelnder Reproduzierbarkeit und der kurzen Lebensdauer, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt, sondern mit der Verbindung **10** weitergearbeitet.

3.5 Konzept und Synthesepfad von Phenanthrolin 5 und 6

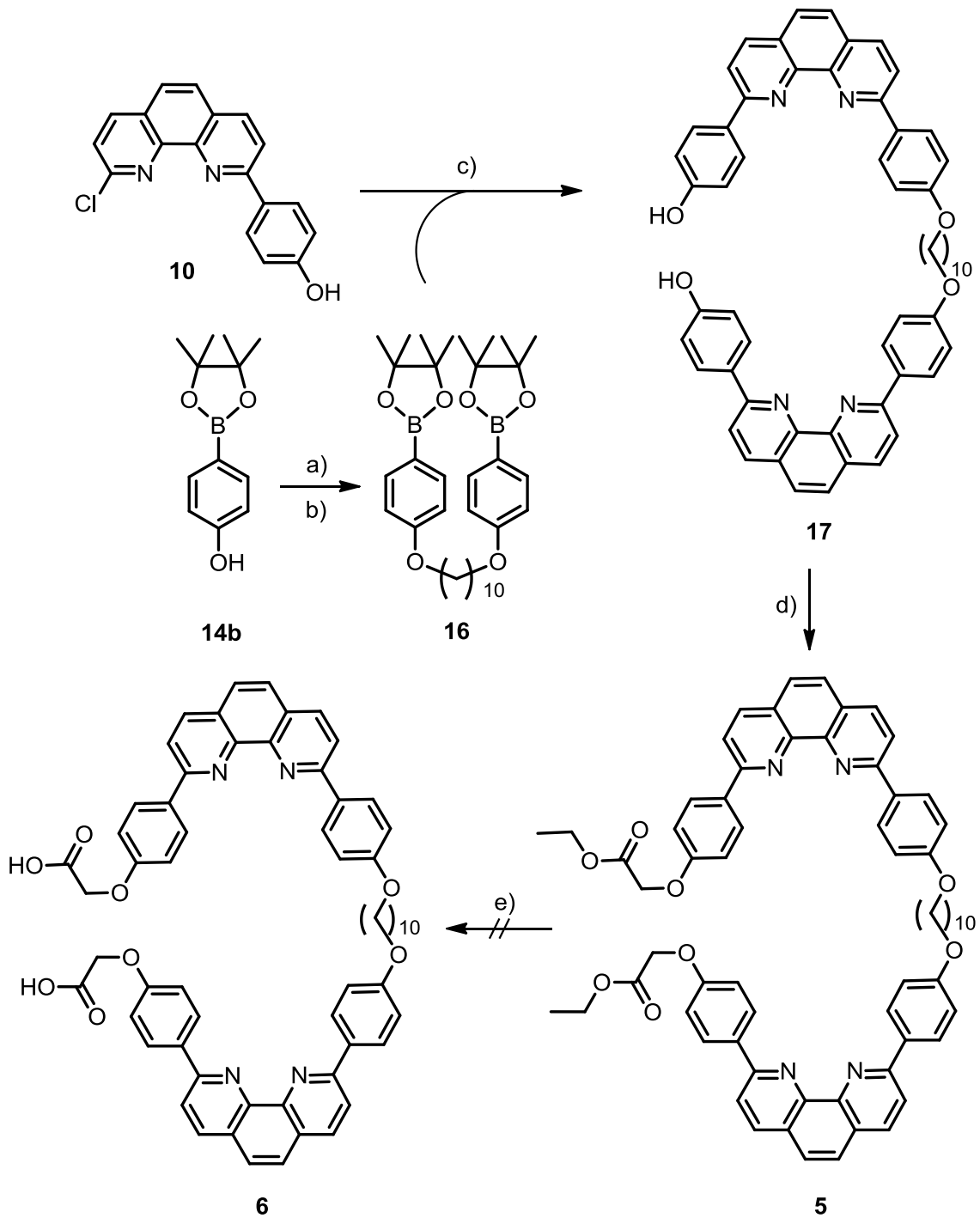


Abb. 3.10: Syntheseübersicht für die Phenanthroline **5** und **6**: a) Williamson-Ethersynthese, b) Mitsunobu-Reaktion, c) Suzuki-Miyaura-Kupplung, d) Williamson-Ethersynthese, e) Hydrolyse.

Für den Aufbau des Phenanthrolins **6** sollte im ersten Schritt die Sicherheitsleine synthetisiert werden und anschließend doppelt mit Phenanthrolin **10** umgesetzt werden.

Das Diborpinakol **16** sollte als Verbindungseinheit dienen, welches in einer doppelten Veretherung mittels Williamson-Ethersynthese oder Mitsunobu-Reaktion synthetisiert werden sollte. Um die Carboxygruppe für die Anbindung im AFM-Experiment einzuführen, sollte zuerst in einer Williamson-Ethersynthese der Ester **5** synthetisiert werden und anschließend in einer Hydrolyse zu der Carbonsäure **6** überführt werden (vgl. Abb. 3.10).

3.5.1 Synthese der Sicherheitsleine

Als Sicherheitsleine sollte eine Decamethylenkette dienen. Diese wurde mit jeweils zwei Phenyleneinheiten verlängert. Für die darauf folgende Verknüpfung der Sicherheitsleine mit Phenanthrolin **10** sind die Phenyleneinheiten mit Boronsäureestergruppen funktionalisiert.

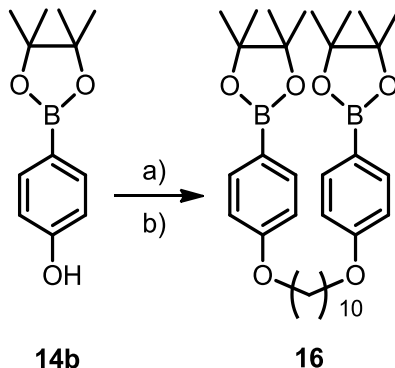


Abb. 3.11: Synthese von Diboronsäureester **16**: a) 1,10-Dibromdecan, DBU, 7 d bei 80 °C in wasserfr. DMF, 22 %, b) 1,10-Decandiol, PPh₃, DIAD, NEt₃, 5 d bei Raumtemp. in wasserfr. THF, 48%.

Mittels einer Williamson-Ethersynthese können unsymmetrische Ether synthetisiert werden.^[69, 70] Dabei können verschiedene Basen und Lösungsmittel verwendet werden. Zunächst wurde das Phenol **14b** und 1,10-Dibromdecan mit Kaliumcarbonat in wasserfreiem Aceton bei 60 °C für 3 d gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurde eine katalytische Menge an Kaliumiodid gegeben, um durch eine in situ Finkelsteinreaktion die nucleophile Substitution zu erleichtern. Das gewünschte Produkt **16** war

allerdings mit nicht-umgesetztem 1,10-Dibromdecan verunreinigt, welches nur schwer abgetrennt werden konnte, sodass lediglich 8 % Produkt **16** isoliert werden konnten. Um die Reaktion bei höherer Reaktionstemperatur durchzuführen, wurde wasserfreies Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet. Bei diesem Ansatz wurde die nicht-nucleophile Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) gewählt. Zusätzlich wurde simultan die Reaktionszeit auf 7 d erhöht und ein leichter Überschuss an Phenol **14b** eingesetzt. Nach der basischen und säulen-chromatographischen Reinigung wurde der Diboronsäureester **16** mit einer Ausbeute von 22 % erhalten.

Eine weitere Möglichkeit, Arylalkylether zu synthetisieren, stellt die Mitsunobu-Reaktion dar.^[71] Für die Umsetzung wird hier von einer Alkoholkomponente ausgegangen. Das Phenol **14b**, 1,10-Decandiol, Triphenylphosphin und Triethylamin wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt. Diisopropylazodicarboxylat wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und unter Eiskühlung innerhalb von 30 min dazugetrofft. Nach 5 d Rühren bei Raumtemperatur und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **16** mit einer Ausbeute von 48 % erhalten werden. Bei zweifachen Substitutionen werden die Ausbeuten typischerweise in dieser Größenordnung erwartet.

3.5.2 Verknüpfung der Sicherheitsleine mit Phenanthrolin **10**

Die Verknüpfung der Sicherheitsleine mit Phenanthrolin **10** sollte mittels doppelter Suzuki-Miyaura-Kupplung erfolgen. Das Bororganyl **16** wurde mit dem Phenanthrolin **10** in 1,2-Dimethoxyethan und deionisiertem Wasser unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie Bariumhydroxid-Octahydrat versetzt. Nach 5 d Rühren unter Rückfluss wurde wässrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in der Hitze in Essigsäureethylester suspendiert und anschließend heiß abfiltriert. Das Diphenanthrolin **17** konnte mit einer Ausbeute von 14 % erhalten werden (vgl. Abb. 3.12). Die geringe Ausbeute beruht auf der geringen Umsetzung der Reaktanten. Diese konnten zwar nicht zurückgewonnen werden, aber die Signale jeweils im ¹H-NMR-Spektrum zugeordnet werden. Das Diphenanthrolin **17** konnte in weiteren Ansätzen nicht reproduziert werden, sodass keine weitere Optimierung erfolgen konnte.

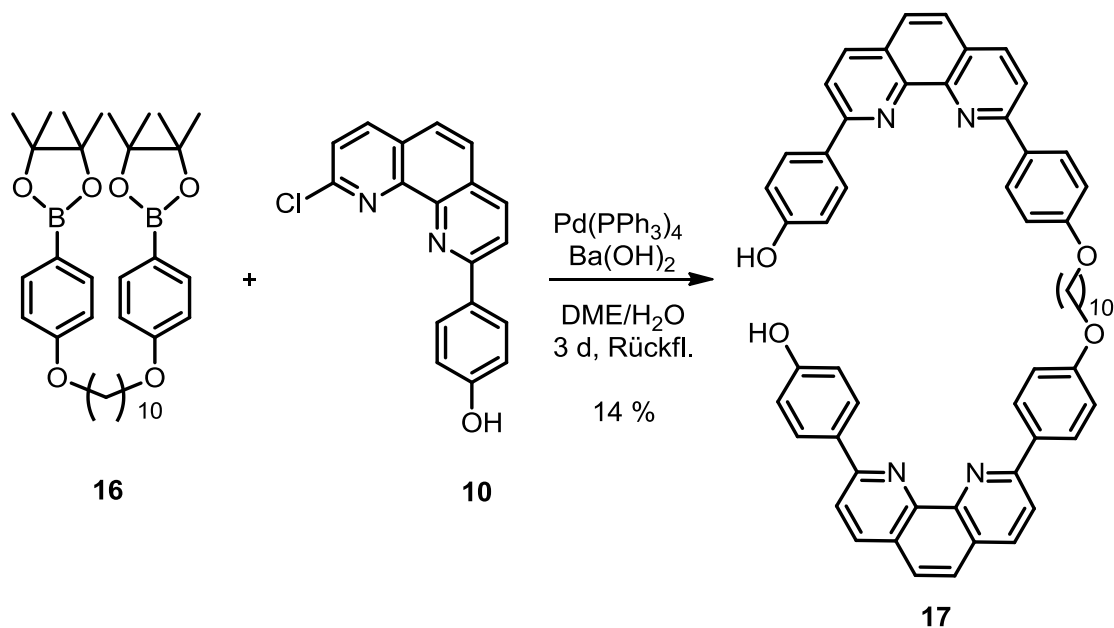


Abb. 3.12: Einführung der Sicherheitsleine via Suzuki-Miyaura-Kupplung.

3.5.3 Synthese von Phenanthrolin 5

Da die Anbringung im AFM-Experiment zunächst über Carboxygruppen erfolgt, sollten im nächsten Schritt Estergruppen eingeführt werden. Dies sollte mittels doppelter Williamson-Ethersynthese erfolgen, indem die Hydroxygruppen von Diphenanthrolin **17** mit Bromessigsäureethylester verethert werden.

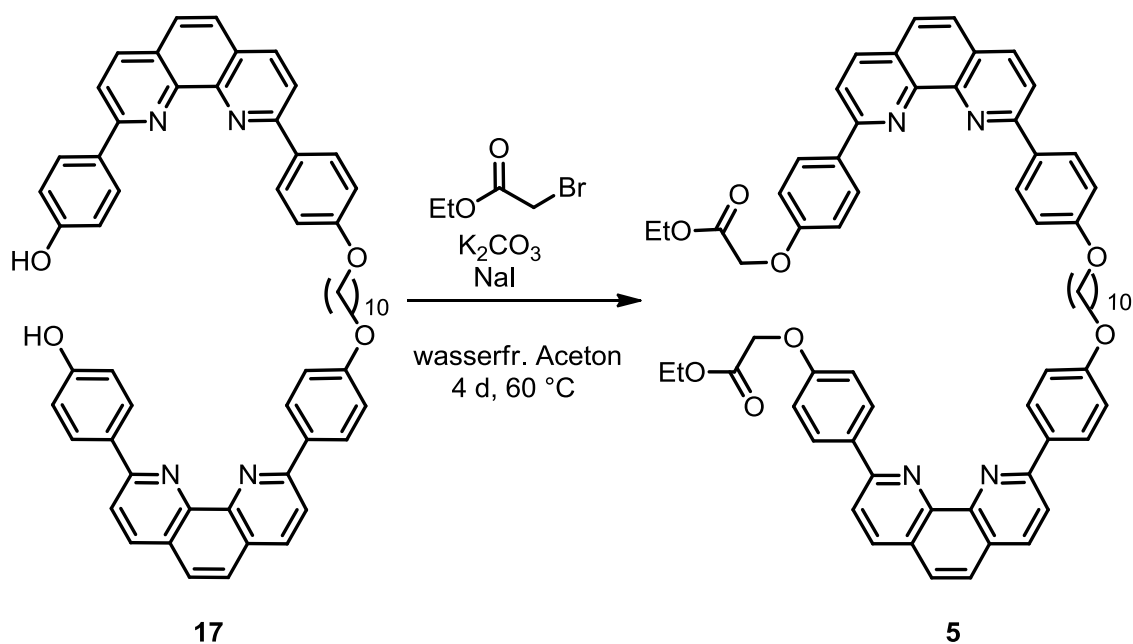


Abb. 3.13: Umsetzung von Phenanthrolin **17** in einer doppelten Williamson-Ethersynthese.

Das Diphenanthrolin **17** wurde mit Bromessigsäureethylester und Kaliumcarbonat in wasserfreiem Aceton für 4 d bei 60 °C gerührt (vgl. Abb. 3.13). Um die nucleophile Substitution zu erleichtern, wurden katalytische Mengen von Natriumiodid zur Reaktionslösung gegeben, wodurch eine in situ Finkelsteinreaktion stattfindet. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der gewünschte Diether **5** jedoch nicht rein isoliert werden. Die Verunreinigung ist wahrscheinlich der nicht-umgesetzte Bromessigsäureethylester, welcher im Überschuss eingesetzt wurde. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten weitere Verunreinigungen festgestellt werden, die bisher nicht charakterisiert werden konnten. Da das Diphenol **17** nicht nachsynthetisiert werden konnte, wurde das verunreinigte Phenanthrolin **5** umgesetzt, um im nächsten Schritt die Verunreinigungen zu entfernen.

3.5.4 Versuch der Herstellung von Phenanthrolin **6**

Die eingeführten Estergruppen im Phenanthrolin **5** sollten nun im letzten Schritt zu Carboxygruppen hydrolysiert werden. Dabei werden die Estergruppen basisch gespalten, sodass zunächst Carboxylatgruppen entstehen und durch anschließende Protonierung Carboxygruppen erhalten werden.

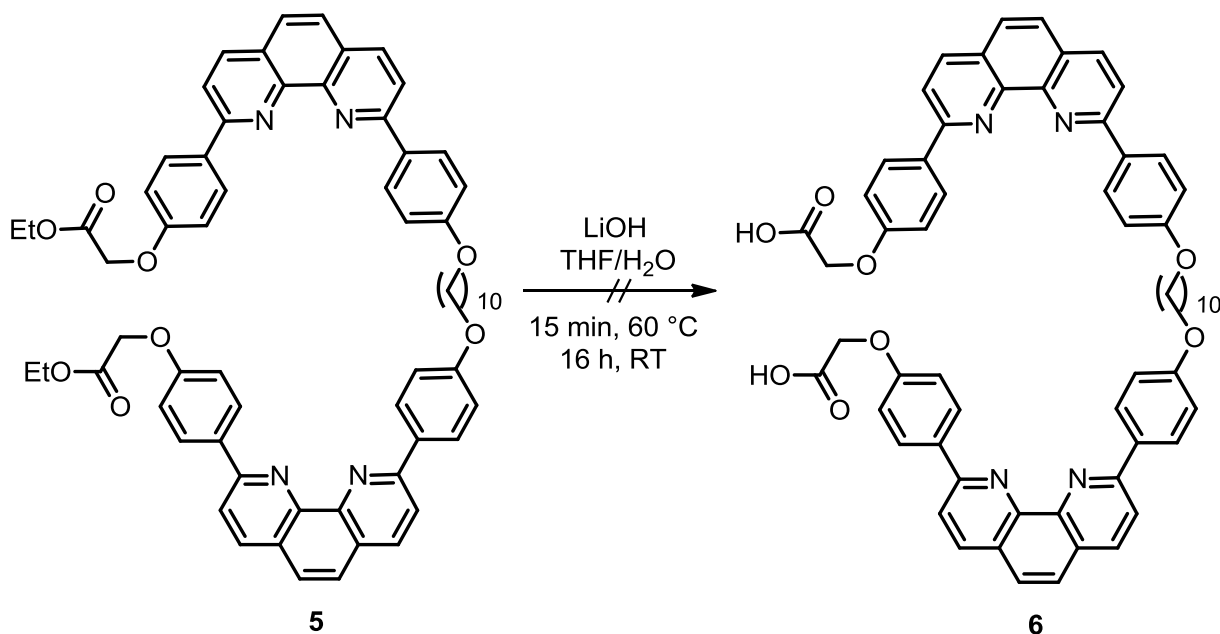


Abb. 3.14: Versuch der Synthese von Phenanthrolin **6**.

Ähnliche Verbindungen wurden im Arbeitskreis LÜNING mit Lithiumhydroxid hydrolysiert.^[24] Daher wurde das Phenanthrolin **5** mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran und deionisiertem Wasser zunächst für 15 min bei 60 °C gerührt und anschließend bei

Raumtemperatur für 16 h gerührt. Die Protonierung wurde mit wässriger Salzsäure durchgeführt.

Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform und nach Entfernen des Lösungsmittels konnte allerdings kein Produkt erhalten werden. Nach Untersuchungen der wässrigen Phase mittels Dünnschichtchromatographie wurde angenommen, dass das Produkt **6** in der wässrigen Phase vorliegen könnte, da die verwendete Salzsäure in der Lage ist, die Stickstoffatome ebenfalls zu protonieren. Mit wässriger Kaliumhydroxidlösung und gesättigter Ammoniumchloridlösung wurde die wässrige Phase auf den pH-Wert 8 eingestellt und erneut mit Chloroform und Essigsäureethylester extrahiert. Es fiel nach und nach ein Niederschlag aus. Dieser wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht, jedoch ergaben die Untersuchungen, dass das gewünschte Produkt **6** nicht erhalten wurde. Da in mehreren Ansätzen das Diphenanthrolin **17** und somit auch das folgende Diphenanthrolin **5** nicht reproduziert werden konnte, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

3.6 Strategie zur Synthese von Diphenanthrolin **7**

Für den Aufbau des Phenanthrolins **7** sollte zunächst das alken-substituierte Diarylphenanthrolin **19** synthetisiert werden, welches mittels einer Olefinmetathese zum Phenanthrolin **7** gekuppelt werden sollte. Hierbei ist der Vorteil, dass keine doppelt-funktionalisierten Reaktanten **10**, **18** und **19** umgesetzt werden und im Gegensatz zu doppelter Williamson-Ethersynthese oder Suzuki-Miyaura-Kupplung die statistische Verteilung der Ausbeute reduziert oder gar vermieden werden kann. Das Diarylphenanthrolin **19** sollte dabei in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden.

Ausgehend von Phenanthrolin **10** sollte zunächst die Hydroxygruppe mit einer C₆-Alkylkette, die eine endständige Doppelbindung trägt, verethert werden. Anschließend sollte das Phenanthrolin **18** mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung mit einem Bororganyl, welches in *para*-Stellung mit einer Estergruppe funktionalisiert ist, zum Diarylphenanthrolin **19** gekuppelt werden. Das Diphenanthrolin **7** sollte mittels einer Olefinmetathese erhalten werden. Im letzten Schritt sollte die eingeführte Ester-

gruppe via Hydrolyse in die freie Carboxygruppe überführt werden, damit die Anbindung im AFM-Experiment zugänglich wird (vgl. Abb. 3.15).

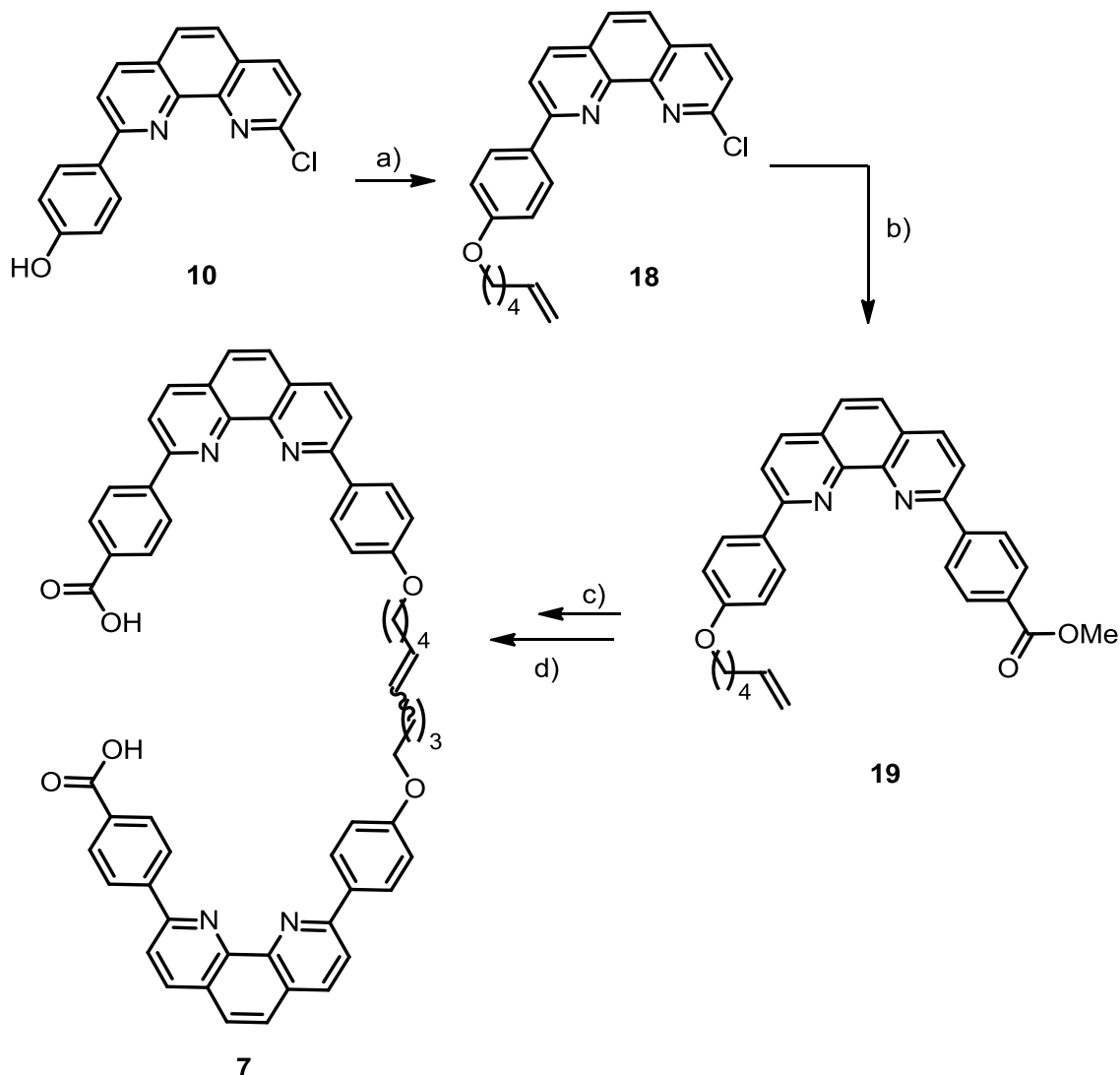


Abb. 3.15: Synthesestrategie von Phenanthrolin **7**. a) Veretherung, b) Suzuki-Miyaura-Kuppelung, c) Olefinmetathese, d) basische Hydrolyse.

3.6.1 2-Chlor-9-[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**18**)

Für die Einführung der Sicherheitsleine sollte die Hydroxygruppe im Molekül **10** zuerst verethert werden. Dafür wurden parallel die Williamson-Ethersynthese und die Mitsunobu-Reaktion getestet. Bei der Williamson-Ethersynthese wurde das Phenol **10** zunächst mit Kaliumcarbonat für 2 h in wasserfreiem Dimethylformamid bei 70 °C gerührt und anschließend mit 6-Bromhex-1-en und Kaliumiodid versetzt. Das Produkt **18** konnte mit einer mäßig guten Ausbeute von 66 % erhalten werden. Dies beruht

darauf, dass teilweise kein sauberes Startmaterial **10** verwendet wurde, da die Verunreinigungen bei diesem Reaktionsschritt leichter als bei der Synthese zuvor entfernt werden konnten.

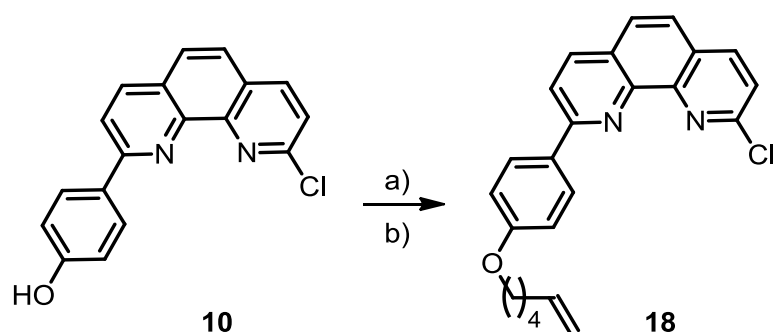


Abb. 3.16: Umsetzung von Phenol **10** zum Alken **18**. a) 5-Hexen-1-ol, PPh₃, DIAD, Et₃N, 16 h bei Raumtemp. in wasserfr. THF, 50 %; b) 6-Bromhex-1-en, K₂CO₃, KI, 24 h bei 70 °C in wasserfr. DMF, 66 %.

Bei der Mitsunobu-Reaktion konnte der Ether **18** in einer Ausbeute von 50 % isoliert werden. Auch hier muss beachtet werden, dass das Startmaterial **10** als Rohprodukt eingesetzt wurde. Zusätzlich war die Abtrennung von Triphenylphosphinoxid problematisch. Zunächst wurde versucht, das Triphenylphosphinoxid durch Auskristallisieren in Cyclohexan abzutrennen. Nach mehreren Tagen im Kühlschrank konnte jedoch keine Kristallisation beobachtet werden. Daher konnte das Triphenylphosphinoxid erst nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung entfernt werden. Um die Ausbeute weiter zu steigern, könnten die Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur erhöht werden.

Eine weitere Möglichkeit, das Molekül **18** herzustellen, ist die Umsetzung des Dichlorids **4** mit der borylierten Alkenylphenyl-Spezies **21** in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung. Die borylierte Spezies **21** ist literaturbekannt und wurde in einer zweistufigen Synthese nach Ogi hergestellt (vgl. Abb. 3.17).^[72] Als Ausgangsmolekül wurde das kommerziell erhältliche 4-Iodphenol (**12**) verwendet und in einer Williamson-Ethersynthese mit 6-Bromhex-1-en umgesetzt. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde das Laufmittelgemisch Cyclohexan/Chloroform statt *n*-Hexan/Chloroform, wie in der Literatur beschrieben, verwendet, da *n*-Hexan deutlich toxischer ist als Cyclohexan. Das Iodid **20** konnte mit einer sehr guten Ausbeute von 91 % erhalten werden und liegt damit sehr nahe an der Literatúrausbeute von 98 %.

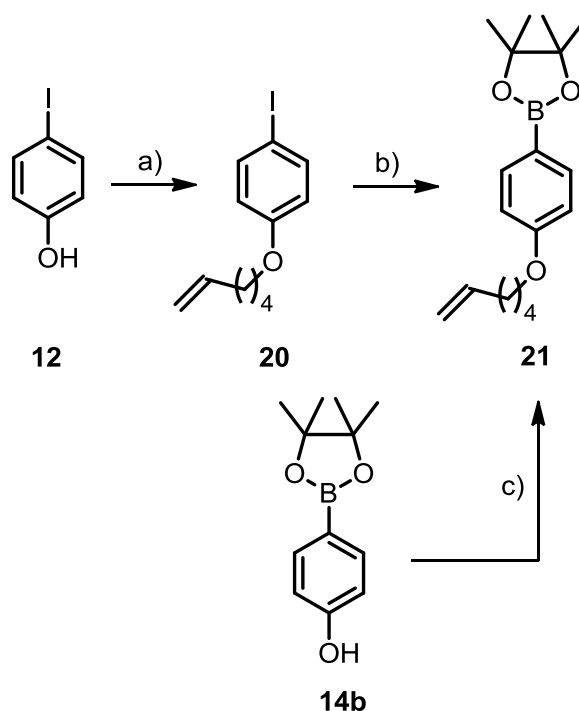


Abb. 3.17: Syntheseübersicht zur Darstellung von Boronsäureester **21**: a) 6-Bromhex-1-en, K_2CO_3 , 6.5 h bei 70 °C in wasserfr. DMF, 91 %; b) 1. *n*BuLi, -78 °C, 2. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, Raumtemp. in Et_2O , 55 %; c) 5-Hexen-1-ol, PPh_3 , DIAD, Et_3N , 4 d bei Raumtemp. in wasserfr. THF, 79 %.

Im zweiten Schritt wurde das Iodid **20** mit *n*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan boryliert. Bei der Säulenchromatographie wurde wie in der Stufe zuvor das Laufmittelgemisch geändert. Statt dem deutlich toxischeren *n*-Hexan wurde Cyclohexan verwendet. Der Boronsäureester **21** konnte mit einer Ausbeute von 55 % (Lit.^[72]: 82 %) isoliert werden. Über die zwei Stufen konnte eine Gesamtausbeute von 50 % erhalten werden.

Um einen Reaktionsschritt zu sparen, wurde der käufliche Boronsäureester **14b** in einer Mitsunobu-Reaktion zum Ether **21** umgesetzt. Der auf diese Weise erhaltene Ether **21** konnte mit einer guten Ausbeute von 79 % isoliert werden. Diese Synthese ist somit im Vergleich zur literaturbeschriebenen zweistufigen Synthese atom- und zeiteffizienter.

Das synthetisierte Bororganyl **21** wurde anschließend mit Dichlorid **4** in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung umgesetzt (vgl. Abb. 3.18). Als Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) gewählt. Das gewünschte Produkt **18** konnte hierbei mit einer Ausbeute von 47 % erhalten werden. Neben dem Produkt wurde das nicht

umgesetzte Dichlorid **4** zurückgewonnen sowie eine zweifach gekuppelte Spezies isoliert.

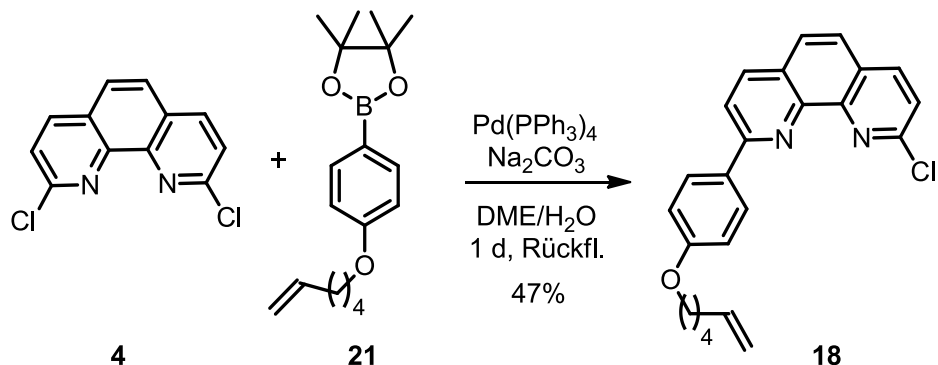


Abb. 3.18: Synthese von Phenanthrolin **18** mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Für eine bessere Umsetzung müsste das Bororganyl **21** in den *ortho*-Positionen substituiert sein, um so den sterischen Anspruch zu erhöhen und somit die zweifache Kupplung zu unterdrücken. Allerdings ist bei *ortho*-substituierten Boronsäuren die Wahrscheinlichkeit größer, dass diese protodeborolieren und somit nicht mehr für die gewünschte Reaktion zur Verfügung stehen.^[60, 65]

Dies kann jedoch gezielt mit wasserfreien Reaktionsbedingungen unterdrückt werden, beispielweise mit Cäsiumfluorid als Base in wasserfreien Lösungsmitteln. Um keine zusätzlichen Reaktionsschritte einzuführen, wurde zunächst mit dem Phenanthrolin **18** ohne weitere Optimierung gearbeitet.

3.6.2 4-{9-(Hex-5-enyloxy)phenyl}-1,10-phenanthrolin-2-diyl}benzoesäuremethylester (19)

Für den Aufbau von Diarylphenanthrolin **19** wurden zwei Synthesewege verfolgt. Bei der Syntheseroute A wird ausgehend vom Dichlorid **4** und über das Phenanthrolin **10** die Alkenylgruppe eingeführt und anschließend eine Suzuki-Miyaura-Kupplung zum Produkt **19** durchgeführt. Die zu kuppelnde Boronsäure **22** ist hierbei in *para*-Stellung methoxycarbonyl-funktionalisiert, sodass eine Estergruppe im Diarylphenanthrolin **19** integriert wird (vgl. Abb. 3.19, Variante A).

Variante A:

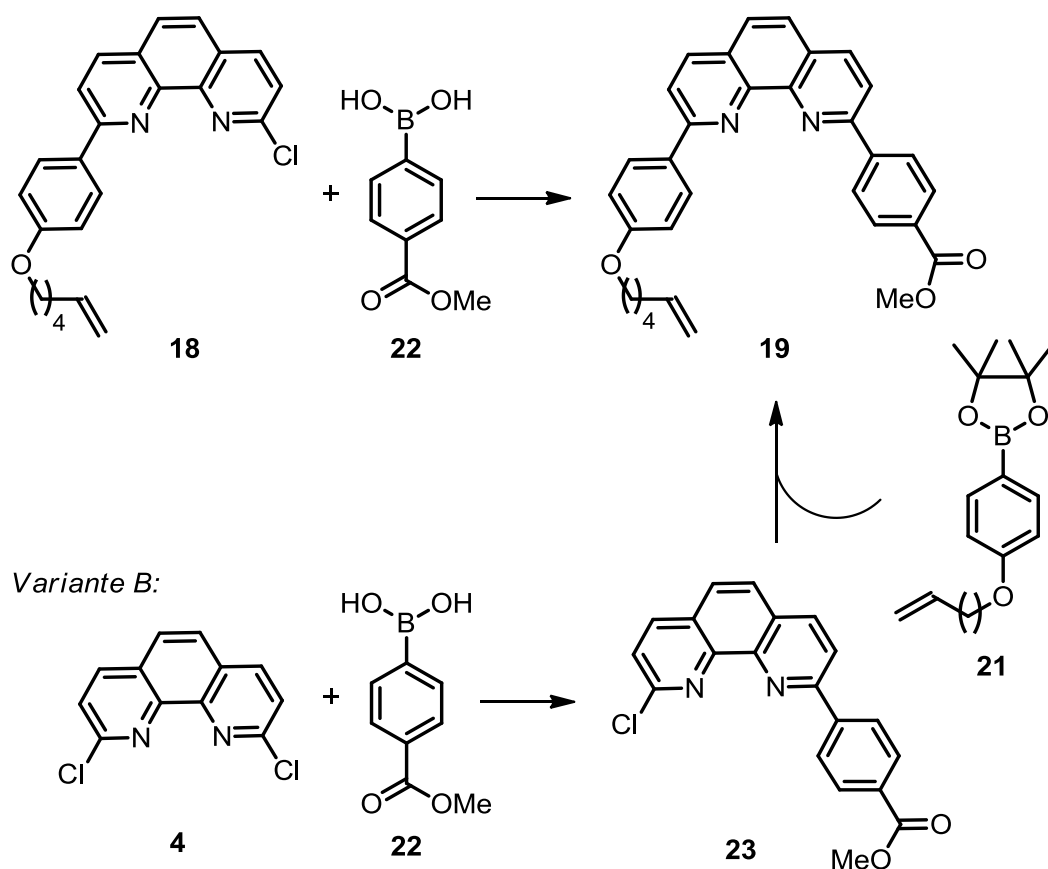


Abb. 3.19: Syntheseübersicht von Diarylphenanthrolin **19**. *Variante A*: Zuerst die Einführung der Alkenylgruppe und anschließend die Integration der Estergruppe; *Variante B*: Zuerst die Einführung der Estergruppe und anschließend die Umsetzung mit alkenyl-funktionalisiertem Boronsäureester **21**.

Aufgrund der zeitaufwendigen Reinigung von Phenol **10** (vgl. Kap. 3.3) wurde als Alternative die Syntheseroute B entwickelt, bei der im ersten Schritt die Estergruppe eingebaut werden sollte und im zweiten Schritt eine Umsetzung mit einer alkenyl-

funktionalisierten Boronsäure **21** erfolgt, sodass die zweistufige Synthese nicht über das Phenol **10** verläuft (vgl. Abb. 3.19, Variante B).

Nach Variante A wurde das Diarylphenanthrolin **19** in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung von Phenanthrolin **18** mit der kommerziell erhältlichen 4-(Methoxycarbonyl)benzoboronsäure (**22**) mit einer Ausbeute von 59 % synthetisiert. Teilweise wurde bei mehreren Ansätzen dieser Reaktion, anders als bei vorangegangenen Reaktionen, eine Umlagerung der endständigen Doppelbindung beobachtet, sodass ein Nebenprodukt beobachtet wurde (vgl. Abb. 3.20).

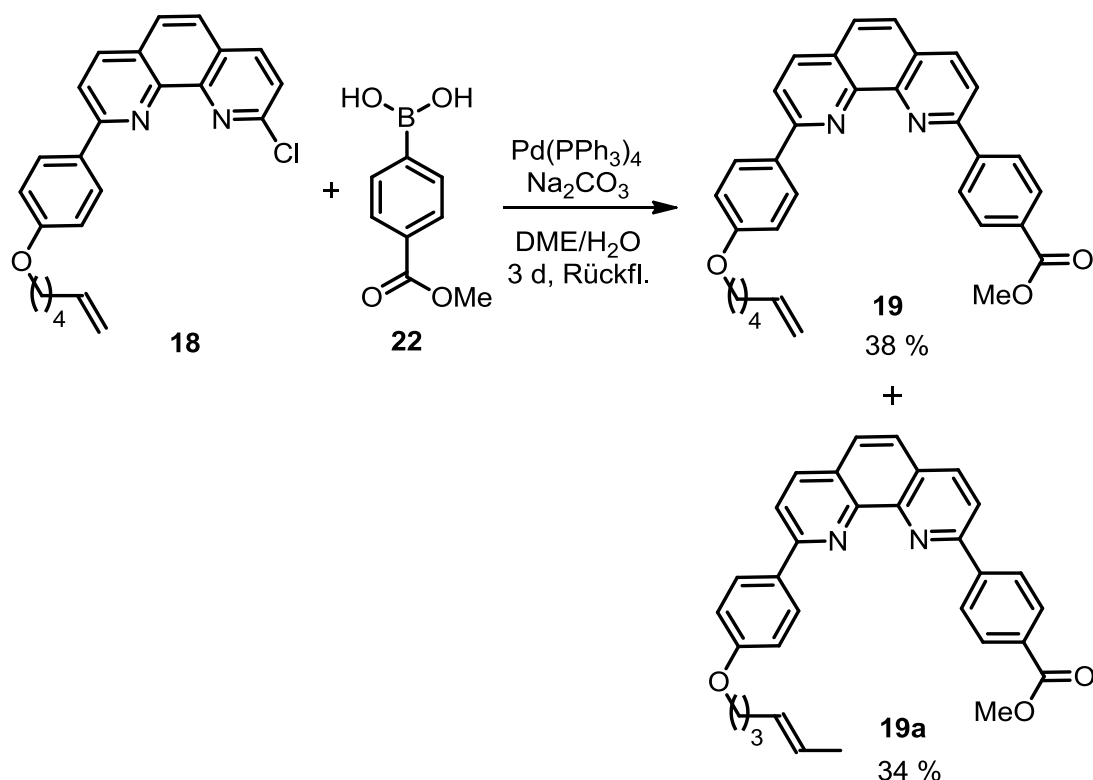


Abb. 3.20: Synthese von Diarylphenanthrolin **19** mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Dies ist daran zu erkennen, dass ein zusätzliches Signal im ¹H-NMR-Spektrum bei 5.50 ppm zu sehen ist. Dieses ist den Protonen der Doppelbindung von C₄-C₅ zuzuordnen. Das Signal der endständigen Methylgruppe (C₆) liegt mit den Signalen der Methylengruppen übereinander (vgl. Abb. 3.21). Wie die Umlagerung der Doppelbindung zustande kommt, bleibt vorerst ungeklärt.

Dass eine Doppelbindung ans Palladium(0) insertieren kann, ist mit der Heck-Reaktion^[73] bekannt und belegt. Da eine Heck-Reaktion unter ähnlichen Reaktionsbedingungen abläuft, könnte eine Konkurrenzreaktion zur Suzuki-Miyaura-Kupplung

stattfinden. Allerdings konnte diese weder in den vorangegangenen Arbeiten^[58] noch bei dieser Reaktion beobachten werden.

Die Spezies **19a** konnte aufgrund der zu ähnlichen Struktur nicht vom Diarylphenanthrolin **19** abgetrennt werden. Da die Spezies **19a** nicht bei jedem Ansatz beobachtet wurde, könnte möglicherweise die Reaktionszeit einen Einfluss auf die Bildung des Nebenprodukts **19a** haben. Bei einer Reaktionsdauer von 1 d wurden keine Umlagerungen der Doppelbindung beobachtet, allerdings wurde teilweise auch weniger Diarylphenanthrolin **19** isoliert.

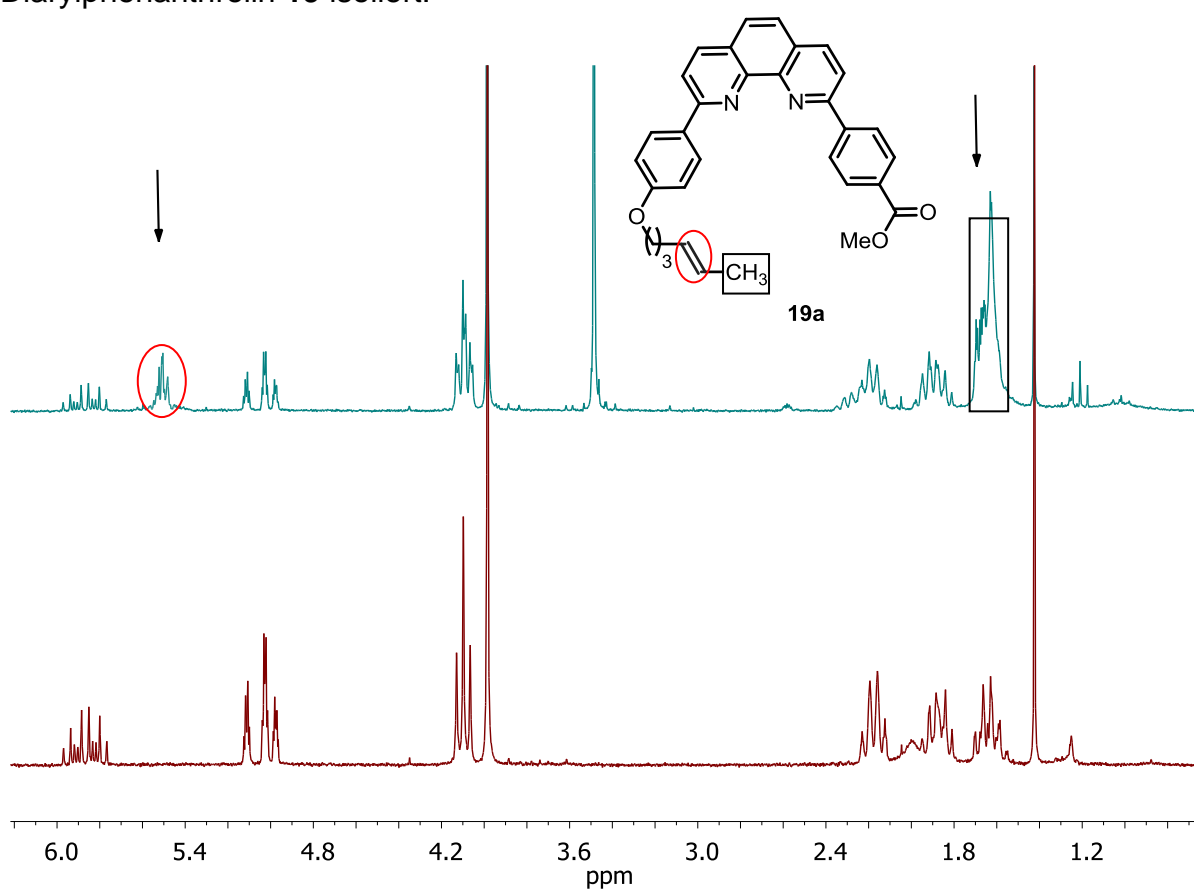


Abb. 3.21: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 von sauberem Diarylphenanthrolin **19** (unten in rot) sowie von Diarylphenanthrolin **19** und Spezies **19a** (oben in blau). Gezeigt sind die aliphatischen Protonen. Bei 5.10-4.95 ppm liegen die H-Atome der $\text{CH}=\text{CH}_2$ und bei 5.85 ppm liegt das H-Atom der $\text{CH}=\text{CH}_2$ des Diarylphenanthrolins **19**. Ein zusätzliches Signal liegt bei 5.50 ppm (rot markiert) und wird der innenliegenden Doppelbindung der Spezies **19a** zugeordnet. Das Signal der zugehörigen Methylgruppe (schwarz markiert) liegt unter den Signalen der Methylengruppen.

Bei der alternativen Syntheseroute B wurde zunächst eine Suzuki-Miyaura-Kupplung mit dem Dichlorid **4** und der Organoboronsäure **22** durchgeführt (vgl. Abb. 3.22). Bei

der Reaktion mit Bariumhydroxid-Octahydrat konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde festgestellt, dass lediglich das Dichlorid **4** mit Verunreinigungen vorlag. Eine der Verunreinigungen war Triphenylphosphin bzw. Triphenylphosphinoxid.

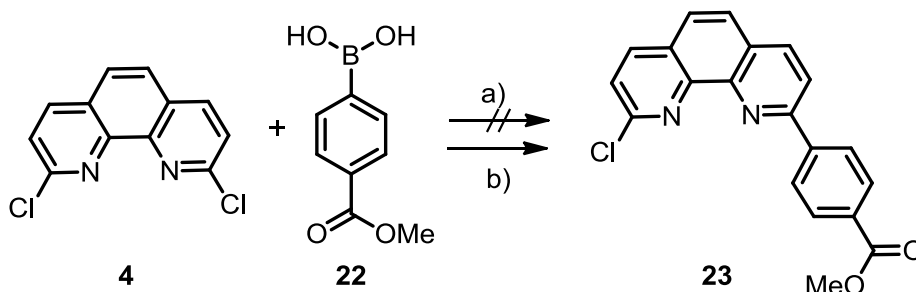


Abb. 3.22: Suzuki-Miyaura-Kupplung: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, in $\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$, 20 h unter Rückfluss, b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2N Na_2CO_3 , in DME , 1 d unter Rückfluss, 37 %.

Mit Natriumcarbonat als Base wurde eine Umsetzung beobachtet. Allerdings wurde als Nebenprodukt auch die zweifach gekuppelte Spezies erhalten. Obwohl die Edukte **4** und **22** äquimolar eingesetzt wurden, ist überwiegend das zweifach gekuppelte Nebenprodukt entstanden. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde für das gewünschte Produkt **23** eine Ausbeute von 37 % errechnet. Trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung konnten die beiden Spezies nicht voneinander getrennt werden. Für weitere Reaktionen wurde daher die reinste isolierte Fraktion verwendet.

In anschließender Suzuki-Miyaura-Kupplung wurde unter den etablierten Reaktionsbedingungen das erhaltene Phenanthrolin **23** mit dem Organoboronsäureester **21** zum Diarylphenanthrolin **19** umgesetzt.^[54]

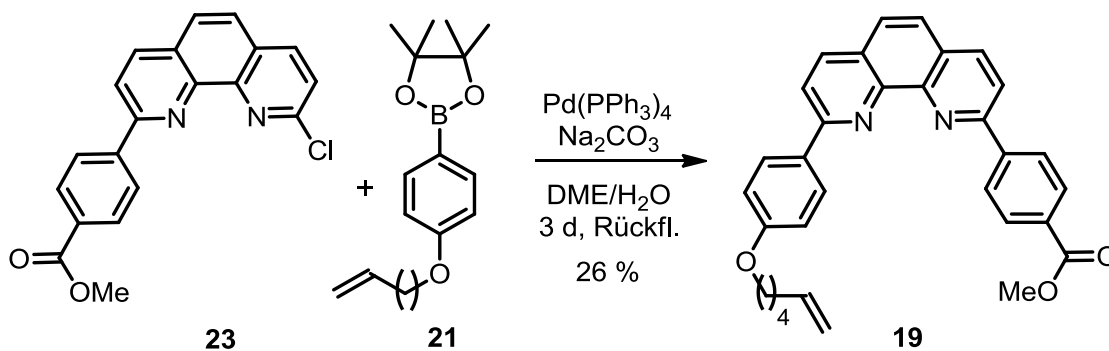


Abb. 3.23: Suzuki-Miyaura-Kupplung des Phenanthrolins **23** mit dem Boronsäureester **21**.

Da das Ausgangsmaterial **23** mit einer zweifach gekuppelten Spezies verunreinigt war, konnte diese im Reinigungsschritt nun isoliert werden. Zudem wurde auch der im Überschuss eingesetzte Boronsäureester **21** zurückgewonnen. Die genaue Ausbeute kann somit nicht angegeben werden, aber eine Mindestausbeute von 26 %.

3.6.3 Olefinmetathese von Diarylphenanthrolin **19**

Die Bildung der Sicherheitsleine und die gleichzeitige Verknüpfung der einzelnen Diarylphenanthroline **19** sollte nun mittels einer weiteren Übergangsmetallkatalysierten Reaktion, der Olefinmetathese, realisiert werden. Bei dieser Reaktion werden Doppelbindungen miteinander verknüpft. Sind zwei identische Olefine an der Reaktion beteiligt, so wird diese Form Homometathese genannt.^[62]

Bei einer Reaktion mit zwei verschiedenen Olefinen handelt es sich um eine sog. Kreuzmetathese (CM). Weitere Variationen sind die Ringschlussmetathese (RCM), die Ringöffnungsmetathese (ROM) sowie die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP), auf die hier aber nicht weiter eingegangen wird.^[62]

Der Mechanismus der Olefinmetathese wurde erstmals 1971 von HÉRISON und CHAUVIN postuliert und ist bis heute gültig (vgl. Abb. 3.24).^[74] Im ersten Schritt inseriert die Doppelbindung in Ruthenium(II)-Carben, wobei zuvor ein Phosphinligand vom Ruthenium(II) abgespalten wird. Dies wird als dissoziativer Mechanismus bezeichnet.^[62, 75] Im zweiten Schritt bildet sich durch die [2+2]-Cycloaddition ein Ruthenacyclobutankomplex.

Anschließend erfolgt die [2+2]-Cycloreversion, wobei im ersten Cyclusdurchlauf Styrol abgespalten wird. Nach erneuter [2+2]-Cycloaddition mit einem zweiten Olefin und anschließender [2+2]-Cycloreversion wird das Produkt abgespalten und ein Methylencarben für weitere Katalysezyklen generiert. In folgenden Katalysezyklen wird Ethen statt Styrol abgespalten. Die Triebkraft dieser Reaktion beruht auf dem Gleichgewichtsprinzip von LE CHATELIER. Zusätzlich spielt der kinetische Aspekt eine Rolle, da ein einfach-substituiertes Olefin schneller in Ruthenium(II)-Carben inseriert als ein zweifach-substituiertes Olefin.^[62]

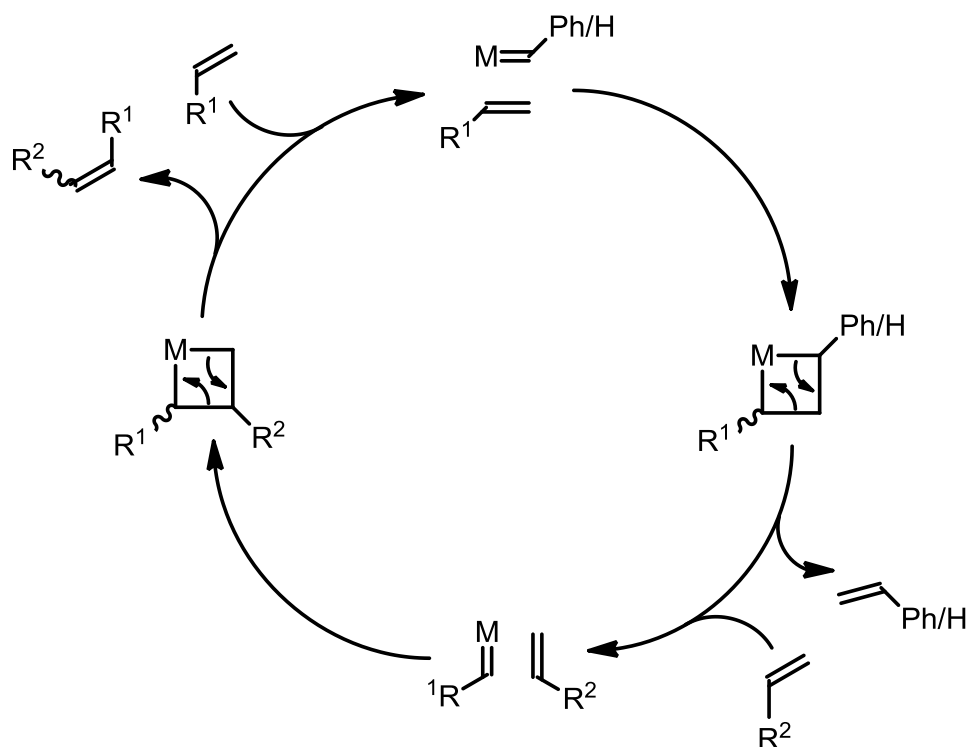


Abb. 3.24: Vereinfachtes Schema der Olefinmetathese. Alle Schritte sind reversibel und stehen im thermodynamischen Gleichgewicht. M steht für einen metallorganischen Katalysator mit einem Benzylidenliganden, welcher nur im ersten Cyclus vorhanden ist.

Im ersten Ansatz wurde das Diarylphenanthrolin **19** mit 10 mol% Grubbs-Katalysator erster Generation [Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium(II)] bei Raumtemperatur in Dichlormethan gerührt. Nach 2 d wurde mittels Dünnschichtchromatographie eine Reaktionskontrolle durchgeführt. Zusätzlich zum Edukt **19** konnte ein weiterer Spot, vermutlich des Produktes **24**, beobachtet werden. Da das Phenanthrolin **19** noch detektiert werden konnte, wurde die Reaktion weitergeführt. Nach weiteren 4 d wurde erneut eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie durchgeführt.

Da das Phenanthrolin **19** weiterhin detektiert werden konnte, wurden erneut 10 mol % Grubbs-Katalysator dazugegeben. Nach insgesamt 8 d wurde mittels Dünnschichtchromatographie das vermutliche Phenanthrolin **19** und das Produkt **24** detektiert. Da acht Tage eine ausreichende Reaktionszeit für eine potentielle Umsetzung sein sollte, wurde wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. Das gewünschte Produkt **24** konnte mit einer Ausbeute von 12 % isoliert werden.

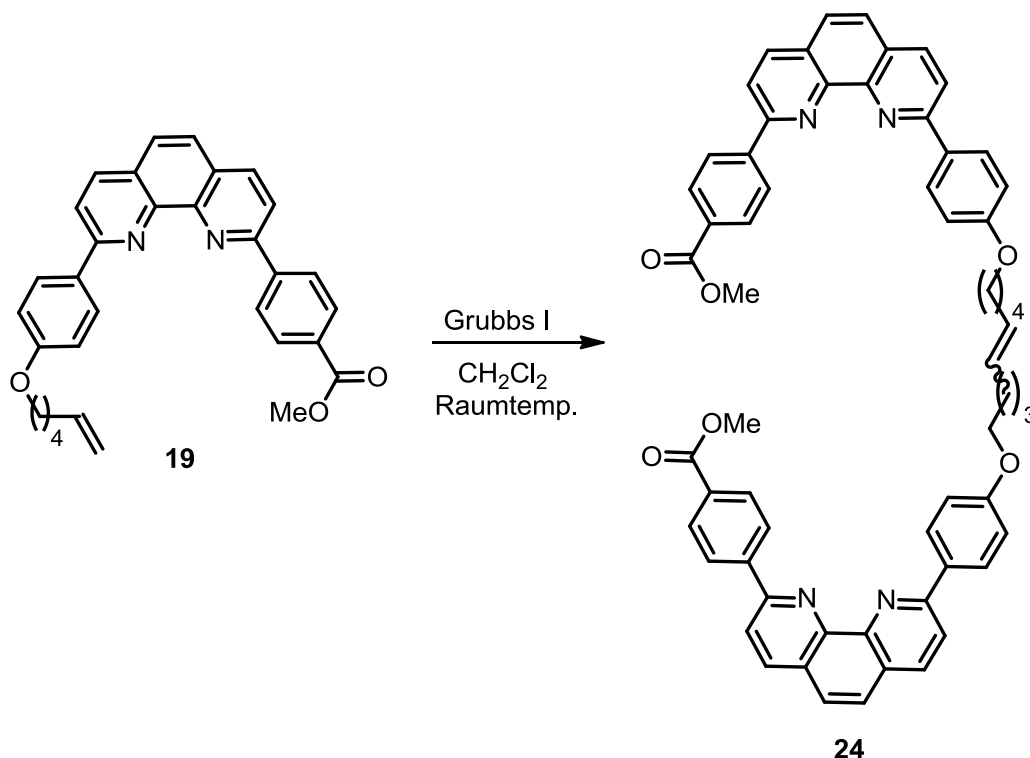


Abb. 3.25: Olefinmetathese von Phenanthrolin **19** mit dem Grubbs-Katalysator 1. Generation bei Raumtemp. in wasserfr. CH_2Cl_2 .

Das Ausgangsmaterial **19** wurde zwar zurückgewonnen, aber bei näherer Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass sich die Signale der Doppelbindung des eingesetzten Ausgangsmaterials **19** verschoben hatten (vgl. Abb. 3.26). Aufgrund der Verschiebung der Signale der Doppelbindung wird vermutet, dass als Nebenreaktion eine weitere Isomerisierung der Doppelbindung stattgefunden hat. Hier scheint jedoch eine andere Isomerisierung der Doppelbindung vorzuliegen, da die Signale in diesem Fall im Gegensatz zur vorherig diskutierten Umlagerung ins Tieffeld verschoben sind (vgl. Kap. 3.6.2).

Diese Konkurrenzreaktion ist besonders für Kreuzmetathese aber auch für Homometathese beschrieben und in der Literatur vor allem bei endständigen Doppelbindungen bekannt.^[76, 77] Dabei lagert sich die endständige Doppelbindung zur thermodynamisch stabileren, innenliegenden Doppelbindung um. Das entstandene Nebenprodukt kann ebenfalls eine Olefinmetathese eingehen, sodass mittels einer Kreuzmetathese weitere Olefinprodukte sowie Propen oder Buten entstehen können.

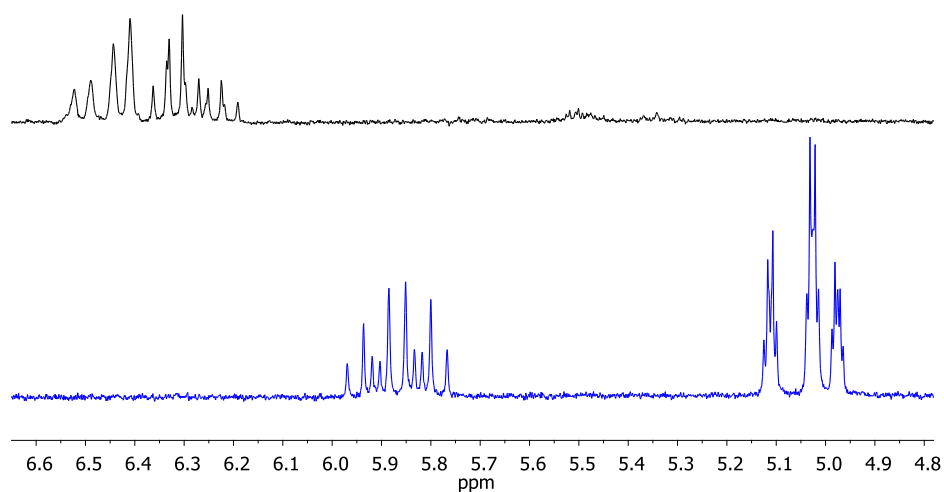


Abb. 3.26: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums in CDCl_3 des eingesetzten Ausgangsmaterials **19** (unten in blau) und der zurückgewonnenen Substanz (oben in grau). Gezeigt sind die Signale der Protonen in der endständigen Doppelbindung (unten in blau) und der vermutlich innenliegenden Doppelbindung (oben in grau).

Nun gibt es verschiedene Ansätze, um die Isomerisierung zu unterdrücken. Zum einen die Verwendung eines weniger aktiven Katalysators, wie z. B. dem Grubbs 1. Generation, da dieser nur bedingt 1,2-substituierte Doppelbindungen verknüpft.^[78] Allerdings wurde dieser bereits eingesetzt. Zum anderen kann die Isomerisierung unterdrückt werden, indem möglichst geringe Mengen des Katalysators bei kurzer Reaktionszeit und niedrigen Reaktionstemperaturen verwendet werden.^[76]

Ein weiterer Ansatz ist eine Zugabe von Additiven wie 1,4-Benzochinon. Vermutlich entsteht durch thermische Zersetzung eine zweikernige Ruthenium-Hybrid-Spezies, die eine Isomerisierung initiiert.^[79, 80] Das Additiv soll nun auf der einen Seite die Bildung der Ruthenium-Hybrid-Spezies vermeiden und auf der anderen Seite kann die Ruthenium-Hybrid-Spezies mit dem Additiv abreagieren, indem das 1,4-Benzochinon zum Hydrochinon reduziert wird.^[81]

Weitere Ansätze wurden nun bei kürzeren Reaktionszeiten, niedrigen Reaktionstemperaturen und unter Zugabe von 1,4-Benzochinon durchgeführt. Es wurde für 1-2 h bei Raumtemperatur in Dichlormethan gerührt. In der Literatur wird empfohlen, zwei Äquivalente von 1,4-Benzochinon pro ein Äquivalent Katalysator einzusetzen,

da bei zu hoher Menge an 1,4-Benzochinon wiederum die Isomerisierung gefördert wird.^[80] Auf diese Weise konnte nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung eine Ausbeute von 32 % erzielt werden. Das nicht-umgesetzte Diarylphenanthrolin **19** wurde auch hier mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Ausschnitt ist in Abb. 3.27 gezeigt. Das Signal bei 6.40 ppm ist nicht mehr vorhanden.

In weiteren Ansätzen wurde das zurückgewonnene Diarylphenanthrolin **19** erneut in einer Olefinmetathese umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden wie oben beschrieben beibehalten, sodass das gewünschte Produkt **24** mit einer Ausbeute von 24 % erhalten werden konnte.

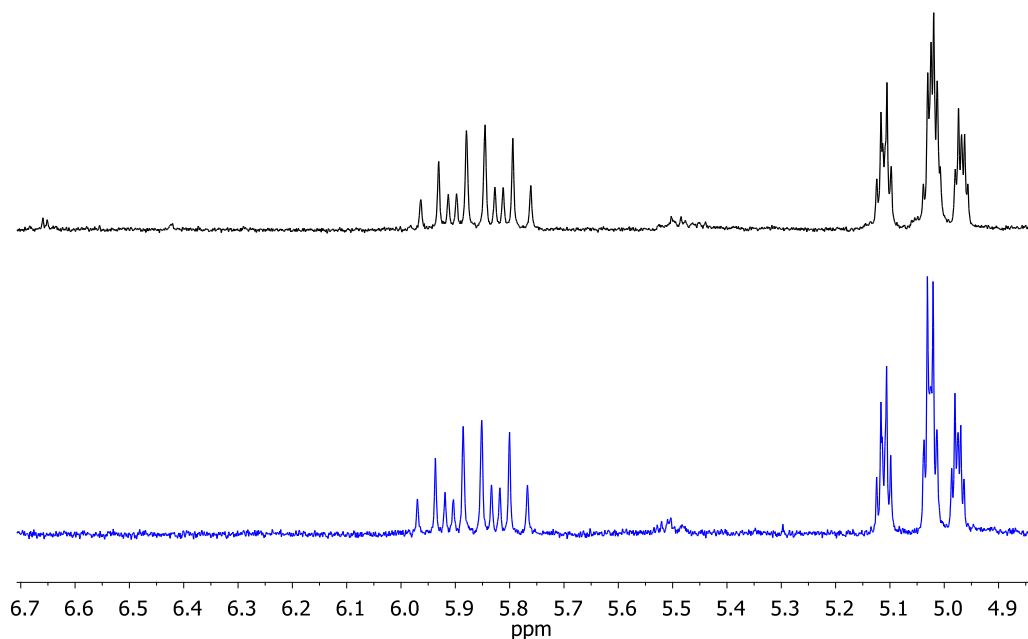


Abb. 3.27: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums in CDCl₃ des eingesetzten Ausgangsmaterials **19** (unten in blau) und der zurückgewonnenen Substanz (oben in schwarz). Gezeigt sind die Signale der Protonen in der endständigen Doppelbindung.

3.6.4 ¹H-NMR-Titration von Phenanthrolin **24** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat

Um das Koordinationsverhalten von Diphenanthrolin **24** mit Kupfer(I)-Ionen zu untersuchen, wurde eine ¹H-NMR-Titration durchgeführt. Als Kupferquelle wurde Tetrakis-

(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat verwendet. Da die Löslichkeit von Diphenanthrolin **24** und der Kupferquelle unterschiedlich war, wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Acetonitril verwendet, in dem sich beide Komponenten gut lösten. Für die $^1\text{H-NMR}$ -Titration wurde eine Lösung mit bekannter Konzentration des Diphenanthrolins **24** in 500 μL Dichlormethan/Acetonitril hergestellt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. Des Weiteren wurde eine Stammlösung mit gleicher Konzentration von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat in Acetonitril und Dichlormethan hergestellt.

Insgesamt wurde ein Äquivalent von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat zum Diphenanthrolin **24** dazutitriert, welches in vier Schritten zugegeben wurde, wobei nach jeder Zugabe eine Messung erfolgte. Dabei entspricht 100 % Cu(I)-Ionen einem Äquivalent von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat. In Abb. 3.28 sind die aufgenommenen Spektren gezeigt. Zu erkennen ist, dass nach der ersten Zugabe von 30 % Kupfer(I)-Spezies neue Signale dazugekommen sind (s. Pfeile).

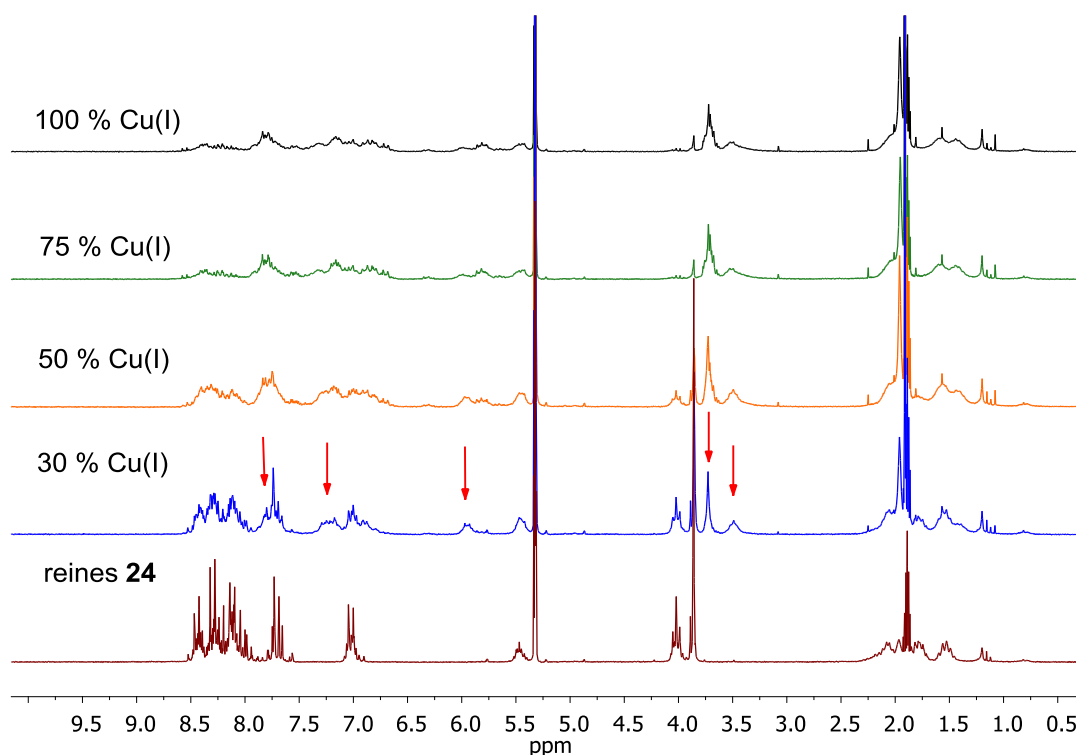


Abb. 3.28: $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **24** und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat in Acetonitril- d_3 /Dichlormethan- d_2 (1:1): Messungen von Phenanthrolin **24** (in rot), Diphenanthrolin **24** mit 30 % Cu(I) (in blau), Diphenanthrolin **24** mit 50 % Cu(I) (in orange), Diphenanthrolin **24** mit 75 % Cu(I) (in grün) und Diphenanthrolin **24** mit 100 % Cu(I) (in schwarz).

Jedoch trat bei der nächsten Zugabe von 50 % Kupfer(I)-Spezies keine weitere Veränderung auf bzw. war keine Verschiebung der Signale zu beobachten, sondern lediglich eine Verbreiterung der vorhandenen Signale. Dementsprechend findet eine Reaktion statt, aber wahrscheinlich nicht die gewünschte Koordination des Diphenanthrolins **24** an ein Cu(I)-Ionen.

Da die gewünschte Koordination nicht beobachtet wurde, sollte zunächst die Doppelbindung hydriert und anschließend erneut die Komplexbildungsreaktion mittels ^1H -NMR-Titration untersucht werden, um auszuschließen, dass die vorhandene Doppelbindung im Phenanthrolin **24** störend ist. Die Ergebnisse dazu werden im folgenden Kapitel diskutiert.

3.6.5 Versuch der Hydrierung von Diphenanthrolin **24**

Eine Doppelbindung kann mit Wasserstoff an Übergangsmetallen wie Palladium oder Platin hydriert werden.^[82] Im ersten Ansatz wurde versucht, die Doppelbindung von Phenanthrolin **24** mit Wasserstoff an Palladium zu hydrieren. Dabei wurden das Diphenanthrolin **24** und Palladium auf Aktivkohle in Essigsäureethylester vorgelegt und mehrmals Wasserstoff durchgeleitet, um eine Wasserstoffatmosphäre herzustellen. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Wasserstoffatmosphäre für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dies führte jedoch zu keiner Umsetzung. Lediglich das Edukt **24** wurde zurückerhalten.

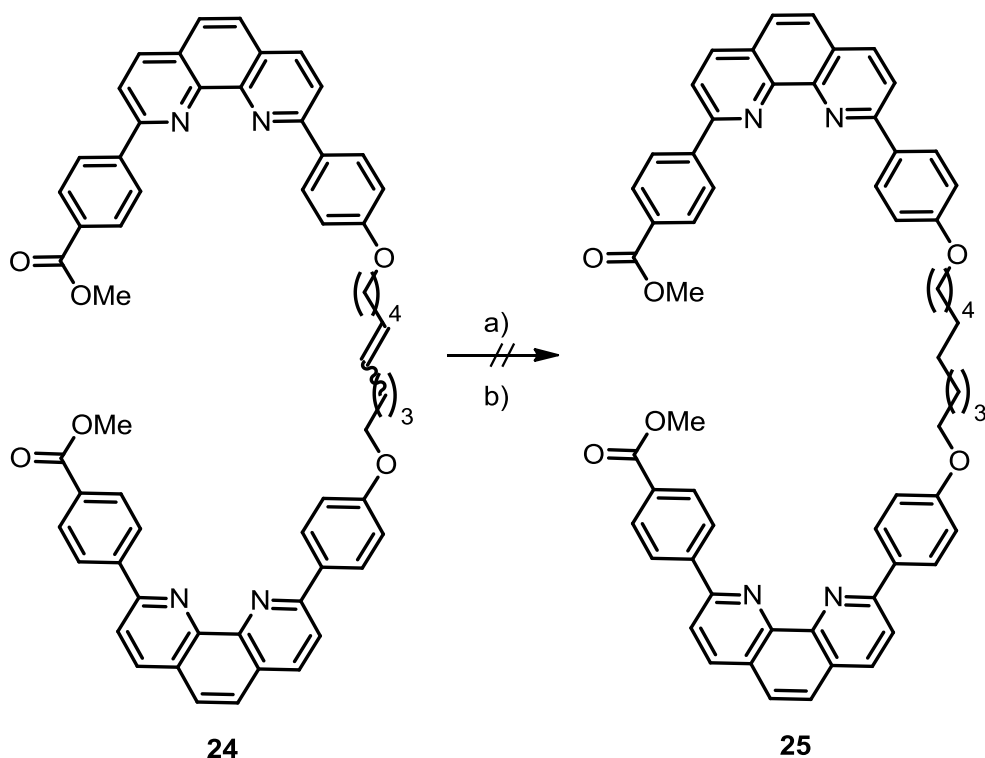


Abb. 3.29: Versuch der Hydrierung von Diphenanthrolin **24**: a) Pd/C, H₂ in Essigsäureethylester, bei Raumtemp. 16 h, b) PtO₂, H₂ in CHCl₃, bei Raumtemp. 16 h.

Da das Phenanthrolin **24** in Essigsäureethylester nicht gut löslich ist, wurde in einem weiteren Versuch als Lösungsmittel Chloroform gewählt. Dieses wurde vor der Reaktion zusätzlich über basisches Aluminiumoxid filtriert, um eventuellen Säurereste zu entfernen.^[61] Die Reaktionszeit wurde zudem auf 2 d erhöht, allerdings führte auch dies nicht zur gewünschten Umsetzung.

Des Weiteren wurde versucht, die Doppelbindung von Phenanthrolin **24** an Platin(IV)oxid mit Wasserstoff zu hydrieren. Hierbei wurden das Diphenanthrolin **24** und Platin(IV)oxid in Chloroform suspendiert und mehrmals mit Wasserstoff durchflutet. Anschließend wurde für 16 h bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Allerdings wurde auch hier nicht das gewünschte Produkt **25** erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden stark verbreiterte und zum Teil verschobene Signale beobachtet, sodass sich eine Auswertung nicht erfolgen konnte.

3.6.6 Synthese des Diphenanthrolins **7**

Da die Hydrierung von Phenanthrolin **24** zunächst erfolglos verlief und der eventuell störende Faktor der Doppelbindung somit nicht bestätigt werden konnte, sollten ferner die Estergruppen des Diphenanthrolins **24** in freien Carboxygruppen überführt werden, um die Anbindemöglichkeit für das AFM-Experiment zu generieren und anschließend die Komplexierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration zu untersuchen.

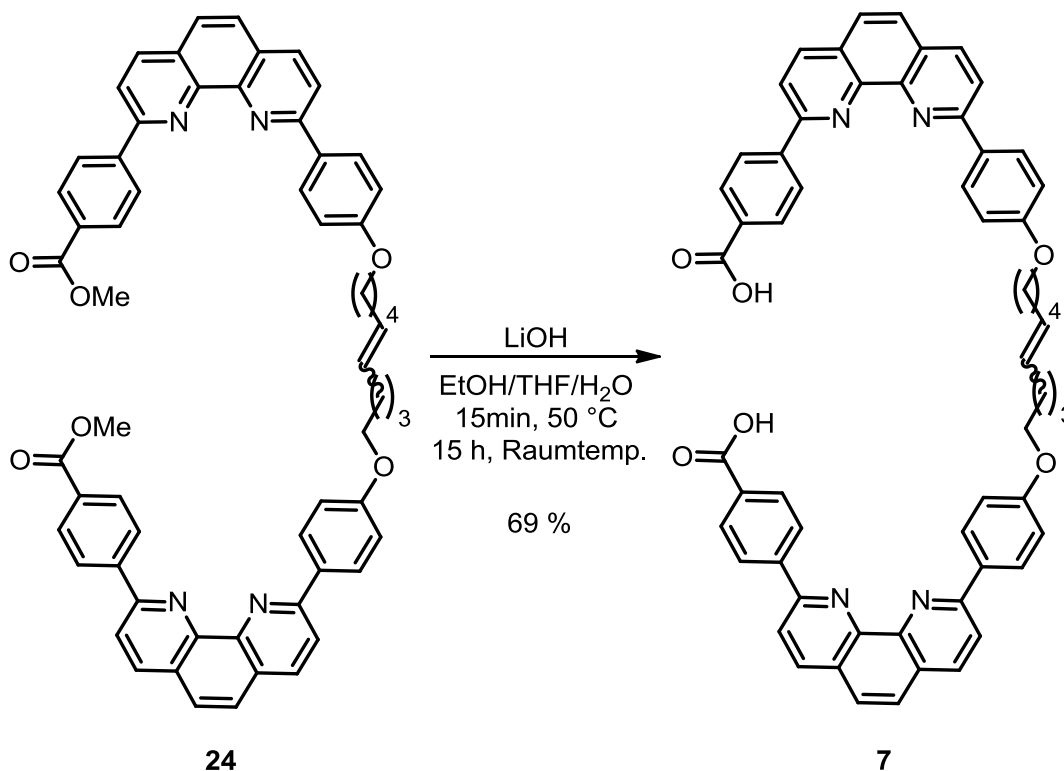


Abb. 3.30: Basische Hydrolyse von Phenanthrolin **24**.

Dazu wurde das Phenanthrolin **24** in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran, Ethanol und deionisiertem Wasser vorgelegt, mit Lithiumhydroxid versetzt und für 15 min bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 15 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit einem Essigsäure/Natriumacetat-Puffer (1:1) aufgenommen und die wässrige Phase wurde dreimal mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Tetrahydrofuran gewaschen. Das Diphenanthrolin **7** konnte auf diese Weise mit einer Ausbeute von 69 % erhalten werden.

3.6.7 $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **7** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat

Die $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **7** mit Kupfer(I)-Ionen wurde analog der oben diskutierten Vorgehensweise (vgl. Kap. 3.6.4) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in diesem Fall in DMSO-d_6 , da das Diphenanthrolin **7** nur in Dimethylsulfoxid löslich ist. Die erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abb. 3.31 abgebildet. Auch in diesem Fall sind die Signale stark verbreitert, es kommen jedoch keine neuen Signale dazu.

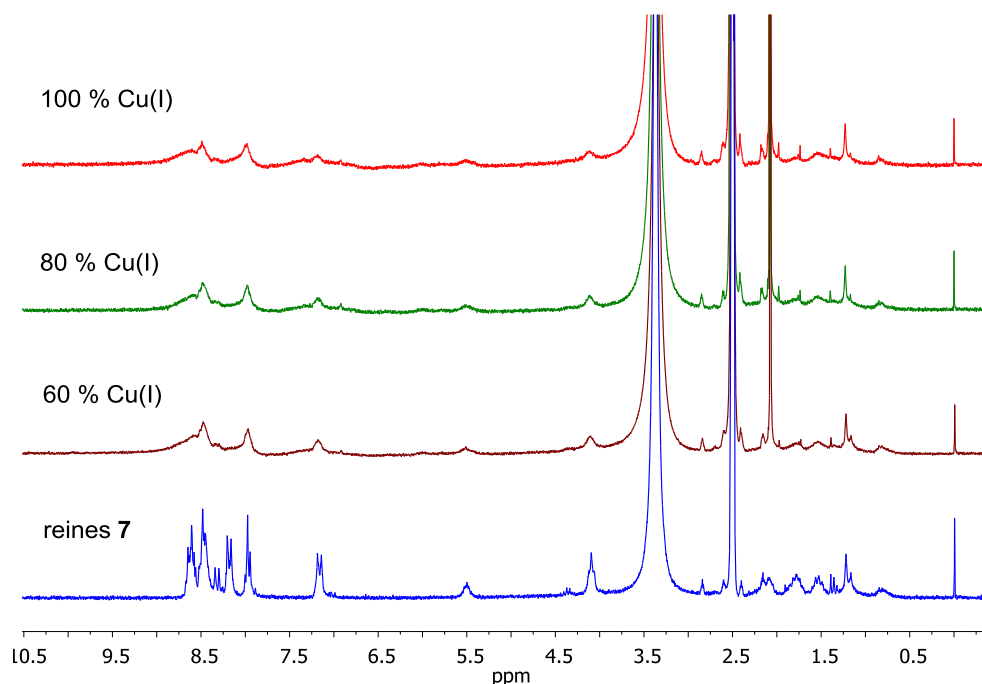


Abb. 3.31: $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **7** und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat in DMSO-d_6 : Messungen von Diphenanthrolin **7** (in blau), Diphenanthrolin **7** mit 60 % Cu(I) (in braun), Diphenanthrolin **7** mit 80 % Cu(I) (in grün) und Diphenanthrolin **7** mit 100 % Cu(I) (in rot).

Da Kupfer(I) sehr empfindlich ist und an der Luft schnell zu Kupfer(II) oxidiert, lag der Schluss nahe, dass die verbreiterten Signale auf paramagnetisches Kupfer(II) zurückzuführen sind. Allerdings verschieben sich die Signale bei paramagnetischen Substanzen deutlich ins Tieffeld, was in diesem Fall nicht beobachtet werden konnte. Eine Wiederholung des Experiments war an dieser Stelle jedoch nicht notwendig, da zu späteren Zeitpunkt herausgefunden wurde, dass Dimethylsulfoxid zum einen in der Lage ist, Kupfer(I)-Kationen zu Kupfer(II)-Kationen zu oxidieren^[83] und zum

anderen als Ligand an Kupfer(I)-Kationen koordinieren kann (vgl. Kap. 3.7.6). Es wird vermutet, dass hier aufgrund der Koordination von Dimethylsulfoxid dynamische Austauschprozesse auftreten, die zur Verbreiterung der Signale führen.

3.7 Syntheseübersicht von Diphenanthrolin **8**

Parallel zur Synthese von Diphenanthrolin **7** wurde eine weitere Synthesestrategie entwickelt, um das Diphenanthrolin **8** zu synthetisieren (vgl. Abb. 3.32). Ausgehend vom Phenanthrolin **10** sollte in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung das Phenanthrolin **26** hergestellt werden. Anschließend sollte das Phenanthrolin **26** mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine umgesetzt werden. Des Weiteren sollten Pentaethylenglykol- und Hexaethylenglykolketten als Sicherheitsleine integriert werden. Die Estergruppen des verknüpften Diphenanthrolins **27** sollten als nächstes hydrolysiert werden, sodass freie Carboxygruppen erhalten werden können.

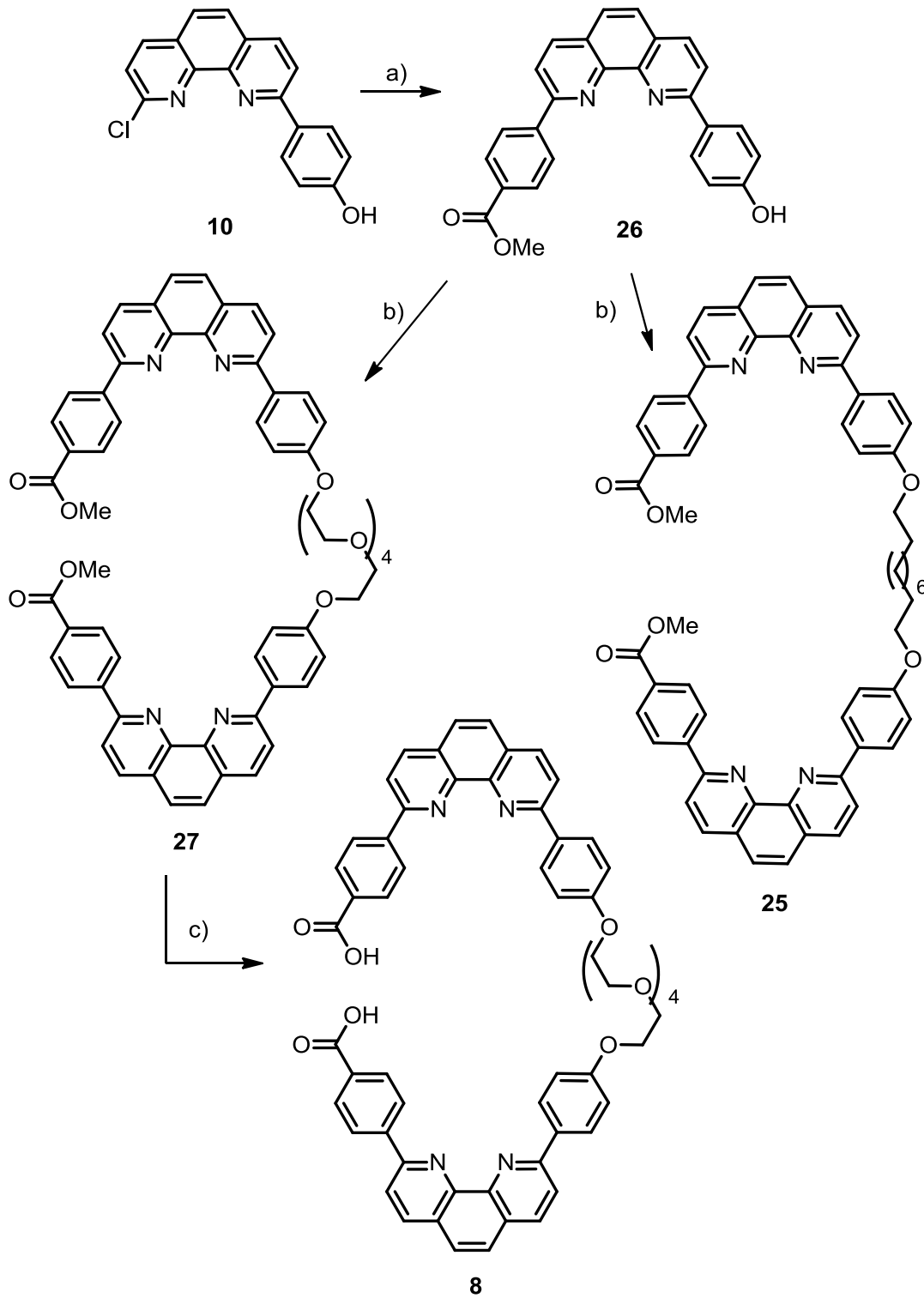


Abb. 3.32: Syntheseübersicht zur Herstellung von Phenanthrolin **8**: a) Suzuki-Miyaura-Kupplung, b) Veretherung und c) Hydrolyse.

3.7.1 4-[9-(4-Hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-2-diyl]benzoesäuremethylester (**26**)

Für die Darstellung von Diarylphenanthrolin **26** wurden das Phenol **10** und 4-(Methoxycarbonyl)benzolboronsäure (**22**) in 1,2-Dimethoxyethan und deionisiertem Wasser gelöst, mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Natriumcarbonat als Base versetzt und für 1 d unter Rückfluss gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Reinigung wurde das Phenanthrolin **26** in einer Ausbeute von 46 % erhalten.

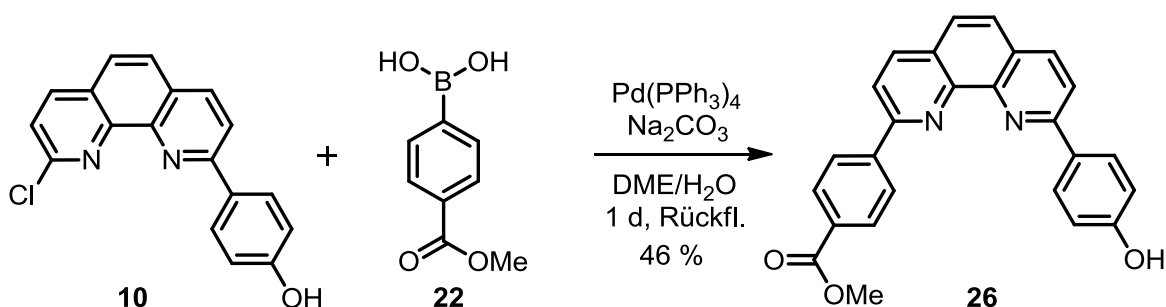


Abb. 3.33: Synthese von Phenanthrolin **26** mittels Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Um die Ausbeuten zu optimieren, könnte ein anderes Katalysator-Liganden-System für die Suzuki-Miyaura-Kupplung verwendet werden. Die Liganden können dabei aufgrund ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften Einfluss auf einzelne Katalyseschritte haben. So können starke σ -Donorliganden die Elektronendichte am Metallzentrum erhöhen und die oxidative Addition somit beschleunigen. Sterisch anspruchsvolle σ -Donorliganden hingegen beeinflussen die reduktive Eliminierung durch das Herabsetzen der Aktivierungsbarriere.^[62, 65] Da die Synthese mit 46 % Ausbeute jedoch verlässlich ist, wurden keine weiteren Katalysator-Liganden-Systeme getestet.

3.7.2 Verknüpfung von Phenanthrolin **26** zum Diphenanthrolin **25** und **27**

Im nächsten Syntheseschritt sollte das Phenanthrolin **26** mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine verknüpft werden. Die Verbrückung zweier Phenanthroline sollte durch Veretherung mittels einer Williamson-Ethersynthese durchgeführt werden, da nach der Mitsunobu-Reaktion das Triphenylphosphinoxid oft schwer zu entfernen ist.

Im ersten Versuch wurden das Phenanthrolin **26** und 1,10-Dibromdecan mit Kaliumcarbonat in wasserfreiem Dimethylformamid für 7 d bei 80 °C gerührt (vgl. Abb. 3.34). Um Dimethylformamid zu entfernen, wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur Diethylether zur Reaktionslösung gegeben und mehrmals mit deionisiertem Wasser gewaschen. Allerdings konnte das gewünschte Produkt **25** nach säulenchromatographischen Reinigung nicht erhalten werden.

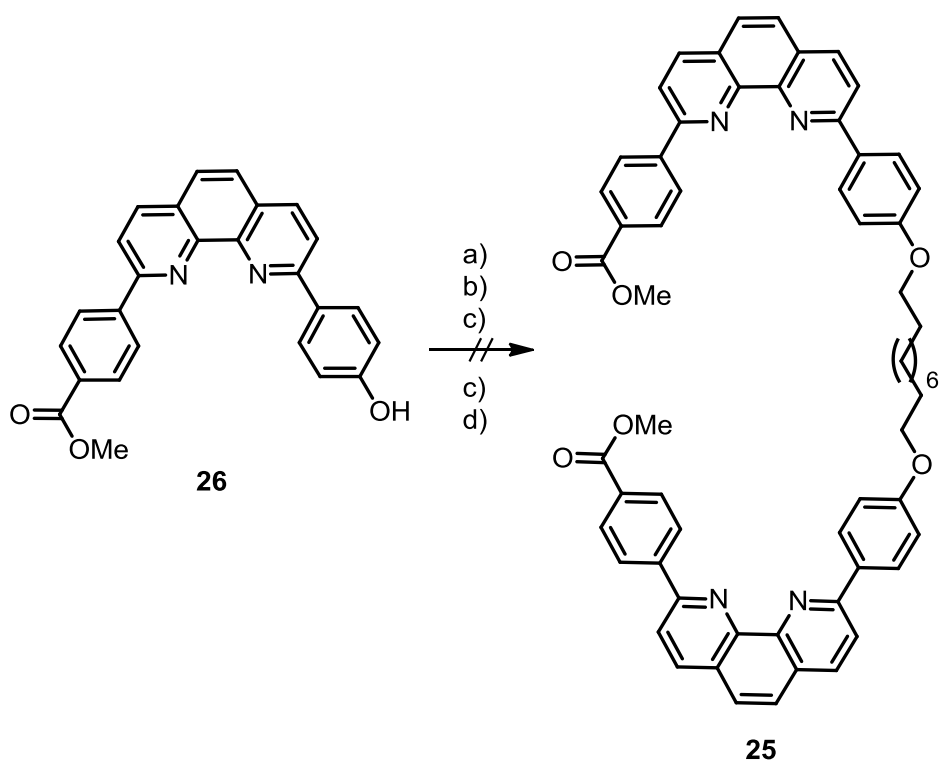


Abb. 3.34: Versuche zur Einführung der Decamethylenkette als Sicherheitsleine: a) 1,10-Dibromdecan, K_2CO_3 , wasserfr. DMF, 80 °C, 7 d; b) 1,10-Dibromdecan, DBU, wasserfr. DMF, 80 °C, 4 d; c) 1,10-Dioddecan, K_2CO_3 , wasserfr. Aceton, 60 °C, 3 d; d) 1,10-Dioddecan, K_2CO_3 , wasserfr. DMF, 80 °C, 3 d; e) 1,10-Decandiol, PPh_3 , DIAD, wasserfr. THF, Raumtemp. für 2 d, Rückfl. für 3 d.

In einem weiteren Ansatz wurde als Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) verwendet, da DBU zum einen eine stärkere Base als Kaliumcarbonat ist und zum anderen eine deutlich bessere Löslichkeit in Dimethylformamid aufweist. Jedoch konnte auf diese Weise nur das verunreinigte Edukt **26** zurückgewonnen werden.

Da Iodide eine höhere Nucleophilie als Bromide aufweisen und Iod eine bessere Abgangsgruppe als Brom ist, wurde im nächsten Versuch 1,10-Dioddecan verwendet. Dabei wurde der Ansatz mit Kaliumcarbonat in Aceton für 3 d bei 60 °C

gerührt. Das Rohprodukt wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht, wobei das Phenanthrolin **25** entstanden ist, allerdings konnte dieses durch säulenchromatographischer Reinigung nicht isoliert werden.

Auch 3 d Rühren in Dimethylformamid führte nicht zum gewünschten Produkt **25**. Des Weiteren wurde versucht, das Phenanthrolin **25** in einer Mitsunobu-Reaktion herzustellen. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur wurde das Edukt **26** nicht umgesetzt. Daher wurde 3 d zum Sieden erhitzt. Auch hier konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Da sich die Einführung der Decamethylenkette als schwierig erwies, wurde versucht, eine Hexaethylenglykolkette als Sicherheitsleine zu integrieren. Da aber in einer Mitsunobu-Reaktion häufig mehrere Nebenprodukte bzw. Abfallprodukte entstehen und das Abtrennen von Triphenylphosphinoxid problematisch ist, sollte auch hier die Verknüpfung mittels Williamson-Ethersynthese erfolgen. Dazu sollte Hexaethylenglykol (**28**) modifiziert werden, indem die Hydroxygruppen in gute Abgangsgruppen überführt werden sollten.

Die Tosylierung von Hexaethylenglykol (**28**) ist literaturbekannt und wurde in Anlehnung an die Literaturmit leichter Abwandlung durchgeführt (vgl. Abb. 3.35).^[84] Hierbei wurde die deutlich stärkere Base Natriumhydrid statt Kaliumhydroxid verwendet. Das mit Paraffinöl versetzte Natriumhydrid wurde in Dichlormethan vorgelegt, mit Glykol **28** versetzt und auf 0 °C gekühlt. Unter Eiskühlung wurde in Dichlormethan gelöstes 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid dazugetropft und anschließend für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Paraffinöl, durch Waschen mit *n*-Hexan und Acetonitril entfernt. Allerdings konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

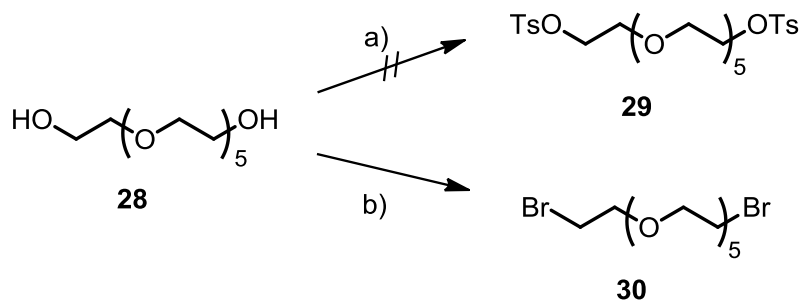


Abb. 3.35: Versuch zur Modifizierung von Hexaethylenglykol (**28**), a) NaH, TsCl, CH₂Cl₂, 16 h bei Raumtemp. b) PPh₃, CBr₄ in wasserfr. THF, 18 h bei Raumtemp.

Mittels der Appel-Reaktion lassen sich Hydroxygruppen zu Bromiden und somit zu guten Abgangsgruppen substituieren. Die Synthese des Hexaethylendibromids **30** ist ebenfalls literaturbekannt^[85] und wurde in Anlehnung an die Vorschrift von FISCHMANN^[86] mit leichter Modifizierung durchgeführt. Das Glykol **28** wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und unter Eiskühlung wurden Triphenylphosphin sowie Tetrabrommethan dazugegeben. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts können die Signale sowohl dem Hexaethylenbromid **30** als auch dem eingesetzten Glykol **28** zugeordnet werden. Das Signal bei 3.08 ppm wird der Hydroxygruppe zugeordnet. Dies spricht dafür, dass es sich um das nicht-umgesetzte Edukt **28** handelt. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab jedoch, dass es sich um das Bromid **30** handelt. Zusätzlich ist zu erkennen, dass Triphenylphosphinoxid nicht vollständig ausgefallen war und das vermeintliche Produkt **30** damit verunreinigt war. Nach Filtration über Kieselgel wurde das Triphenylphosphinoxid zwar entfernt, allerdings wurde eine Spezies mit zusätzlichen Verunreinigungen erhalten, die vorher nicht beobachtet und daher auch nicht weiter charakterisiert wurden.

Da Hexaethylenglykol (**28**) auf diese Weise nicht modifiziert werden konnte, wurde im nächsten Schritt Pentaethylenglykol (**31**) verwendet, da dieses um eine Ethylglykol-einheit kleiner und damit möglicherweise leichter zu isolieren ist. Diese Reaktion ist ebenfalls literaturbekannt und wurde mit leichter Modifikation nach der Vorschrift durchgeführt (vgl. Abb. 3.36).^[87] Die Reaktion wurde analog der oben beschriebenen Tosylierung von Glykol **28** durchgeführt. Das gewünschte Produkt **32** konnte mit einer guten Ausbeute von 65 % erhalten werden.

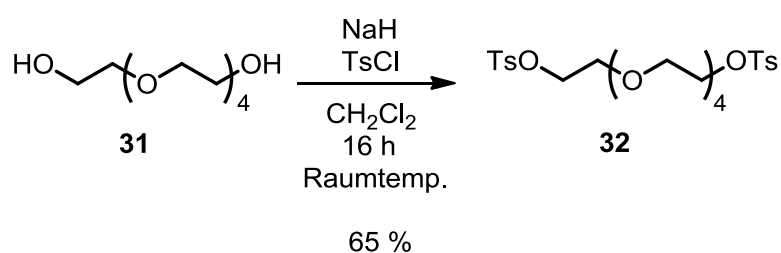


Abb. 3.36: Tosylierung der Hydroxygruppen in Pentaethylenglykol.

Das Ditosylat **32** wurde in der darauf folgenden zweifachen Reaktion als Verbrückungseinheit des Phenanthrolins **26** in einer doppelten Williamson-Ethersynthese umgesetzt (vgl. Abb. 3.37). Dabei wurde das Phenanthrolin **26** mit Kaliumcarbonat in wasserfreiem Aceton für 30 min bei 60 °C gerührt und anschließend mit Ditosylat **32** versetzt, wobei die Reaktionslösung anschließend für 3 d bei 60 °C gerührt wurde.

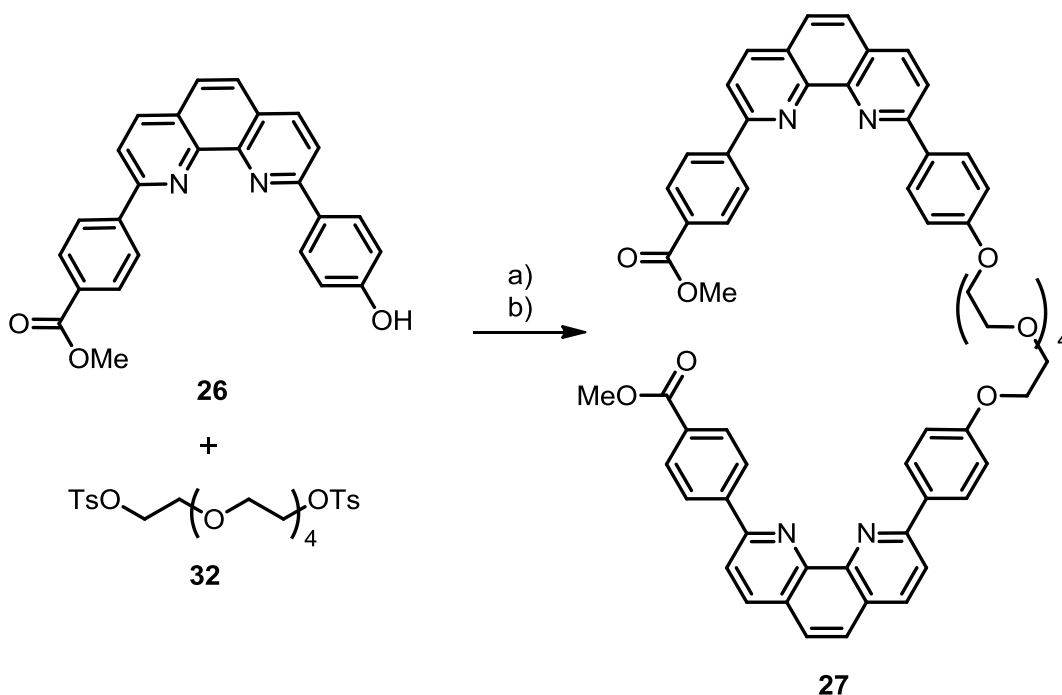


Abb. 3.37: Doppelte Williamson-Ethersynthese von Phenanthrolin **26** zum Diphenanthrolin **27**: a) K_2CO_3 , wasserfr. Aceton, 3 d bei 60 °C, 22 %; b) K_2CO_3 , wasserfr. DMF, 4 d bei 80 °C, 57 %.

Nach wässriger Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Reinigung wurde das Diphenanthrolin **27** mit einer Ausbeute von 22 % isoliert. Neben dem gewünschten Produkt **27** konnten mittels Dünnschichtchromatographie weitere Spezies beobachtet werden. Vermutlich ist eine dieser Spezies dem monosubstituierte Nebenprodukt sowie dem nicht-umgesetzten Phenanthrolin **26** zuzuordnen.

Um die Reaktion bei höherer Temperatur durchzuführen, wurde in einem analogen Ansatz Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet. Mit einer Reaktionstemperatur von 80 °C und einer Reaktionsdauer von 4 d konnte die Ausbeute von 22 % auf 57 % gesteigert werden.

3.7.3 $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **27** mit Lithiumperchlorat

Im Folgenden sollte das Diphenanthrolin **27** auf sein Koordinationsverhalten mit Metallionen wie Lithium-Ionen und Kupfer(I)-Ionen untersucht werden. Dazu wurde zunächst eine $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **27** mit Lithiumperchlorat durchgeführt. Die Verwendung des Lithium-Ions bringt dahingehend den Vorteil, dass aufgrund der Kronenether-ähnlichen Struktur des Diphenanthrolins **27** eine Präorganisation erfolgt. Die Ethersauerstoffe können an das Lithium-Ion koordinieren, sodass die beiden Phenanthrolineinheiten sich annähern und wiederum an das Lithium-Ion koordinieren.

Für die Untersuchung des Diphenanthrolins **27** mit Lithium-Ionen wurde zunächst eine Lösung mit bekannter Konzentration des Diphenanthrolins **27** hergestellt. Dazu wurde das Diphenanthrolin **27** in 500 μL deuteriertem Chloroform/Acetonitril gelöst und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde eine Stammlösung mit gleicher Konzentration von Lithiumperchlorat in deuteriertem Acetonitril/Chloroform hergestellt, die in fünf Schritten zum Phenanthrolin **27** zugegeben wurde, wobei nach jeder Zugabe eine Messung erfolgte. Die aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abb. 3.38 gezeigt.

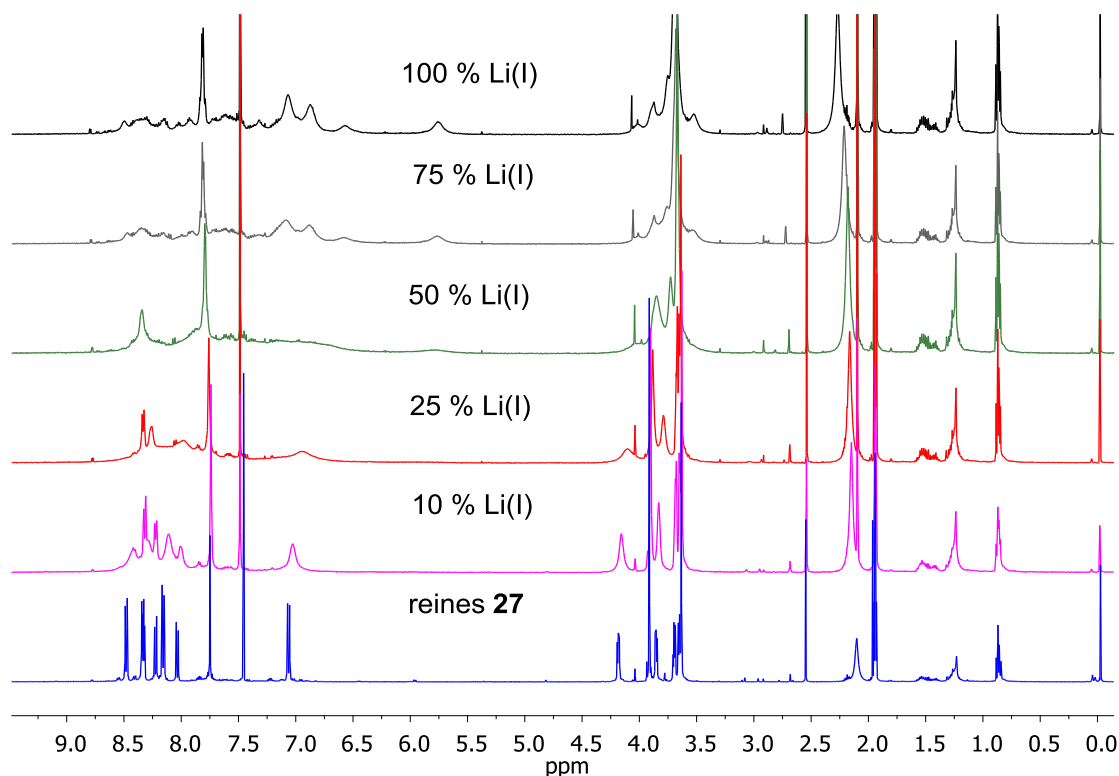


Abb. 3.38: ^1H -NMR-Titration von Diphenanthrolin **27** mit Lithiumperchlorat in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$: Messung von Diphenanthrolin **27** (in blau), Diphenanthrolin **27** mit 10 % Li^+ (in magenta), Diphenanthrolin **27** mit 25 % Li^+ (in rot), Diphenanthrolin **27** mit 50 % Li^+ (in grün), Diphenanthrolin **27** mit 75 % Li^+ (in grau) und Diphenanthrolin **27** mit 100 % Li^+ (in schwarz).

Aus den Messungen geht hervor, dass schon nach der ersten Zugabe von Lithium-Ionen eine Verbreiterung der Signale eintritt. Die Verbreiterung kann wiederum durch dynamische Austauschprozesse zustande kommen. Dies könnte daran liegen, dass das Lithium(I)-Kation innerhalb des Diphenanthrolins **27** von Phenanthrolineinheiten komplexiert wird oder von den Ethersauerstoffen in der Sicherheitsleine, sodass bei 298 K eine Koaleszenz der Signale beobachtet wird.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden Tieftemperatur-Messungen durchgeführt, um die dynamischen Prozesse auf der NMR-Zeitskala zu verfolgen. Die dazu aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren sind in Abb. 3.39 gezeigt, wobei nur ein Ausschnitt des Tieffeldes gezeigt ist. Bei einer Temperatur von 248 K ist eine deutliche Aufspaltung der Signale zu sehen, da aufgrund der Temperaturniedrigung die Molekülbewegungen zur NMR-Zeitskala langsamer werden. Dies bestätigt die vermuteten dynamischen Prozesse, was jedoch dazu führt, dass das Lithium-Kation als

Komplexion für darauf folgende AFM-Experimente, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ungeeignet ist.

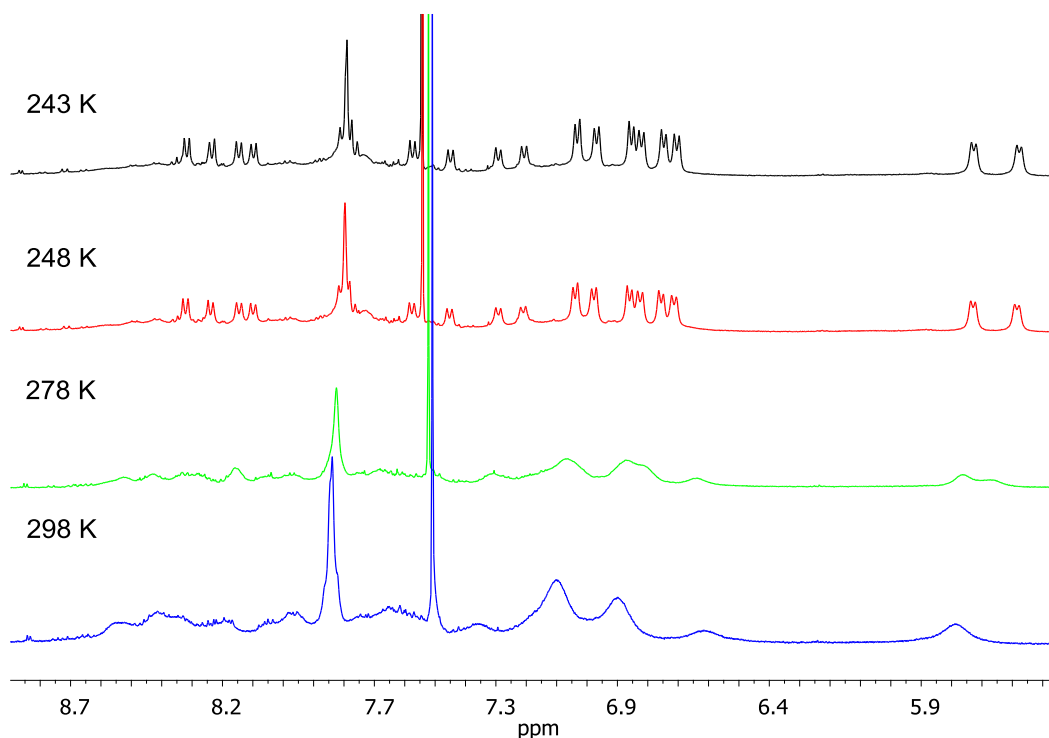


Abb. 3.39: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ von Diphenanthrolin **27** und Lithiumperchlorat bei verschiedenen Temperaturen.

3.7.4 ^1H -NMR-Titration von Diphenanthrolin **27** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat

Für die Untersuchung mit Kupfer(I)-Kationen wurde als Kupferquelle erneut Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat verwendet. Da das Diphenanthrolin **27** sich nicht wie die Kupferquelle in deuteriertem Acetonitril löste, wurden die Messungen in einem Lösungsmittelgemisch aus deuteriertem Chloroform und Acetonitril durchgeführt. Um die erhaltenen Spektren möglichst genau miteinander vergleichen zu können, wurde stets in dieselbe Probe titriert. Auch hier wurde zunächst eine Lösung mit bekannter Konzentration des Diphenanthrolins **27** hergestellt, indem Diphenanthrolin **27** in 500 μL deuterierten Chloroform und Acetonitril gelöst wurde.

In Abb. 3.40 sind die ^1H -NMR-Spektren abgebildet. Schon bei einer Anwesenheit von 25 % Kupfer(I)-Kationen ist zu erkennen, dass neue kleine Signale neben dem nicht-komplexierten Diphenanthrolin **27** vorliegen.

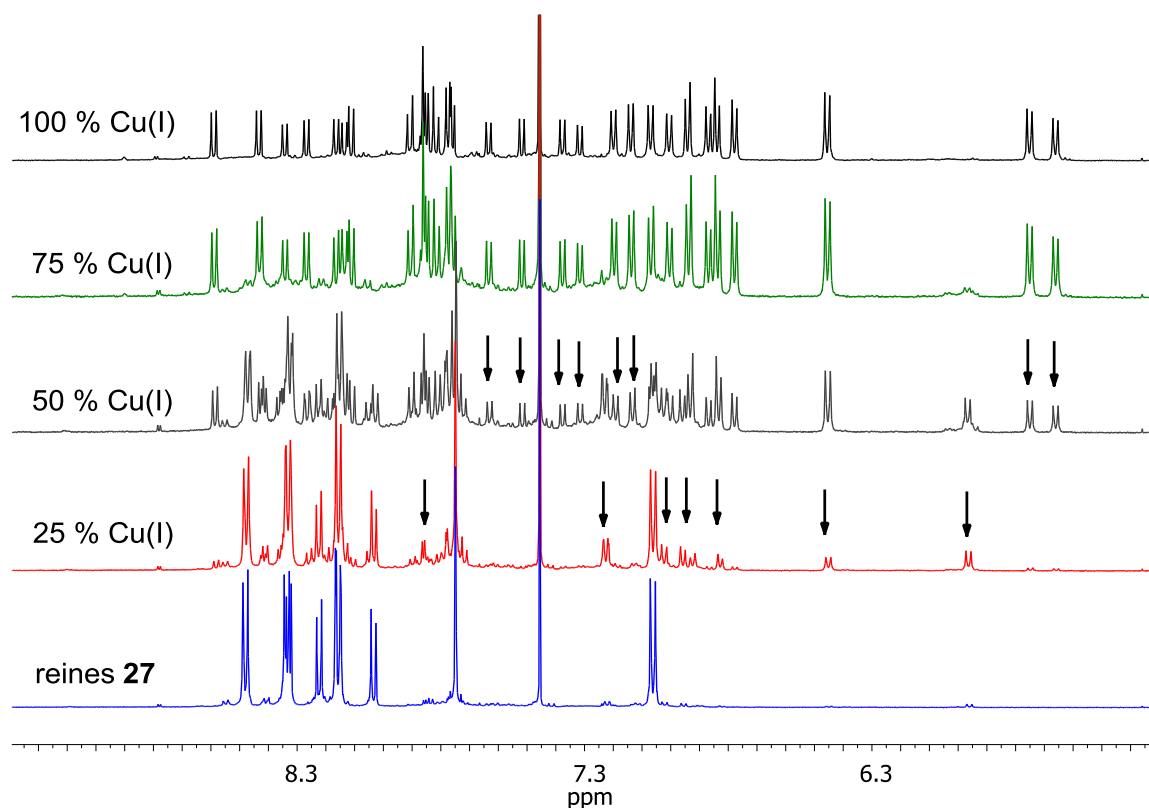


Abb. 3.40: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ von Diphenanthrolin **27** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat: Messung von reinem Diphenanthrolin **27** (in blau), Diphenanthrolin **27** mit 25 % Cu(I) (in rot), Diphenanthrolin **27** mit 50 % Cu(I) (in grau), Diphenanthrolin **27** mit 75 % Cu(I) (in grün), Diphenanthrolin **27** mit 100 % Cu(I) (in schwarz).

Bei einer Konzentration von 50 % Kupfer(I)-Kationen können weitere neue Signale beobachtet werden, die zur komplexierten Spezies **27·Cu(I)** gezählt werden können. Bei dem Äquivalenzpunkt (100 % Kupfer(I)-Kationen) müssten die Signale des freien Diphenanthrolins **27** ganz verschoben sein oder in weitere Signale aufspalten, da mit der Komplexbildung die vorhandene Symmetrie der beiden Phenanthrolineinheiten aufgehoben wird, weshalb statt 7 Dubletts an dieser Stelle 14 Dubletts erwartet werden.

Allerdings wurden hier zwei Signalsätze erhalten, die zudem unterschiedliche Intensitäten aufweisen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass hier mindestens eine weitere Spezies vorliegt. Ein zweiter Signalsatz könnte sich damit erklären lassen, dass sich neben dem gewünschten intramolekularen Komplex **27·Cu(I)**, ein Kupfer(I)-Ion mit zwei Phenanthrolineinheiten in einem Molekül, ein intermolekularer Komplex **27_n·Cu(I)_n**, ein Kupfer(I)-Ion mit zwei Phenanthrolineinheiten von zwei verschiedenen Molekülen, gebildet hat (vgl. Abb. 3.41). Das Gleichgewicht der Bil-

dung von intra- bzw. intermolekularen Komplexen sollte konzentrationsabhängig sein, sodass sich ab einer gewissen Verdünnung bevorzugt nur noch der intramolekulare Komplex bilden sollte. Dies liegt daran, dass bei einer hohen Verdünnung die Wahrscheinlichkeit für eine intermolekulare Komplexbildung geringer wird als für eine intramolekulare Komplexbildung.

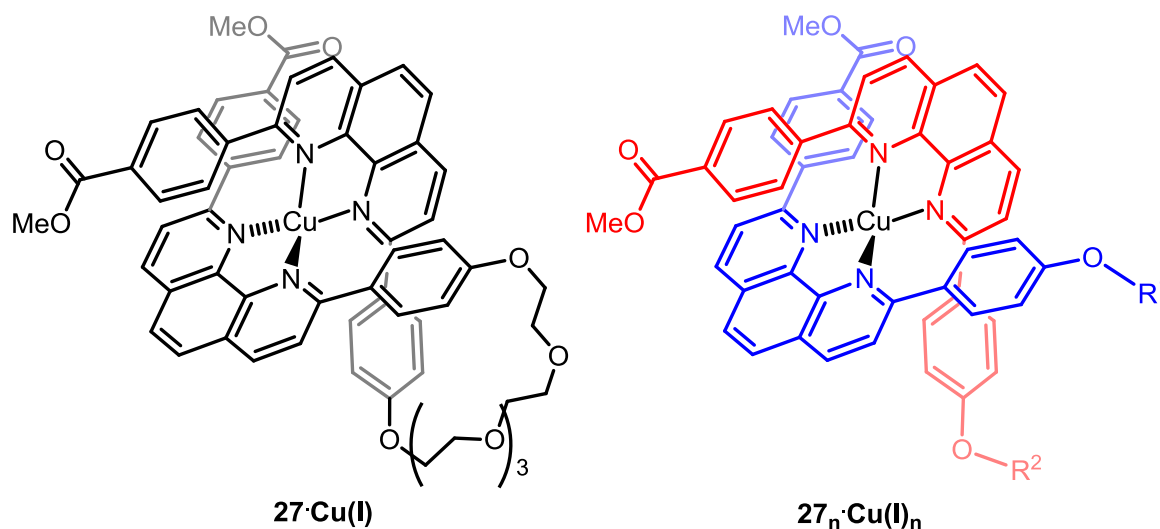


Abb. 3.41: Intramolekularer Kupfer(I)-Komplex **27·Cu(I)** mit zwei koordinierten Phenanthrolineinheiten eines Moleküls (links) und intermolekularer Kupfer(I)-Komplex **27_n·Cu(I)_n** mit zwei koordinierten Phenanthrolineinheiten aus zwei Molekülen. R¹ und R² stehen für die Sicherheitsleine sowie die zweite Phenanthrolineinheit von **27** verschiedener Moleküle.

Um zu überprüfen, ob ein intermolekularer Komplex **27_n·Cu(I)_n** vorliegt, wurden Verdünnungsreihen durchgeführt und diese ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Verdünnungsexperimente sind in Abb. 3.42 gezeigt. Zu erkennen ist, dass schon bei einer Verdünnung von 13.8 mM auf 3.45 mM einige Signalintensitäten abnehmen und schließlich bei einer Verdünnung auf 0.55 mM fast ganz verschwinden. Damit konnte die Bildung eines intermolekularen Komplexes bestätigt und mit einer Verdünnung auf 0.55 mM fast unterdrückt werden.

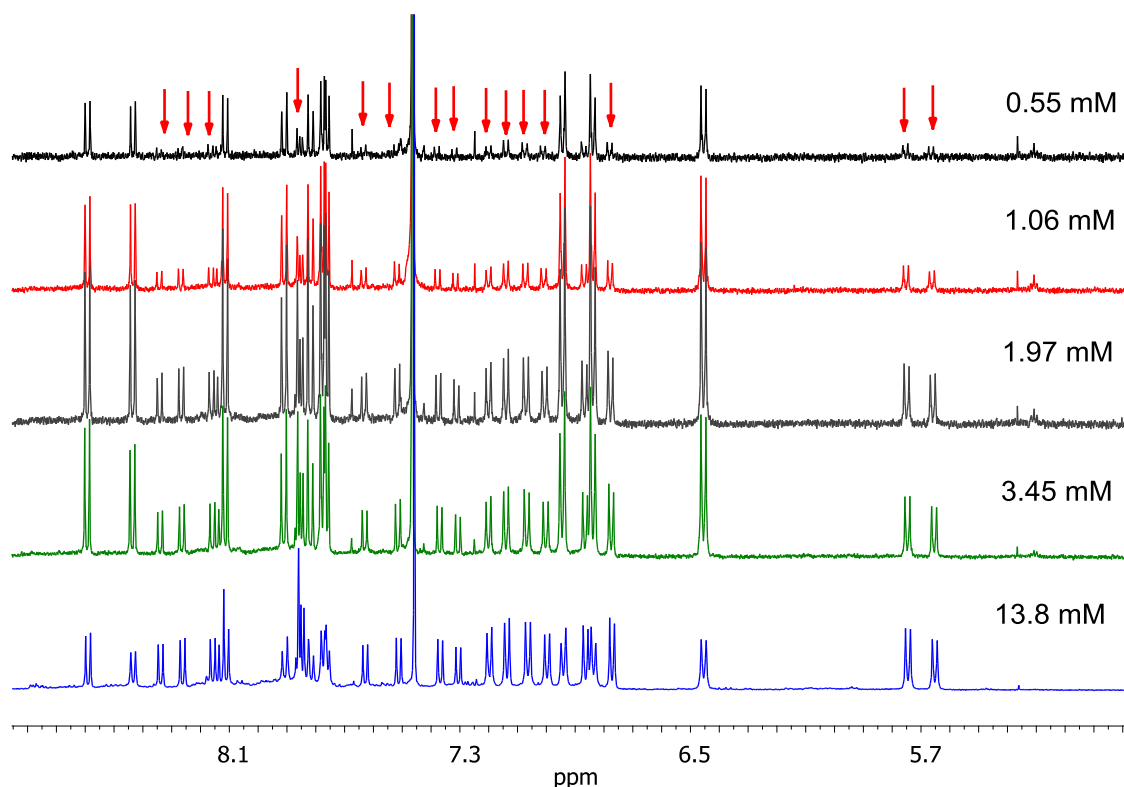


Abb. 3.42: Verdünnungsreihe von Diphenanthrolin **27** + 100 % Cu(I) in CD₃CN/CDCl₃: Gezeigt ist ein Ausschnitt der aromatischen Signale, dabei sind die abnehmenden Signale mit einem roten Pfeil gekennzeichnet.

Da die AFM-Experimente^[24, 44] bislang in Dimethylsulfoxid durchgeführt werden, wurde des Weiteren überprüft, ob der gebildete Komplex **27·Cu(I)** in Dimethylsulfoxid löslich und stabil ist. Dazu wurde das Lösungsmittel des gebildeten Komplexes **27·Cu(I)** mit den Konzentrationen von 3.45 mM und 1.97 mM entfernt und anschließend in deuteriertem Dimethylsulfoxid gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Signale zwar leicht verschoben, aber dem gebildeten intramolekularen Komplex **27·Cu(I)** zuzuordnen sind.

3.7.5 Synthese von Diphenanthrolin **8**

Die Anbindung der zu untersuchenden Moleküle am Cantilever sowie Trägermaterial auf dem Probenstisch im AFM-Experiment erfolgt über eine Kupplung von Aminen mit Carbonsäuren. Daher sollten im nächsten Schritt die Estergruppen von Diphenanthrolin **27** zu freien Carboxygruppen hydrolysiert werden. Dazu wurden die im

Arbeitskreis LÜNING bekannten Reaktionsbedingungen von ähnlichen Systemen übernommen (vgl. Abb. 3.43).^[24, 44]

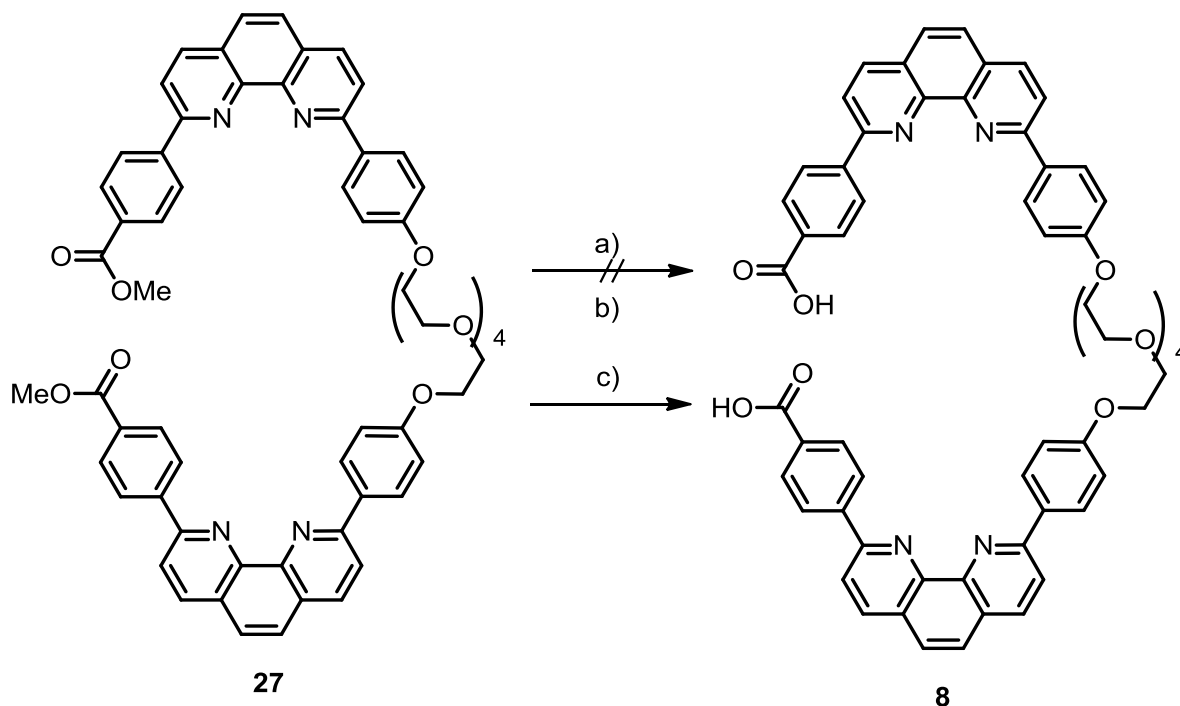


Abb. 3.43: Hydrolyse von Diphenanthrolin **27**: a) LiOH in THF/EtOH/H₂O, 1. 15 min bei 50 °C, 2. Raumtemp. für 15 h; b) LiOH in THF/EtOH/H₂O, Rückfl. für 1 d; c) LiOH in THF/H₂O, Rückfl. für 3 d.

Hierfür wurde das Diphenanthrolin **27** mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran, Ethanol und deionisiertem Wasser gelöst, für 15 min bei 50 °C gerührt und anschließend für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Bei einem weiteren Ansatz wurde die Reaktionslösung unter Rückfluss gerührt. Hierbei konnte das gewünschte Produkt **8** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Allerdings lagen weitere Nebenprodukte, vermutlich eine Diethylester-Spezies sowie eine Monoethylester-Spezies, vor.

Eine Umesterung des Diphenanthrolins **27** wird bei höheren Reaktionstemperaturen mit Ethanol als Lösungsmittel begünstigt, sodass in einem weiteren Versuch die Reaktion unter Abwesenheit von Ethanol durchgeführt wurde. Nach 3 d Rühren unter Rückfluss wurde in Anwesenheit eines Natriumacetat/Essigsäure-Puffersystems wässrig aufgearbeitet. Durch Waschen mit Tetrahydrofuran wurde das gewünschte Produkt **8** erhalten. Leichte Verunreinigungen durch Essigsäure sollten mittels

Destillation mit Toluol als Schleppmittel entfernen werden. Dies gelang jedoch nur teilweise.

3.7.6 $^1\text{H-NMR}$ -Titrations von Diphenanthrolin **8** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat und Silbernitrat

Im Folgenden sollte das erhaltene Diphenanthrolin **8** im Zuge einer $^1\text{H-NMR}$ -Titration mit Kupfer(I)-Kationen in Dimethylsulfoxid komplexiert und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Vorgehensweise war analog zur oben beschriebenen $^1\text{H-NMR}$ -Titration (vgl. Kap. 3.6.4). Nach der ersten Zugabe von 10 % Kupfer(I)-Kationen wurde ein stark verbreitertes Spektrum erhalten (vgl. Abb. 3.44). Nach einer weiteren Zugabe von 25 % Kupfer(I)-Kationen werden die Signale noch breiter. Dies deutet darauf hin, dass hier erneut ein dynamischer Austauschprozess vorliegt.

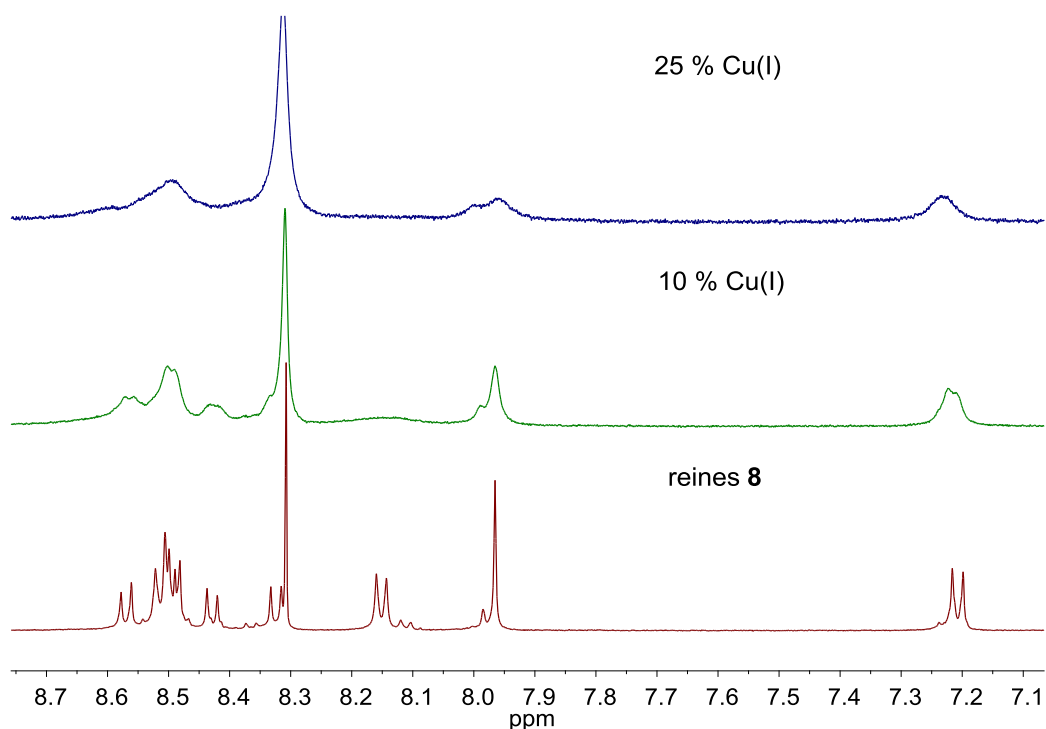


Abb. 3.44: $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **8** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat in DMSO- d_6 . Gezeigt ist ein Ausschnitt des Tieffeldbereiches.

Dimethylsulfoxid kann ebenfalls als Ligand an Kupfer(I)-Ionen koordinieren, sodass ein Ligandenaustausch zwischen Dimethylsulfoxid und den Phenanthrolinliganden vorliegen könnte. Zusätzlich spricht die rasche gelbe Verfärbung der Stammlösung,

die direkt vor der Messung angesetzt wurde, für eine mögliche Koordination von Dimethylsulfoxid an Kupfer(I).

In der Literatur^[83] ist beschrieben, dass Dimethylsulfoxid in der Lage ist, Kupfer(I)-Kationen zu Kupfer(II)-Kationen zu oxidieren. Kupfer(II)-Kationen sind wiederum paramagnetisch, was zur Verbreiterung der Signale führen würde. Allerdings wären in diesem Fall die Signale deutlich stärker ins Tieffeld verschoben, so dass an dieser Stelle wahrscheinlich keine Oxidation der Kupfer(I)- zu Kupfer(II)-Kationen vorliegt.

Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurden Messungen mit Silber-Kation in deuteriertem Dimethylsulfoxid durchgeführt. Dazu wurde die ¹H-NMR-Titration von Diphenanthrolin **8** mit Silbernitrat wie oben beschrieben durchgeführt. Die gemessene ¹H-NMR-Spektren sind in Abb. 3.45 gezeigt.

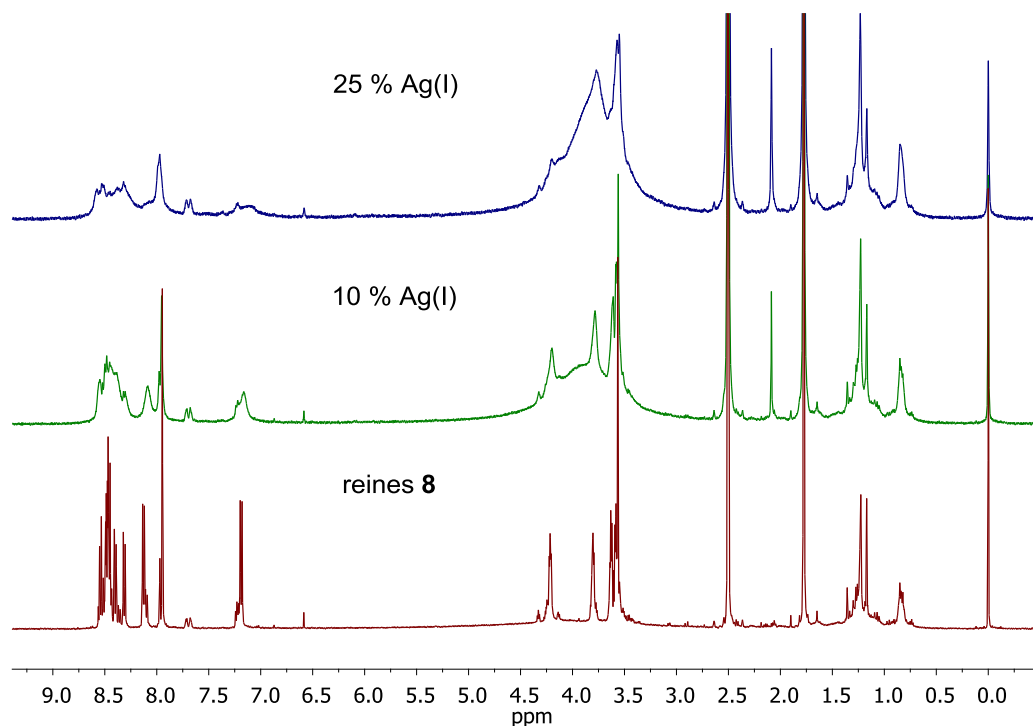


Abb. 3.45: ¹H-NMR-Titration von Diphenanthrolin **8** mit Silbernitrat in DMSO-d₆.

Nach der ersten Zugabe von 10 % Silber-Ionen sind keine Verschiebungen der Signale bzw. kein neuer Signalsatz zu erkennen, sondern wiederum starke Verbreiterungen der Signale zu sehen. Hier finden wahrscheinlich ebenfalls dynamische Austauschprozesse statt. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass Dimethylsulfoxid auch an Silber-Ionen koordiniert und ein Ligandenaustausch zwischen Dimethylsulfoxid und Diphenanthrolin **8** stattfindet. Des Weiteren sind die Ethersauerstoffe der

Pentaethylglykolkette in der Lage, an Silber-Ionen zu koordinieren. Daher können an dieser Stelle dynamische Austauschprozesse von Silber-Kation, die dem Lithium-Kation ähnlich sind, nicht ausgeschlossen werden.

Mit den obigen Ergebnissen wurde nun ersichtlich, dass Dimethylsulfoxid kein geeignetes Lösungsmittel in Kombination mit Kupfer(I)-Ionen ist. Silber-Ionen sowie Li-Ionen können aufgrund von dynamischen Austauschprozessen ebenfalls nicht als Metall-Ionen verwendet werden. Da jedoch das Diphenanthrolin **8** aufgrund der zwei freien Carboxygruppen in fast allen anderen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, sollten die Carboxygruppen zu Hydroxygruppen reduziert werden, um so die Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln zu erhöhen.

3.7.7 Versuch zur Reduktion zum Diphenanthrolin **33**

Das Diphenanthrolin **8** wurde in wasserfreiem Dichlormethan vorgelegt, mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid versetzt und unter Rückfluss für 3 d gerührt (vgl. Abb. 3.46). Mittels Dünnschichtchromatographie wurde die Umsetzung des Diphenanthrolins **8** verfolgt. Dabei wurden mehrere Verbindungen detektiert, unter anderem das nicht-umgesetzte Phenanthrolin **8**. Da Lithiumaluminiumhydrid keine gute Löslichkeit in Dichlormethan aufweist, wurde angenommen, dass die schlechte Umsetzung mit der Unlöslichkeit von Lithiumaluminiumhydrid zusammenhängt. Nach 8 d Rühren unter Rückfluss wurden vier Äquivalente Tetrabutylammoniumchlorid als Phasenkatalysator dazugegeben. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte jedoch keine Veränderung beobachtet werden.

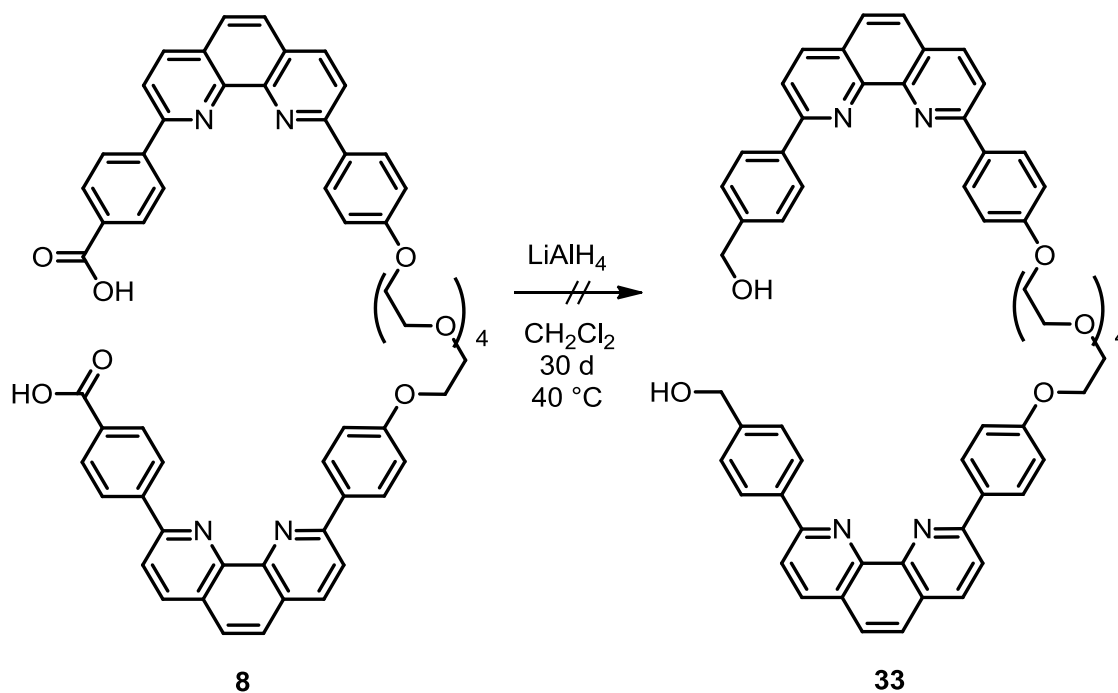


Abb. 3.46: Versuch zur Reduktion von Diphenanthrolin **33**.

Nach 30 d Rühren wurde die Reaktionslösung mit Methanol versetzt. Der entstandene Niederschlag und der Überstand wurden durch Dekantieren getrennt und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum des Überstands wurden nur aliphatische Protonen detektiert, sodass hier ausgeschlossen werden kann, dass es sich um das Startmaterial **8** oder das gewünschte Produkt **33** handelt.

Der Niederschlag konnte weder in deuteriertem Dimethylsulfoxid noch in deuteriertem Wasser vollständig gelöst werden. Daher sollte der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gelöst werden, was jedoch nicht vollständig gelang. Der nicht-gelöste Niederschlag und der Überstand wurde getrennt und erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Der angesäuerte Niederschlag löste sich nun in deuteriertem Dimethylsulfoxid. Allerdings konnten hier keine aromatischen Signale gefunden werden. Der Überstand wurde im Vakuum eingeeengt, wobei mehrmals deuteriertes Wasser zugesetzt wurde, damit vorhandenes Wasser durch deuteriertes Wasser vollständig ersetzt wurde, um anschließend NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Hier konnten aromatische Signale beobachtet werden, allerdings können die Signale weder dem Startmaterial **8** noch dem Diphenanthrolin **33** zugeordnet werden, sodass sich das Startmaterial **8** vermutlich zersetzt hat.

3.8 Aufbau von Phenanthrolin 9

Da die Reduktion der Carboxygruppen von Diphenanthrolin **8** zu Hydroxygruppen nicht gelang, sollte alternativ das Diphenanthrolin **9** synthetisiert werden. Bei dem Aufbau des Moleküls sollten die benötigten Hydroxygruppen zu Beginn der Syntheseroute eingeführt werden, um den Reduktionsschritt am Ende zu umgehen. Dazu wurde das Phenol **10** zunächst in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung mit dem Bororganyl **21** umgesetzt (vgl. Abb. 3.47).

Mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und sechs Äquivalenten Cäsiumcarbonat als Base wurden das Phenanthrolin **10** und das Bororganyl **21** in 1,2-Dimethoxyethan und deionisiertem Wasser für 1 d unter Rückfluss gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das Diarylphenanthrolin **34** mit einer relativ guten Ausbeute von 44 % erhalten. Da das Phenol **10** als Rohprodukt eingesetzt wurde und teilweise mit Dichlorid **4** verunreinigt war, konnte hier eine zweifache Suzuki-Miyaura-Kupplung beobachtet und das Nebenprodukt isoliert werden.

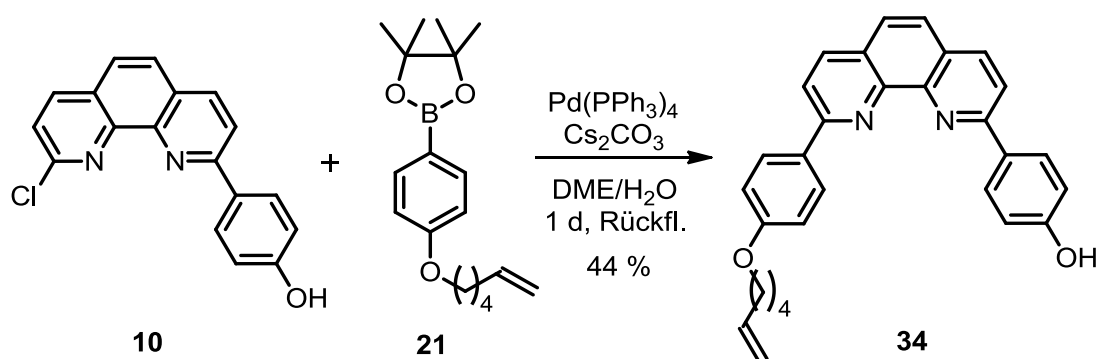


Abb. 3.47: Suzuki-Miyaura-Kupplung von Phenol **10** mit Bororganyl **21** zum Diarylphenanthrolin **34**.

Mit dem erhaltenen Diarylphenanthrolin **34** wurde nun im nächsten Schritt eine Olefinmetathese durchgeführt. Hierbei wurde als Katalysator Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium(II) (Grubbs-Katalysator 1. Generation) verwendet. Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre für 2 d in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt (vgl. Abb. 3.48).

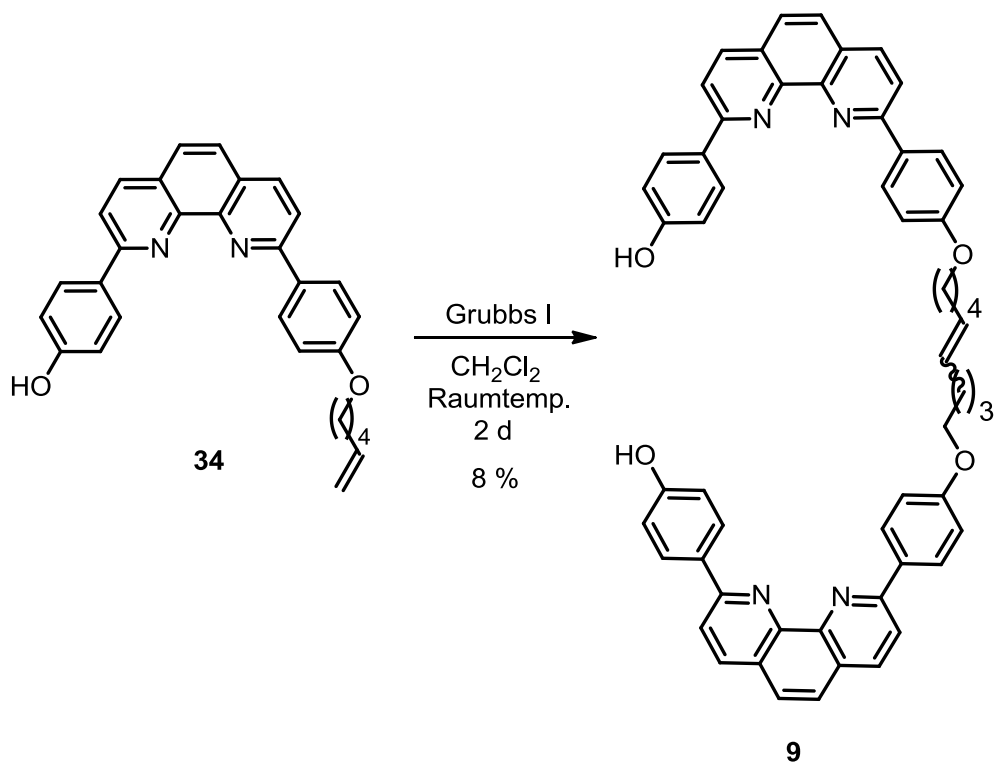


Abb. 3.48: Olefinmetathese von Phenanthrolin **34** zum Diphenanthrolin **9**.

Das Diphenanthrolin **9** konnte in der Ausbeute von 8 % erhalten werden. Das nicht-umgesetzte Phenanthrolin **34** konnte zum Teil wieder zurückgewonnen werden. Dabei wurde keine Isomerisierung als Nebenreaktion (siehe in Kap. 3.6.3) beobachtet. Möglicherweise liegt ein hoher Ausbeuteverlust an der Reinigungsmethode. Statt der säulenchromatographischen Reinigung könnte eine Umkristallisation durchgeführt werden.

3.9 Weitere Reaktionen für den Aufbau eines makrocyclischen Metallkomplexes

Neben den oben diskutierten Phenanthrolinen **5** - **9** wurden weitere Ansätze und Konzepte verfolgt, um Diphenanthroline für einen makrocyclischen Metallkomplex zu generieren. Diese sollen im folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert werden.

3.9.1 Versuch der Herstellung von Diphenanthrolin **36** und **37** über eine zweistufige Synthese

Um Reaktionsschritte einzusparen, sollten die Diphenanthroline **36** und **37** über die Phenol-Stufe **10** in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden. Im ersten Schritt sollte die Hydroxygruppe des Phenanthrolins **10** verethert werden, wobei gleichzeitig eine Estergruppe integriert werden sollte (vgl. Abb. 3.49). Dafür wurde das Phenanthrolin **10** mit Bromessigsäureethylester und Kaliumcarbonat in wasserfreiem Aceton für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Phenanthrolin **35** mit einer Ausbeute von 64 % erhalten werden.

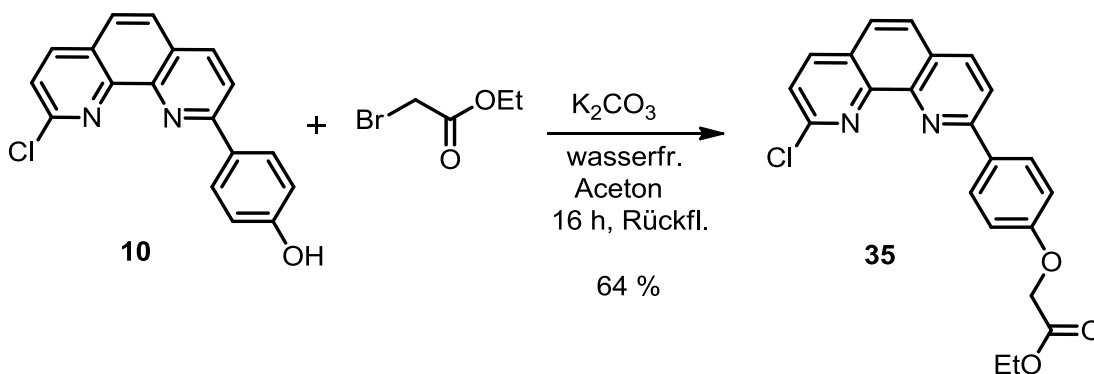


Abb. 3.49: Williamson-Ethersynthese mit Phenanthrolin **10** zum Phenanthrolin **35**.

Im zweiten Schritt sollte nun die Sicherheitsleine eingeführt werden. Im ersten Ansatz wurde mit dem Phenanthrolin **35** und dem Bororganyl **16** eine zweifache Suzuki-Miyaura-Kupplung durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Hier konnten nur Signale von Triphenylphosphinoxid zugeordnet werden. Weiterhin sind Signale vorhanden, die weder dem gewünschten Produkt **5** noch den Edukten **35** und **16** zugeordnet werden können.

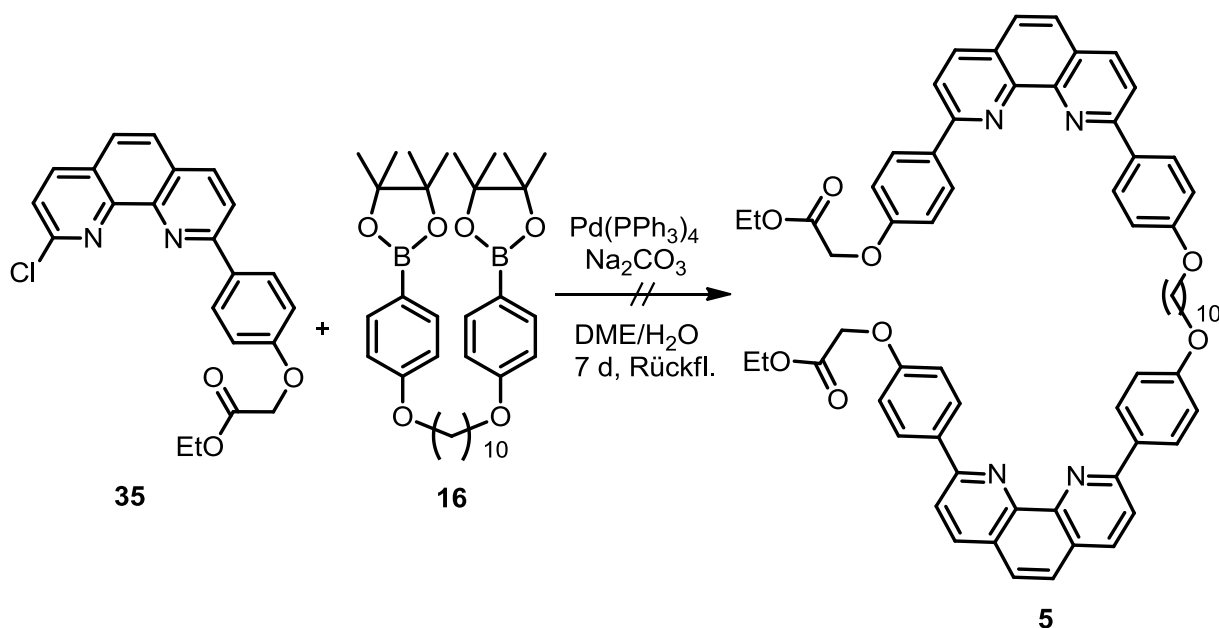


Abb. 3.50: Versuch der doppelten Suzuki-Miyaura-Kupplung von Phenanthrolin **35** mit der Borkomponente **16**.

Da eine doppelte Suzuki-Miyaura-Kupplung mit dem Bororganyl **16** zum Teil zu geringen Ausbeuten mit undefinierten Produkten oder Verunreinigungen oder teilweise zu keiner Umsetzung führt (vgl. Kap. 3.5.2), wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Im zweiten Ansatz wurde versucht, das Phenanthrolin **35** in einer Sonogashira-Kupplung umzusetzen (vgl. Abb. 3.51). Dafür wurde das Phenanthrolin **35** mit 1,7-Octadiin, Kupferiodid, Triethylamin und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in Tetrahydrofuran für 3 d bei 40 °C gerührt.

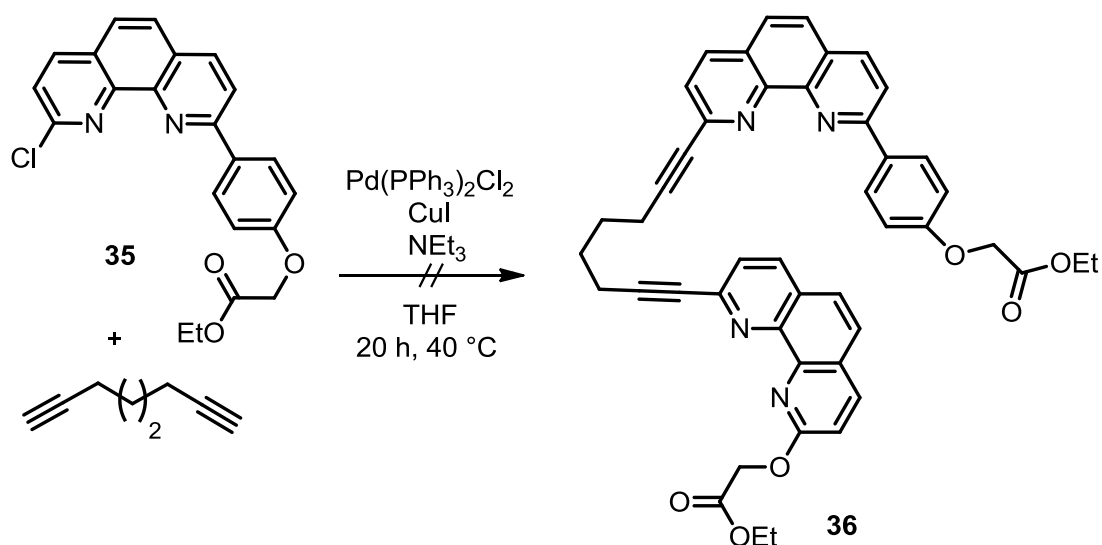


Abb. 3.51: Versuch, das Phenanthrolin **35** in einer zweifachen Sonogashira-Kupplung zum Diphenanthrolin **36** umzusetzen.

Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Allerdings konnte lediglich das Startmaterial **35** isoliert werden. Sonogashira-Kupplungen verlaufen mit Aryliodiden üblicherweise in sehr guten Ausbeuten.^[88, 89] Insofern könnte das Chlorid als Abgangsgruppe möglicherweise zu unreaktiv sein, sodass keine Umsetzung beobachtet werden könnte.

3.9.2 Aufbau zum Diphenanthrolin **40**

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ausreichend über die Verknüpfung der Sicherheitsleine, die aus Oligomethyleinheiten oder Oligoethylenglykoleinheiten bestehen soll, mittels Veretherung via doppelter Williamson-Ethersynthese oder Mitsunobu-Reaktion diskutiert. Da dies nur mit mäßigem Erfolg gelang, sollte die Verknüpfung durch eine doppelte Acylierung durchgeführt werden (vgl. Abb. 3.52).

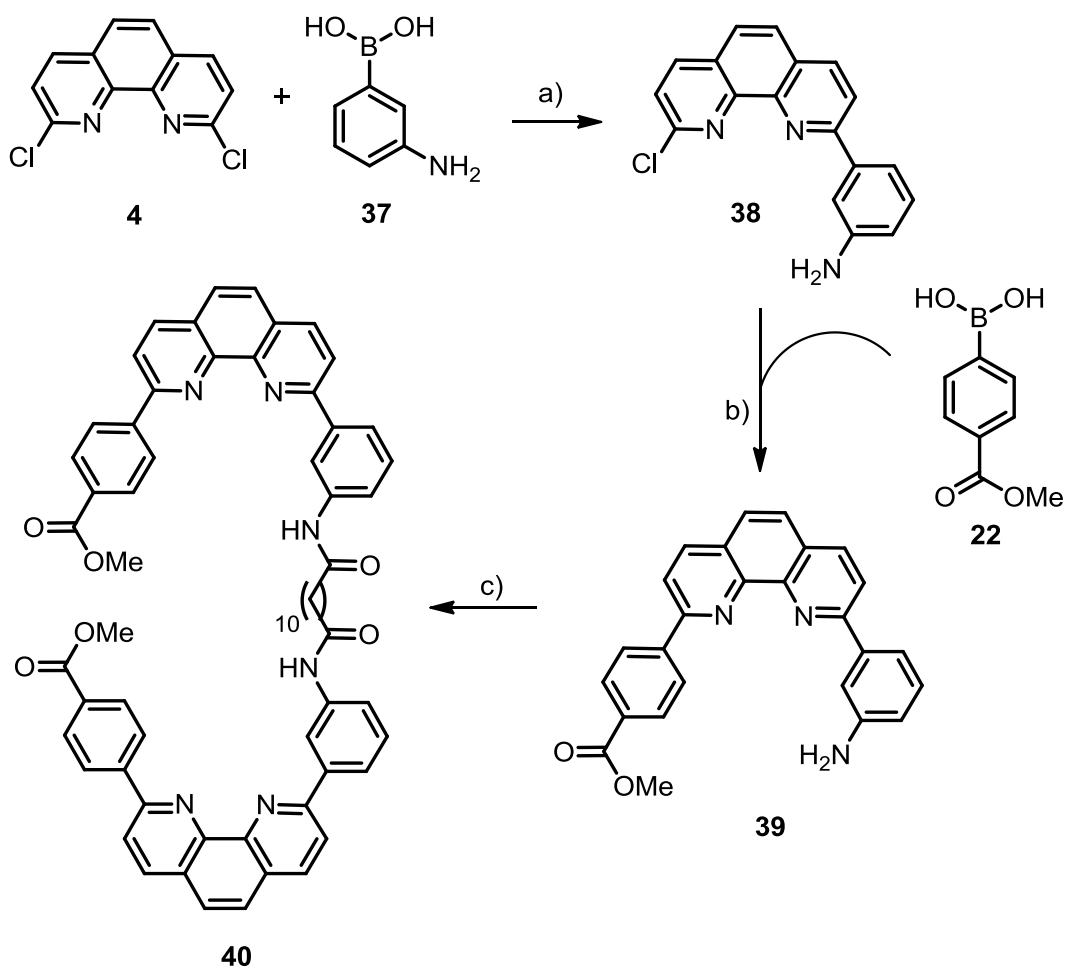


Abb. 3.52: Syntheseübersicht zum Diphenanthrolin **40**: a) Suzuki-Miyaura-Kupplung b) Suzuki-Miyaura-Kupplung c) doppelte Acylierung.

Zusätzlich befindet sich die Sicherheitsleine in der *meta*-Position, was möglicherweise bei der Komplexierung von Vorteil sein kann. Dadurch können die Phenanthrolineinheiten näher zueinander stehen, was eine Komplexierung begünstigen könnte.

Hierfür sollte das käufliche Amin-funktionalisierte Bororganyl **37** in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung mit Dichlorid **4** zum Phenanthrolin **38** umgesetzt werden. Anschließend sollte das Phenanthrolin **38** mit der Borkomponente **22**, die eine Estergruppe trägt, zum Phenanthrolin **39** gekuppelt werden. Im nächsten Schritt sollte das Phenanthrolin **39** mit Dodecandisäuredichlorid acyliert werden.

Zunächst wurde das Dichlorid **4** in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung mit 3-Aminophenylboronsäure (**37**) umgesetzt. Das Phenanthrolin **38** wurde mit einer Ausbeute von 40 % isoliert. Dabei wurde keine vollständige Umsetzung beobachtet und das Dichlorid **4** wurde zum Teil zurückgewonnen.

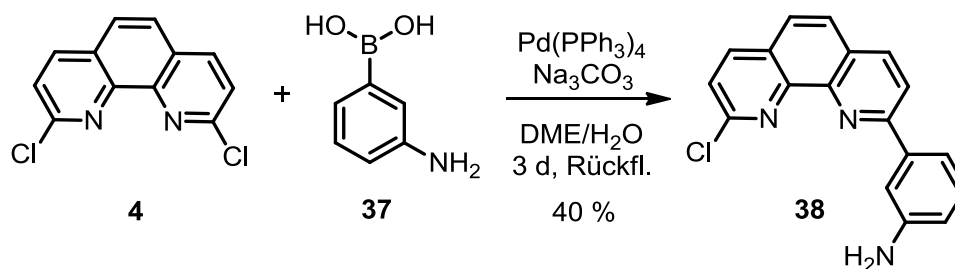


Abb. 3.53: Suzuki-Miyaura-Kupplung von Dichlorid **4** mit Boronsäure **37** zum Phenanthrolin **38**.

Die anschließende Suzuki-Miyaura-Kupplung verlief mit einer Ausbeute von 17 %. Ein Überschuss an Boronsäure **22** und eine längere Reaktionszeit führte zu keiner höheren Ausbeute. Möglicherweise könnte hier ein anderes Katalysator-Liganden-System zu höheren Ausbeuten führen.

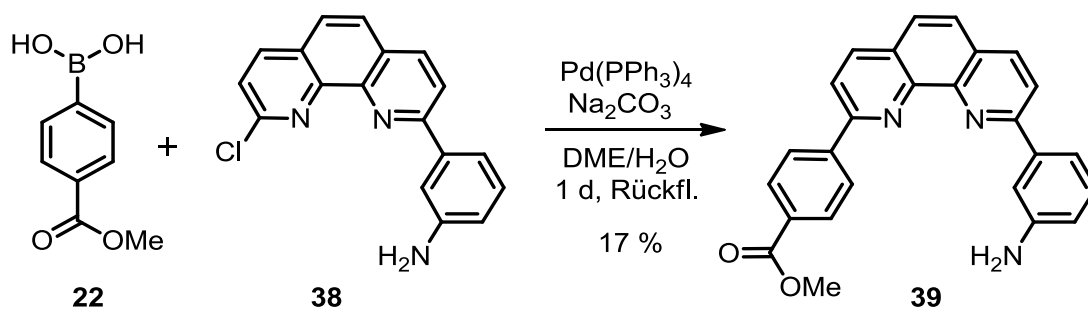


Abb. 3.54: Umsetzung von Phenanthrolin **38** zum Diarylphenanthrolin **39** mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Die Einführung der Sicherheitsleine sollte über eine doppelte Acylierung erfolgen. Hierfür wurde das Diarylphenanthrolin **39** mit Kaliumcarbonat in Dichlormethan vorgelegt und bei 0 °C mit Dodecandisäuredichlorid langsam versetzt, anschließend wurde für 1 h bei 0 °C gerührt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur fiel ein gelber Niederschlag aus. Analog wurde die Synthese mit Triethylamin als Base durchgeführt, wobei ebenfalls ein gelber Niederschlag ausfiel.

Der entstandene Niederschlag war in gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich und wurde daher in deuteriertem Dimethylsulfoxid NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signalsätze beobachtet. Mittels Massenspektrometrie konnte das gewünschte zweifach acylierte Produkt **40** sowie eine einfach acylierte Spezies detektiert werden. Durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester konnte das zweifach acylierte Produkt **40** mit einer Ausbeute von 23 % isoliert werden.

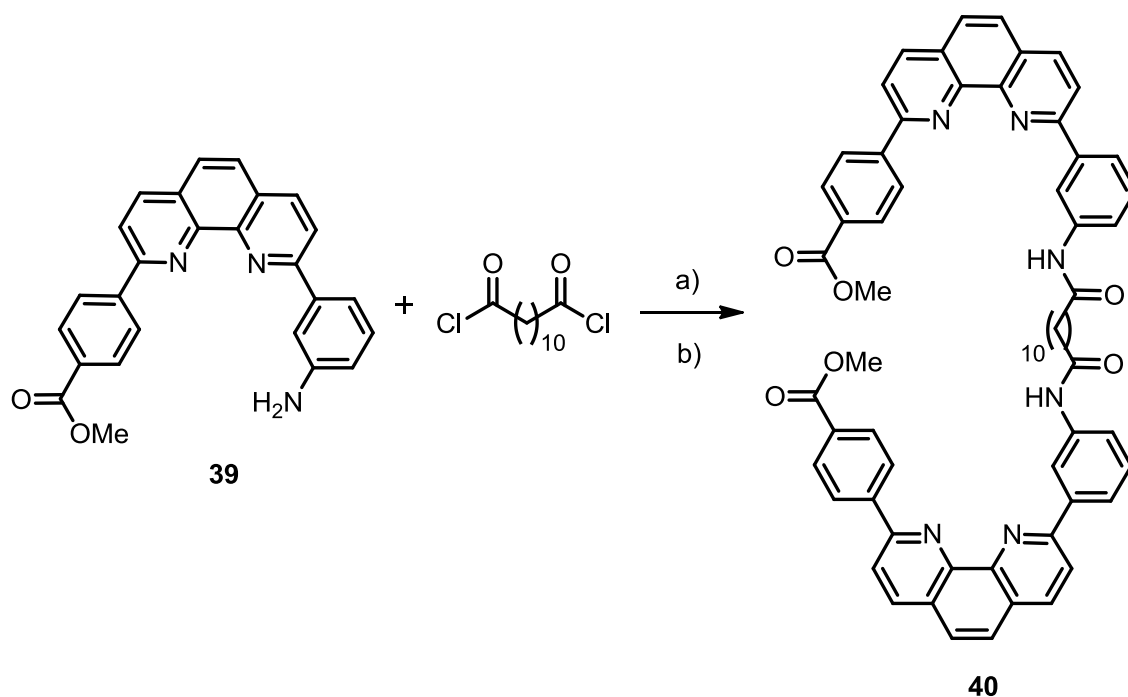


Abb. 3.55: Acylierung von Diarylphenanthrolin **39**: a) K₂CO₃, CH₂Cl₂, 0 °C → Raumtemp., 24 h; b) NEt₃, CH₂Cl₂, 0 °C → Raumtemp., 48 h.

Da das doppelt acylierte Produkt **40** eine ausreichende Löslichkeit wiederum nur in Dimethylsulfoxid für eine ¹H-NMR-Titration von Diphenanthrolin **40** mit Tetrakis(ace-tonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat aufweist, wurde an dieser Stelle auf eine ¹H-NMR-Titration verzichtet (vgl. Kap.3.7.6).

3.10 Terpyridine für den Aufbau von makrocyclischen Metallkomplexen

Neben Phenanthrolinen sind Terpyridine eine weitere interessante, koordinierende Einheit. Die Terpyridine erweitern für die Komplexierung die Auswahl an Metallionen, da diese mit zwei- und dreiwertigen Metallionen wie Eisen, Ruthenium, Nickel und Zink stabile oktaedrische Komplexe bilden können.^[90, 91]

Im Rahmen einer Bachelorarbeit verfolgte MAACK^[92] verschiedene Synthesestrategien, Diterpyridine zu synthetisieren. Beruhend auf diesen Ergebnissen und Erkenntnissen sollten weitere Bausteine für die Synthese des Diterpyridins zur Verfügung gestellt werden. Analog zu Diphenanthrolinen sollte das Diterpyridin eine Carboxygruppe für die Anbringung im AFM-Experiment enthalten sowie eine lange

Alkylkette als Sicherheitsleine, die zwei Terpyridineinheiten miteinander verknüpft (vgl. Abb. 3.56).

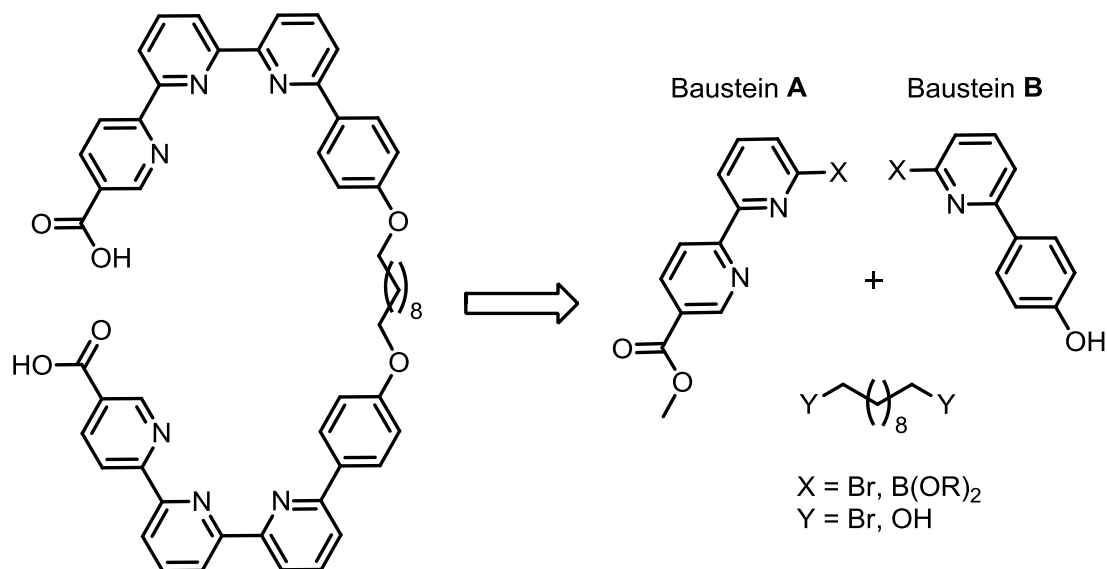


Abb. 3.56: Retrosynthetische Zerlegung des Diterpyridins nach MAACK^[92] in Baustein **A** und **B** sowie die Sicherheitsleine.

Der Baustein **A** sollte in Anlehnung an die Literatur^[93] mittels Suzuki-Miyaura-Kupplung erhalten werden, was jedoch nicht gelang. Zudem unternahm MAACK^[92] den Versuch, 2,6-Dibrompyridin (**41**) zu borylieren. Die Synthesen mit *n*-Butyllithium über einen Lithium-Halogen-Austausch, mit Magnesium über eine Grignardreaktion und eine Suzuki-Miyaura-Kupplung schlugen fehl.

Der Baustein **B** konnte mittels Suzuki-Miyaura-Kupplung hingegen mit einer Ausbeute von 54 % erfolgreich hergestellt werden.^[92] Hierbei wurde 2,6-Dibrompyridin (**41**) mit der Boronsäure **11** zum Phenol **42** gekuppelt (vgl. Abb. 3.57).

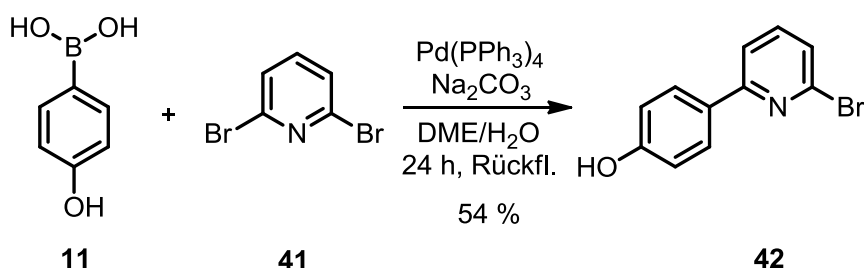


Abb. 3.57: Suzuki-Miyaura-Kupplung des 2,6-Dibrompyridins (**41**) mit Boronsäure **11**.¹

¹ Die Synthesanleitung befindet sich im Anhang (vgl. Kap. 8.1).

Weiter gelang MAACK die Schützung der Hydroxygruppen von Pyridin **42** mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran mit einer Ausbeute von 49 % (vgl. Abb. 3.58). Die Hydroxygruppe wurde für eine anschließende Metallierung mit Magnesium, Zinn, Zink und Bor geschützt, um einen störenden Einfluss auszuschließen. Die Umsetzung zum Borpinakolester **44** verlief jedoch ohne Erfolg.^[92]

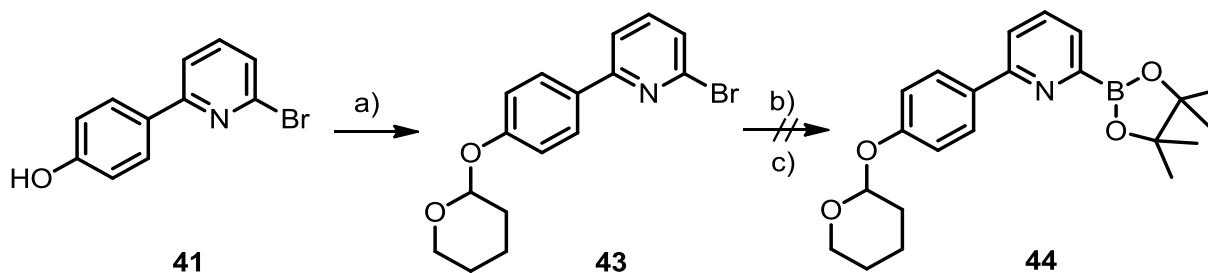


Abb. 3.58: Synthesestrategie nach MAACK^[92]: a) Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat, 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, 3 h bei Raumtemp. in CH_2Cl_2 , 49 %; b) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, K_2CO_3 , Rückfl. für 16 h in 1,4-Dioxan; c) 1. *n*BuLi, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h in wasserfr. THF, 2. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp. in wasserfr. THF, 1.5 h.

Da festgestellt wurde, dass tetrahydropyran-geschützte Verbindungen (vgl. Kap. 3.4) an der Luft sehr instabil sind, wurde die Hydroxygruppe des Pyridins **41** mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid geschützt (vgl. Abb. 3.59). Das silyl-geschützte Pyridin **45** konnte mit einer Ausbeute von 71 % erhalten werden.

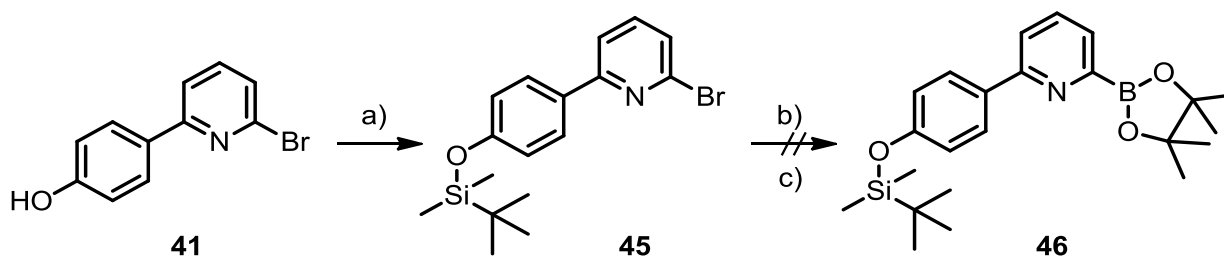


Abb. 3.59: Versuch der Darstellung von Pyridin **46**: a) Imidazol, wasserfr. DMF, *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, Raumtemp. für 24 h, 71 %; b) 1. *n*BuLi, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 2. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp. in wasserfr. Et_2O , 15 h; c) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, KOAc, 1,4-Dioxan, Rückfl. für 24 h.

Die anschließende Borylierung sollte über eine Lithiierung mit *n*BuLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und Zugabe von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan unter Erwärmen auf

Raumtemperatur durchgeführt werden. Allerdings konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **46** beobachtet werden.

Im weiteren Versuch sollte mittels Suzuki-Miyaura-Borylierung das Pyridin **46** erhalten werden. Hierbei wurde das Pyridin **46** mit 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis(1,3,2-dioxaborolan), Kaliumacetat und [1,1'-Bis(phenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid] in 1,4-Dioxan für 24 h unter Rückfluss gerührt. Das gewünschte Produkt **46** konnte jedoch nicht erhalten werden. Neben dem Edukt **45** wurde die dehalogenierte Spezies **47** mit einer Ausbeute von 53 % isoliert.

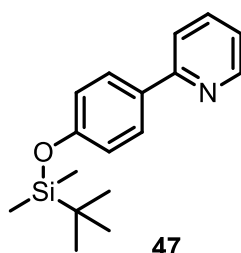


Abb. 3.60: Die isolierte dehalogenierte Spezies **47**.

Die Dehalogenierung ist neben der Protodeboronierung eine weitere bekannte Nebenreaktion der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen. Diese wurde bereits bei der Stille-Kupplung, der kupferfreien Sonogashira-Kupplung sowie der Suzuki-Miyaura-Kupplung beobachtet.^[94, 95] Bei diesen Reaktionen wurde die Bildung der dehalogenierten Spezies unter anderem bei Verwendung bestimmter Basen festgestellt, sodass vermutlich durch eine Substitution des Chlorids durch ein Isopropoxy-Ion oder Methoxy-Ion eine β -H-Eliminierung möglich ist und nach reduktiver Eliminierung die dehalogenierte Spezies erhalten wird.^[96, 97]

Bei der Suzuki-Miyaura-Borylierung wird ebenfalls eine Substitution des Halogenids durch ein Acetat-Ion postuliert, allerdings fehlt an dieser Stelle die Protonenquelle für die β -H Eliminierung, sodass die Bildung der dehalogenierten Spezies **46** an dieser Stelle nicht geklärt werden kann.^[68]

4 Makrocyclische Disulfide

Neben den makrocyclischen Phenanthrolin-Komplexen sollten als Mechanophore makrocyclische Disulfide synthetisiert werden. Bereits in der eigenen Masterarbeit wurden erste Versuche unternommen, makrocyclische Disulfide zu synthetisieren.^[98] Dabei sollte die Disulfidbindung zum einen direkt zwischen zwei Phenyleinheiten und zum anderen zwischen zwei Benzyleinheiten integriert werden.

Analog zum Triazol-System von HOLZ^[24] sollte mittels des Konzeptes der Sicherheitsleine der Bindungsbruch der Disulfidbindung zwischen zwei Phenyleinheiten sicher lokalisiert werden. Zum Vergleich dazu sollte ein möglicher Bindungsbruch der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung im Benzyl-Disulfid-System untersucht werden. Zur Anbindung im AFM-Experiment sollten hier ebenfalls Carboxygruppen verwendet werden. Im Folgenden werden zunächst die Synthesen der Disulfide mit Benzyleinheiten und anschließend die Synthesen der Disulfide mit Phenyleinheiten diskutiert.

4.1 Konzept zur Herstellung des makrocyclischen Disulfids 48

Das Konzept der Synthese des makrocyclischen Disulfids **48** baut auf den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit auf. Während der Masterarbeit^[98] wurde festgestellt, dass bei direkter Bromierung des 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäuremethylesters (**49**) nicht die Methylgruppe bromiert wird, sondern durch den starken, positiven mesomeren Effekt der Hydroxygruppe und womöglich durch die Bildung eines Phenolats eine aromatische Substitution in der *ortho*-Position ermöglicht wird und somit bevorzugt das Bromid **50** gebildet wurde.

Daher wurde zuerst die Hydroxygruppe des Esters **49** mit einer Decamethylenkette verethert, um die unerwünschte, aromatische Substitution zu vermeiden. Mit der doppelten Veretherung wurde so auch gleichzeitig die Sicherheitsleine eingeführt. Anschließend wurde eine doppelte radikalische Bromierung durchgeführt, um das Dibromid **51** zu erhalten (vgl. Abb. 4.1). Bei der doppelten radikalischen Bromierung ergab sich das Problem der unvollständigen Umsetzung und der schwierigen Abtrennung der mono-substituierten Spezies **52** vom Dibromid **51**, sodass das Dibromid **51** lediglich mit einer Ausbeute von 17 % synthetisiert werden konnte.

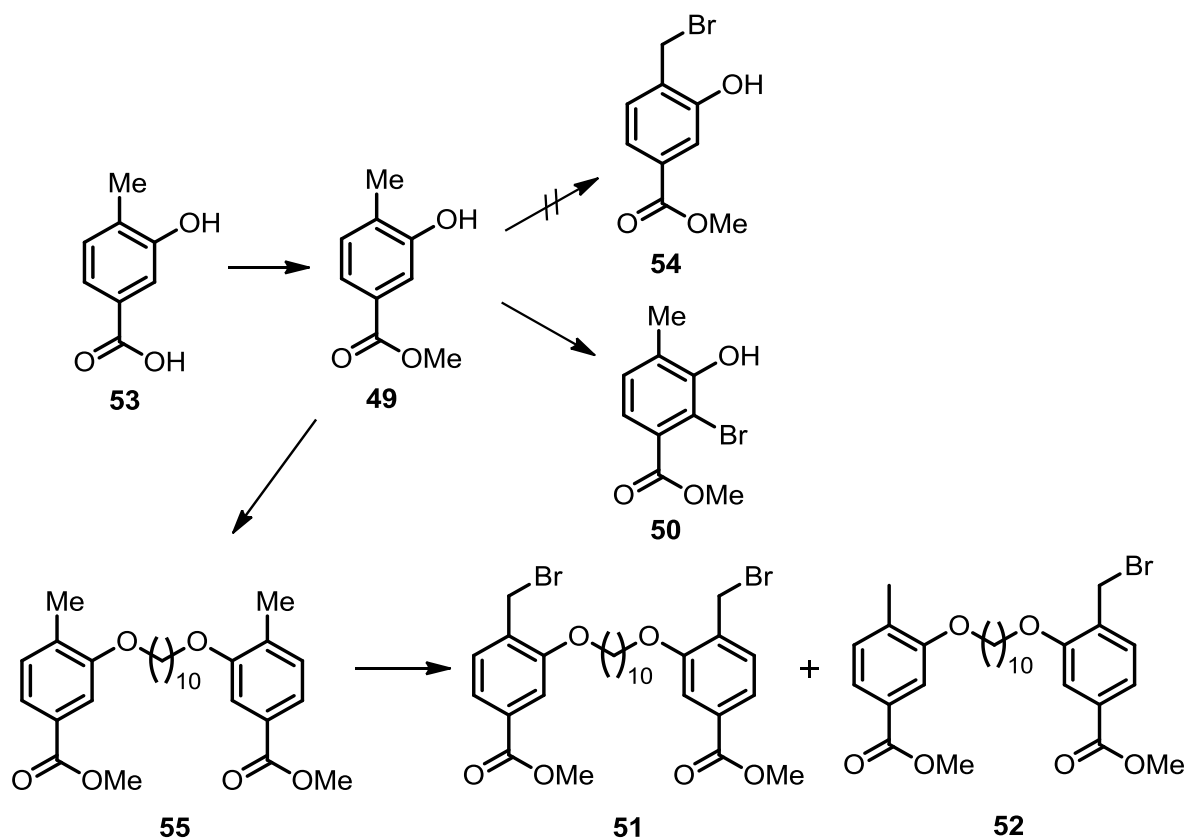


Abb. 4.1: In der eigenen Masterarbeit^[98] durchgeführte Syntheseroute zur Vorstufe **51** zum makrocyclischen Disulfid **48**.

Aufgrund der problematischen Isolierung des Dibromids **48** wurde eine alternative Syntheseroute entwickelt (vgl. Abb. 4.2). Als Startmaterial wurde ebenfalls die kommerziell erhältliche 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäure (**53**) verwendet, die zunächst verestert werden sollte. Anschließend sollte die Hydroxygruppe geschützt werden, um die Methylgruppe des Esters **56** zu bromieren. Das Bromid **57** sollte mittels nucleophiler Substitution in das Thioacetat **58** überführt werden.

Nach der darauf folgenden Entschützung der Hydroxygruppe sollte das Phenol **59** mit einer Decamethylenkette doppelt verethert werden, sodass das Dithioacetat **60** hergestellt werden sollte. Das Dithioacetat **60** sollte sauer hydrolysiert werden, um die freien Thiolgruppen zu erhalten. Zudem sollten im letzten Schritt die Estergruppen vom Dithiol **61** hydrolysiert werden und die Thiolgruppen zum makrocyclischen Disulfid **48** oxidiert werden.

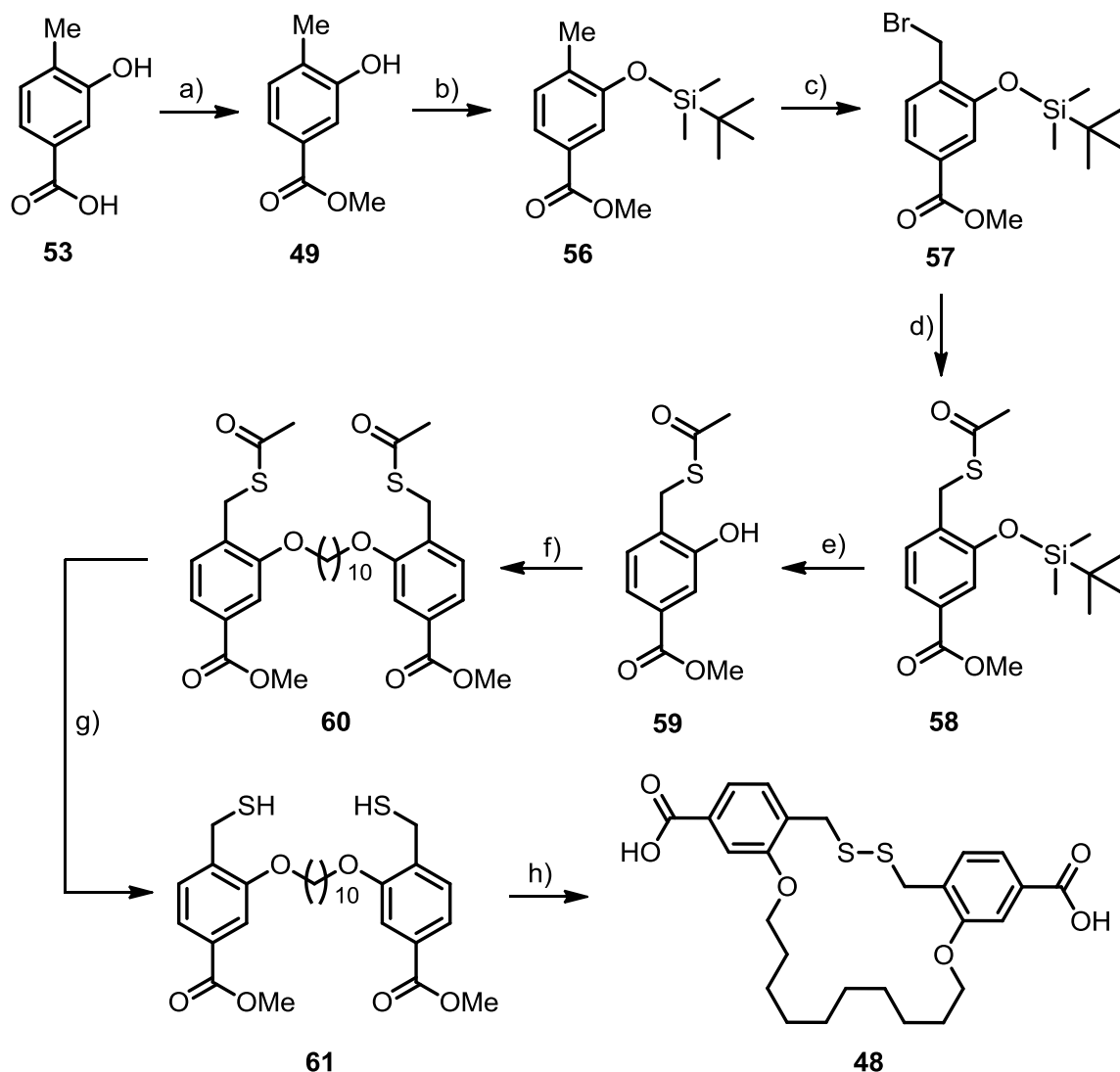


Abb. 4.2: Syntheseübersicht zur Herstellung des makrocyclischen Disulfids **48**. a) Veresterung, b) Schützung, c) radikalische Bromierung, d) nucleophile Substitution, e) Entschützung, f) Veretherung, g) saure Hydrolyse, h) basische Hydrolyse der Estergruppen und in situ Oxidation zum Disulfid.

Ausgehend von der käuflichen 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäure (**53**) wurde zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure und Methanol die Carboxygruppe verestert. Dies gelang mit einer sehr guten Ausbeute von 99 % (vgl. Abb. 4.3) und ist vergleichbar mit der Literatursausbeute^[99] (quant.).

Bei der Wahl der Schutzgruppe für die Hydroxygruppe des Esters **49** musste beachtet werden, dass diese im basischen Milieu eine ausreichende Stabilität aufweist. Diese Kriterien erfüllen unter anderem Silylether mit ausreichend großen Alkyl- oder Arylgruppen. Zudem nimmt die Stabilität der Silylether mit steigender sterischer Hinderung am Siliciumatom zu, sodass die Wahl auf *tert*-Butyldimethylsilylether als

Schutzgruppe fiel. Für die Schützung wurde der Ester **49** mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid sowie Imidazol in wasserfreiem Dichlormethan für 24 h unter Rückfluss gerührt und säulenchromatographisch gereinigt. Die Ausbeute lag bei 96 % und übertraf damit die Literaturausbeute^[100] von 75 %. Hier wurden 1.3 Äquivalente *tert*-Butyldimethylsilylchlorid statt wie in der Literatur^[100] beschrieben 1.1 Äquivalente verwendet. Die anschließende Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid in Tetrachlorkohlenstoff gelang mit einer sehr guten Ausbeute von 91 %, die im Bereich der Literaturausbeute^[100] von 98 % liegt.

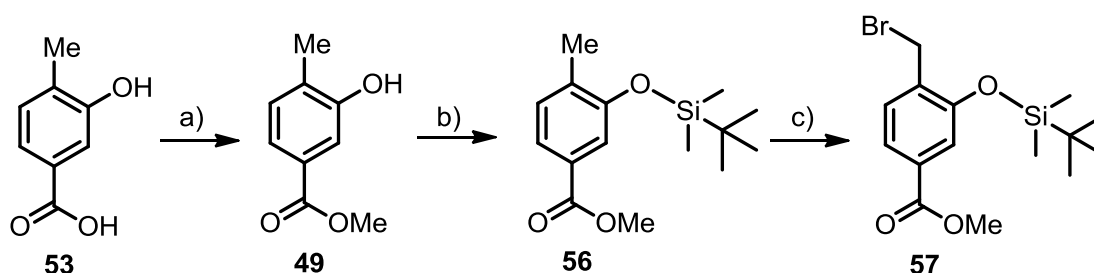


Abb. 4.3: Vierstufige Synthese zum Bromid **57**. a) konz. H_2SO_4 , MeOH, Rückfl., 24 h, 99 %; b) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, Imidazol, wasserfr. CH_2Cl_2 , Rückfl., 24 h, 96 %; c) NBS, DBPO, CCl_4 , Rückfl., 6 h, 91 %.

Bei einem deutlichen Überschuss an *N*-Bromsuccinimid wird die Methylgruppe doppelt bromiert, sodass hauptsächlich der 4-(Dibrommethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)benzoesäuremethylester (**62**) entsteht. Dieses unerwünschte Produkt **62** konnte in Anlehnung an die Literatur^[101] mit Diisopropylethylamin und Diethylphosphit in wasserfreiem Tetrahydrofuran in einer Ausbeute von 65 % zum Bromid **57** umgesetzt werden (vgl. in Abb. 4.4).

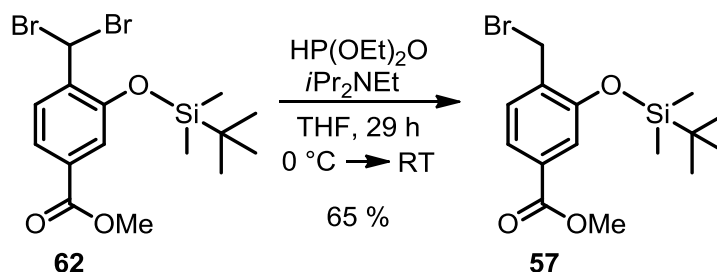


Abb. 4.4: Debromierung von Dibromid **62** zum Bromid **57**.

Anschließend wurde das Bromid **57** mit Kaliumthioacetat und Kaliumcarbonat zum Thioacetat **58** mit 59 % Ausbeute umgesetzt. Die Literaturausbeute^[100] von 40 %

konnte übertroffen werden. Hierbei war die Schwierigkeit, die richtige Menge an Kaliumthioacetat zu verwenden. Bei 1.0 und 1.5 Äquivalenten wurde stets eine schlechtere Ausbeute erhalten als bei 1.3 Äquivalenten (vgl. Abb. 4.5.). Die Entschützung zum Phenol **59** gelang mit Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran mit einer Ausbeute von 79 %. Durch leichte Änderung bei der Reinigung konnte die Literaturausbeute^[100] von 58 % übertroffen werden.

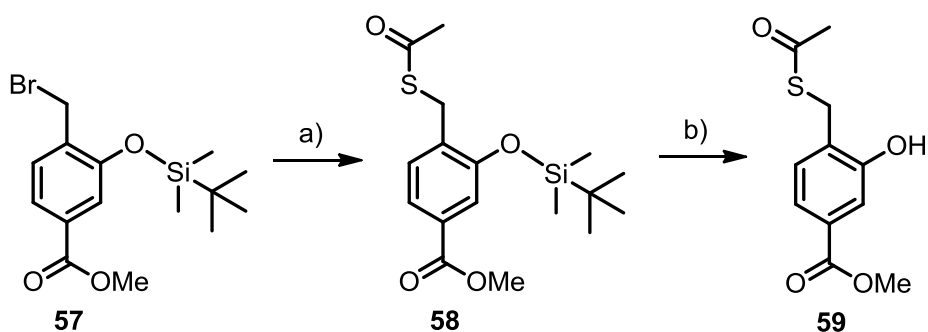


Abb. 4.5: Nucleophile Substitution vom Bromid **57** zum Thioacetat **58** und Entschützung zum Phenol **59**: a) KSCoCH₃, K₂CO₃, wasserfr. THF, 15 h, 50 °C, 59 %; b) TBAF, THF, Raumtemp., 8 h, 79 %

Die Verknüpfung von zwei Phenolen **59** mit einer Decamethylenkette kann in einer Williamson-Ethersynthese oder einer Mitsunobu-Reaktion durchgeführt werden. Zunächst erfolgte die Verknüpfung von zwei Phenolen **59** in einer doppelten Williamson-Ethersynthese, da diese Reaktion im Vergleich zur Mitsunobu-Reaktion aufgrund der Nebenprodukte wie Triphenylphosphinoxid sowie dem Hydrazinderivat meist leichter zu handhaben ist.

Das Phenol **59** wurde zum einen mit 1,10-Dibromdecan und zum anderen mit 1,10-Dioddecan zur Reaktion gebracht. Als Basen wurden jeweils Kaliumcarbonat und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde Dimethylformamid verwendet. Die Reaktionsansätze wurden für 16 h bei 70-80 °C gerührt. Nach 16 h konnte das Ausgangsmaterial **59** mittels Dünnschichtchromatographie nicht mehr detektiert werden. Eine Umsetzung zum gewünschten Produkt **60** konnte jedoch NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Da Thioacetate in Lösung unter basischen Bedingungen gespalten werden können,^[102] könnten vermutlich Spuren von Wasser zur Bildung von Hydroxid-Ionen geführt haben, sodass hier möglicherweise eine Zersetzung des Thioesters **59** stattfand.

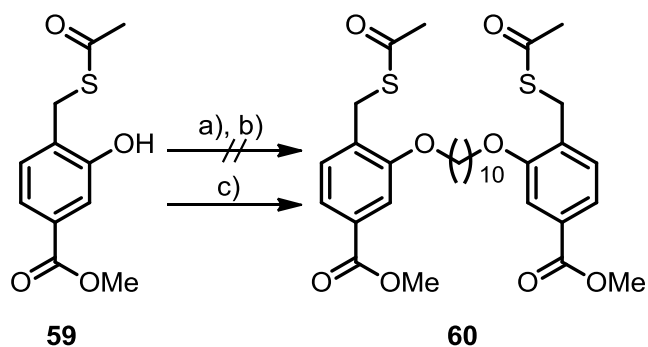


Abb. 4.6: Veretherung von zwei Phenolen **59** mit Decamethylenkette: a) 1,10-Dibromdecan, K_2CO_3 oder DBU, wasserfr. DMF, 16 h bei 80 °C; b) 1,10-Dioddecan, K_2CO_3 , wasserfr. DMF, 16 h bei 70 °C; c) 1,10-Decandiol, DIAD, PPh_3 , wasserfr. THF, 4 d bei 70 °C, 56 %.

Mittels der Mitsunobu-Reaktion konnte jedoch das gewünschte Dithioacetat **60** mit einer Ausbeute von 56 % synthetisiert werden. Allerdings konnten Triphenylphosphinoxid und Azodicarbonsäurediisopropylester nur schwer bei der Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Reinigung vom Produkt **60** getrennt werden.

Um die Thiolgruppen zu erhalten, wurde das Dithioacetat **60** mit halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert (vgl Abb. 4.7). Dabei hat die saure Hydrolyse den Vorteil, dass im sauren Milieu keine unkontrollierte Disulfidbildung stattfindet und dass die Methyl-estergruppen von Dithiol **60** intakt bleiben. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Reaktion in Methanol stattfindet und vermutlich eine Umesterung stattfindet, wobei erneut Methyl-estergruppen erhalten werden. Die Synthese gelang mit einer Ausbeute von 94 %.

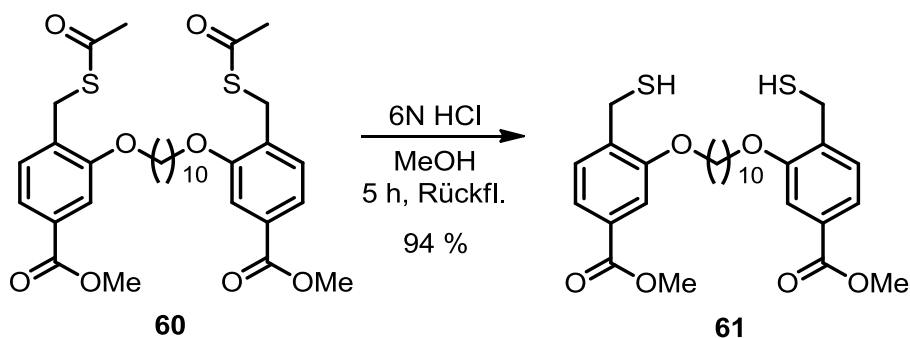


Abb. 4.7: Saure Hydrolyse von Dithioacetat **60** zum Dithiol **61**.

Die anschließende Oxidation findet unter basischen Bedingungen statt. Da die Estergruppen vom Dithiol **61** ebenfalls basisch hydrolysiert werden, sollten die beiden Reaktionsschritte simultan durchgeführt werden. Wichtig ist, die Reaktion in hoher

Verdünnung durchzuführen, um eine intermolekulare Disulfidbildung zu verhindern. Dazu wurde das Dithiol **61** mit Kaliumhydroxid in einem Chloroform/Ethanol-Gemisch vorlegt und unter Durchleiten von Luftsauerstoff für 16 h auf 70 °C erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde jedoch nicht das gewünschte Produkt **48** erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden zwar die Signale der freien Thiolgruppe sowie benzylicischen Methylengruppe nicht beobachtet, allerdings war das Signal des Methyl-esters vorhanden. Zusätzlich waren weitere Signale, die zunächst nicht zugeordnet wurden. Das Rohprodukt wurde mittels Massenspektrometrie untersucht, wobei das Masse-zu-Ladungs-Signal des Disulfids **62** mit intakten Methylestergruppen detektiert werden konnte. Zusätzlich wurden die umgeesterte Nebenprodukte **63** und **64** detektiert (vgl. Abb. 4.8).

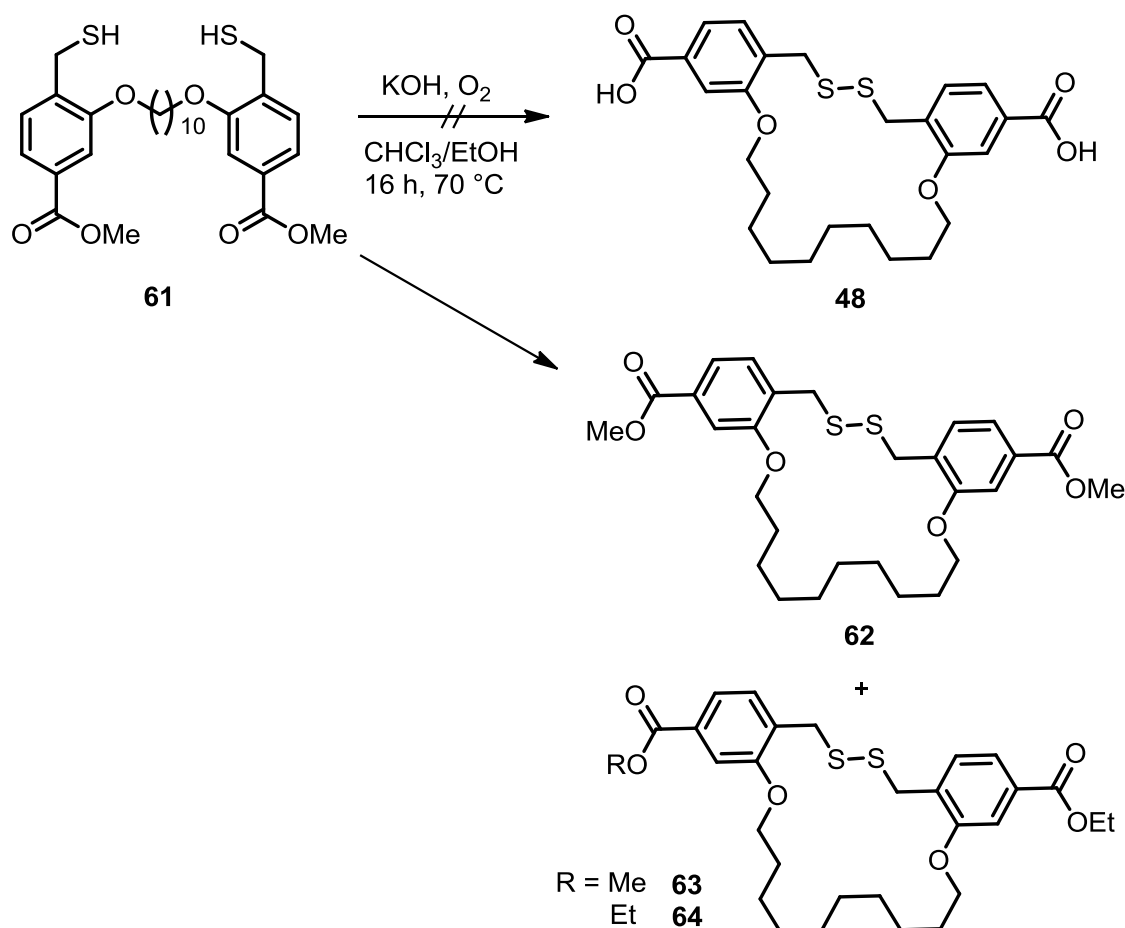


Abb. 4.8: Versuch der Hydrolyse der Estergruppen und Oxidation der Thiolgruppe in einem Schritt. Erhalten wurden verschiedene Esterderivate **62**, **63** und **64**.

Da die Produkte **62**, **63** und **64** strukturell zu ähnlich sind, ist eine Isolierung dieser schwierig. Da aber in vorangegangenen Arbeiten^[24, 44] Estergruppen erfolgreich zu

Carboxygruppen mit Lithiumhydroxid hydrolysiert wurden, sollten die Disulfide **62**, **63** und **64** mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran und Methanol umgesetzt werden. Mittels NMR-Spektroskopie konnte die erfolgreiche Hydrolyse nachgewiesen werden. Um die Umesterung zu vermeiden, wurde die Reaktion des Dithiols **61** mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran und deionisiertem Wasser durchgeführt. Luftsauerstoff wurde für 16 h durch die Reaktionslösung geleitet, wobei 4 h bei 60 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das Disulfid **48** wurde nach Umkristallisation aus Essigsäureethylester mit einer sehr guten Ausbeute von 90 % erhalten.

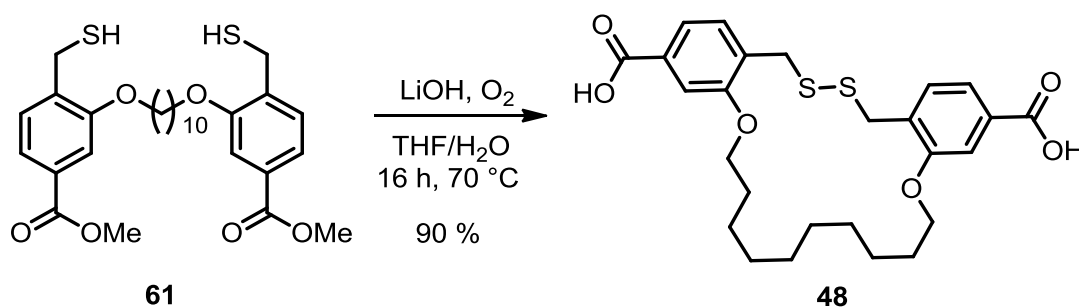


Abb. 4.9: Synthese vom Disulfid **48** mittels basischer Hydrolyse und anschließender in situ Oxidation.

Das benzyliche Disulfid **48** konnte in einer achtstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 19 % hergestellt werden. Dabei wurden mehr als 100 mg reiner Substanz **48** für anschließende AFM-Messungen zur Verfügung gestellt, die im folgenden Kapitel diskutiert werden.

4.2 AFM-Messungen des makrocyclischen Disulfids **48**

Die Untersuchung des makrocyclischen Disulfids **48** im Rasterkraftmikroskop wurde von SAMMON^[103] im Arbeitskreis Beyer am Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik in Innsbruck durchgeführt und erfolgte im dynamischen Experiment *force-ramp*. Dies bedeutet, dass der AFM-Cantilever mit konstanter Geschwindigkeit solange von der Oberfläche weggefahren wird, bis ein Bindungsbruchereignis eintritt. Für das Experiment wurden die Oberfläche (Glasobjektträger) und der AFM-Cantilever gereinigt und mit heterobifunktionalen Polyethylenglykolen (PEG), Silan-PEG-Amin, modifiziert, wobei diese nun freie Aminogruppen tragen. Die Carboxygruppen des Disulfids **48** wurden mit 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-Hydrochlorid (EDC) und *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) in einer Kupplungsreaktion in

Aktivester überführt, sodass das Disulfid **48** unter Bildung einer Amidbindung auf der funktionalisierten Oberfläche kovalent verankert wurde. Der AFM-Cantilever wurde nach der Kalibrierung in Dimethylsulfoxid getaucht, verweilte 20 min in Dimethylsulfoxid, um in die Ruhelage zurückzukehren. Anschließend wurden nach dem fly-fishing-Prinzip zwei Messreihen mit je 1600 Messpunkten und einer Wegfahrgeschwindigkeit von 1 $\mu\text{m/s}$ bzw. 2.5 $\mu\text{m/s}$ sowie einer sample rate von 40 kHz bzw. 100 kHz durchgeführt.^[103]

Die Auswertung erfolgte durch Aussortierung der Kurven, bei denen keine signifikante Längenänderung beobachtet wurde, die entsprechend dem Doppelabrissereignis innerhalb der Sicherheitsleine zugeordnet werden kann.^[103] Um ein Doppelabrissereignis der Sicherheitsleine eindeutig zuzuordnen zu können, muss eine Längenänderung von mindestens 1 nm detektiert werden. Die ermittelten Längenänderungen bei den zwei Messreihen lagen bei ca. 0.8 nm. Dies führt dazu, dass falsch-positive Ereignisse detektiert werden können. Bei falsch-positiven Ereignissen handelt es sich um zwei Einzelabrissereignisse, die die Charakteristika eines Doppelabrissereignisses zeigen. Je größer die Längenänderung ist, desto weniger treten die falsch-positive Ereignisse auf bzw. ein Doppelabrissereignis kann innerhalb der Sicherheitsleine eindeutig identifiziert werden.^[103]

Nach der Auswertung der Messergebnisse des makrocyclischen Disulfids **48** konnten keine Doppelabrissereignisse innerhalb der Sicherheitsleine des Disulfids **48** eindeutig identifiziert werden. Dies liegt an der zu geringen Längenänderung ΔL von 0.8 nm im vermessenen Molekül **48** (vgl. Abb. 4.10).

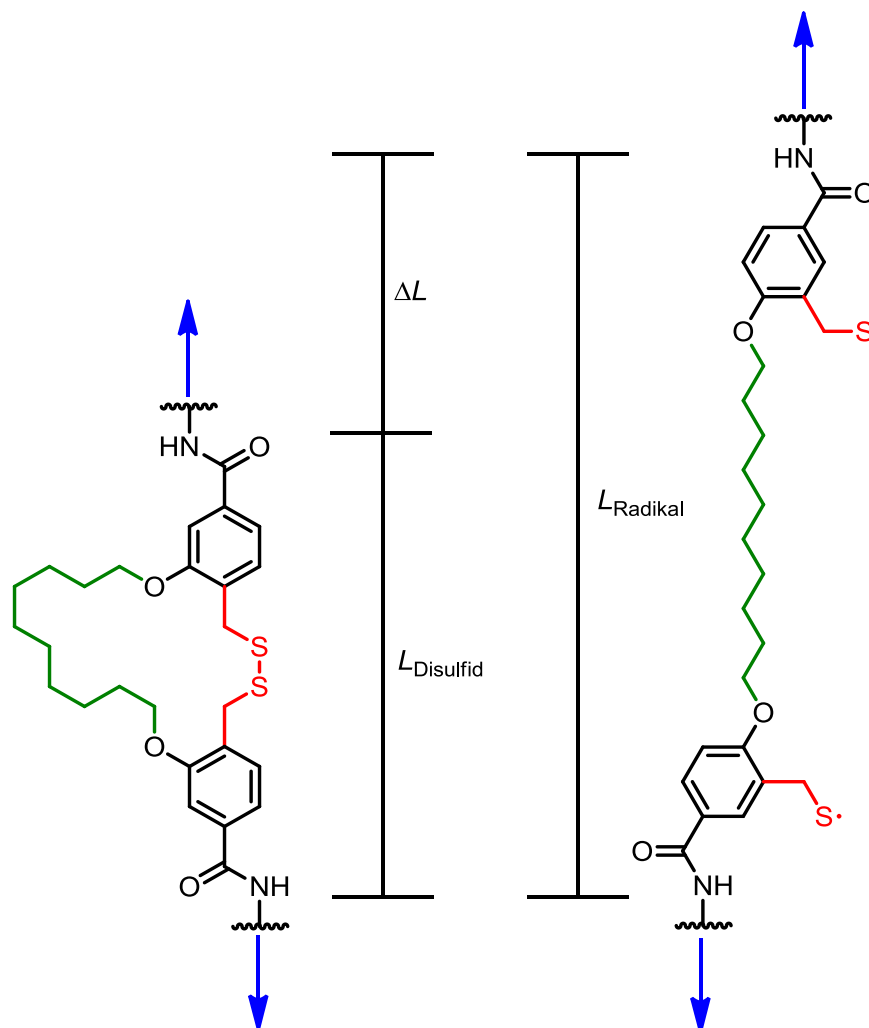


Abb. 4.10: Die skizzierte Längenänderung ΔL des makrocyclischen Disulfids **48** ergibt sich aus der Differenz des offenen Makrocyclus (L_{Radikal}) und des geschlossenen Makrocyclus (L_{Disulfid}). Die blauen Pfeile stehen für die mechanisch induzierte Kraft.

4.3 Synthesestrategie zur Herstellung des makrocyclischen Disulfids **65**

Für den Aufbau des makrocyclischen Disulfids **65** wurde bereits während der eigenen Masterarbeit eine Vorstufe **66** zum Thiol **67** bzw. Disulfid **65** erfolgreich synthetisiert.^[98] Da nur wenige Milligramm für weitere Reaktionen zur Verfügung standen, sollte zunächst die Vorstufe **66** reproduziert und anschließend zum Disulfid **65** umgesetzt werden.

Dafür sollte die käufliche 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**68**) verestert werden, damit die Carboxygruppe bei darauf folgenden Reaktionen keine Nebenreaktionen

eingeht. Anschließend sollte der Ester **69** mittels einer Williamson-Ethersynthese doppelt verethert werden. Das erhaltene Diamin **70** sollte zum einem zum Thio-carbonat **66** und zum anderen zum Iodid **71** umgesetzt werden, sodass auf zwei verschiedenen Syntheserouten das Disulfid **65** erhalten werden sollte.

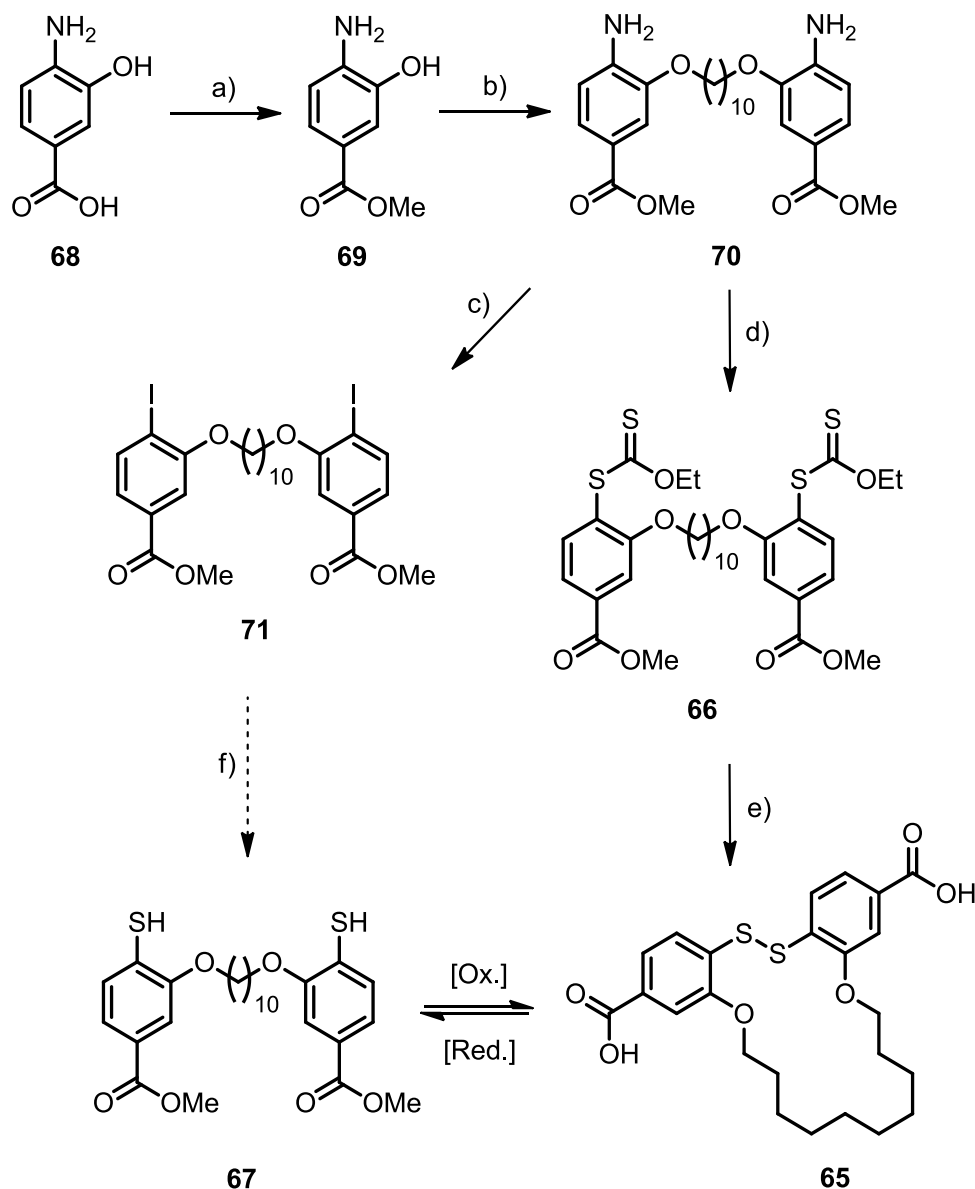


Abb. 4.11: Synthesekonzept zur Darstellung von Disulfid **65**: a) Veresterung, b) Veretherung, c) Sandmeyer-ähnliche Reaktion, d) Leuckart-Thiophenol-Reaktion, e) basische Hydrolyse und anschließend eine in situ Oxidation, f) nucleophile Substitution, Kreuzkupplung.

Die Benzoesäure **68** wurde in Anlehnung an die Literatur^[104] mit konzentrierter Schwefelsäure in Methanol für 24 h unter Rückfluss gerührt (vgl. Abb. 4.12). Der Ester **69** konnte in einer sehr guten Ausbeute von 92 % (Lit.^[104]: 82 %) erhalten werden. Die doppelte Veretherung des Phenols **69** wurde mittels einer Williamson-Ether-

synthese durchgeführt. Während der eigenen Masterarbeit wurden verschiedene Reaktionsbedingungen variiert, um die Ausbeute zu optimieren. Allerdings konnte die Ausbeute lediglich auf 35 % gesteigert werden^[98] Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Reaktion mit Cäsiumcarbonat als Base in Dimethylformamid durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte das Diamin **70** mit einer sehr guten Ausbeute von 75 % erhalten werden.

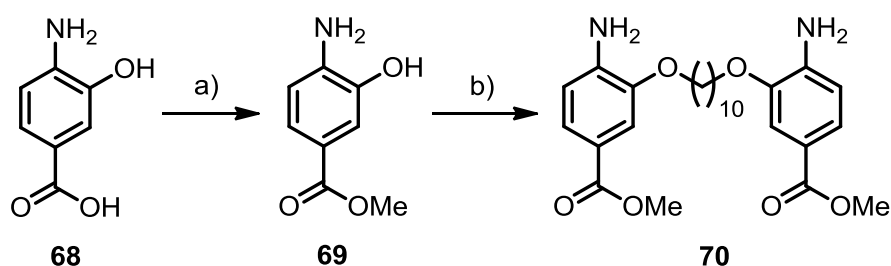


Abb. 4.12: Zweistufige Synthese vom Diamin **70**: a) konz. H_2SO_4 in MeOH, unter Rückfl. für 24 h, 92 %; b) 1,10-Dibromdecan, Cs_2CO_3 , wasserfr. DMF für 4 d 80 °C, 75 %.

Die Einführung der Thiolgruppe kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Eine Möglichkeit stellt die Übergangsmetall-katalysierte Kupplung von Arylhalogeniden mit schwefelhaltigen Verbindungen dar.^[105-107] Dafür sollte zunächst das Diiodid **71** generiert werden. Über Diazotierung in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion konnte das Diiodid **71** mit einer Ausbeute von 55 % synthetisiert werden.

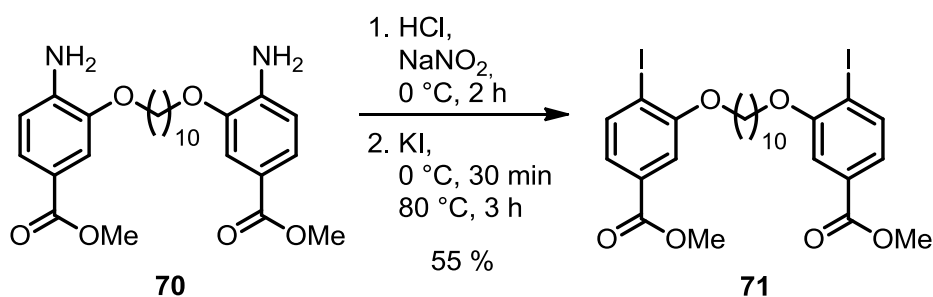


Abb. 4.13: Umsetzung des Diamins **70** in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion zum Diiodid **71**.

Das Diiodid **71** sollte zunächst analog zur Literatur^[105] mit Natriumthiosulfat, Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) sowie 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl (Xphos) und Cäsiumcarbonat in *tert*-Butanol, Toluol und deionisiertem Wasser zur Reaktion gebracht werden. Nach 24 h Rühren bei 80 °C wurden Zinkpulver und verdünnte Salzsäure dazugegeben, um das entstandene Dithiosulfatderi-

vat in das entsprechende Dithiol **67** zu überführen. Hier wurde jedoch nur das Diiodid **71** isoliert.

In einer einstufigen Synthese können Arylhalogenide unter milden Bedingungen mit Triorganylzinn-sulfiden gezielt zu Arylthiolen umgesetzt werden.^[108] Analog zur Literatur wurde das Diiodid **71** mit Bis(tributylzinn)sulfid und Tetrabutylammoniumfluorid in Acetonitril und deionisiertem Wasser für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte jedoch erneut keine Umsetzung beobachtet werden.

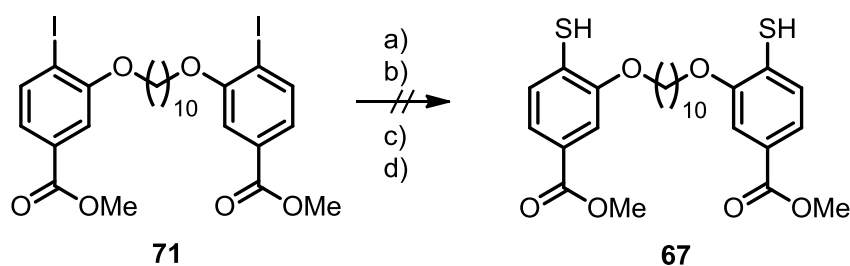


Abb. 4.14: Versuche das Diiodid **71** zum Dithiol **57** umzusetzen. a) 1. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, Xphos, Cs_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in *t*BuOH/Toluol/deion. H_2O , 80 °C für 24 h, 2. Zn/HCl; b) $(\text{tBu}_3\text{Sn})_2\text{S}$, TBAF in Acetonitril/deion. H_2O bei Raumtemp. für 20 h; c) TIPSSH, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , Cs_2CO_3 in Toluol bei 100 °C; d) 1. $\text{NaSH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in 1,4-Dioxan/deion. H_2O , 0° C → Raumtemp. für 16 h, 2. H_2SO_4 .

In Anlehnung an KREIS^[106] wurde eine Palladium-katalysierte Kupplung von Diiodid **71** mit Triisopropylsilanthiol durchgeführt. Der Reaktionsansatz wurde mit Palladium(II)acetat, Triphenylphosphin und Cäsiumcarbonat in Toluol für 16 h bei 100 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte auch hier lediglich das Diiodid **71** zurückgewonnen werden.

Die Reaktion von Natriumhydrogensulfid mit Arylhalogeniden zu Arylthiolen ist literaturbeschrieben^[109] und sollte analog mit dem Diiodid **71** durchgeführt werden. Allerdings konnte erneut nur das Diiodid **71** mittels NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen detektiert werden.

Des Weiteren können Arylthiole über Arylthiocarbonate und anschließender Hydrolyse erhalten werden.^[110] Ausgehend vom Diamin **70** wurde ein Diazoniumsalz mit Salzsäure und Natriumnitrit erzeugt. Die Diazoniumsalzlösung wurde anschließend mit einer Lösung aus Kalium-O-ethylthiocarbonat und Natriumcarbonat zum Dithiocarbonat **66** umgesetzt. Als Hauptprodukt wurde das Thiocarbonatderivat **72**

erhalten, welches mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Das Dithiocarbonat **66** war trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung mit dem Thiocarbonatderivat **72** verunreinigt und konnte nicht rein isoliert werden. Daher wurde in darauf folgender Reaktion die Fraktion mit der geringsten Verunreinigung umgesetzt.

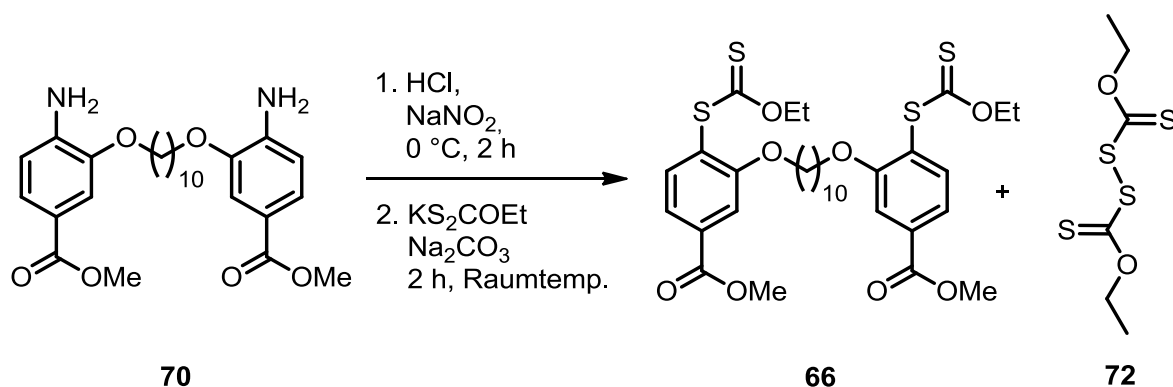


Abb. 4.15: Überführung des Diamins **70** in das Dithiocarbonat **66** über Diazotierung.

Um mehrere Reaktionsschritte zu sparen, sollte das Dithiocarbonat **66** zum Dithiol **67** hydrolysiert und in situ zum Disulfid **65** oxidiert werden, wobei auch die Estergruppen zu Carboxygruppen hydrolysiert werden sollten. Dies bietet sich an, da die Hydrolyse sowie die Oxidation unter basischen Bedingungen ablaufen.

Als Oxidationsmittel kann dabei Luftsauerstoff dienen. Dafür wurde das Dithiocarbonat **66** mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran und deionisiertem Wasser gelöst und für 16 h unter Durchleiten von Luftsauerstoff bei 60 °C gerührt. Nach Umkristallisieren aus Essigsäureethylester wurde das Disulfid **65** mit einer Ausbeute von 5 % erhalten. Allerdings wurde hier die Bestimmung der Ausbeute aufgrund von Verlusten bei der Aufarbeitung verfälscht.

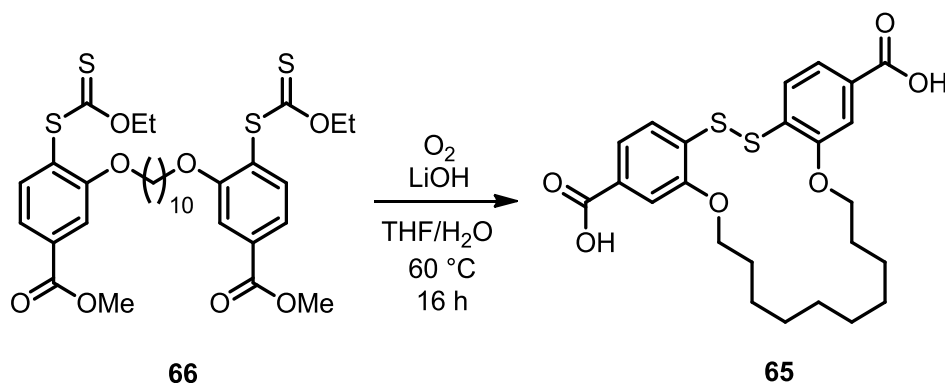


Abb. 4.16: Basische Hydrolyse der Estergruppen des Dithiocarbonat **66** und anschließende in situ Oxidation zum Disulfid **65**.

Da das makrocyclische Disulfid **65** wie das makrocyclische Disulfid **48** eine Decamethylenkette als Sicherheitsleine aufweist, wurde von weiteren AFM-Experimenten mit dem Disulfid **65** abgesehen, da die AFM-Experimente vom Disulfid **48** gezeigt haben, dass eine Decamethylenkette als Sicherheitsleine zu einer nicht ausreichenden Längenänderung führt und somit keine eindeutige Zuordnung der Doppelabrissereignisse erfolgen konnte (vgl. Kap. 4.2).

4.4 Vorstufe **73** für die Herstellung des Disulfids **74**

Basierend auf der eigenen Masterarbeit^[98] wurde eine weitere Syntheseroute verfolgt, wobei die Sicherheitsleine im letzten Schritt eingeführt werden soll. Hierbei sollte zunächst aus dem Amin **75** ein Mercapto-substituierter Baustein **76** synthetisiert werden, welcher anschließend mittels einer Olefinmetathese zum Dimercaptio-funktionalisierten Baustein **73** umgesetzt werden sollte. Die Verknüpfung der Doppelbindungen von zwei Bausteinen **76** sollte gleichzeitig zur Einführung der Sicherheitsleine dienen. Nach einer basischen Hydrolyse der Estergruppen sollte in situ eine Oxidation unter basischen Bedingungen stattfinden, um so das makrocyclische Disulfid **74** zu erhalten (vgl. Abb. 4.17).

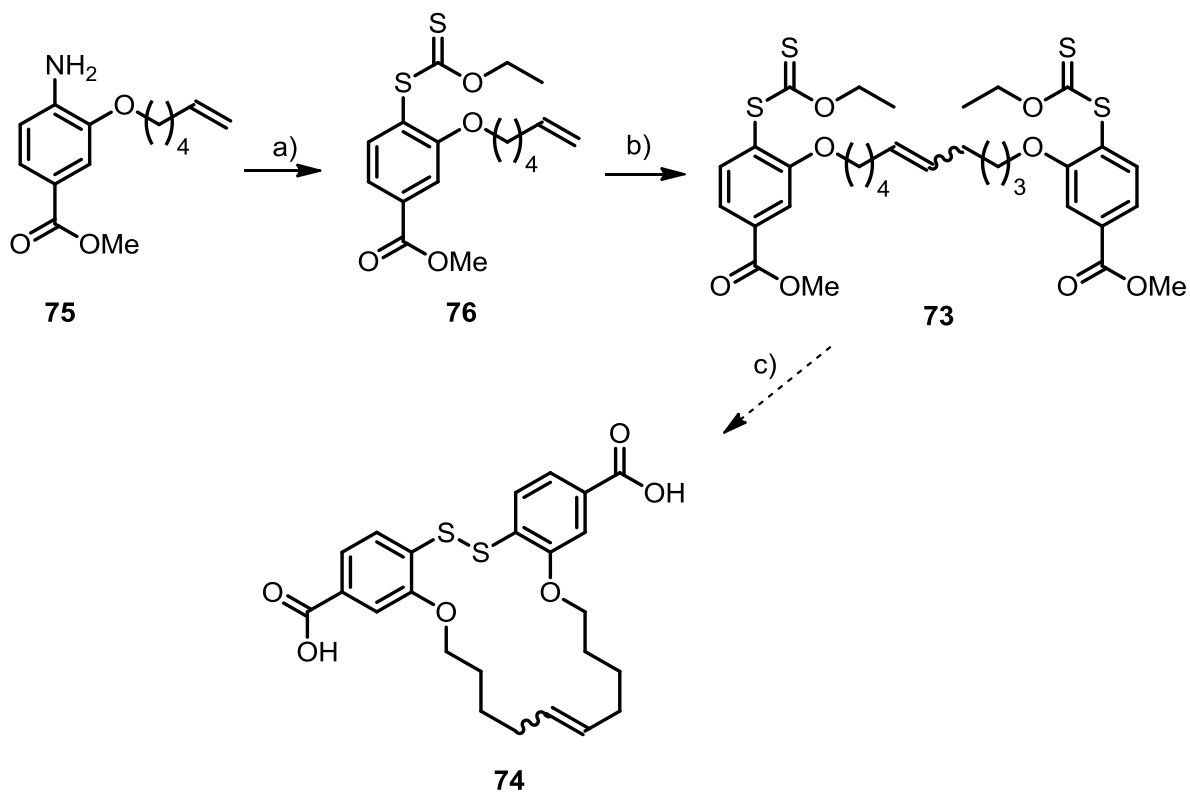


Abb. 4.17: Syntheseübersicht zum Dithiocarbonat **73**: a) Leuckart-Thiophenol-Reaktion, b) Olefinmetathese, c) basische Hydrolyse und anschließend eine *in-situ* Oxidation.

Angelehnt an die Vorarbeiten von HOLZ^[24] wurde während der eigenen Masterarbeit in einer vierstufigen Syntheseroute das Iodid **77** synthetisiert (vgl. Abb. 4.18), welches jedoch weder über eine aromatische nucleophile Substitution mit Natriumsulfid noch mittels einer Palladium-katalysierter Kreuzkupplung mit Triisopropylsilanthiol erfolgreich zum Thiol **81** substituiert werden konnte.

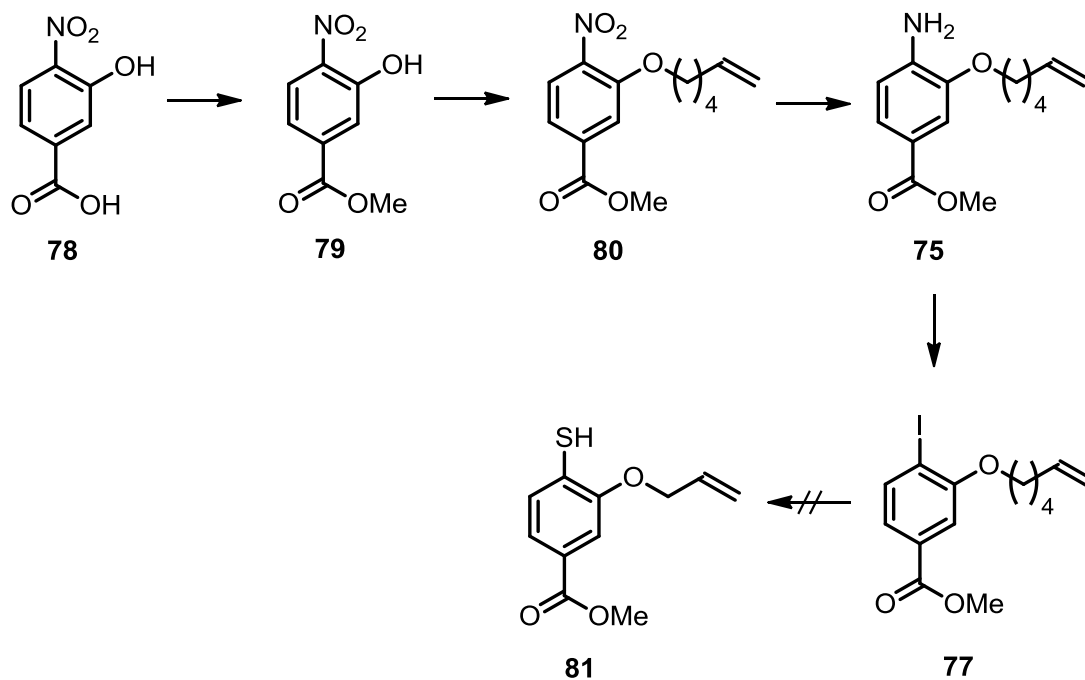


Abb. 4.18: In der eigenen Masterarbeit^[98] durchgeführte Syntheseroute zum Iodid **77**.²

Daher sollte im nächsten Ansatz ausgehend vom Amin **75** das Thiocarbonat **76** über Diazotierung und anschließende Umsetzung mit Kalium-O-ethylthiocarbonat erhalten werden. Dazu wurde das Amin **75** mit Natriumnitrit und konzentrierter Salzsäure ins Diazoniumsalz überführt, welches anschließend zu einer Lösung aus Kalium-O-ethylthiocarbonat und Natriumcarbonat gegeben wurde. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und 15 min bei 90 °C wurde die Reaktionslösung aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. Das Thiocarbonat **76** konnte mit einer Ausbeute von 31 % erhalten werden.

² Die entsprechenden Syntheseanleitungen befinden sich im Anhang (vgl. Kap. 8.2).

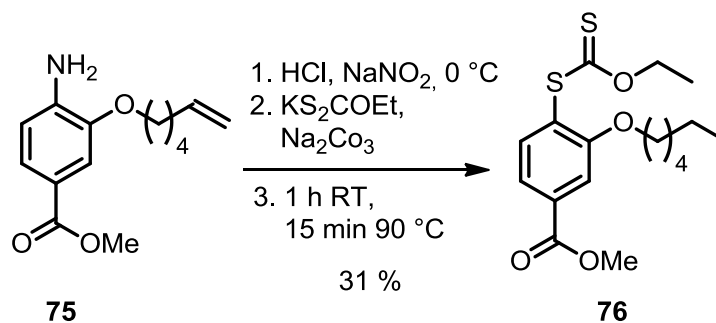


Abb. 4.19: Umsetzung des Amins **75** zum Thiocarbonat **76** über Diazotierung.

Mittels einer Olefinmetathese sollte das Thiocarbonat **76** nun zum Dithiocarbonat **73** gekuppelt werden. Hierbei wurde das Thiocarbonat **76** mit 5 mol% Grubbs-Katalysator erster Generation [Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium(II)] und 1,4-Benzochinon für 24 h bei Raumtemperatur in Dichlormethan gerührt.

Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Dithiocarbonat **73** lediglich mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Hauptsächlich wurde das verunreinigte Edukt **76** erhalten. Beim zweiten Reinigungsversuch mittels Säulenchromatographie konnten nur wenige Milligramm isoliert werden, die jedoch immer noch verunreinigt waren, sodass an dieser Stelle keine weitere Umsetzung zum Disulfid **74** durchgeführt werden konnte.

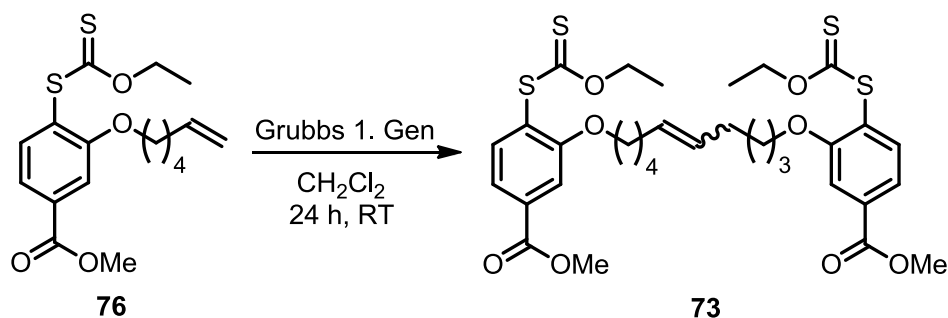


Abb. 4.20: Olefinmetathese von Thiocarbonat **76**.

Da das gewünschte Disulfid **73** die gleiche Länge der Sicherheitsleine aufweist wie die makrocyclischen Disulfide **48** und **65**, wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Reaktion zu optimieren, da die AFM-Messungen vom Disulfid **48** gezeigt haben, dass eine Decamethylenkette als Sicherheitsleine zu einer nicht ausreichenden Längenänderung führt und somit keine eindeutige Zuordnung der Doppelabbrisse ereignisse erfolgen konnte (vgl. Kap. 4.2).

4.5 Oligoethylenglykolkette als Sicherheitsleine

Bei den AFM-Messungen des makrocyclischen Disulfids **48** konnte aufgrund der zu geringen Längenänderung keine eindeutige Zuordnung der Bindungsbruchereignisse erfolgen (vgl. Kap. 4.2). Dies liegt an der zu kurzen Sicherheitsleine, die aus zehn Methyleinheiten besteht. Aus diesem Grund sollten makrocyclische Disulfide mit einer längeren Sicherheitsleine synthetisiert werden.

Eine aliphatische Kette mit endständigen Dihalogen-Substituenten ist mit bis zu zwölf Methyleinheiten kommerziell erhältlich. Da durch zwei zusätzliche Atome keine große Längenzunahme gewonnen wird, sollten nun Ketten mit Ethylenglykoleinheiten als Sicherheitsleine integriert werden.

Hierbei kann eine Kette mit bis zu sechs Ethylenglykoleinheiten kommerziell erhalten werden, sodass verschiedene Kettenlängen getestet werden sollten. Ausgehend von 4-Amino-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**68**) sollten zunächst die Oligoethylenglykolketten doppelt verethert werden. Anschließend sollten die Diamine **82** und **83** zu Dithiocarbonaten **84** und **85** umgesetzt werden.

Wie im Kap.4.3 beschrieben, sollten unter basischen Bedingungen die Thiocarbonatgruppen zu freien Thiolgruppen und die Methylestergruppen zu freien Carboxygruppen hydrolysiert werden. Zudem kann unter basischen Bedingungen gleichzeitig eine Oxidation der Thiolgruppen zum Disulfid erfolgen, sodass die makrocyclischen Disulfide **86** und **87** erhalten werden sollten.

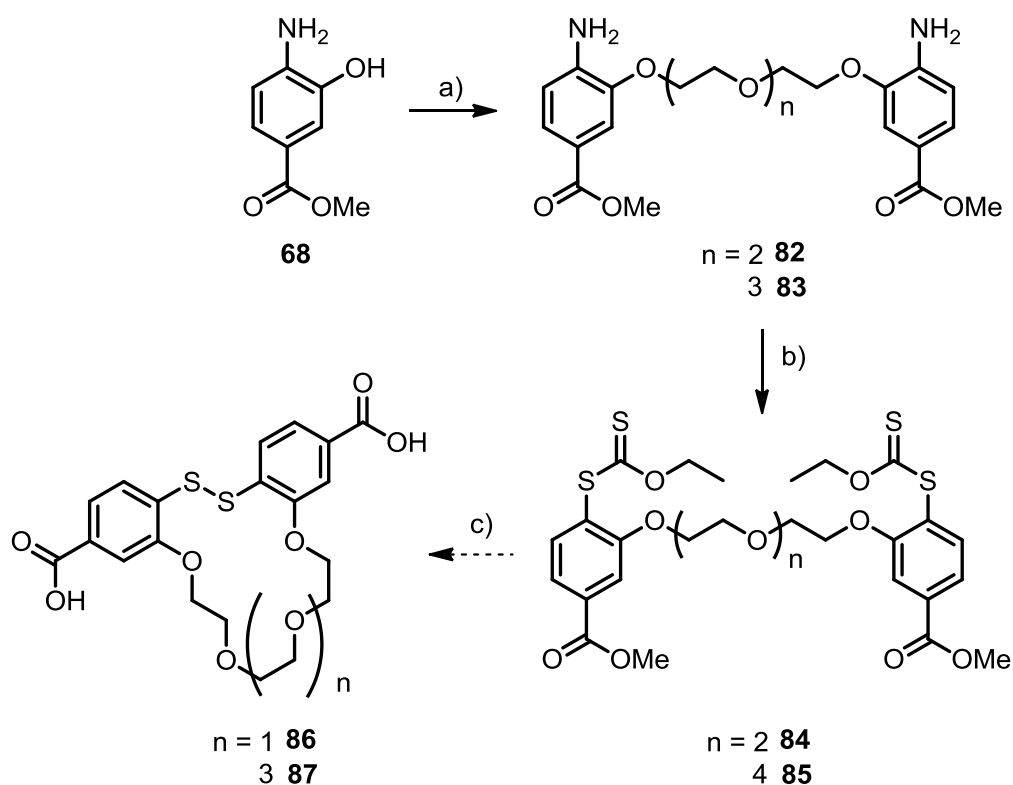
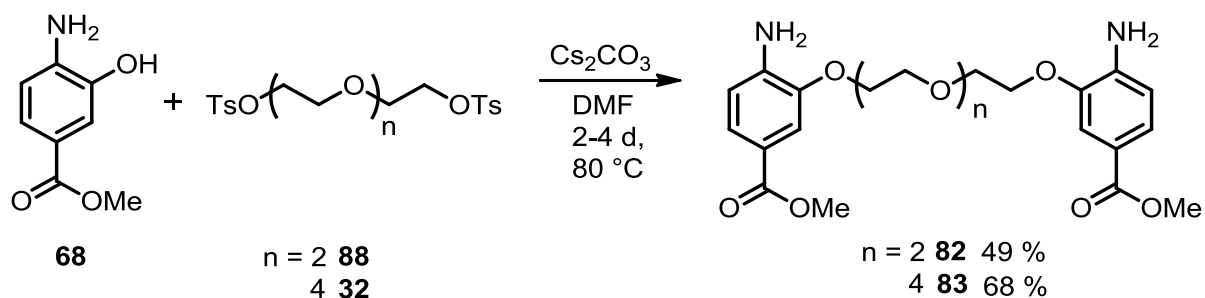


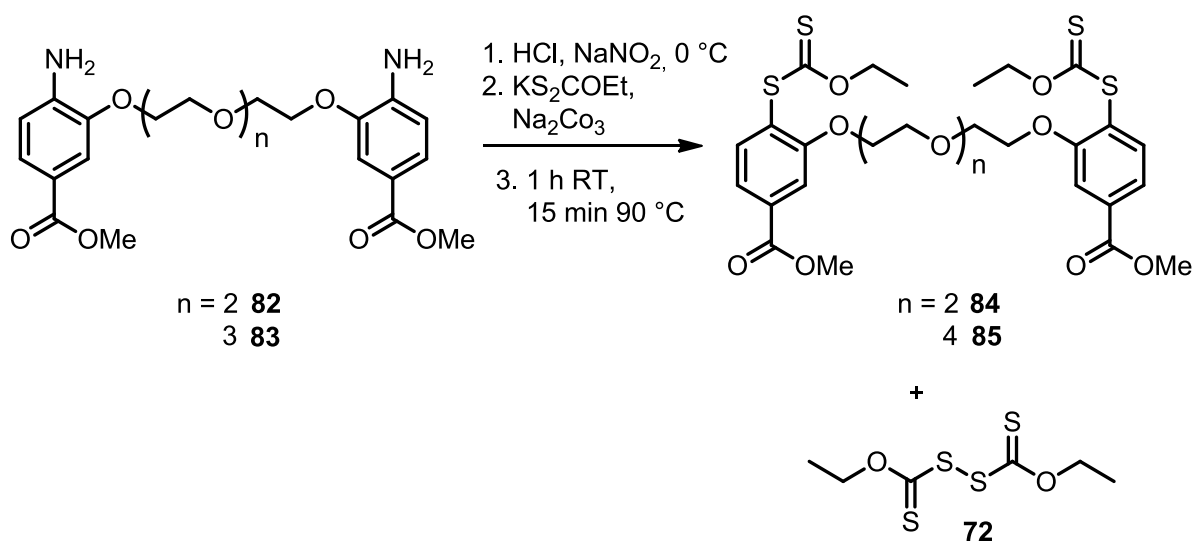
Abb. 4.21: Syntheseübersicht zu Thiocarbonaten **84** und **85**: a) Veretherung, b) Leuckart-Thiophenol-Reaktion, c) basische Hydrolyse und anschließend eine *in-situ* Oxidation.

Zunächst sollte eine Testreaktion mit dem Amin **68** und einer Alkylkette mit drei Ethylenglykoleinheiten durchgeführt werden. Dafür wurde 3,6-Dioxaocta-1,8-diylbis(4-methylbenzolsulfonat) (**88**) von DUDEN^[111] zur Verfügung gestellt und mit dem Amin **68** und Cäsiumcarbonat in Dimethylformamid für 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung wurde das Diamin **82** zunächst mit einer Ausbeute von 15 % erhalten.

Die wässrige Phase wurde anschließend 5 d mit Chloroform kontinuierlich im Perforator extrahiert. Auf diese Weise konnte die Ausbeute auf 49 % gesteigert werden. Die Umsetzung des Amins **68** mit ditosyl-funktionalisierten Pentaethylenglykol **32** gelang unter gleichen Reaktionsbedingungen mit einer Ausbeute von 68 %. Hierbei wurde ebenfalls die wässrige Phase 5 d mit Chloroform kontinuierlich im Perforator extrahiert, allerdings konnte kein Produkt erhalten werden.


 Abb. 4.22: Williamson-Ethersynthesen der Diamine **82** und **83**.

Um das Dithiocarbonat **84** zu erhalten, wurde in einer Leuckart-Thiophenol-Reaktion das Diamin **82** in ein zweifaches Diazoniumsalz überführt und anschließend zu einer Lösung aus Kalium-O-ethylthiocarbonat und Natriumcarbonat gegeben. Das gewünschte Produkt **84** konnte nur in geringen Mengen und mit dem Nebenprodukt **72** verunreinigt erhalten werden. Eine Isolierung des Produkts **84** gelang nicht, das Xanthogenat **84** konnte jedoch mittels Massenspektrometrie detektiert werden.


 Abb. 4.23: Leuckart-Thiophenol-Reaktion von Diaminen **82** und **83** zu Thiocarbonaten **84** und **85**.

Anschließend wurde das Diamin **83** diazotiert und zu einer Lösung aus Kalium-O-ethylthiocarbonat und Natriumcarbonat gegeben. Auch bei diesem Ansatz konnte das gewünschte Produkt **85** zwar erhalten, aber nicht vom Nebenprodukt **72** isoliert werden. Die Bildung des Produkts **85** konnte mittels Massenspektrometrie bestätigt werden.

4.6 Synthese von Disulfid **89** mit verlängerter Sicherheitsleine

Die Reaktionen des Amins **75** (vgl. Kap. 4.4) sowie der Diamine **70** (vgl. Kap. 4.3), **82** und **83** (vgl. Kap. 4.5) mit Kalium-*O*-ethylthiocarbonat lieferten zum Teil schlechte Ausbeuten und zum Teil konnten die gewünschten Produkte nur mit Verunreinigungen isoliert werden. Daher wurde eine alternative Synthesestrategie entwickelt, um makrocyclische Disulfide mit längerer Sicherheitsleine zu generieren.

Ausgehend von der käuflichen 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**68**) sollte zum einen mittels einer Sandmeyer-Reaktion das Bromid **90** und zum anderen in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion das Iodid **91** hergestellt werden. Anschließend sollten die Halogenide **90** und **91** zu den Estern **92** und **93** umgesetzt werden.

Im nächsten Schritt sollte die Sicherheitsleine eingeführt werden. Als Sicherheitsleine sollten Oligoethylenglykolketten mit Penta- und Hexaethyleneinheiten integriert werden. Durch doppelte Veretherung sollten die Dibromide **94** und **95** sowie die Diiodide **96** und **97** erhalten werden. Im letzten Schritt sollten die erhaltenen difunktionalisierten Halogenverbindungen **94**, **95**, **96** und **97** zu Thiolen **98** und **99** bzw. zum Disulfid **89** umgesetzt werden.

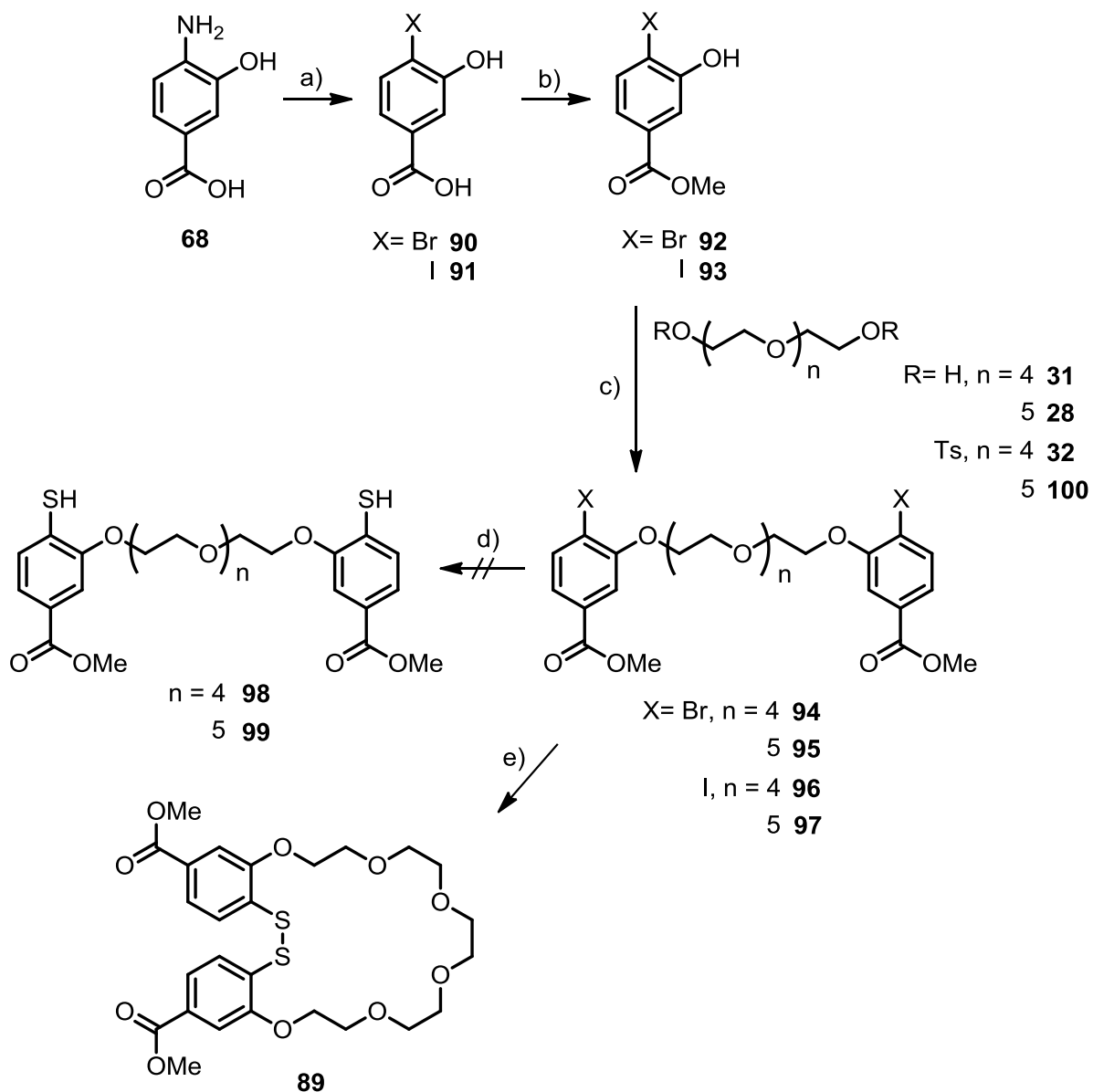


Abb. 4.24: Syntheseübersicht zum makrocyclischen Disulfid **89**, synthetisiert von WETZEL: a) Sandmeyer-Reaktion bzw. Sandmeyer-ähnliche Reaktion, b) Veresterung, c) Veretherung, d) und e) nucleophile aromatische Substitution.³

³ Die Syntheseanleitungen befinden sich im Anhang (vgl. Kap. 8.3).

4.6.1 Integration der Penta- und Hexaethylglykolkette durch Veretherung von Brom- sowie Iod-substituierten Phenolen **92** und **93**

Im Rahmen eines mehrwöchigen Praktikums konnte WETZEL^[112] in Anlehnung an die Literatur^[113] das Bromid **90** mittels einer Sandmeyer-Reaktion mit einer Ausbeute von 72 % herstellen. Auch das literaturbekannte Iodid **91** wurde in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion mit einer Ausbeute von 75 % synthetisiert. Weiter wurde sowohl das Bromid **90** als auch das Iodid **91** analog der Literaturvorschrift^[114] zu den entsprechenden Estern **92** und **93** mit sehr guten Ausbeuten von 86 % und 85 % umgesetzt, die im Bereich der Literaturausbeuten^[114, 115] von 94 % bzw. 95 % liegen.

Für die Einführung der Sicherheitsleine als Penta- und Hexaethylglykolketten wurde zunächst doppelte Mitsunobu-Reaktionen mit zwei Phenolen **92** und Pentaethylglykol (**31**) sowie Hexaethylglykol (**28**) durchgeführt. Die Umsetzung gelang jedoch nicht. Da sich die Abtrennung von Triphenylphosphinphosphinoxid als sehr schwierig erwies, konnten auch die entstandenen Nebenprodukte nicht ausreichend charakterisiert werden.

Daher wurden im nächsten Ansatz die zwei Phenole **92** mit dem Ditosylat **32** in einer doppelten Williamson-Ethersynthese umgesetzt. Hierfür wurden die Edukte **92** und **32** mit Cäsiumcarbonat in Dimethylformamid für 2 d bei 80 °C gerührt. Auf diesem Wege konnte die Pentaethylglykolkette eingeführt und das Dibromid **94** mit einer Ausbeute von 35 % erhalten werden.

Auch die Umsetzung von zwei Phenolen **92** mit dem käuflich erhältlichen 3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat) (**100**) gelang WETZEL durch eine doppelte Mitsunobu-Reaktion nicht, allerdings konnte WETZEL in einer Williamson-Ethersynthese mit Cäsiumcarbonat in Dimethylformamid das Dibromid **95** mit einer Ausbeute von 35 % erhalten.

Analog zur Reaktion mit dem brom-substituierten Phenol **92** führte WETZEL auch mit zwei Iod-substituierten Phenolen **93** sowie Pentaethylglykol (**31**) eine doppelte Mitsunobu-Reaktion durch. Dabei lag wieder die Problematik der Abtrennung von Triphenylphosphinphosphinoxid vor, zum Teil wurde auch das Edukt **93** zurückgewonnen. Daher wurde in einem weiteren Versuch eine doppelte Williamson-Ethersynthese mit zwei Phenolen **93** und dem Ditosylat **32** sowie Cäsiumcarbonat in Dimethylformamid bei 80 °C für fünf Tage durchgeführt.

Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt **95** nicht vom Nebenprodukt isoliert werden. Als Nebenprodukt ist vermutlich die mono-veretherte Spezies entstanden, die aufgrund der zu großen strukturellen Ähnlichkeit mit dem Produkt **95** nicht abgetrennt werden konnte.

Die Verknüpfung der Hexaethylenglykolkette mit zwei Iod-substituierten Phenolen **93** gelang WETZEL mittels einer Mitsunobu-Reaktion nicht. Allerdings konnten mittels einer Williamson-Ethersynthese zwei Iod-substituierte Phenole **93** mit dem käuflichen Ditosylat **100** umgesetzt werden. Das Diiodid **97** wurde mittels Massenspektrometrie nachgewiesen sowie mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert, konnte jedoch nicht isoliert werden.

4.6.2 Substitution zum Disulfid **89**

Die Umsetzung von Arylhalogeniden zu Arylthiolen bzw. Aryldisulfiden ist in der Literatur unter anderen mit Natriumhydrogensulfit von FRIEMAN beschrieben.^[116] Hierbei wurde das Dibromid **94** mit Natriumhydrogensulfid-Monohydrat in Dimethylformamid 16 h bei 65 °C gerührt. Nach saurer Aufarbeitung konnte jedoch lediglich das Edukt **94** isolieren.

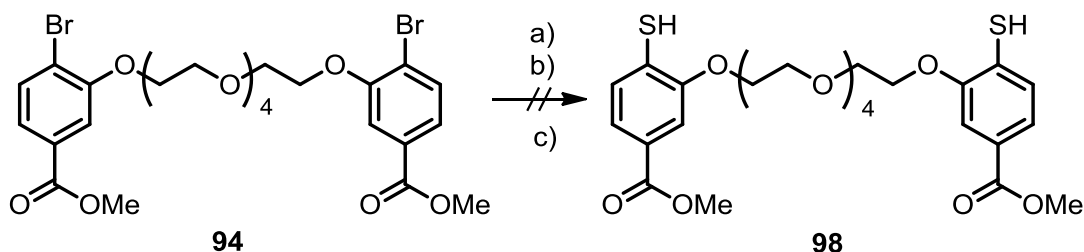


Abb. 4.25: Versuch zur Herstellung von Dithiol **98**: a) $\text{NaSH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in DMF für 16 h bei 65 °C; b) 1,2-Ethandithiol, Cs_2CO_3 , $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in DMF bei 110 °C für 1 d; c) Na_2S in DMF für 1 d bei 65 °C.

In einem weiteren Ansatz sollten die Thiolgruppen nach einer Vorschrift von LIU einführen.^[117] Hierbei wurde das Dibromid **94** mit 1,2-Ethandithiol, Cäsiumcarbonat und Kupfersulfat-Pentahydrat in Dimethylformamid für 1 d bei 110 °C gerührt. Nach saurer Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden zwei Signalsätze beobachtet, dabei wurde ein Signalsatz dem Ausgangsmaterial **94** zugeordnet und der zweite vermutlich dem

gewünschten Dithiol **98**. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte jedoch weder das Edukt **94** noch das Produkt **98** isoliert werden.

In einem weiteren Versuch brachte WETZEL das Dibromid **94** mit Natriumsulfid in Dimethylformamid für 16 h bei 65 °C zur Reaktion. Nach saurer Aufarbeitung wurde ein schwerlösliches Produkt erhalten. Entgegen der Erwartung wurde nicht das Dithiol **98** erhalten, sondern das verunreinigte Disulfid **89**, welches mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Da sich das erhaltene Disulfid **89** nicht in gängigen Lösungsmitteln außer in Dimethylsulfoxid löste, konnte das erhaltene Disulfid **89** nicht isoliert werden.

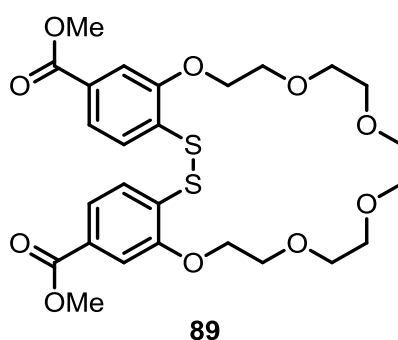


Abb. 4.26: Synthese des makrocyclischen Disulfids **89**: Na₂S in DMF für 1 d bei 65 °C, wurde nicht isoliert.

4.7 Synthese der Vorstufe **102** mit verlängerter Sicherheitsleine

Da das makrocyclische Disulfid **48** eine zu kurze Sicherheitsleine für ein erfolgreiches AFM-Experiment aufweist, sollten Hexa- oder Pentaethylenglykol als längere Sicherheitsleine dienen. Dazu sollte das Thioacetat **59** mit Hexaethylenglykol (**28**) in einer doppelten Mitsunobu-Reaktion zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionslösung wurde für 6 d unter Rückfluss gerührt. Mittels Dünnschichtchromatographie wurden viele Nebenprodukte detektiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte neben Diisopropylazodicarboxylat und Triphenylphosphinoxid jedoch lediglich das Edukt **59** isoliert werden.

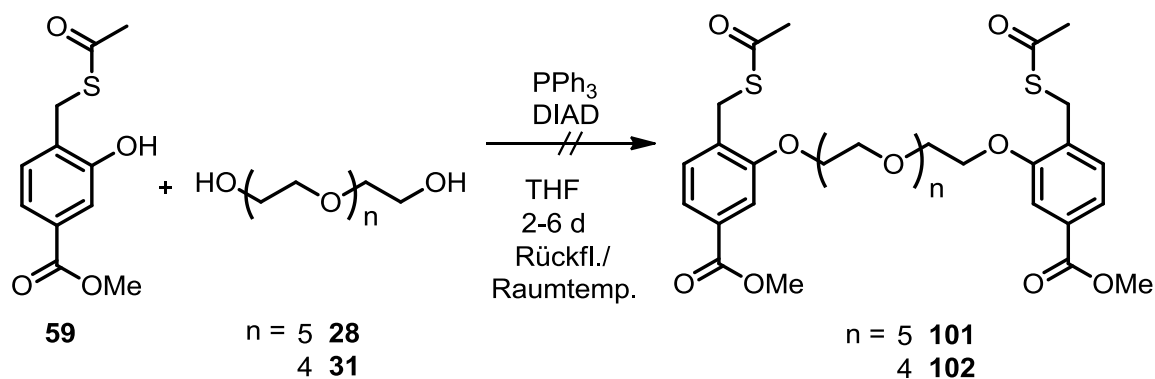


Abb. 4.27: Versuch der doppelten Mitsunobu-Reaktion zu Dithioacetaten **101** und **102**.

Parallel dazu wurde eine doppelte Mitsunobu-Reaktion mit Thioacetat **59** und Pentaethylenglykol (**31**) für 3 d bei Raumtemperatur durchgeführt. Auch bei dieser Reaktion wurden viele Nebenprodukte mittels Dünnschichtchromatographie detektiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte jedoch lediglich das Edukt **59** zurückgewonnen werden.

Im nächsten Ansatz wurde das Thioacetat **59** mit zweifach-tosylierten Pentaethylenglykol **32** und Kaliumcarbonat für 6 d bei 60 °C in Aceton gerührt (vgl. Abb. 4.28). Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das Dithioacetat **102** mit Verunreinigung erhalten.

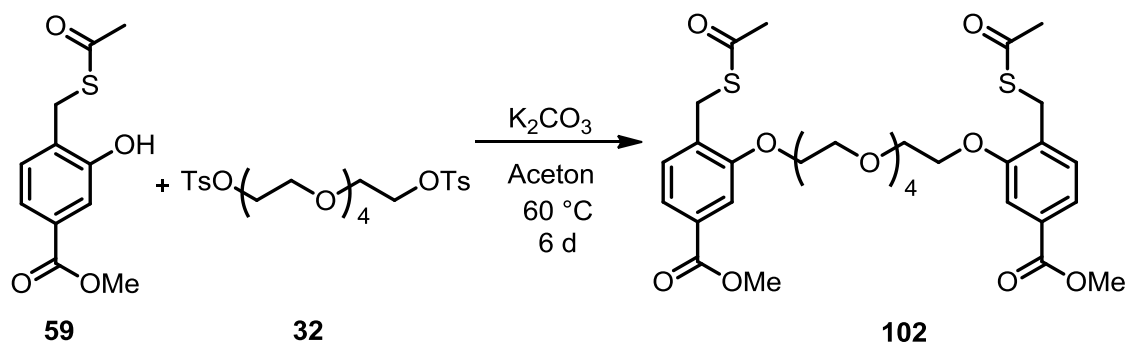


Abb. 4.28: Doppelte Williamson-Ethersynthese zum Dithioacetat **102**.

Die Verunreinigung ist vermutlich das eingesetzte Tosylat **32**, welches nicht abgetrennt werden konnte. Mittels ESI-MS konnte das Produkt **102** detektiert werden. Da auch bei dieser Reaktion viele undefinierte Nebenprodukte sowie zum Teil die Edukte **32** und **59** erhalten wurden, wurde diese Strategie nicht weiter verfolgt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Mechanophoren, die mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht werden sollen. Als Mechanophore sollten zum einen komplexierte Phenanthroline und zum anderen Disulfide synthetisiert werden, um Bindungsbruchereignisse von schwach kovalenten bzw. koordinativen Bindungen zu untersuchen und zu vergleichen.

Für die Anbindung der Mechanophore im AFM-Experiment sollten diese mit zwei freien Carboxygruppen funktionalisiert werden, um das Molekül zwischen der Oberfläche und dem Cantilever einzuspannen. Die Mechanophore sollten jeweils in Makrocyclen eingebaut werden. Mit dem von LÜNING und BEYER^[24] eingeführten Konzept der Sicherheitsleine kann eine genaue Zuordnung des Bindungsbruchereignisses innerhalb der Sicherheitsleine gewährleistet werden. Deshalb wurden Ketten mit Oligomethylen- bzw. Oligoethyleneinheiten in die Makrocyclen integriert, die als Sicherheitsleine fungieren sollten. Die synthetisierten Mechanophore sollen anschließend im Arbeitskreis BEYER am Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik in Innsbruck mittels Rasterkraftmikroskopie vermessen werden.

5.1 Makrocyclische Metallkomplexe

Für die Synthesen der makrocyclischen Metallkomplexe wurde als Grundbaustein zunächst 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**) hergestellt. In der darauf folgenden Suzuki-Miyaura-Kupplung wurde der Grundbaustein **4** zum Phenanthrolin **10** gekuppelt. Aufgrund der schwierigen Aufarbeitung und starken Ausbeuteschwankungen war dieser Reaktionsschritt sehr zeitintensiv.

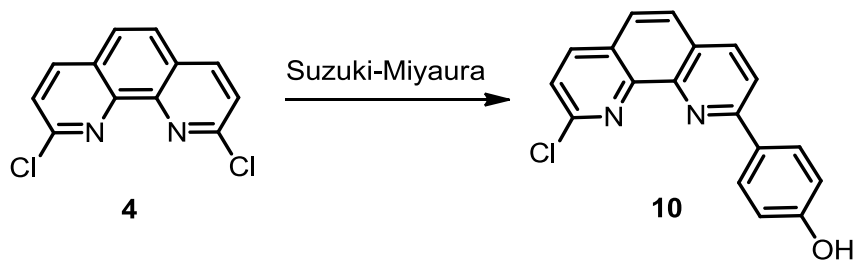


Abb. 5.1: Der Grundbaustein 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**) wurde in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung zum Phenanthrolin **10** umgesetzt.

Das Diphenanthrolin **5** wurde ausgehend von Phenanthrolin **10** mittels einer doppelten Suzuki-Miyaura-Kupplung sowie anschließender doppelten Williamson-Ethersynthese mit einer Gesamtausbeute von 20 % erfolgreich synthetisiert.

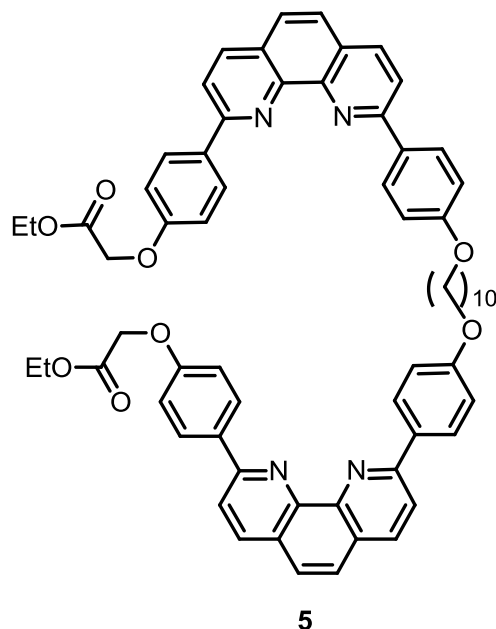


Abb. 5.2: Das Diphenanthrolin **5** mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine und zwei Estergruppen.

Ausgehend von 2,9-Dichlorphenanthrolin (**4**) wurde in einer mehrstufigen Syntheseroute zum Diarylphenanthrolin **19** das Nebenprodukt **19a** erhalten. Dies führte zu Ausbeuteverlusten. Das Diarylphenanthrolin **19** konnte dennoch mit einer Ausbeute von 59 % erhalten werden, da das Nebenprodukt nicht bei jedem Ansatz zu beobachten war.

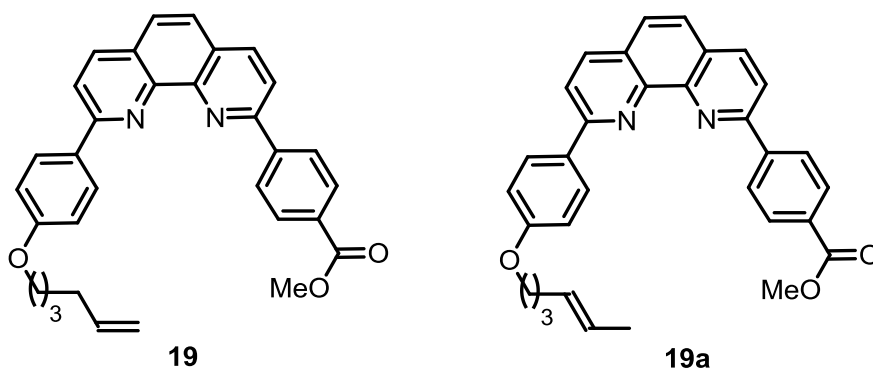


Abb. 5.3: Das Phenanthrolin **19** mit einer endständigen Doppelbindung und das Nebenprodukt **19a** mit einer um ein C-Atom verschobenen Doppelbindung.

Bei der anschließenden Olefinmetathese von Diarylphenanthrolin **19** wurde erneut eine Isomerisierung der Doppelbindung als Nebenreaktion beobachtet, die jedoch durch eingesetzte Additive wie 1,4-Benzochinon unterdrückt werden konnte. Die Synthese vom Diphenanthrolin **7** gelang auf drei verschiedenen Synthesewegen in einer sieben-, acht- bzw. zehnstufigen Syntheseroute mit Gesamtausbeuten von 22, 42 bzw. 15 %.

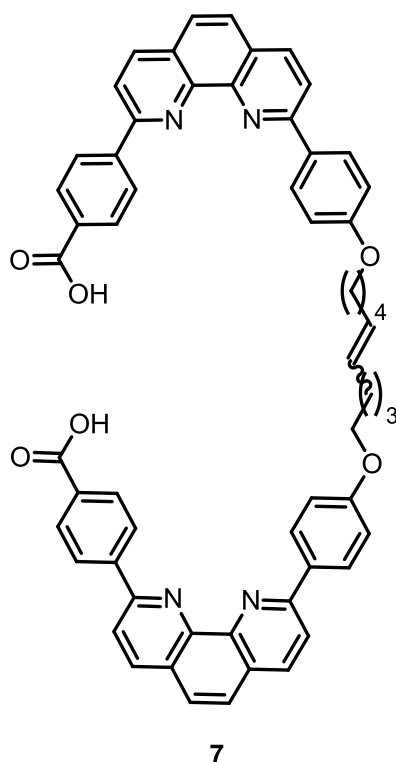
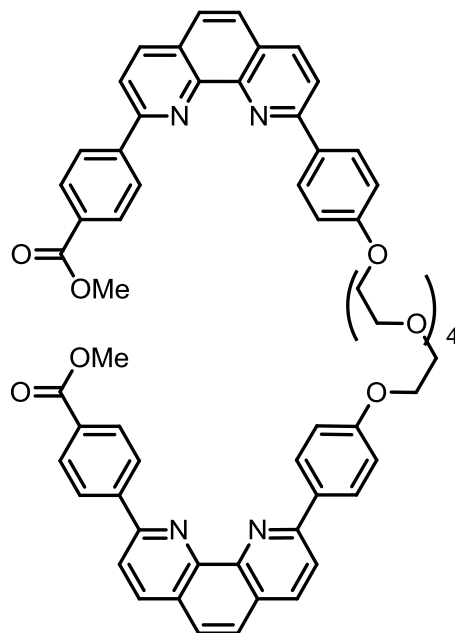


Abb. 5.4: Das Diphenanthrolin **7** mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine und zwei freien Carboxygruppen.

Neben den Diphenanthrolinen **5** und **7** mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine gelang die Synthese des Diphenanthrolins **27** mit einer Pentaethylenglykolkette in einer siebenstufigen Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von 51 %.

Bei der $^1\text{H-NMR}$ -Titration von Diphenanthrolin **27** mit Lithiumperchlorat in Chloroform/Acetonitril wurden stark verbreiterte Signale beobachtet. Dies deutet auf dynamische Austauschprozesse des Lithium-Kationen innerhalb des Moleküls hin, die wahrscheinlich darauf beruhen, dass das Lithium-Kation zwischen dem Komplex mit den Phenanthrolineinheiten und dem Komplex mit den Ethersauerstoffen der Pentaethylenglykolkette hin- und herwechselt. Mittels einer $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturmessung wurde diese Annahme bestätigt. Da durch eine Temperaturerniedrigung

Molekülbewegungen langsamer werden und eine Aufspaltung der verbreiterten Signale deutlich zu erkennen ist. Dies hat zur Folge, dass das Lithium-Ion als Komplexion mit Diphenanthrolin **27** nicht geeignet ist (vgl. Kap. 3.7.3), da bei Raumtemperatur kein definierter Komplex erhalten werden kann.



27

Abb. 5.5: Das Diphenanthrolin **27** mit einer Pentaethylenglykolkette als Sicherheitsleine.

Bei der ¹H-NMR-Titration des Phenanthrolins **27** mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat in Chloroform/Acetonitril konnte die Komplexierung von Diphenanthrolin **27** an Kupfer(I)-Ionen erfolgreich beobachtet werden. Allerdings entstanden zwei verschiedene komplexierte Spezies. Neben dem intramolekularen Komplex **27**·**Cu(I)** lag ein intermolekularer Komplex **27**_n·**Cu(I)**_n vor.

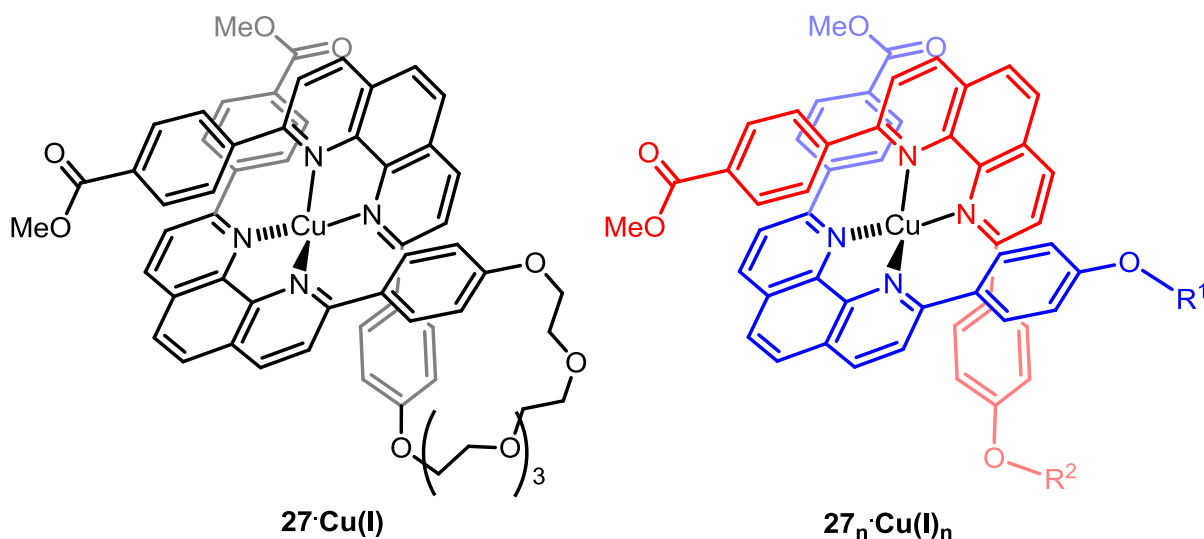


Abb. 5.6: Intramolekularer Komplex **27·Cu(I)** (Makrocyclus durch Bindung von zwei Phenanthrolineinheiten eines Diphenanthrolins **27**) und intermolekularer Komplex **27_n·Cu(I)_n** (Oligomer durch Bindung von zwei Phenanthrolineinheiten verschiedener Diphenanthroline **27**), R¹ und R² stehen für die Sicherheitsleine sowie die zweite Phenanthrolineinheit von **27** verschiedener Moleküle.

Mittels einer Verdünnungsreihe konnte gezeigt werden, dass es sich bei der zweiten Spezies um einen intermolekularen Komplex handelt und bei ausreichender Verdünnung die Bildung dieses Komplexes unterdrückt wird.

Durch anschließende basische Hydrolyse wurde das Diphenanthrolin **8** erhalten. Aufgrund der freien Carboxygruppen ändert sich die Löslichkeit von Diphenanthrolin **8** in gängigen organischen Lösungsmitteln im Vergleich zum Diphenanthrolin **27**, weshalb die darauf folgende ¹H-NMR-Titration von Diphenanthrolin **8** mit Tetraakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat in Dimethylsulfoxid durchgeführt wurde. Allerdings wurden hierbei deutlich verbreiterte Signale beobachtet. Bei der ¹H-NMR-Titration von Diphenanthrolin **8** mit Silbernitrat wurden ebenfalls verbreiterte Signale beobachtet. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für ¹H-NMR-Titrationen ungeeignet ist.

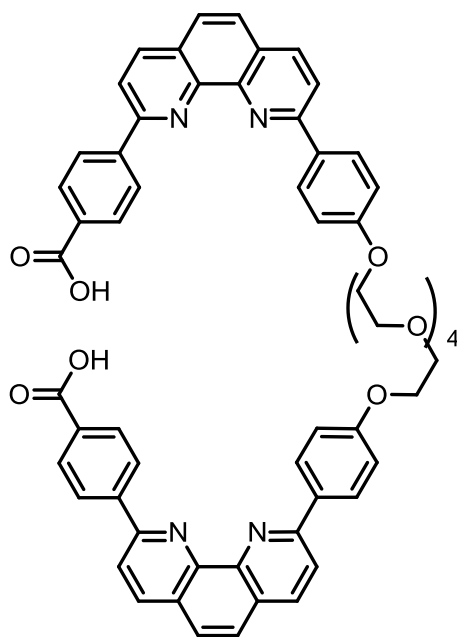
**8**

Abb. 5.7: Das Diphenanthrolin **8** mit einer Pentaethylenglykolkette als Sicherheitsleine und zwei freien Carboxygruppen.

Darüber hinaus konnte in einer sechsstufigen Syntheseroute das Diphenanthrolin **9** sowie in einer vierstufigen Syntheseroute das Diphenanthrolin **40** erfolgreich erhalten werden. Für weitere Untersuchungen des Diphenanthrolins **9** war die Substanzmenge nicht ausreichend. Das Diphenanthrolin **40** ist lediglich in Dimethylsulfoxid löslich, sodass eine ¹H-NMR-Titration von Diphenanthrolin **40** nicht durchgeführt wurde.

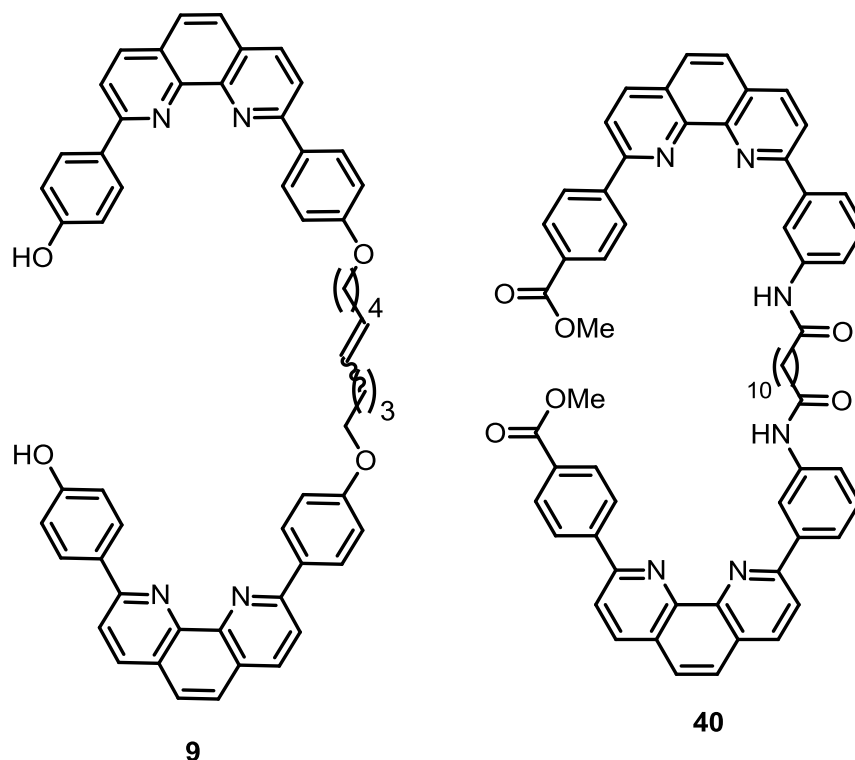


Abb. 5.8: Erfolgreich synthetisierte Diphenanthroline **9** und **40**.

5.2 Fazit und Ausblick

Die synthetisierten Diphenanthroline sind, zum Teil aufgrund der freien Carboxygruppen, nicht mehr in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Da Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für Komplexierungsreaktionen sowie $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen aufgrund seines Oxidations- und Koordinationsvermögens an Metallionen nicht geeignet ist, muss zunächst die Löslichkeit der Diphenanthroline in gängigen Lösungsmitteln erhöht werden. Dies könnte einerseits durch Einführung von löslichkeitsfördernden Resten wie beispielsweise 2-Ethylhexylgruppen erreicht werden, die entweder an der Phenanthrolineinheit oder Aryleinheit sitzen.

Andererseits könnte auf der Stufe der Estergruppen statt der basischen Hydrolyse eine Umesterung erfolgen, sodass zum Beispiel die Estergruppen des erhaltenen Phenanthrolins **27** in labilere Estergruppen wie beispielsweise Aktivester überführt werden, welche während der AFM-Messung bei der Reaktion mit SiO-PEG-NH_2 in situ abgespalten werden können.

Des Weiteren könnten statt Carboxygruppen als Verankerung Hydroxygruppen oder Aminogruppen eingeführt werden. Dementsprechend müssten die Cantilever und die Oberfläche im AFM-Experiment nicht mit freien Aminogruppen, sondern mit freien Carboxygruppen funktionalisiert werden. Hierzu wurden erste Versuche unternommen, Hydroxygruppen als Ankergruppen zu erhalten. Da Carbonsäureester aufgrund des elektrophileren Carbonyl-C-Atoms deutlich reaktiver als Carbonsäuren sind, sollte eine Reduktion auf der Stufe der Estergruppen zu Hydroxygruppen ebenfalls erfolgreich verlaufen (vgl. Kap. 3.7.5).

Die Aminogruppen als Anbringung im AFM-Experiment könnten vergleichsweise leicht, beispielsweise mit einer Amino-funktionalisierten Benzolboronsäure mittels einer Suzuki-Miyaura-Kupplung, eingeführt werden. Des Weiteren könnten zunächst Nitrogruppen eingeführt werden, die im letzten Schritt zu Aminogruppen reduziert werden könnten.

5.3 Makrocyclische Disulfide

Als ein weiteres Mechanophor für die AFM-Untersuchungen konnte in einer neunstufigen Syntheseroute das makrocyclische Disulfid **48** mit einer Gesamtausbeute von 21 % erhalten werden. Ausgehend von 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäure (**53**) wurde nach Veresterung der Carboxygruppe und Schützung der Hydroxygruppe zum Silylether die Methylgruppe erfolgreich radikalisch bromiert. Anschließend wurde mittels nucleophiler Substitution das Thioacetat **58** erhalten. Um die Sicherheitsleine einzuführen, wurde die Hydroxygruppe des Thioacetats **58** im ersten Schritt entschützt und mittels einer Mitsunobu-Reaktion zum Dithioacetat **60** überführt. Nach saurer Hydrolyse der Thioacetate wurden die freien Thiolgruppen erhalten, die letztendlich unter basischen Bedingungen zum makrocyclischen Disulfid **48** oxidiert wurden. Simultan wurden auch die Estergruppen unter basischen Bedingungen zu freien Carboxygruppen hydrolysiert. Auf diese Weise konnten mehr als 100 mg an Disulfid **48** für AFM-Messungen zur Verfügung gestellt werden.

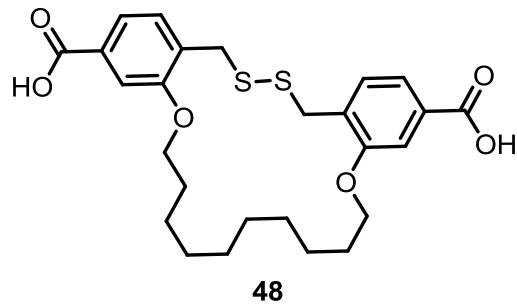


Abb. 5.9: Das makrocyclische Disulfid **48** mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine.

Bei den durchgeführten AFM-Experimenten im Arbeitskreis BEYER am Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik in Innsbruck konnte eine zu geringe Längenänderung des Moleküls **48** beobachtet werden. Daher konnten keine Doppelabrissereignisse eindeutig identifiziert werden. Beruhend auf diesen Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass die vorhandene Sicherheitsleine mit zehn Methylen-einheiten für eine eindeutige Zuordnung der Doppelabrissereignisse zu kurz ist.

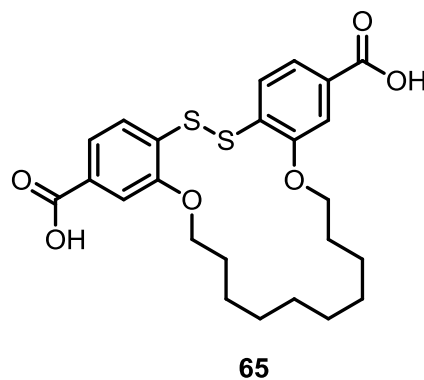


Abb. 5.10: Das makrocyclische Disulfid **65** mit einer Decamethylenkette als Sicherheitsleine.

Das makrocyclische Disulfid **65** wurde in einer vierstufigen Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von 13 % erhalten. Ausgehend von 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**68**) wurde nach Veresterung der Carboxygruppe mit einer doppelten Williamson-Ethersynthese das Diamin **70** erhalten, welches über eine doppelte Diazotierung darauf folgend mit Kalium-O-ethyldithiocarbonat umgesetzt wurde. Nach basischer Hydrolyse der Thioestergruppen wurden die freien Thiolgruppen *in-situ* unter basischen Bedingungen zum makrocyclischen Disulfid **65** oxidiert. Da bei den AFM-Messungen von Disulfid **48** festgestellt wurde, dass die Sicherheitsleine zu kurz ist, wurde auf eine AFM-Messung von Disulfid **65** an dieser Stelle verzichtet.

Da die Sicherheitsleine der synthetisierten makrocyclischen Disulfide **48** und **65** zu kurz ist, wurden erste Versuche durchgeführt, eine längere Sicherheitsleine zu integrieren. Dabei konnte das Dithiocarbonat **85** sowie das Dithioacetat **102** erfolgreich synthetisiert werden.

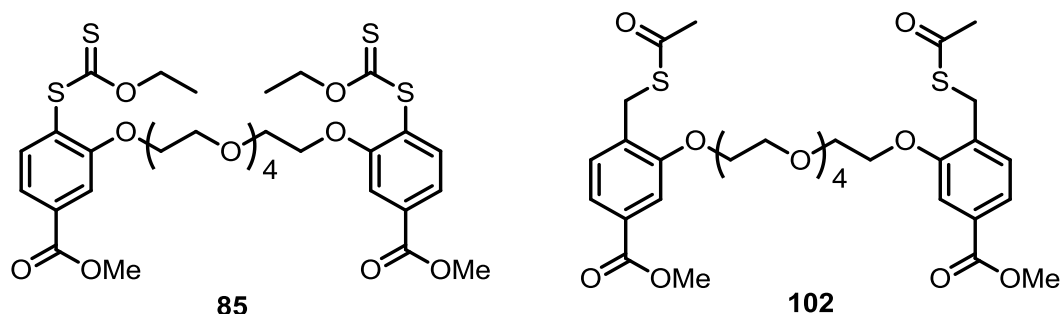


Abb. 5.11: Das Dithiocarbonat **85** sowie das Dithioacetat **102** mit einer Pentaethylglykolkette als Sicherheitsleine.

Des Weiteren konnte WETZEL im Rahmen eines mehrwöchigen Praktikums verschiedene Vorstufen **93**, **94**, **95** und **96** zu makrocyclischen Disulfiden erfolgreich synthetisieren sowie ein makrocyclisches Disulfid **89** erhalten, welches mittels Massenspektrometrie detektiert wurde.

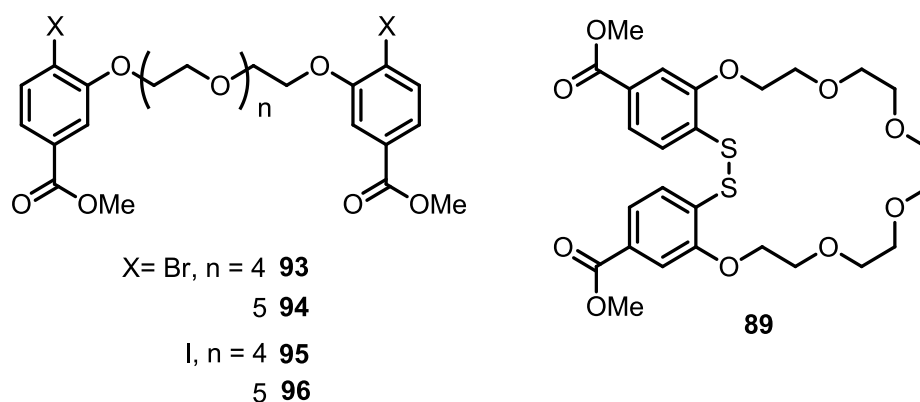


Abb. 5.12: Die Vorstufen **93**, **94**, **95** und **96** für makrocyclische Disulfide sowie das makrocyclische Disulfid **89** mit Pentaethylglykolkette als Sicherheitsleine.

5.4 Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse der AFM-Experimente mit dem Disulfid **48** zeigten, dass eine Decamethylenkette in diesem System als Sicherheitsleine eine zu geringe Längenänderung aufweist. Somit müsste das System mit einer längeren Sicherheitsleine synthetisiert werden. Dazu wurden erste Vorversuche unternommen, wobei erste Vorstufen mit einer Pentaethylenglykolkette als Sicherheitsleine synthetisiert wurden. Falls mit der Pentaethylenglykolkette als Sicherheitsleine weiterhin eine zu geringe Längenänderung erhalten wird, könnte auch eine Hexaethylenglykolkette integriert werden. Dabei sollte jede Ethylenglykoleinheit eine Längenänderung von ca. 0.3 nm herbeiführen.

Ein weiterer Ansatz, die Wahrscheinlichkeit der Bindungsbruchereignisse zu erhöhen, ist mehrere Mechanophor-Systeme hintereinander als Oligomere zu synthetisieren. Dazu wurden bereits Cyclobutan-Oligomere von ZHANG im AFM-Experiment vermessen.^[118] Basierend darauf unternahm NOWATSCHIN erste Versuche in ihrer Masterarbeit, Cyclobutan-Systeme zu synthetisieren und zu polymerisieren.^[119]

Dieses Prinzip kann auch auf Disulfid-Systeme übertragen werden. Dies ist Teil aktueller Arbeiten von NOWATSCHIN.^[120]

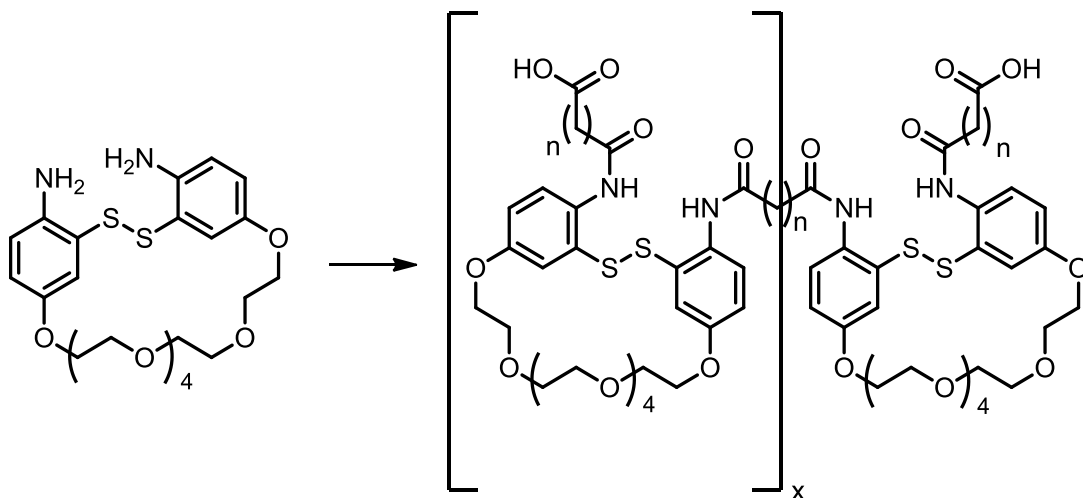


Abb. 5.13: Das makrocyclische Disulfid aus aktuellen Arbeiten von NOWATSCHIN soll als Monomer (links) zu einem Oligomer-Disulfid-System (rechts) verknüpft werden.

6 Hinweise zum experimentellen Teil

6.1 Verwendete Messgeräte

6.1.1 NMR-Spektroskopie

FT-NMR-Spektrometer Avance 200 (^1H : 200 MHz), Fa. Bruker.

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

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

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Messungen bei 298 K durchgeführt. Die Spektren wurden auf Tetramethylsilan (TMS) referenziert, außer in deuteriertem Wasser aufgenommene Spektren. Bei Messungen mit deuteriertem Wasser ($\delta = 4.79$ ppm) wurde auf das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels referenziert. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum beziehen sich die Bezeichnungen s, d, t, q, quin, m und m_c auf die Signalformen Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Quintett, Multiplett und zentriertes Multiplett. In ^{13}C -Spektren geben die Bezeichnungen s (primär), d (sekundär), t (tertiär) und q (quartär) den Strukturtyp an. Für die eindeutige Zuordnung der Signale wurden zudem zweidimensionale NMR-Spektren wie COSY, HSQC und HMBC herangezogen.

Bei der Auswertung und Zuordnung der NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

Aliph = Aliphatisch, Ar = Aryl, Phan = Cyclophan,
Phen = Phenanthrolin, Py = Pyridin, Pyr = Pyran

6.1.2 Massenspektrometrie

AccuTOF GCv 4G, Fa. Jeol (Elektronen-Ionisation, HR-MS).

LCQ, Fa. ThermoFisher (Elektrospray-Ionisation, HR-MS), Messungen in der Lösung unter Zugabe von Säure oder Ammoniumformiat.

MALDI-TOF Bioflex, Fa. Bruker, Matrix: CI-CCA.

6.1.3 Infrarotschwingungsspektroskopie

FT-IR Spectrometer Spectrum 100, Fa. Perkin-Elmer, Überlingen.

Die Messungen wurden im Reflexionsverfahren unter Verwendung eines MKII Golden Gate™ Single Reflection ATR A531-G Systems der Fa. Specac durchgeführt.

6.1.4 Elementaranalyse

Euro-EA 3000, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector.

Vario MICRO CUBE, Fa. Elementar.

Die Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt.

6.1.5 Schmelzpunktbestimmung

Melting Point Apparatus, Fa. Electrothermal (geeignet für Messungen bis 360 °C).

6.1.6 Flash-Säulenchromatographie

Isolera™ One, Fa. Biotage.

Für die säulenchromatographische Reinigung wurden vorgepackte Säulen Biotage® SNAP Ultra 10 g, 25 g, 50 g und 100 g, Biotage® HP-Sphere™ 25 µm verwendet.

6.2 Verwendete Chemikalien

Die aufgeführten Chemikalien wurden von den angegebenen Firmen bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Chemikalie, Reinheit	Hersteller
4-Amino-3-hydroxybenzoesäure, 98 %	TCI
3-Aminophenylboronsäure, 97 %	ABCR
Ammoniumacetat, 97 %	Alfa Aesar

Ammoniumchlorid, 99,5 %	Grüssing
Azodicarbonsäuredi- <i>tert</i> -butylester, 98 %	ABCR
Azodicarbonsäurediisopropylester, 94 %	Alfa Aesar
Bariumhydroxid-Octahydrat, 98 %	Merck
1,4-Benzochinon, 99 %	Acros Organics
Benzoylperoxid, 97 %	Fluka
Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium(II), 97 %	Sigma Aldrich
Bis(tributylzinn)sulfid, 97 %	Sigma Aldrich
[1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]dichlorpalladium(II), 99 %	ABCR
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 99 %	ABCR
Bromessigsäureethylester, 98 %	Alfa Aesar
6-Bromhex-1-en, 95 %	ABCR
6-Brom-3-methoxycarbonylpyridin, 98 %	TCI
<i>N</i> -Bromsuccinimid, keine Angaben	Laborbestand
<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid, 98 %	TCI
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Sigma Aldrich
Cäsiumcarbonat, 99 %	Alfa Aesar
Cäsiumfluorid, 99 %	Sigma Aldrich
1,10-Decandiol, 95 %	TCI
2,6-Diaminopyridin, 98 %	TCI
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 98 %	Alfa Aesar
1,10-Dibromdecan, 97 %	Acros Organics
1,12-Dibromdodecan, 96 %	Acros Organics
1,3-Dibrompropan, 99 %	ABCR
Diethylphosphit, 95 %	ABCR
3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -Pyran, 97 %	Sigma Aldrich
1,10-Dioddecan, 98 %	TCI
Diisopropylethylamin, 99 %	Sigma Aldrich
Dodecandisäuredichlorid, 98 %	Sigma Aldrich
Essigsäure, 99 %	Grüssing
Hexaethylenglykol, 96 %	Alfa Aesar

5-Hexen-1-ol, 98 %	Alfa Aesar
3-Hydroxy-4-methylbenzoesäure, 98 %	ABCR
3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäure, 96 %	TCI
4-Hydroxyphenylboronsäure, 95 %	ABCR
4-Hydroxyphenylboronsäurepinakolester, 97 %	ABCR
Ethylvinylether, 99 %	ABCR
Imidazol, 99 %	Merck
4-Iodphenol, 98 %	ABCR
2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, 95 %	Chempur
Kaliumacetat, 99 %	Merck
Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 98 %	Acros Organics
Kaliumcarbonat, 99 %	Grüssing
Kalium- <i>O</i> -ethylthiocarbonat, 97 %	Acros Organics
Kaliumhydroxid, 85 %	Grüssing
Kaliumiodid, 99 %	Sigma Aldrich
Kaliumphosphat, 98 %	Sigma Aldrich
Kaliumthioacetat, 98 %	Fluka
Kupfer(I)bromid, 98 %	Sigma Aldrich
Kupfer(I)iodid, 98 %	ABCR
Lithiumhydroxid, 98 %	Alfa Aesar
4-(Methoxycarbonyl)benzolboronsäure, 97 %	ABCR
4-Methylbenzolsulfonsäure-Monohydrat, k. A.	Laborbestand
4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid, 98 %	Alfa Aesar
Natriumacetat, wasserfrei, 99 %	Grüssing
Natriumcarbonat, 99.5 %	Grüssing
Natriumchlorid, 99.5 %	Grüssing
Natriumhydrid, 60% (in Paraffinöl)	Acros Organics
Natriumhydrogencarbonat, 99 %	Grüssing
Natriumhydrogensulfit, 39 %	Merck
Natriumhydroxid, 99 %	Grüssing
Natriumiodid, 98 %	Riedel de Haen
Natriumnitrit, 99 %	Merck

Hinweise zum experimentellen Teil

Natriumsulfid, 95 %	ABCR
Natriumthiosulfat, 99 %	Laborbestand
1,7-Octadiin, 98 %	Sigma Aldrich
4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis(1,3,2-dioxaborolan), 99 %	Interchim
Palladium auf Aktivkohle, Pd 10 %	ABCR
Palladium(II)acetat, 98 %	TCI
Pentaethylenglykol, 98 %	Alfa Aesar
1,10-Phenanthrolin, 99 %	Alfa Aesar
Phosphorylchlorid, 99 %	Merck
Phosphorpentachlorid, 99 %	Merck
Platin(IV)oxid, 99.95 %	ABCR
Pyridinium-(4-methylbenzolsulfonat), 98 %	Alfa Aesar
Salzsäure, 37 %	Grüssing
Schwefelsäure, 95-97 %	Grüssing
Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat, 97 %	TCI
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 99 %	ABCR
Tetrabutylammoniumchlorid, 99 %	Fluka
Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in Tetrahydrofuran)	Alfa Aesar
Triethylamin, 99 %	Grüssing
Triisopropylsilanthiol, 97 %	Sigma Aldrich
Trimethylborat, 99 %	Acros Organics
Triphenylphosphin, 99 %	Alfa Aesar
Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), 20-23 %	ABCR
Zinn(II)chlorid-Dihydrat, 98 %	Alfa Aesar
Wasserstoff, 99.999 Vol. %	Westfalen

6.3 Verwendete Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel, mit Ausnahme von Acetonitril, *tert*-Butanol, *tert*-Butylmethylether, 1,4-Dioxan, *N,N*-Dimethylformamid, Ethylenglykol, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Nitrobenzol und Tetrachlormethan, wurden vor Gebrauch destilliert. Wasserfreier Diethylether, wasserfreies Dichlormethan und wasserfreies Tetrahydrofuran wurden aus einer Trocknungsanlage unter Stickstoffatmosphäre bezogen (PureSolv MD3 Solvent Purification System, Fa. Inert). Deionisiertes Wasser wurde unter Gebrauch eines Ionenaustauschers erhalten.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Hersteller
Aceton	Molekularsieb 3 Å	Walther-CMP
Acetonitril		Honeywell, 99 %
<i>tert</i> -Butanol		Grüssing, 99 %
<i>tert</i> -Butylmethylether		Sigma-Aldrich, 99.8 %
Chloroform		Walther-CMP
Cyclohexan		Walther-CMP
Dichlormethan		Walther-CMP, VWR
Diethylether		VWR
1,2-Dimethoxyethan		ABCR, 99 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Molekularsieb, AcroSeal®	VWR 99.9 %, Acros Organics, 99.8 % (wasserfr.)
Dimethylsulfoxid		Grüssing, 99 %
1,4-Dioxan	bas. Aluminiumoxid	ABCR, 99 %
Ethanol		Walther-CMP
Essigsäureethylester		Walther-CMP
Ethylenglykol		Sigma Aldrich, 98 %
<i>n</i> -Heptan		Acros Organics, 99 %
<i>n</i> -Hexan		Sigma Aldrich, 95 %
Methanol		Walther-CMP
Tetrahydrofuran	Aluminiumoxid	VWR (wasserfr.)
Tetrachlormethan		VWR, 99 %
Toluol		Walther-CMP

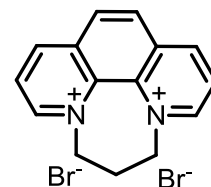
6.4 Materialien für Chromatographie, Filtration und Trocknungsmittel

Substanz, Reinheit	Hersteller
Aluminiumoxid, basisch	Macherey-Nagel
Aluminiumoxid, Korngröße 3.2 mm	Alfa Aesar
Aktivkohle, keine Angaben	Laborbestand
DC Aluminiumfolien, Kieselgel 60 F254	Macherey-Nagel
Kieselgel für Säulenchromatographie, Korngröße 40-63 µm	Macherey-Nagel
Magnesiumsulfat, 99 %	Grüssing
Molekularsieb, 3 Å	Honeywell
Natriumsulfat, 99 %	Grüssing
Standard Super Cel® fine	Sigma Aldrich

7 Synthesen

7.1.1 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-4,8-diium-dibromid (2)

1,10-Phenanthrolin (**1**, 15.0 g, 83.2 mmol) wurde in Nitrobenzol (100 mL) gelöst, mit 1,3-Dibrompropan (36.0 mL, 355 mmol) versetzt und für 3 h bei 120 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und viermal mit Toluol (je 50 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol/Wasser (5:1) umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 31.3 g (82.2 mmol, 99 %)

(Lit.^[59]: 84 %).

Schmelzpunkt.: 282 °C, Zers.

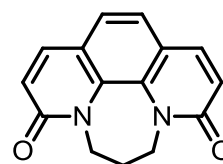
(Lit.^[121]: 286 °C, Zers.).

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 9.66 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H, Phen-2,9-*H*), 9.45 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, Phen-4,7-*H*), 8.59 (s, 2 H, Phen-5,6-*H*), 8.54 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H, Phen-3,8-*H*), 5.14 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H, NCH₂), 3.42 (quin, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, NCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 153.7 (d, Phen-2,9-*C*), 150.2 (d, Phen-4,7-*C*), 136.9 (s, Phen-4a,6a-*C*), 136.3 (s, Phen-10a,10b-*C*), 133.1 (d, Phen-5,6-*C*), 130.1 (d, Phen-3,8-*C*), 63.2 (t, NCH₂), 33.7 (t, NCH₂CH₂) ppm.

7.1.2 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-2,9-dion (3)

In *tert*-Butanol (80 mL) wurde 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-4,8-diium-dibromid (**2**, 5.00 g, 13.2 mmol) suspendiert und für 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die Suspension wurde auf 40 °C erhitzt und portionsweise mit Kalium-*tert*-butanolat (5.93 g, 52.8 mmol) versetzt. Anschließend wurde Luftsauerstoff für 5 h bei 40 °C in die Suspension geleitet. Nach Abkühlen auf Raumtempera-



tur wurde deion. Wasser (50 mL) dazugegeben. Das *tert*-Butanol wurde i. Vak. entfernt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit deion. Wasser (je 100 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Chloroform (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Als Rohprodukt wurde ein hellbrauner Feststoff erhalten. Dieser wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Rohausbeute: 2.70 g (10.8 mmol, 82 %) (Lit.^[122]: 79 %).

Schmelzpunkt: 331 °C (Lit.^[123]: 333 - 334 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (d, ³*J* = 9.5 Hz, 2 H, Phen-4,7-*H*), 7.37 (s, 2 H, Phen-5,6-*H*), 6.81 (d, ³*J* = 9.5 Hz, 2 H, Phen-3,8-*H*), 4.32 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4 H, NCH₂), 2.46 (quin, ³*J* = 6.6 Hz, NCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 162.6 (s, Phen-2,9-C), 138.3 (d, Phen-4,7-C), 132.1 (s, Phen-10a,10b-C), 123.1 (d, Phen-3,8-C), 122.8 (s, Phen-4a,6a-C), 122.7 (d, Phen-5,6-C), 45.7 (t, NCH₂), 25.7 (t, NCH₂CH₂) ppm.

7.1.3 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (4)

6,7-Dihydro-5*H*[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthrolin-2,9-dion (**3**, 610 mg, 2.42 mmol) und Phosphorpentachlorid (1.11 g, 5.32 mmol) wurden in Phosphorylchlorid (10 mL) für 15 min im Ultraschallbad entgast. Unter Stickstoffatmosphäre wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss gerührt. Das Phosphorylchlorid wurde destillativ entfernt. Der Rückstand wurde vorsichtig mit Eiswasser (10 mL) hydrolysiert und mit 2 N Ammoniak-Lösung (15 mL) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und in heißem Chloroform und deion. Wasser gelöst. Die org. Phase wurde mit je 1 g Aktivkohle und Magnesiumsulfat versetzt, anschließend erhitzt und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Dichlormethan, *R*_f = 0.41) gereinigt. Als Produkt wurde ein hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 270 mg (1.09 mmol, 49 %) (Lit.^[42]: 88 %).

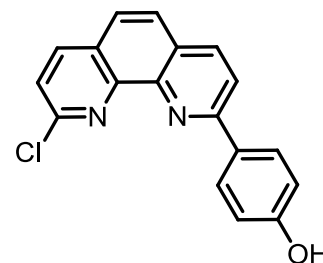
Schmelzpunkt: 234 °C(Lit.^[122]: 233 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, Phen-4,7-H), 7.82 (s, 2 H, Phen-5,6-H), 7.65 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, Phen-3,8-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.0 (s, Phen-2,9-C), 145.0 (s, Phen-10a,10b-C), 138.7 (d, Phen-4,7-C), 127.7 (s, Phen-4a,6a-C), 126.2 (d, Phen-5,6-C), 124.9 (d, Phen-3,8-C) ppm.

7.1.4 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (10)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**, 1.00 g, 4.01 mmol) und 4-Hydroxybenzolboronsäure (**11**, 554 mg, 4.01 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (100 mL) und deion. Wasser (20 mL) gelöst. Anschließend wurden Bariumhydroxid-Octahydrat (2.53 g, 8.02 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (232 mg, 200 μ mol) dazu-



gegeben und für 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden deion. Wasser (100 mL) und Dichlormethan (100 mL) dazugegeben. Dabei fiel ein Niederschlag aus, dieser wurde abfiltriert und mit Dichlormethan (50 mL) und deion. Wasser (50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 80 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 30 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.44) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 920 mg (3.00 mmol, 75 %).**Schmelzpunkt:** 237 °C

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.91 (s, 1 H, OH), 8.57 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-4-H) 8.52 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-7-H), 8.31 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-8-H), 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-3,5-H), 8.04 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-6-H), 7.98 (d, ³J =

8.7 Hz, 1 H, Phen-5-*H*), 7.84 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, Phen-3-*H*), 6.99 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-2,6-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 159.3$ (s, Ar-1-C), 156.2 (d, Phen-9-C), 149.7 (s, Phen-2-C), 145.4 (s, Phen-10b-C), 144.0 (s, Phen-10a-C), 140.1 (d, Phen-4-C), 137.2 (d, Phen-7-C), 129.5 (s, Ar-4-C), 129.0 (d, Ar-3,5-C), 127.9 (s, Phen-4a-C), 127.3 (s, Phen-6a-C), 127.1 (d, Phen-6-C), 125.1 (d, Phen-5-C), 124.0 (d, Phen-3-C), 120.0 (d, Phen-8-C), 115.7 (d, Ar-2,6-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3172$ (O-H Valenz.), 1594, 1494, 1481 (arom. C=C Valenz.), 1172 (C-O Valenz.), 838 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 347, 345$ $[\text{M}+\text{K}]^+$, 331, 329 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 309, 307 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

MS (ESI): $m/z = 309, 307$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (ESI):

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}^{35}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

ber.: 307.06327;

gef.: 307.06293, Δ : 1.09 ppm.

Elementaranalyse:

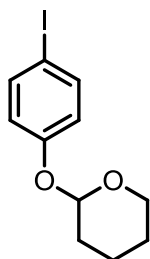
$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$ (306.75)

ber.: C 70.48 H 3.61 N 9.13;

gef.: C 70.07 H 3.78 N 8.95.

7.1.5 2-(4-Iodphenoxy)tetrahydropyran (13)

Variante A:



4-Iodphenol (**12**, 2.04 g, 9.27 mmol) und 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1.95 g, 23.2 mmol) wurde in wasserfr. Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend wurde 4-Methylbenzolsulfonsäure-Monohydrat (176 mg, 27.0 μmol) langsam im Gegenstrom dazugegeben und die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 15 min gerührt. Zur Reaktionslösung wurde Triethylamin (0.5 mL) gegeben und für 1 h gerührt. Die org. Phase wurde dreimal mit deion. Wasser (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt

wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester; 9:1, $R_f = 0.69$) gereinigt und es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.71 g (5.62 mmol, 61 %)

(Lit.^[66]: k. A.).

Variante B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Iodphenol (**12**, 2.2 g, 10 mmol) und Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat (251 mg, 1.00 mmol) in wasserfr. Dichlormethan (50 mL) vorgelegt. Anschließend wurde 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1.4 mL, 15 mmol) dazugegeben und für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Diethylether (50 mL) verdünnt und dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester, 9:1, $R_f = 0.69$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.74 g (9.00 mmol, 90 %)

(Lit.^[67]: 95 %).

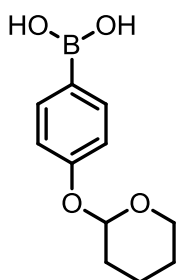
Schmelzpunkt: 62 °C

(Lit.^[124]: 64 - 65 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, Ar-2,6-*H*), 6.83 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, Ar-3,5-*H*), 5.37 (br. t, $^3J \sim 3$ Hz, 1 H, Pyr-2-*H*), 3.86 (m_c, 1 H, Pyr-6-*H*_a), 3.58 (m_c, 1 H, Pyr-6-*H*_b), 1.73 - 1.56 (m, 6 H, Pyr-3,4,5-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 156.9$ (s, Ar-1-C), 138.2 (d, Ar-3,5-C), 118.8 (d, Ar-2,6-C), 96.3 (d, Pyr-2-C), 83.6 (s, Ar-4-C), 62.0 (t, Pyr-3-C), 30.1 (t, Pyr-6-C), 25.1 (t, Pyr-4-C), 18.6 (t, Pyr-5-C) ppm.

7.1.6 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)benzolboronsäure (**14a**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-Hydroxybenzolboronsäure (**11**, 1.00 g, 7.25 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst. Im Gegenstrom wurden 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1.52 g, 18.1 mmol) und 4-Methylbenzolsulfonsäure-Monohydrat (62.0 mg, 325 μ mol) dazugegeben und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Triethylamin (0.1 mL)

wurde dazugegeben und für weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde deion. Wasser (30 mL) hinzugefügt und die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit deion. Wasser gewaschen (je 50 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; 1:1; $R_f = 0.38$) gereinigt. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 310 mg (1.40 mmol, 19 %).

Schmelzpunkt: 145 °C

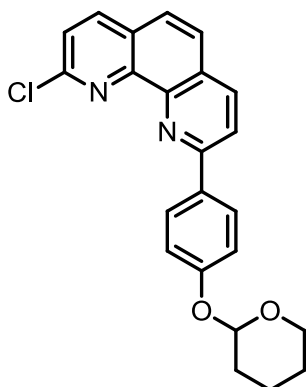
(Lit.^[125]: 140-142 °C).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 7.84$ (s, 2 H, OH), 7.71 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-2,6-H), 6.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-3,5-H), 5.49 (br. t, $^3J \sim 3$ Hz, 1 H, Pyr-2-H), 3.75 (m_c, 1 H, Pyr-6-H_a), 3.55 (m_c, 1 H, Pyr-6-H_b), 1.92-1.45 (m, 6 H, Pyr-3,4,5-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 158.7$ (s, Ar-4-C), 135.5 (d, Ar-2,6-C), 115.1 (d, Ar-3,5-C), 95.3 (d, Pyr-2-C), 61.5 (t, Pyr-6-C), 29.8 (t, Pyr-3-C), 24.6 (t, Pyr-5-C), 18.8 (t, Pyr-4-C) ppm.

Ar-1-C wurde aufgrund des Bor-Atoms nicht detektiert.

7.1.7 2-Chlor-9-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (15)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**, 112 mg, 450 μ mol) und 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)benzylboronsäure (**14a**, 100 mg, 450 μ mol) in 1,2-Dimethoxyethan (80 mL) gelöst. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (26 mg, 23 μ mol) und 2 N Natriumcarbonat (2 mL, 4 mmol) wurden dazugegeben und für 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit deion. Wasser (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) versetzt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i.

Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester, Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.30) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10 mg (26 μ mol, 6 %).

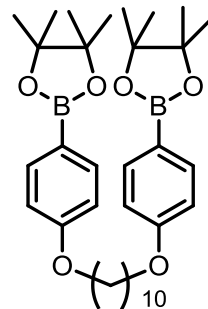
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.58 (m_c, 2 H, Phen-4,7-*H*), 8.41-8.32 (m, 3 H, Ar-3,5-*H*, Phen-8-*H*), 8.07 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H, Phen-5-*H*), 8.00 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H, Phen-6-*H*), 7.86 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-3-*H*), 5.62 (br. t, 3J ~ 3 Hz, 1 H, Pyr-2-*H*), 3.81 (m_c, 1 H, Pyr-6-*H*_a), 3.62 (m_c, 1 H, Pyr-6-*H*_b), 2.00-1.49 (m, 6 H, Pyr-3,4,5-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ konnte nicht mehr ausgewertet werden, da die Substanz sehr instabil und zerfallen war.

7.1.8 Decan-1,10-diyl-bis[oxy-4,1-phenylen-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)] (16)

Variante A:

In wasserfr. Tetrahydrofuran (20 mL) wurden 2-(4-Hydroxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**14b**, 500 mg, 2.27 mmol), 1,10-Decandiol (198 mg, 1.14 mmol), Triphenylphosphin (600 mg, 2.95 mmol) und Triethylamin (310 μ L, 2.27 mmol) unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0 °C mit Eiswasser gekühlt. Diisopropylazocarboxylat (450 μ L, 2.95 mmol) wurde in wasserfr. Tetrahydrofu-



ran (2 mL) gelöst und langsam unter Eiskühlung innerhalb 30 min zur Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von deion. Wasser (20 mL) wurde die wässr. Phase dreimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 6 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:3) = 0.55) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 316 mg (546 μmol , 48 %).

Variante B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-(4-Hydroxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**14b**, 500 mg, 2.30 mmol) und 1,10-Dibromdecan (273 mg, 909 μmol) in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) gelöst, mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (360 mg, 2.36 mmol) versetzt und für 7 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Dichlormethan (10 mL) dazugegeben und die org. Phase dreimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (je 30 mL) und deion. Wasser (je 30 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 10 % \rightarrow 25 % Essigsäureethylester, R_f (1:3) = 0.55) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff als Produkt erhalten.

Ausbeute: 116 mg (200 μmol , 22 %).

Schmelzpunkt: 114 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, Ar-3,5-*H*), 6.88 (d, 3J = 8.6 Hz, 4 H, Ar-2,6-*H*), 3.97 (t, 3J = 6.6 Hz, 4 H, Aliph-1,10-*H*), 1.81-1.73 (m, 4 H, Aliph-2,9-*H*), 1.49 - 1.41 (m, 4 H, Aliph-3,8-*H*), 1.33 - 1.26 (m, 32 H, Aliph-4,5,6,7-*H*, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 161.8 (s, Ar-1-*C*), 136.5 (d, Ar-3,5-*C*), 120 (s, Ar-4-*C*)*, 114.0 (d, Ar-2,6-*C*), 83.6 (s, C-CH_3), 68.0 (t, Aliph-1,10-*C*), 29.5, 29.4 (t, Aliph-3,8-*C*), 29.2 (t, Aliph-2,9-*C*), 26.0 (t, Aliph-4,5,6,7-*C*), 24.9 (q, CH_3) ppm.

*Das Signal konnte nur im HMBC-Spektrum zugeordnet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924, 2853 (aliph. C-H Valenz.), 1603, 1569, 1515 (arom. C=C Valenz.), 1240, 1138, 1092 (C-O Valenz.), 828 (arom. C-H Def.) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 579 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (ESI):

$\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{B}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

ber.: 579.40228;

gef.: 579.40242, Δ : 0.14 ppm.

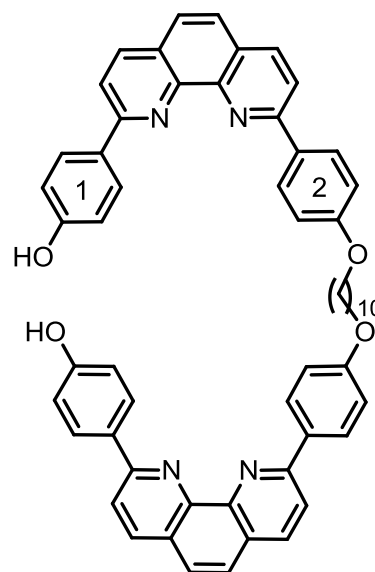
Elementaranalyse:C₃₄H₅₂B₂O₆ (578.40)

ber.: C 70.60 H 9.06;

gef.: C 70.40 H 8.86.

7.1.9 Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)]phenol (17)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**, 200 mg, 652 μ mol) und Decan-1,10-diyl-bis[oxy-4,1-phenylen-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)] (**16**, 189 mg, 326 μ mol) in 1,2-Dimethoxyethan (40 mL) gelöst. Zur Reaktionslösung wurden Bariumhydroxid-Octahydrat (410 mg, 1.30 mmol) und deion. Wasser (5 mL) gegeben und für 5 d unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde deion. Wasser (20 mL) dazugegeben und die wässr. Phase wurde viermal mit Dichlormethan (je 50mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in der Hitze in Essigsäureethylester suspendiert, der Niederschlag wurde heiß abfiltriert. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 40 mg (46 μ mol, 14 %).**Schmelzpunkt:** 230 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.88 (s, 2 H, Ar₁-OH), 8.49-8.43 (m, 8 H, Ar₂-3,5-H, Phen-4,7-H), 8.38 (d, ³J = 8.8 Hz, 4 H, Ar₁-3,5-H), 8.28 (m_c, 4 H, Phen-3,8-H), 7.90 (s, 4 H, Phen-5,6-H), 7.15 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H, Ar₂-2,6-H), 6.99 (d, ³J = 8.8 Hz, 4 H, Ar₁-2,6-H), 4.07 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, Aliph-1,10-H), 1.76 (m_c, 4 H, Aliph-2,9-H), 1.45 (m_c, 4 H, Aliph-3,8-H), 1.49 - 1.40 (m, 8 H, Aliph-4,5,6,7-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 160.5 (s, Ar₂-1-C), 159.6 (s, Ar₁-1-C), 155.4 (s, Phen-2-C), 155.4 (s, Phen-9-C), 145.8 (s, Phen-10a-C), 145.7 (s, Phen-10b-C), 137.6 (d, Phen-4-C), 137.5 (d, Phen-7-C), 131.7 (s, Ar₂-4-C), 130.4 (s, Ar₁-4-C),

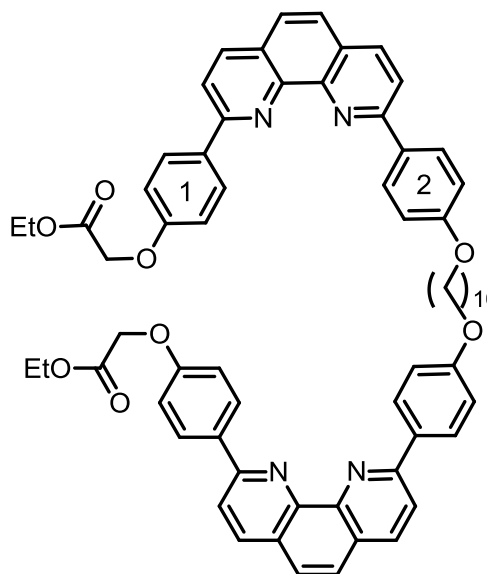
129.3 (d, Ar₁-3,5-C), 129.1 (d, Ar₂-3,5-C), 127.8 (s, Phen-4a-C), 127.6 (s, Phen-6a-C), 126.2 (d, Phen-5-C), 126.0 (d, Phen-6-C), 119.6 (d, Phen-3-C), 119.5 (d, Phen-8-C), 116.2 (d, Ar₁-2,6-C), 115.3 (d, Ar₂-2,6-C), 68.1 (t, Aliph-1,10-C), 29.4 (t, Aliph-4,5,6,7-C), 26.2 (t, Aliph-2,9-C), 26.0 (t, Aliph-3,8-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3320 (O-H Valenz.), 3063 (arom. C-H Valenz.), 2930, 2852 (aliph. C-H Valenz.), 1601, 1574 (arom. C=C Valenz.), 1245, 1170, 1011 (C-O Valenz.), 832 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 868 [M+H]⁺.

7.1.10 Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)-4,1-phenylenoxyessigsäureethylester] (5)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)]phenol (**17**, 25 mg, 29 μ mol), Kaliumcarbonat (24.5 mg, 177 μ mol) und Natriumiodid (5.00 mg, 334 μ mol) in wasserfr. Aceton (10 mL) vorgelegt. Bromessigsäureethylester (19.7 mg, 118 μ mol) wurde dazugegeben und für 4 d bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (20 mL) dazugegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 30 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde mit ges.



Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester, Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.42) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, allerdings wurden nicht alle Verunreinigungen entfernt.

Ausbeute: 40 mg (enthält Verunreinigungen).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 - 8.44 (m, 12 H, Ar₁-2,6-H, Ar₂-2,6-H, Phen-4,7-H), 8.33 (m_c, 4 H, Phen-3,8-H), 7.94 (s, 4 H, Phen-5,6-H), 7.17 (m_c [t, ³J = 8.7 Hz], 8

H, Ar₁-3,5-*H*, Ar₂-3,5-*H*), 4.92 (s, 4 H, OCH₂CO), 4.20 (q, ³*J* = 7.1 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 4.07 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4 H, Aliph-1,10-*H*), 1.78 (m_c, 4 H, Aliph-2,9-*H*), 1.47 (m_c, 4 H, Aliph-3,8-*H*), 1.42 - 1.32 (m, 8 H, Aliph-4,5,6,7-*H*), 1.23 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃) ppm.*

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 168.6 (s, COOCH₂), 160.0 (s, Ar₁-4-C), 158.9 (s, Ar₂-4-C), 154.9 (s, Phen-2-C), 154.8 (s, Phen-9-C), 145.2 (s, Phen-10a,10b-C), 137.1 (d, Phen-4-C), 137.0 (d, Phen-7-C), 132.0 (s, Ar₂-1-C), 131.1 (s, Ar₁-1-C), 128.5 (d, Ar₁-2,6-C, Ar₂-2,6-C), 127.3 (s, Phen-4a-C), 127.2 (s, Phen-6a-C), 125.7 (d, Phen-5-C), 125.6 (d, Phen-6-C), 119.3 (d, Phen-3-C), 119.2 (d, Phen-8-C), 114.8 (d, Ar₂-3,5-C), 114.7 (d, Ar₁-3,5-C), 67.5 (t, Aliph-1,10-C), 64.6 (t, OCH₂CO), 60.6 (t, OCH₂CH₃), 28.8, 28.7 (t, Aliph-4,5,6,7-C), 28.6 (t, Aliph-2,9-C), 25.4 (t, Aliph-3,8-C), 14.0 (q, OCH₂CH₃) ppm.*

*Bei der Auswertung der NMR-Spektren wurden aufgrund von Verunreinigungen nur ausgewählte Signale berücksichtigt.

MS (ESI): *m/z* = 1039 [M+H]⁺, 520 [M+2H]²⁺.

HR-MS (ESI):

C₆₆H₆₃O₈N₄ [M+H]⁺

ber.: 1039.46404;

gef.: 1039.46198, Δ: 1.99 ppm.

C₆₆H₆₄O₈N₄ [M+2H]²⁺

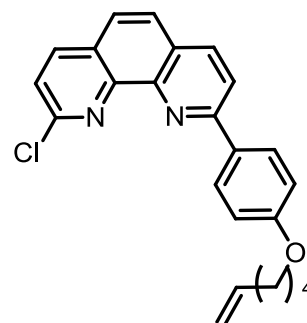
ber.: 520.23566;

gef.: 520.23489, Δ: 1.48 ppm.

7.1.11 2-Chlor-9-[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (18)

Variante A:

2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**, 186 mg, 606 μmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) gelöst, Kaliumcarbonat (334 mg, 2.42 mmol) dazugegeben und für 2 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurden 6-Bromhex-1-en (148 mg, 909 μmol) und Kaliumiodid (10.8 mg, 65 μmol) hinzugegeben und für



weitere 24 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Diethylether (100 mL) dazugegeben und viermal mit deion. Wasser (je 50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.71) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 156 mg (400 μ mol, 66 %).

Variante B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**, 200 mg, 652 μ mol), Triphenylphosphin (222 mg, 848 μ mol) Triethylamin (136 μ L, 978 μ mol) und 5-Hexen-1-ol (98 mg, 978 μ mol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (6 mL) gelöst. Anschließend wurde Diisopropylazodicarboxylat (166 μ L, 848 μ mol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst und langsam bei 0 °C dazugetropft. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung für 16 h gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurde deion. Wasser (50 mL) gegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.71) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 121 mg (311 μ mol, 50 %).

Variante C:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**, 249 mg, 1.00 mmol) und 2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**21**, 303 mg, 1.00 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) gelöst. Anschließend wurden 2 N Natriumcarbonat (3.00 mL, 6.00 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) dazugegeben und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde deion. Wasser (50 mL) dazugegeben und die wässr. Phase dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit deion. Wasser (je 50 mL) und dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. ent-

fernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, $R_f(1:1) = 0.71$) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 181 mg (465 μmol , 47 %).

Schmelzpunkt: 88 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.33$ (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, Ar-3,5-*H*), 8.23 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen-4-*H*) 8.15 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, Phen-7-*H*), 8.05 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen-3-*H*), 7.77 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, Phen-5-*H*), 7.69 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, Phen-6-*H*), 7.59 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, Phen-8-*H*), 7.05 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, Ar-2,6-*H*), 5.85 (ddt, $^3J = 16.9$ Hz, $^3J = 10.2$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.06 (ddd, $^3J = 17.1$ Hz, $^2J = 3.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 4.99 (ddt, $^3J = 10.2$, $^2J = 3.0$, $^4J = 1.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H, Aliph-1-*H*), 2.18 - 2.13 (m, 2 H, Aliph-4-*H*), 1.87 - 1.82 (m, 2 H, Aliph-2-*H*), 1.64 - 1.58 (m, 2 H, Aliph-3-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.6$ (s, Phen-2-*C*), 157.2 (s, Ar-1-*C*), 151.3 (s, Phen-9-*C*), 146.2 (s, Phen-10a-*C*), 144.9 (s, Phen-10b-*C*), 138.7 (d, Phen-7-*C*), 138.5 (d, Aliph-5-*C*), 136.8 (d, Phen-4-*C*), 131.6 (s, Ar-4-*C*), 129.2 (d, Ar-3,5-*C*), 127.7 (s, Phen-6a-*C*), 127.5 (s, Phen-4a-*C*), 126.8 (d, Phen-5-*C*), 124.9 (d, Phen-6-*C*), 124.1 (d, Phen-8-*C*), 120.1 (d, Phen-3-*C*), 114.8 (t, Aliph-6-*C*), 114.7 (d, Ar-2,6-*C*), 67.9 (t, Aliph-1-*C*), 33.5 (t, Aliph-4-*C*), 28.8 (t, Aliph-2-*C*), 25.3 (t, Aliph-3-*C*) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3075$ (arom. C-H Valenz.), 2938, 2870 (aliph. C-H Valenz.), 1596, 1576 1477 (arom. C=C Valenz.), 1248, 1068 (C-O Valenz.), 841 (C-Cl Gerüst.) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390, 388 (45) $[\text{M}]^{+\cdot}$, 308, 306 (100) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^{+\cdot}$.

HR-MS (EI):

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}^{35}\text{ClN}_2\text{O} [\text{M}]^{+\cdot}$

ber.: 388.13424;

gef.: 388.13476; Δ : 1.34 ppm.

Elementaranalyse:

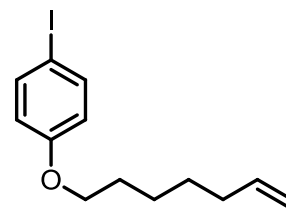
$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$ (388.89)

ber.: C 74.12 H 5.44 N 7.20;

gef.: C 74.14 H 5.52 N 7.21.

7.1.12 1-(Hex-5-enyloxy)-4-iodbenzol (**20**)

In wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) wurde 4-Iodphenol (**12**, 550 mg, 2.50 mmol) gelöst, mit Kaliumcarbonat (1.38 g, 10.0 mmol) versetzt und für 1.5 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde 6-Bromhex-1-en (350 mg, 1.97 mmol)



dazugegeben und für weitere 5 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Diethylether (20 mL) hinzugefügt und dreimal mit deion. Wasser (je 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan/Chloroform, Gradient: 12 % → 50 % Chloroform, R_f (1:1) = 0.80) gereinigt. Eine gelbe Flüssigkeit wurde als Produkt erhalten.

Ausbeute: 564 mg (1.78 mmol, 91 %)

(Lit.^[72]: 98 %).

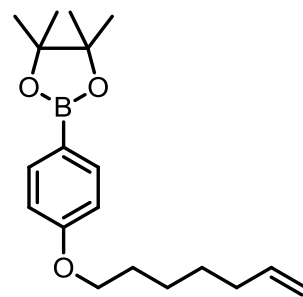
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-2,6-*H*), 6.67 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-3,5-*H*), 5.81 (ddt, 3J = 16.8 Hz, 3J = 10.1 Hz, 3J = 6.6 Hz, 1 H, CH=CH₂), 4.98 (m_c, 2 H, CH=CH₂), 3.91 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H, Aliph-1-*H*), 2.09 (m_c, 2 H, Aliph-4-*H*), 1.76 (m_c, 2 H, Aliph-2-*H*), 1.47 (m_c, 2 H, Aliph-3-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 158.8 (s, Ar-4-*C*), 138.2 (d, Ar-2,6-*C*), 138.0 (t, CH=CH₂), 116.7 (d, CH=CH₂), 114.8 (d, Ar-3,5-*C*), 82.3 (s, Ar-1-*C*), 67.6 (t, Aliph-1-*C*), 33.7 (t, Aliph-4-*C*), 28.5 (t, Aliph-2-*C*), 25.1 (t, Aliph-3-*C*) ppm.

7.1.13 2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**21**)

Variante A:

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1-(Hex-5-enyloxy)-4-iodbenzol (**20**, 500 mg, 1.58 mmol) in wasserfr. Diethylether vorgelegt, auf -78 °C gekühlt und langsam *n*-Butyllithium (1.26 mL, 3.16 mmol) dazugetropt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (588 mg, 3.16 mmol) hinzugegeben und 16 h unter Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt.



Nach Zugabe von Dichlormethan (50 mL) wurde die org. Phase dreimal mit ges. Ammoniumchloridlösung (je 30 mL) und dreimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Chloroform, Gradient: 5 % \rightarrow 40 %, R_f (5:1) = 0.63) wurde ein farbloses, zähflüssiges Öl erhalten.

Ausbeute: 275 mg (869 μ mol, 55 %)

(Lit.^[72]: 82 %).

Variante B:

2-(4-Hydroxyphenyl)-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**14b**, 1.00 g, 4.54 mmol), 5-Hexen-1-ol (683 mg, 6.82 mmol), Triphenylphosphin (1.55 g, 5.90 mmol) und Triethylamin (690 mg, 6.82 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfr. Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Diisopropylazodicarboxylat (1.20 g, 5.90 mmol) wurde in wasserfr. Tetrahydrofuran (5 mL) vorgelegt und unter Eiskühlung innerhalb 2 h dazugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reaktionslösung wurde deion. Wasser (20 mL) gegeben und die org. Phase dreimal mit Diethylether (50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 4 % \rightarrow 80 % Essigsäureethylester, R_f (1:5) = 0.63) gereinigt. Als Produkt wurde ein farbloses, zähflüssiges Öl erhalten.

Ausbeute: 1.08 g (3.59 mmol, 79 %).

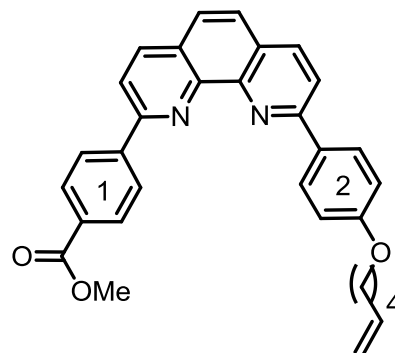
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-2,6-H), 6.88 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-3,5-H), 5.83 (ddt, ³J = 16.8 Hz, ³J = 10.1 Hz, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH=CH₂), 5.00 (m_c, 2 H, CH=CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H, Aliph-1-H), 2.17 (m_c, 2 H, Aliph-4-H), 1.57 (m_c, 2 H, Aliph-3-H), 1.33 (m_c, 2 H, Aliph-2-H), 1.30 (s, 12 H, C(CH₃)₄) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 161.7 (s, Ar-4-C), 138.5 (d, CH=CH₂), 136.5 (d, Ar-2,6-C), 117.0 (s, Ar-1-C), 114.7 (t, CH=CH₂), 113.8 (d, Ar-3,5-C), 83.5 (s, C(CH₃)₄), 67.5 (t, Aliph-1-C), 33.4 (t, Aliph-4-C), 28.6 (t, Aliph-2-C), 25.3 (t, Aliph-3-C), 24.9 (q, C(CH₃)₄) ppm.

7.1.14 4-{9-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin-2-diyl}benzoesäuremethylester (19)

Variante A:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Chlor-9-[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**18**, 348 mg, 895 μmol) und 4-(Methoxycarbonyl)benzoesäure (**22**, 154 mg, 854 μmol) in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 2 N Natriumcarbonat (1 mL, 2 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (82 mg, 71 μmol) gegeben und für 3 d bei 94 °C gerührt. Anschließend



wurde deion. Wasser (30 mL) dazugegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.59) gereinigt. Als Produkt wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 75 mg (154 μmol , 59 %).

Variante B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Chlor-9-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**23**, 109 mg, 313 μmol) und 2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**21**, 104 mg, 343 μmol) in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) gelöst, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (36 mg, 31 μmol) und 2 N Natriumcarbonat (1 mL, 2 mmol) dazugegeben und für 4 d bei 94 °C gerührt. Anschließend wurde deion. Wasser (20 mL) dazugegeben und viermal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.59) gereinigt. Als Produkt wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 40 mg (82 μmol , 26 %).

Schmelzpunkt: 159 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, Ar₁-3,5-H), 8.39 (m_c, 3 H, Phen-7-H, Ar₂-2,6-H), 8.35 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-4-H), 8.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, Ar₁-2,6-H), 8.18 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-8-H), 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-3-H), 7.84 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-6-H), 7.80 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-5-H), 7.11 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, Ar₂-3,5-H), 5.87 (ddt, ³J = 16.9 Hz, ³J = 10.2 Hz, ³J = 6.6 Hz, 1 H, CH=CH₂), 5.07 (ddt, ³J = 17.1 Hz, ²J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, CH=CH_{trans}), 5.00 (ddt, ³J = 10.2 Hz, ²J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, CH=CH_{cis}), 4.10 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H, Aliph-1-H), 3.98 (s, 3 H, COOCH₃), 2.18 (m_c, 2 H, Aliph-4-H), 1.88 (m_c, 2 H, Aliph-2-H), 1.64 (m_c, 2 H, Aliph-3-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.0 (s, COOCH₃), 161.1 (s, Ar₂-4-C), 156.3 (s, Phen-9-C), 155.5 (s, Phen-2-C), 145.3 (s, Phen-10a-C), 144.6 (s, Phen-10b-C), 143.4 (s, Ar₁-4-C), 138.5 (d, CH=CH₂), 137.9 (s, Phen-4a-C), 137.3 (d, Phen-4-C), 137.2 (s, Phen-6a-C), 130.8 (s, Ar₁-1-C), 130.6 (s, Ar₂-1-C), 130.2 (d, Ar₁-2,6-C), 129.3 (d, Ar₂-2,6-C), 128.4 (d, Phen-7-C), 127.7 (d, Ar₁-3,5-C), 126.6 (d, Phen-6-C), 125.8 (d, Phen-5-C), 120.5 (d, Phen-8-C), 120.1 (d, Phen-3-C), 115.0 (d, Ar₂-3,5-C), 114.8 (t, CH=CH₂), 68.0 (t, Aliph-1-C), 52.2 (q, COOCH₃), 33.4 (t, Aliph-4-C), 28.7 (t, Aliph-2-C), 25.4 (t, Aliph-3-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (arom. C-H Valenz.), 2943, 2855 (aliph. C-H Valenz.), 1710 (C=O Valenz.), 1601, 1569, 1487 (arom. C=C Valenz.), 1277, 1248, 1174, 1110 (C-O Valenz.), 839 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 488 (45) [M]⁺, 406 (100) [M-C₆H₁₀]⁺.

HR-MS (EI):

C₃₂H₂₈N₂O₃ [M]⁺

ber.: 488.20999;

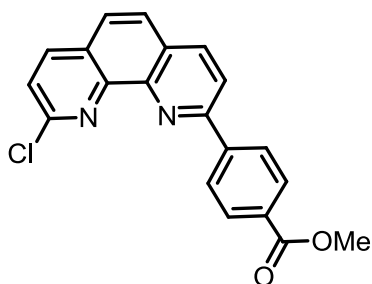
gef.: 488.20920; Δ : 1.62 ppm.

Elementaranalyse:

C₃₂H₂₈N₂O₃ (488.58)

ber.: C 78.67, H 5.78, N 5.73;

gef.: C 78.67, H 5.84, N 5.57.

7.1.15 2-Chlor-9-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]-1,10-phenanthrolin (**23**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**4**, 500 mg, 2.01 mmol) und 4-(Methoxycarbonyl)benzoesäure (**22**, 329 mg, 1.83 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (50 mL) gelöst, mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (104 mg, 90.0 μ mol) und 2 N Natriumcarbonat (5 ml, 10 mmol) versetzt und für 24 h

unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (60 mL) dazugegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan, 1:1, $R_f = 0.55$) gereinigt. Das Produkt konnte dabei nicht vom Nebenprodukt 2,9-Bis(4-methoxycarbonyl)phenyl-1,10-phenanthrolin isoliert werden.

Ausbeute: 261 mg (748 μ mol, 37 %)

Die Ausbeute wurde über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.66$ (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen-7-*H*), 8.60 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, Phen-4-*H*), 8.55 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-2,6-*H*), 8.48 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen-8-*H*), 8.18 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-3,5-*H*), 8.07 (m_c, 2 H, Phen-5,6-*H*), 7.88 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen-3-*H*), 3.92 (s, 3 H, COOCH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 166.5$ (s, COOCH₃), 155.3 (s, Phen-9-C), 150.5 (s, Phen-2-C), 145.9 (s, Phen-10a-C), 144.5 (s, Phen-10b-C), 143.3 (s, Ar-1-C), 140.8 (d, Phen-4-C), 138.2 (d, Phen-7-C), 131.2 (s, Ar-4-C), 130.2 (d, Ar-3,5-C), 128.8 (s, Phen-6a-C), 128.4 (s, Phen-4a-C), 128.1 (d, Ar-2,6-C), 126.9 (d, Phen-5,6-C), 124.9 (d, Phen-3-C), 121.6 (d, Phen-8-C), 52.8 (q, COOCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3023$ (arom. C-H Valenz.), 2922, 2851 (aliph. C-H Valenz.), 1708 (C=O Valenz.), 1608, 1582, 1480 (arom. C=C Valenz.), 1277, 1132 (C-O Valenz.), 845 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 351, 349$ [M+H]⁺

HR-MS (ESI):

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}^{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$ [M+H]⁺

ber.: 349.07383;

gef.: 349.07259, Δ : 3.55 ppm.

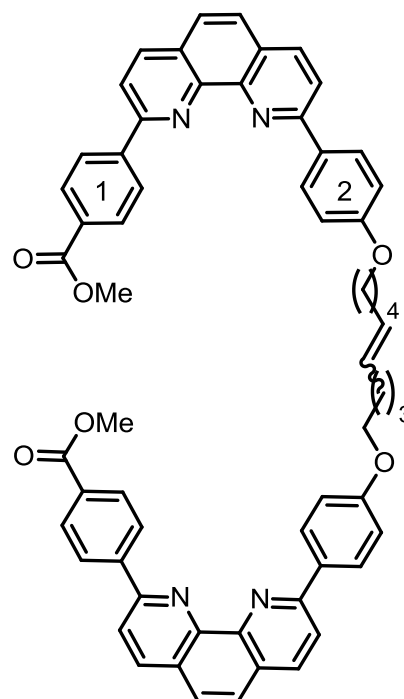
Elementaranalyse:C₂₀H₁₃ClN₂O₆ (348.78)

ber.: C 68.87 H 3.76 N 8.03;

gef.: C 68.81 H 3.62 N 7.89.

7.1.16 Dec-5-en-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester] (24)

In wasserfr. Dichlormethan (50 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-{9-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin-2-diyl}benzoesäuremethylester (**19**, 26 mg, 53 μ mol) gelöst. Anschließend wurden 1,4-Benzochinon (5.8 mg, 53 μ mol) und Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium(II) (2.2 mg, 2.6 μ mol) dazugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ethylvinylether (1 mL) wurde für weitere 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit deion. Wasser (20 mL) versetzt und dreimal mit Dichlormethan (20 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % \rightarrow 100 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.33) gereinigt. Es wurde ein gelbgrüner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 16 mg (17 μ mol, 32 %).**Schmelzpunkt:** 139 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.63 (m_c, 4 H, Ar₁-2,6-H), 8.55 (m_c, 2 H, Phen-4-H)[#], 8.45 (m_c, 8 H, Ar₂-2,6-H, Phen-7,8-H)[#], 8.30 (m_c, 2 H, Phen-3-H)[#], 8.15 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H, Ar₁-3,5-H), 7.94 (m_c, 4 H, Phen-5,6-H), 7.15 (d, ³J = 8.6 Hz, 4 H, Ar₂-3,5-H), 5.57-5.41 (m, 2 H, Aliph-5,6-H), 4.07 (t, ³J = 6.3 Hz, 4 H, Aliph-1,10-H), 3.89 (s, 6 H, COOCH₃), 2.13 (m_c, 4 H, Aliph-2,9-H₃), 1.78 (m_c, 4 H, Aliph-4,7-H), 1.49 (m_c, 4 H, Aliph-3,8-H) ppm.

#Die Signale von Phen-4 und Phen-7, Phen-3 und Phen-8 können vertauscht sein.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 166.0 (s, COOCH₃), 160.0 (s, Ar₂-4-C), 155.1 (s, Phen-9-C), 153.6 (s, Phen-2-C), 145.2 (s, Phen-10a-C), 145.1 (s, Phen-10b-C), 143.0 (s, Ar₁-1-C), 137.4, 137.0 (d, Phen-4,7-C), 130.9 (d, Aliph-5-C)[#], 130.1 (d, Aliph-6-C)[#], 130.0 (s, Ar₂-1-C), 129.6 (d, Ar₁-3,5-C), 128.6 (d, Ar₂-2,6-C), 128.1, 128.0 (s, Phen-4a,6a-C), 127.5 (s, Ar₁-4-C), 127.3 (d, Ar₁-2,6-C), 126.7, 125.4 (d, Phen-5,6-C), 120, 119 (d, Phen-3,8-C)*, 114.7 (d, Ar₂-3,5-C), 67.3 (t, Aliph-1,10-C), 52.1 (q, COOCH₃), 31.6 (t, Aliph-2,9-C), 28.0 (t, Aliph-4,7-C), 25.4 (t, Aliph-3,8-C) ppm.

*Signale konnten nur über HMBC-Spektrum beobachtet werden.

#Signale können vertauscht sein.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3047 (arom. C-H Valenz.), 2943, 2862 (aliph. C-H Valenz.), 1714 (C=O Valenz.), 1602, 1570, 1488 (arom. C=C Valenz.), 1275, 1246, 1173, 1106 (C-O Valenz.), 767 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 949 [M+H]⁺, 475 [M+2H]²⁺.

HR-MS (ESI):

C₆₂H₅₃N₄O₆ [M+H]⁺

ber.: 949.39596;

gef.: 949.39515, Δ : 0.81 ppm.

C₆₂H₅₄N₄O₆ [M+2H]²⁺

ber.: 475.20162;

gef.: 475.20138, Δ : 0.50 ppm.

Elementaranalyse:

C₆₂H₅₂N₄O₆ (949.10)

ber.: C 78.46, H 5.52, N 5.90;

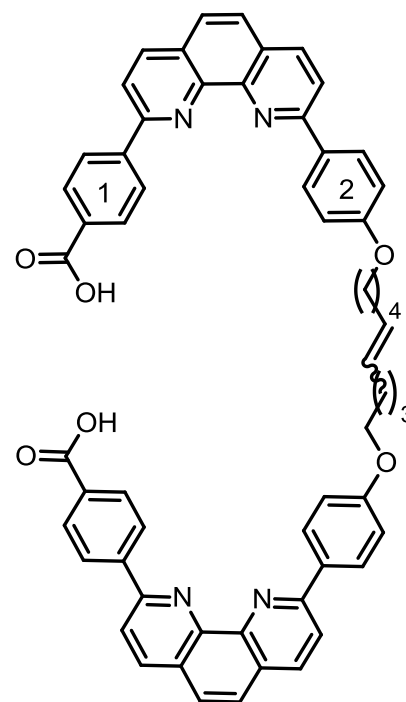
C₆₂H₅₂N₄O₆ · 2 H₂O

ber.: C 75.59, H 5.73, N 5.69;

gef.: C 75.40, H 5.41, N 5.68.

7.1.17 (Dec-5-en-1,10-diyl)bis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäure] (7)

In Ethanol (20 mL), Tetrahydrofuran (30 mL) und deion. Wasser (5 mL) wurden Dec-5-en-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester] (**24**, 30 mg, 32 μmol) und Lithiumhydroxid (7.00 mg, 292 μmol) vorgelegt, für 15 min bei 50 °C und anschließend für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Essigsäure/Natriumacetat-Puffer im Verhältnis von 1:1 (40 mL) versetzt. Anschließend wurde dreimal mit Dichlormethan (je 25 mL) und viermal mit Chloroform (je 30 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein orange-farbender Feststoff erhalten.



Ausbeute: 20 mg (22 μmol , 69 %).

Schmelzpunkt: 210 °C, Zers.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.07 (s, 2 H, OH), 8.71 - 8.55 (m, 6 H, Ar₁-2,6-*H*, Phen-4-*H*)*, 8.54 - 8.38 (m, 8 H, Ar₂-2,6-*H*, Phen-3,7-*H*)*, 8.32 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Phen-8-*H*)*, 8.18 (m_c, 4 H, Ar₁-3,5-*H*), 7.96 (m_c, 4 H, Phen-5,6-*H*), 7.17 (d, 3J = 8.9 Hz, 4 H, Ar₂-3,5-*H*), 5.49 (m_c, 2 H, Aliph-5,6-*H*), 4.07 (t, 3J = 6.0 Hz, 4 H, Aliph-1,10-*H*), 2.21 (m_c, 4 H, Aliph-2,9-*H*), 1.78 (m_c, 4 H, Aliph-4,7-*H*), 1.53 (m_c, 4 H, Aliph-3,8-*H*) ppm.

*Die Signale von Phen-4 und Phen-7, Phen-3 und Phen-8 können vertauscht sein.

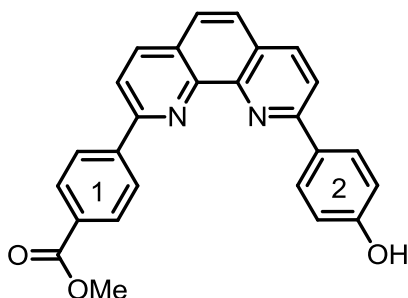
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 167.1 (s, COOH), 160.0 (s, Ar₂-4-*C*), 155.0 (s, Phen-9-*C*), 154.0 (s, Phen-2-*C*), 145.3 (s, Phen-10a-*C*), 145.2 (s, Phen-10b-*C*), 143.0 (s, Ar₁-1-*C*), 137.5, 137.2 (d, Phen-4,7-*C*), 131.4 (s, Ar₂-1-*C*), 130.1 (d, Aliph-5,6-*C*), 129.9 (d, Ar₁-3,5-*C*), 128.7 (d, Ar₂-2,6-*C*), 128.3, 127.9 (s, Phen-4a,6a-*C*), 127.3 (s, Ar₁-4-*C*), 127.1 (d, Ar₁-2,6-*C*), 126.6, 125.4 (d, Phen-5,6-*C*), 120.1, 119.4

(d, Phen-3,8-C), 114.8 (d, Ar₂-3,5-C), 67.3 (t, Aliph-1,10-C), 31.6 (t, Aliph-2,9-C), 28.2 (t, Aliph-4,7-C), 25.5 (t, Aliph-3,8-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2980 (arom. C-H Valenz.), 2922, 2855 (aliph. C-H Valenz.), 1693 (C=O Valenz.), 1601, 1580, 1489 (arom. C=C Valenz.), 1245, 1174, 1108 (C-O Valenz.), 841 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 921 [M+H]⁺.

7.1.18 4-[9-(4-Hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-2-diyl]benzoesäuremethylester (26)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 9-Chlor-2-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**, 200 mg, 652 μ mol) und (4-Methoxycarbonyl)benzolboronsäure (**22**, 153 mg, 848 μ mol) in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) gelöst, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (75 mg, 65 μ mol) und 2 N Natriumcarbonat (2 mL, 4

mmol) dazugegeben und für 1 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (50 mL) dazugegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % \rightarrow 100 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.34) wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 123 mg (303 μ mol, 46 %).

Schmelzpunkt: 237 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.91 (s, 1 H, OH), 8.66 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, Ar₁-3,5-H), 8.61 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-4-H), 8.50 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-7-H), 8.47 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-3-H), 8.39 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, Ar₂-2,6-H), 8.31 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-8-H), 8.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, Ar₁-2,6-H), 8.00 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H, Phen-6-H), 7.96 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H, Phen-5-H), 7.01 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, Ar₂-3,5-H), 3.93 (s, 3 H, COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 166.1 (s, COOCH₃), 159.2 (s, Ar₂-4-C), 155.7 (s, Phen-9-C), 153.8 (s, Phen-2-C), 145.4 (s, Phen-10a-C), 145.3 (s, Phen-10b-C), 143.2 (s, Ar₁-4-C), 137.6 (d, Phen-4-C), 137.2 (d, Phen-7-C), 130.2 (s, Ar₁-1-C), 129.9 (s, Ar₂-1-C), 129.7 (d, Ar₁-2,6-C), 128.9 (d, Ar₂-2,6-C), 128.3 (s, Phen-4a-C), 127.5 (d, Ar₁-3,5-C), 127.2 (s, Phen-6a-C), 126.8 (d, Phen-6-C), 125.4 (d, Phen-5-C), 120.2 (d, Phen-3-C), 119.3 (d, Phen-8-C), 115.8 (d, Ar₂-3,5-C), 52.3 (q, COOCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (O-H Valenz.), 3042 (arom. C-H Valenz.), 2951 (aliph. C-H Valenz.), 1717 (C=O Valenz.), 1604, 1587, 1570 (arom. C=C Valenz.), 1275, 1165, 1110 (C-O Valenz.), 842 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 406 (100) [M]⁺.

HR-MS (EI):

C₂₆H₁₈N₂O₃ [M]⁺

ber.: 406.13174;

gef.: 406.13080, Δ: 2.31 ppm.

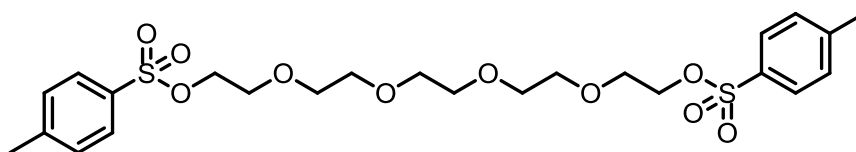
Elementaranalyse:

C₂₆H₁₈N₂O₃ (406.43)

ber.: C 76.83, H 4.46, N 6.89;

gef.: C 76.41, H 4.62, N 6.95.

7.1.19 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis(4-methylbenzolsulfonat) (32)



Pentaethylenglycol (**31**, 2.00 g, 8.40 mmol) und Natriumhydrid in Paraffinöl (60 %, 800 mg, 20.0 mmol) wurden in Dichlormethan (70 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Zur Reaktionslösung wurde langsam 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid (3.36 g, 17.6 mmol) gegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat wurde dreimal mit 2 N Salzsäurelösung (je 50 mL), dreimal mit ges. Natriumcarbonatlösung (je 50 mL) und dreimal mit deion. Wasser (je 50 mL) gewaschen.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (50 mL) aufgenommen und dreimal mit Acetonitril (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; 5:1, $R_f = 0.10$) gereinigt. Es wurde ein hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.97 g (5.45 mmol, 65 %)

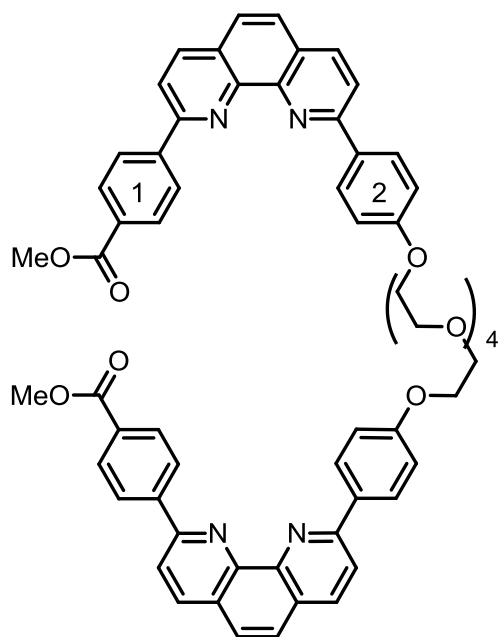
(Lit.^[87]: quant.).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 7.79$ (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4 H, Ar-2,6-*H*), 7.34 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4 H, Ar-3,5-*H*), 4.15 (m_c, Aliph-1,14-*H*), 3.68 (m_c, 4 H, Aliph-2,13-*H*), 3.60 (s, 4 H, Aliph-4,11-*H*), 3.58 (s, 8 H, Aliph-5,7,8,10-*H*), 2.45 (s, 6 H, Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 144.8$ (s, Ar-4-*C*), 133.0 (s, Ar-1-*C*), 130.0 (d, Ar-3,5-*C*), 128.0 (d, Ar-2,6-*C*), 70.7, 70.5 (t, Alip-5,7,8,10-*C*), 70.6 (t, Alip-4,11-*C*), 69.3 (t, Alip-1,14-*C*), 68.7 (t, Aliph-2,13-*C*), 21.6 (q, Ar-CH₃) ppm.

7.1.20 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolyndiyl)benzoesäuremethylester] (27)

4-[9-(4-Hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-2-yl]benzoesäuremethylester (**26**, 106



mg, 261 μ mol) und Kaliumcarbonat (216 mg, 1.57 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (25 mL) vorgelegt und für 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat) (**32**, 71.3 mg, 130 μ mol) in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (3 mL) gelöst und dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (50 mL) dazugegeben und viermal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert.

Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde dreimal mit *n*-Heptan (je 50 ml) gewaschen.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % → 100 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.08) wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 75 mg (74 μ mol, 57 %).

Schmelzpunkt: 92 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.53 (d, 3J = 8.6 Hz, 4 H, Ar₁-2,6-*H*), 8.40 (d, 3J = 8.9 Hz, 4 H, Ar₂-2,6-*H*), 8.31 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, Phen-4-*H*), 8.25 (d, 3J = 8.6 Hz, 4 H, Ar₁-3,5-*H*), 8.23 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-7-*H*), 8.16 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Phen-3-*H*), 8.07 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, Phen-8-*H*), 7.75 (m_c, 4 H, Phen-5,6-*H*), 7.11 (d, 3J = 8.9 Hz, 4 H, Ar₂-3,5-*H*), 4.25 (m_c, 4 H, Aliph-1,14-*H*), 4.17 (m_c, 4 H, Aliph-2,13-*H*), 3.97 (s, 6 H, COOCH_3), 3.78 (m_c, 4 H, Aliph-4,11-*H*), 3.74 - 3.71 (m, 8 H, Aliph-5,7,8,10-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (s, COOCH_3), 160.2 (s, Ar₂-4-*C*), 156.6 (s, Phen-9-*C*), 155.3 (s, Phen-2-*C*), 146.1 (s, Phen-10b-*C*), 146.0 (s, Phen-10a-*C*), 143.6 (s, Ar₁-1-*C*), 137.0 (d, Phen-4-*C*), 136.8 (d, Phen-7-*C*), 132.1 (s, Ar₂-1-*C*), 130.6 (s, Ar₁-4-*C*), 130.1 (d, Ar₁-3,5-*C*), 128.9 (d, Ar₂-2,6-*C*), 128.3 (s, Phen-4a,6a-*C*), 127.5 (d, Ar₁-2,6-*C*), 126.7, 125.4 (d, Phen-5,6-*C*), 120.1 (d, Phen-3-*C*), 119.6 (d, Phen-8-*C*), 114.9 (d, Ar₂-3,5-*C*), 70.7, 70.9 (t, Aliph-4,5,7,8,10,11-*C*), 69.7 (t, Aliph-2,13-*C*), 67.5 (t, Aliph-1,14-*C*), 52.2 (q, COOCH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049 (arom. C-H Valenz.), 2923 (aliph. C-H Valenz.), 1715 (C=O Valenz.), 1602, 1585, 1487 (arom. C=C Valenz.), 1275, 1247, 1175, 1103 (C-O Valenz.), 842 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 1015 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 508 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$.

HR-MS (ESI):

$\text{C}_{62}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_{10} [\text{M}+\text{H}]^+$

ber.: 1015.39143;

gef.: 1015.39127, Δ : 0.16 ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (1015.11)

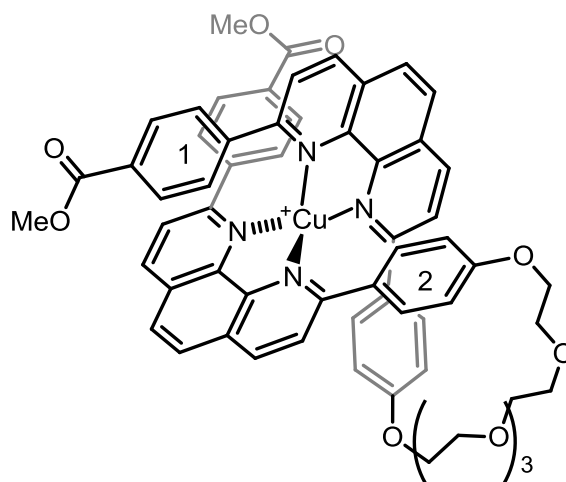
ber.: C 73.36, H 5.36, N 5.52;

$\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

ber.: C 72.08, H 5.46, N 5.42;

gef.: C 72.23, H 5.48, N 5.42.

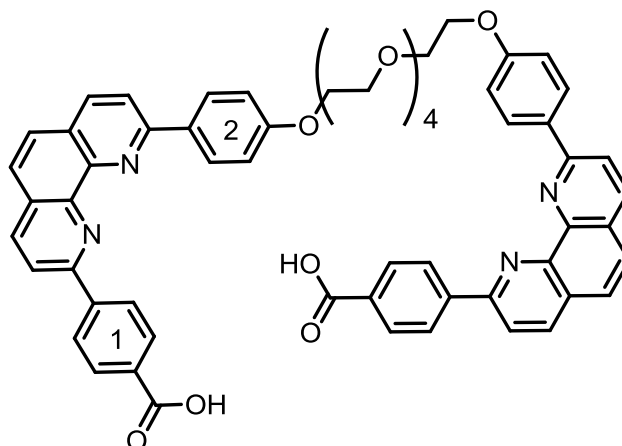
7.1.21 (3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl)bis{4-[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester]}kupfer(I)hexafluorophosphat [27·Cu(I)]



3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis{4-[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester]} (**27**, 5.8 mg, 5.7 μmol) wurde in Chloroform (250 μL) und Acetonitril (250 μmol) gelöst und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (2.1 mg, 5.7 μmol), gelöst in Acetonitril (25 μmol) und Chloroform (25 μmol), dazugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 0.55 mM mit Acetonitril/Chloroform (1:1) verdünnt. Der entstandene Komplex wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CDCl}_3$; 1:1): δ = 8.62 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Phen-7-*H*), 8.46 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Phen-4-*H*), 8.14 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Phen-8-*H*), 7.94 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Phen-6-*H*), 7.84 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Phen-5-*H*), 7.81 – 7.78 (m, 6 H, Ar₂-2,6-*H*, Phen-3-*H*), 6.97 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, Ar₁-2,6-*H*), 6.86 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, Ar₁-3,5-*H*), 6.48 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar₂-3,5-*H*), 4.10 - 4.05 (m, 4 H, Aliph-1,14-*H*), 3.91 (s, 6 H, COOCH_3), 3.77 - 3.60 (m, 16 H, Aliph-2,4,5,7,8,10,11,13-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN:CDCl₃; 1:1): δ = 165.8 (s, COOCH₃), 160.7 (s, Ar₂-4-C), 157.2 (s, Phen-9-C), 156.2 (s, Phen-2-C), 143.7 (s, Phen-10b-C), 143.6 (s, Phen-10a-C), 138.3 (d, Phen-7-C), 138.1 (d, Phen-4-C), 131.9 (s, Ar₂-1-C), 129.4 (s, Ar₁-4-C), 129.8 (d, Ar₂-2,6-C), 128.6 (s, Phen-4a,6a-C), 128.3 (s, Ar₁-1-C), 128.2 (d, Ar₁-3,5-C), 127.4 (d, Phen-6-C), 127.2 (d, Ar₁-2,6-C), 126.0 (d, Phen-5-C), 125.7 (d, Phen-8-C), 124.9 (d, Phen-3-C), 115.3 (d, Ar₂-3,5-C), 71.1, 70.1 (t, Aliph-



2,4,5,7,8,10,11,13-C), 68.7 (t, Aliph-1,14-C), 52.5 (q, COOCH₃) ppm.

7.1.22 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis{4-[oxy-4,1-phenylene-9,2-(1,10-phenanthrolyl)]benzoic acid} (8)

3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis{4-[oxy-4,1-phenylene-9,2-(1,10-phenanthrolyl)]benzoic acid} (**27**, 15.0 mg, 14.8 μ mol) und Lithiumhydroxid (5.00 mg, 208 μ mol) wurden in Tetrahydrofuran (10 mL) und deion. Wasser (4 mL) gelöst und für 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Essigsäure/Natriumacetat-Puffer (40 mL) wurde im

Verhältnis von 1:1 dazugegeben und die wässr. Phase wurde dreimal mit Chloroform (je 30 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Tetrahydrofuran (5 mL) gewaschen. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7 mg (7 μ mol, 47 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.56 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, Phen-4-*H*), 8.54 - 8.48 (m, 10 H, Ar₁-2,6-*H*, Ar₂-2,6-*H*, Phen-7-*H*), 8.43 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-3-*H*), 8.34 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-8-*H*), 8.15 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, Ar₁-3,5-*H*), 7.97 (s, 4 H, Phen-5,6-*H*), 7.22 (d, 3J = 8.9 Hz, 4 H, Ar₂-3,5-*H*), 4.23 (m_c, 4 H, Aliph-1,14-*H*), 3.81 (m_c, 4 H, Aliph-2,13-*H*), 3.64 (m_c, 4 H, Aliph-4,11-*H*), 3.59 (m_c, 8 H, Aliph-5,7,8,10-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 168 (s, COOH)*, 159 (s, Ar₂-4-*C*)*, 155 (s, Phen-9-*C*)*, 154 (s, Phen-2-*C*)*, 145 (s, Phen-10a,b-*C*)*, 139 (s, Ar₁-1-*C*)*, 137.7 (d, Phen-4-*C*), 137.6 (d, Phen-7-*C*), 131.1 (s, Ar₂-1-*C*), 130.1 (d, Ar₁-3,5-*C*), 129.1 (d, Ar₁-2,6-*C*)[#], 128 (s, Ar₁-4-*C*)*, 127.0 (d, Ar₂-2,6-*C*)[#], 126.7 (d, Phen-5-*C*)⁺, 126 (s, Phen-4a,6a-*C*)*, 126.1 (d, Phen-6-*C*)⁺, 120.4 (d, Phen-3-*C*), 119.7 (d, Phen-8-*C*), 115.3 (d, Ar₂-3,5-*C*), 70.5, 70.3 (t, Aliph-4,5,7,8,10,11-*C*), 69.3 (t, Aliph-2,13-*C*), 67.9 (t, Aliph-1,14-*C*) ppm.

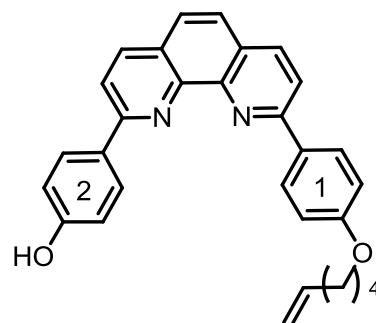
##, +/* Signale können vertauscht sein.

*Signale konnten nur im HMBC-Spektrum beobachtet werden.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1009 [M+Na]⁺, 987 [M+H]⁺.

7.1.23 2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (34)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**, 156 mg, 509 μ mol), Cäsiumcarbonat (995 mg, 3.05 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]dichlorpalladium(II) (76.0 mg, 66.2 μ mol) in 1,2-Dimethoxyethan (50 mL) vorgelegt. Zur Reaktionslösung wurde 2-[4-(Hex-5-enyloxy)phe-



nyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**21**, 200 mg, 662 μmol), gelöst in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL), gegeben und für 24 h bei 96 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (30 mL) dazugegeben und viermal mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde einmal mit ges. Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % \rightarrow 50 %, R_f (1:1) = 0.50) wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 100 mg (2.24 μmol , 44 %).

Schmelzpunkt: 85 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.89 (s, 1 H, OH), 8.54 - 8.46 (m, 4 H, Ar₁-2,6-H, Phen-4,7-H), 8.39 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar₂-2,6-H), 8.34 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-3-H), 8.29 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-8-H), 7.93 (s, 2 H, Phen-5,6-H), 7.19 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, Ar₁-3,5-H), 7.01 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar₂-3,5-H), 5.87 (ddt, 3J = 16.9 Hz, 3J = 10.2 Hz, 3J = 6.6 Hz, 1 H, CH=CH₂), 5.08 (m_c, 1 H, CH=CH_aH_b), 5.01 (m_c, 1 H, CH=CH_aH_b), 4.13 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H, Aliph-1-H), 2.15 (m_c, 2 H, Aliph-4-H), 1.81 (m_c, 2 H, Aliph-3-H), 1.58 (m_c, 2 H, Aliph-2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ = 160.0 (s, Ar₁-4-C), 159.0 (s, Ar₂-4-C), 155.3 (s, Phen-9-C), 154.9 (s, Phen-2-C), 145.7 (s, Phen-10a,b-C), 138.5 (d, CH=CH₂), 137.0 (d, Phen-4-C)*¹, 136.9 (d, Phen-7-C)*¹, 131.2 (s, Ar₁-1-C), 129.8 (s, Ar₂-1-C), 128.7 (d, Ar₂-2,6-C), 128.5 (d, Ar₁-2,6-C), 127.2 (s, Phen-4a-C), 127.1 (s, Phen-6a-C), 125.4 (d, Phen-5-C)*², 125.6 (d, Phen-6-C)*², 119.1 (d, Phen-3-C), 119.0 (d, Phen-8-C), 115.6 (d, Ar₁-3,5-C), 114.9 (t, Aliph-6-C), 114.7 (d, Ar₂-3,5-C), 67.4 (t, Aliph-1-C), 32.8 (t, Aliph-4-C), 28.1 (t, Aliph-3-C), 24.7 (t, Aliph-2-C) ppm.

*¹,*² Die Signale können auch vertauscht sein.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3310 (O-H Valenz.), 2924 (aliph. C-H Valenz.), 1601, 1574, 1487 (arom. C=C Valenz.), 1245, 1170, 1112 (C-O Valenz.) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 447 [M+H]⁺.

HR-MS (ESI):

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2$ [M+H]⁺

ber.: 447.20670;

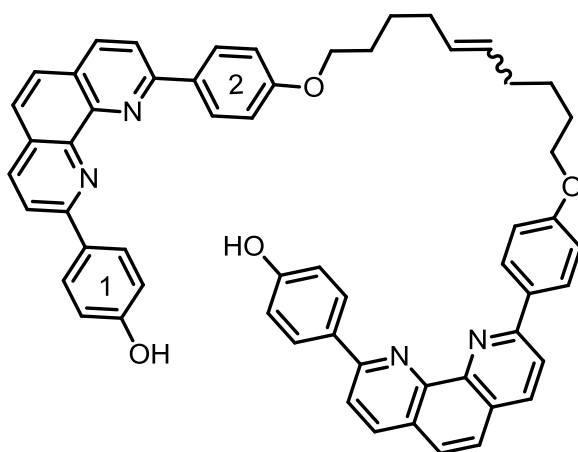
gef.: 447.20597; Δ : 1.65 ppm.**Elementaranalyse:** $C_{30}H_{26}N_2O_2$ (446.54)

ber.: C 80.69 H 5.87 N 6.27;

 $C_{30}H_{26}N_2O_2 \cdot 0.3 H_2O$

ber.: C 79.10 H 5.97 N 6.15;

gef.: C 79.09 H 6.32 N 5.86.

7.1.24 Dec-5-en-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)phenol] (9)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-9-[4-hydroxyphenyl]-1,10-phenanthrolin (**34**, 87.0 mg, 195 μ mol) und Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium(II) (16 mg, 20 μ mol) in wasserfr. Dichlormethan (12 mL) gelöst und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Ethylvinylether (1 mL) dazugegeben und für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit deion. Wasser (12 mL) versetzt und dreimal mit Dichlormethan (je 30 mL) extrahiert. Die vereinte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet

und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % → 100 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.05) wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 14 mg (16 μ mol, 8 %).

Schmelzpunkt: 160 °C, Zers.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.89 (s, 2 H, OH), 8.50 - 8.43 (m, 8 H, Ar₂-3,5-H, Phen-4,7-H), 8.38 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar₁-3,5-H), 8.29 (m_c, 4 H, Phen-3,8-H), 7.91 (m_c, 4 H, Phen-5,6-H), 7.17 (d, 3J = 8.9 Hz, 4 H, Ar₂-2,6-H), 7.00 (d, 3J = 8.8 Hz, 4 H, Ar₁-2,6-H), 5.51 (m_c, 2 H, CH=CH_{trans})*, 5.46 (m_c, 2 H, CH=CH_{cis})*, 4.11 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, Aliph-1,10-H), 2.15 (m_c, 4 H, Aliph-4,7-H), 1.79 (m_c, Aliph-2,9-H), 1.53 (m_c, 4 H, Aliph-3,8-H) ppm.

*Das Integralverhältnis beider Signale ergibt eine Produktzusammensetzung von 29 % *cis*-Isomer und 71 % *trans*-Isomer.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 160.0 (s, Ar₂-1-C), 159.0 (s, Ar₁-1-C), 155.3 (s, Phen-2-C), 154.8 (s, Phen-9-C), 145.2 (s, Phen-10a,b-C), 136.9 (d, Phen-4,7-C), 131.1 (s, Ar₂-4-C), 130.1 (d, CH=CH_{trans})*, 129.7 (d, CH=CH_{cis})*, 129.8 (s, Ar₁-4-C), 128.7 (d, Ar₂-3,5-C), 128.5 (d, Ar₁-3,5-C), 127.1 (s, Phen-4a,6a-C), 125.6 (d, Phen-5,6-C), 119.0 (d, Phen-3,8-C), 115.7 (d, Ar₁-2,6-C), 114.7 (Ar₂-2,6-C), 67.4 (t, Aliph-1,10-C), 31.6 (t, Aliph-4,7-C), 28.1 (t, Aliph-2,9-C), 25.3 (t, Aliph-3,8-C) ppm.

*Die Zuordnung der Signale erfolgte über die Signalintensität.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3250 (O-H Valenz.), 2932 (aliph. C-H Valenz.), 1601, 1574, 1487 (arom. C=C Valenz.), 1244, 1170, 1108 (C-O Valenz.) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 865 [M+H]⁺, 433 [M+2H]²⁺.

HR-MS (ESI):

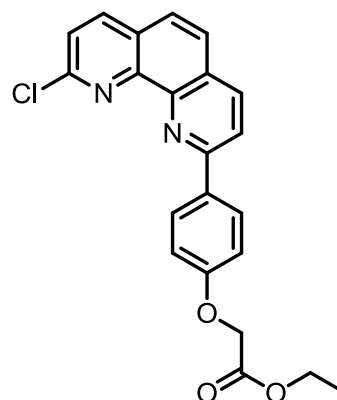
C₅₈H₄₉N₄O₄ [M+H]⁺

ber.: 865.37483;

gef.: 865.37224; Δ : 2.99 ppm.

7.1.25 4-(9-Chlor-1,10-phenanthrolin-2-yl)phenoxyessigsäureethylester (35)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**10**, 291 mg, 949 μmol) und Kaliumcarbonat (223 mg, 1.61 mmol) in wasserfr. Aceton (50 mL) vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Bromessigsäureethylester (205 mg, 136 μmol) versetzt und für 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (50 mL) dazugegeben und viermal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Säulenchromatographie (1. Chloroform, 2. Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 8 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.40) wurde ein hellgelber Feststoff als Produkt erhalten.



Ausbeute: 237 mg (603 μmol , 64 %).

Schmelzpunkt: 152 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.58 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H, Phen-7-H), 8.56 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-3-H), 8.39 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-3,5-H), 8.37 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H, Phen-4-H), 8.06 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H, Phen-5-H), 8.01 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H, Phen-6-H), 7.86 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-8-H), 7.17 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, Ar₂-2,6-H), 4.92 (s, 2 H, Ar-OCH₂), 4.22 (q, 3J = 7.1 Hz, 2 H, COOCH₂), 1.25 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ = 168.6 (s, COOCH₂CH₃), 159.1 (s, Ar-1-C), 155.7 (s, Phen-2-C), 149.8 (s, Phen-9-C), 145.4 (s, Phen-10a-C), 144.0 (s, Phen-10b-C), 140.1 (d, Phen-7-C), 137.4 (d, Phen-3-C), 131.7 (s, Ar-4-C), 128.8 (d, Ar-3,5-C), 127.9 (s, Phen-4a-C), 127.6 (s, Phen-6a-C), 127.1 (d, Phen-5-C), 125.4 (d, Phen-6-C), 124.1 (d, Phen-8-C), 120.2 (d, Phen-4-C), 114.9 (d, Ar-2,6-C), 64.7 (t, ArOCH₂), 60.7 (t, COOCH₂CH₃), 14.1 (q, COOCH₂CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3022 (arom. C-H Valenz.), 2981, 2970 (aliph. C-H Valenz.), 1759 (C=O Valenz.), 1598, 1579, 1545 (arom. C=C Valenz.), 1211, 1173, 1132, 1085 (C-O Valenz.), 836 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 395, 393 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (ESI):

$C_{22}H_{18}^{35}ClN_2O_3 [M+H]^+$

ber.: 393.10005;

gef.: 393.09955, Δ : 1.27 ppm.

Elementaranalyse:

$C_{22}H_{17}ClN_2O_3$ (392.83)

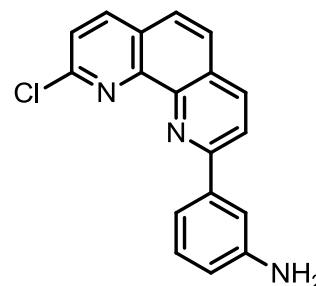
ber.: C 67.26, H 4.36, N 7.13;

$C_{22}H_{17}ClN_2O_3 \cdot 0.3 H_2O$

ber.: C 66.25, H 4.46, N 7.02;

gef.: C 66.43, H 4.27, N 7.27.

7.1.26 2-(3-Aminophenyl)-9-chlor-1,10-phenanthrolin (38)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 2,9-Dichloro-1,10-phenanthrolin (**4**, 803 mg, 3.22 mmol) und 3-Aminobenzolboronsäure-Monohydrat (**37**, 442 mg, 3.22 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (200 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (186 mg, 161 μ mol) und 2 N Natriumcarbonat (9.6 mL, 19 mmol) versetzt und für 3 d bei 96 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (100 mL) hinzugegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.19) gereinigt. Es wurde ein gelbbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 394 mg (1.29 mmol, 40 %).

Schmelzpunkt: 106 °C

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-4-*H*), 8.13 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-7-*H*), 8.03 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H, Phen-3-*H*), 7.86 (m_c, 1 H, Ar-2-*H*), 7.75 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-5-*H*), 7.68 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-6-*H*), 7.57 (d, 3J = 8.4

Hz, 1 H, Phen-8-*H*), 7.56 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H, Ar-6-*H*), 7.28 (m_c, 1 H, Ar-5-*H*), 6.78 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, Ar-4-*H*), 3.93 (s, 2H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.7$ (s, Phen-2-C), 151.4 (s, Phen-9-C), 147.2 (s, Ar-3-C), 146.2 (s, Phen-10a-C), 144.8 (s, Phen-10b-C), 140.1 (s, Ar-1-C), 138.8 (d, Phen-7-C), 136.7 (d, Phen-4-C), 129.6 (d, Ar-5-C), 128.0 (s, Phen-4a-C), 127.7 (s, Phen-6a-C), 126.8 (d, Phen-5-C), 125.3 (d, Phen-6-C), 124.1 (d, Phen-8-C), 121.0 (d, Phen-3-C), 117.9 (d, Ar-6-C), 116.5 (d, Ar-4-C), 114.7 (d, Ar-2-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3335$ (N-H Valenz.), 3043 (arom. C-H Valenz.), 1600, 1580, 1480 (arom. C=C Valenz.), 848 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (ESI): $m/z = 306$ [M+H]⁺.

MS (EI): m/z (%) = 307 (35) [M]⁺⁺, 305 (100) [M]⁺⁺.

HR-MS (ESI):

C₁₈H₁₃³⁵ClN₃ [M+H]⁺

ber.: 306.07925;

gef.: 306.07921 Δ : 0.12 ppm.

HR-MS (EI):

C₁₈H₁₂³⁵ClN₃ [M]⁺⁺

ber.: 305.07197;

gef.: 305.07135 Δ : 2.05 ppm.

Elementaranalyse:

C₁₈H₁₂ClN₃ (305.76)

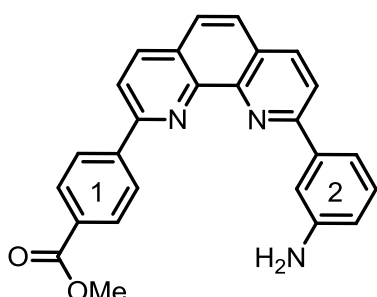
ber.: C 70.71, H 3.96, N 13.74;

C₁₈H₁₂ClN₃ · 0.25 H₂O

ber.: C 69.34, H 4.10, N 13.48;

gef.: C 69.13, H 3.89, N 13.33.

7.1.27 4-[9-(3-Aminophenyl)-1,10-phenanthrolin-2-diyl]benzoesäuremethylester (39)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-(3-Aminophenyl)-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**38**, 135 mg, 443 μ mol) und 4-(Methoxycarbonyl)benzoesäure (**22**, 96.0 mg, 532 μ mol) in 1,2-Dimethoxyethan (100 mL) gelöst.

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (51 mg, 44 μmol) und 2 N Natriumcarbonat (1.3 mL, 2.7 mmol) wurden dazugegeben und für 24 h bei 96 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit deion. Wasser (50 mL) versetzt und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % \rightarrow 65 %, R_f (1:1) = 0.21) gereinigt. Als Produkt wurde ein gelbroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 30 mg (74 μmol , 17 %).

Schmelzpunkt: 120 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar₁-3,5-H), 8.35 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-4-H), 8.31 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-7-H), 8.25 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar₁-2,6-H), 8.19 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-3-H), 8.14 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, Phen-8-H), 7.93 (m_c, 1 H, Ar₂-2-H), 7.83 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-5-H), 7.80 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H, Phen-6-H), 7.74 (d, 3J = 7.7 Hz, 1 H, Ar₂-6-H), 7.36 (t, 3J = 7.8 Hz, 1 H, Ar₂-5-H), 6.85 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, Ar₂-4-H), 3.98 (s, 3 H, COOCH_3), 3.88 (s, 2 H, NH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (s, COOCH_3), 157.1 (s, Phen-9-C), 155.5 (s, Phen-2-C), 146.2 (s, Phen-10a-C), 147.0 (s, Ar₂-3-C), 146.0 (s, Phen-10b-C), 143.7 (s, Ar₁-4-C), 140.4 (s, Ar₂-1-C), 137.1 (d, Phen-4-C), 136.8 (d, Phen-7-C), 130.6 (s, Ar₁-1-C), 130.1 (d, Ar₁-2,6-C), 129.7 (d, Ar₂-5-C), 128.3 (s, Phen-4a-C), 128.0 (s, Phen-6a-C), 127.6 (d, Ar₁-3,5-C), 126.7 (d, Phen-5-C), 125.8 (d, Phen-6-C), 120.3 (d, Phen-8-C), 120.2 (d, Phen-3-C), 118.0 (d, Ar₂-6-C), 116.5 (d, Ar₂-4-C), 114.4 (d, Ar₂-2-C), 52.2 (s, COOCH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3449, 3356, 3226 (N-H Valenz.), 3034 (arom. C-H Valenz.), 2948, 2842 (aliph. C-H Valenz.), 1711 (C=O Valenz.), 1604, 1544, 1490 (arom. C=C Valenz.), 1274, 1190 (C-O Valenz.), 849 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (100) $[\text{M}]^+$.

MS (ESI) : m/z = 406 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (ESI):

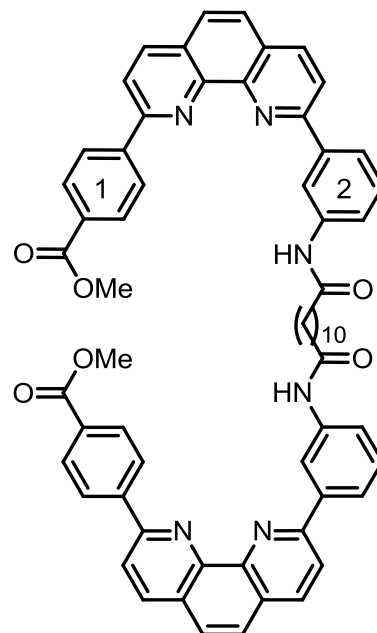
$C_{26}H_{20}N_2O_3 [M+H]^+$

ber.: 406.15500;

gef.: 406.15507, Δ : 0.17 ppm.

7.1.28 Dodecadioylbis[aza-3,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester] (40)

4-[9-(3-Aminophenyl)-1,10-phenanthrolin-2-yl]benzoesäuremethylester (**39**, 14 mg, 35 μ mol) wurde in Dichlormethan (5 mL) gelöst, mit Triethylamin (7.0 μ L, 50 μ mol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Dodecandisäuredichlorid (4.4 μ L, 17 μ mol) wurde dazugetropft und für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit deion. Wasser (25 mL) versetzt und dreimal mit Chloroform (je 25 mL) extrahiert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Als Produkt wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 9 mg (9 μ mol, 23 %).

Schmelzpunkt: 217 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) : δ = 10.09 (s, 2 H, Ar₂-NH), 9.32 (m_c, Ar₂-2-H), 8.84 (d, ³J = 8.6 Hz, 4 H, Ar₁-3,5-H), 8.61 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-4-H)*, 8.59 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-7-H)*, 8.51 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-3-H), 8.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, Phen-8-H), 8.23 (d, d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, Ar₁-2,6-H), 8.08-8.05 (m, 4 H, Phen-5,6-H), 8.02 (m_c, 4 H, Ar₂-4,6-H), 7.52-7.51 (m, 2 H, Ar₂-5-H), 3.91 (s, 6 H, COOCH₃), 2.43 (m_c, 4 H, Aliph-1,10-H), 1.73 (m_c, 4 H, Aliph-2,9-H), 1.38-1.29 (m, 12, Aliph-3,4,5,6,7,8-H) ppm.

*Die Signale können vertauscht sein.

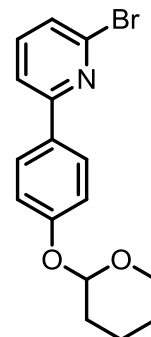
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) : δ = 171.7 (s, CONH), 166.1 (s, COOCH₃), 155.2 (s, Phen-9-C), 153.7 (s, Phen-2-C), 145.4 (s, Phen-10a-C), 145.2 (s, Phen-10b-C), 142.7 (s, Ar₁-4-C), 140.3 (s, Ar₂-3-C), 139.1 (s, Ar₂-1-C), 137.6 (d, Phen-4-C)*, 137.4 (d, Phen-7-C)*, 130.2 (s, Ar₁-1-C), 129.9 (d, Ar₁-2,6-C), 129.2 (d, Ar₂-5-C), 128.1 (s, Phen-6a-C), 128.0 (s, Phen-4a-C), 127.7 (d, Ar₁-3,5-C), 126.8 (d, Phen-5-C), 126.2 (d, Phen-6-C), 121.7 (d, Ar₂-4,6-C), 120.1 (d, Phen-3-C), 119.9 (d, Phen-8-C), 118.2 (d, Ar₂-2-C), 52.2 (s, COOCH₃), 36.7 (t, Aliph-1,10-C), 29.0, 28.8 (t, Aliph-3,4,5,6,7,8-C), 25.2 (t, Aliph-2,9-C) ppm.

*Signale können vertauscht sein.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1043 [M+K]⁺, 1027 [M+Na]⁺, 1005 [M+H]⁺.

7.1.29 2-Brom-6-[4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl]pyridin (43)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Brom-6-(4-hydroxyphenyl)pyridin (**41**, 100 mg, 400 μ mol) und Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat (10 mg, 40 μ mol) in wasserfr. Dichlormethan (5 mL) gelöst. Zur Reaktionslösung wurde Tetrahydro-2H-pyran (50.0 mg, 600 μ mol) gegeben und für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Diethylether (20 mL) versetzt und dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 30 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über



Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Esiigsäureethylester, 3:1, R_f = 0.44) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 65.0 mg (194 μ mol, 49 %)

(Lit.^[92]: 49 %).

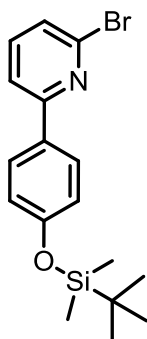
Schmelzpunkt: 95 °C

(Lit.^[92]: 127 °C).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.99 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H, Ar-2,6-*H*), 7.94 (dd, ³*J* = 7.8 Hz ⁴*J* = 0.6 Hz, 1 H, Py-5-*H*), 7.79 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, Py-4-*H*), 7.53 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 1 H, Py-3-*H*), 7.14 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H, Ar-3,5-*H*), 5.57 (t, ³*J* = 3.3 Hz, 1 H, Pyr-2-*H*), 3.76 (m_c, 1 H, Pyr-3-*H*_a), 3.58 (m_c, 1 H, Pyr-3-*H*_b), 1.84 (m_c, 3 H, Pyr-5-*H*_a, Pyr-6-*H*), 1.58 (m_c, 3 H, Pyr-5-*H*_b, Pyr-4-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 158.4 (s, Ar-4-*C*), 157.7 (s, Py-2-*C*), 141.7 (s, Py-6-*C*), 140.9 (d, Py-4-*C*), 130.6 (s, Ar-1-*C*), 128.5 (d, Ar-2,6-*C*), 126.3 (d, Py-3-*C*), 119.2 (d, Py-5-*C*), 117.1 (d, Ar-3,5-*C*), 96.1 (d, Pyr-2-*C*), 62.4 (t, Pyr-6-*C*), 30.2 (t, Pyr-3-*C*), 25.1 (t, Pyr-5-*C*), 19.0 (t, Pyr-4-*C*) ppm.

7.1.30 2-Brom-6-[4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)phenyl]pyridin (45)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Brom-6-(4-hydroxyphenyl)pyridin (**41**, 676 mg, 2.72 mmol) und Imidazol (463 mg, 6.80 mmol) in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (15 mL) vorgelegt. Zur Reaktionslösung wurde *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (614 mg, 4.07 mmol), in *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) gelöst, gegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. Ammoniumchloridlösung (30 mL) dazugegeben und dreimal mit Essigsäureethylester (je 50 mL) extra-

hiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Essigsäureethylester, Gradient: 12 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester, *R*_f (1:1) = 0.83) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 701 mg (1.93 mmol, 71 %).

Schmelzpunkt: 50 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.96 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, Ar-2,6-*H*), 7.94 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H, Py-5-*H*), 7.79 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, Py-4-*H*), 7.53 (dd, ³*J* =

7.8 Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 1 H, Py-3-*H*), 7.14 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, Ar-3,5-*H*), 0.98 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.23 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 157.1$ (s, Py-2-*C*), 156.7 (s, Ar-4-*C*), 141.1 (s, Py-6-*C*), 140.3 (d, Py-4-*C*), 130.1 (s, Ar-1-*C*), 128.1 (d, Ar-2,6-*C*), 125.7 (d, Py-3-*C*), 120.2 (d, Ar-3,5-*C*), 118.7 (d, Py-5-*C*), 25.4 (q, C(CH₃)₃), 17.9 (s, C(CH₃)₃), -4.61 (t, Si(CH₃)₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2928, 2857$ (aliph. C-H Valenz.), 1602, 1578, 1511, 1430 (arom. C=C Valenz.), 1266 (C-O Valenz.), 795 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (ESI): $m/z = 366, 364$ [M+H]⁺.

HR-MS (ESI):

C₁₇H₂₃⁷⁹BrNOSi [M+H]⁺

ber.: 364.07268;

gef.: 364.07229, Δ : 1.08.

Elementaranalyse:

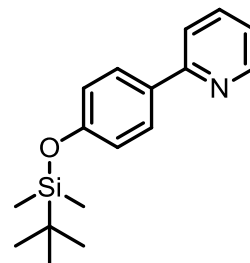
C₁₇H₂₂BrNOSi (364.35)

ber.: C 56.04, H 6.09, N 3.84;

gef.: C 56.06, H 6.11, N 3.85.

7.1.31 2-[4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)phenyl]pyridin (47)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Brom-6-[4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)phenyl]pyridin (**45**, 432 mg, 1.19 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis(1,3,2-dioxaborolan) (393 mg, 1.55 mmol) und Kaliumacetat (350 mg, 3.57 mmol) in 1,4-Dioxan (40 mL) vorgelegt. Zur Reaktionslösung wurde [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]dichlorpalladium(II) (44 mg, 60 μ mol) gegeben und die Reaktionslösung wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (50 mL) hinzugegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde zweimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohe-



xan/Essigsäureethylester, Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.55) wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 256 mg (623 μ mol, 53 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.65 (ddd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.8 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1 H, Py-6-*H*), 7.88 (d, 3J = 8.8, 2 H, Ar-2,6-*H*), 7.71 (m_c, 1 H, Py-4-*H*), 7.66 (dt, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1 H, Py-3-*H*), 7.17 (ddd, 3J = 7.3 Hz, 4J = 4.8 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1 H, Py-5-*H*), 6.93 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-3,5-*H*), 1.00 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.23 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 157.2 (s, Py-2-*C*), 156.8 (s, Ar-4-*C*), 149.5 (d, Py-6-*C*), 136.6 (d, Py-4-*C*), 132.6 (s, Ar-1-*C*), 128.1 (d, Ar-2,6-*C*), 121.4 (d, Py-5-*C*), 120.4 (d, Ar-3,5-*C*), 119.9 (d, Py-3-*C*), 25.7 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.4 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2929, 2886, 2857 (aliph. C-H Valenz.), 1605, 1512, 1464 (arom. C=C Valenz.), 1252 (C-O Valenz.) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 285 (23) $[\text{M}]^{++}$, 228 (100) $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$.

HR-MS (EI):

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{OSi} [\text{M}]^{++}$

ber.: 285.15489;

gef.: 285.15494, Δ : 0.19 ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{OSi}$ (285.46)

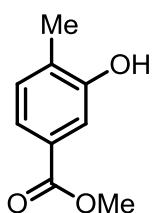
ber.: C 71.53, H 8.12, N 4.91;

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{OSi} \cdot 0.13 \text{H}_2\text{O}$

ber.: C 70.89, H 8.15, N 4.86;

gef.: C 70.91, H 7.87, N 4.55.

7.1.32 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäuremethylester (49)



3-Hydroxy-4-methylbenzoesäure (**53**, 8.00 g, 52.6 mmol) wurde in Methanol (355 mL) gelöst und mit konz. Schwefelsäure (41 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt

und der Rückstand mit Essigsäureethylester (120 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit 5%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.67 g (52.1 mmol, 99 %)

(Lit.^[99]: quant.).

Schmelzpunkt: 115 °C

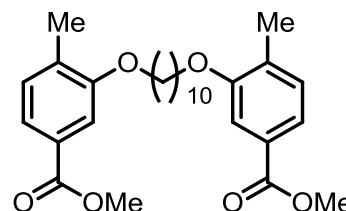
(Lit.^[99]: ohne Angabe).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, Ar-2-H), 7.51 (d, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, Ar-6-H), 7.18 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, Ar-5-H), 5.81 (br. s, 1 H, OH), 3.91 (s, 3 H, COOCH₃), 2.30 (s, 3 H, Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.5 (s, COOCH₃), 154.0 (s, Ar-3-C), 131.0 (d, Ar-5-C), 130.3 (s, Ar-1-C), 128.8 (s, Ar-4-C), 121.9 (d, Ar-6-C), 115.8 (d, Ar-2-C), 52.2 (q, COOCH₃), 16.2 (q, Ar-CH₃) ppm.

7.1.33 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-methylbenzoesäuremethylester) (55)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäuremethylester (**49**, 2.65 g, 16.0 mmol) in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) gelöst. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (4.86 g, 32.0 mmol) wurde dazugegeben und für 1 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden 1,10-Dibromdecan (1.90 g, 6.38 mmol) und Kaliumiodid (265 mg, 1.60 mmol) hinzugegeben und für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (50 mL) dazugegeben und dreimal mit Essigsäureethylester (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde dreimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung (je 50 mL) und dreimal mit deion. Wasser (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 10 % → 20 % Essigsäureethylester, *R_f* (5:1) = 0.51) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 900 mg (1.91 mmol, 30 %)

(Lit.^[98]: 18 %).

Schmelzpunkt: 76 °C

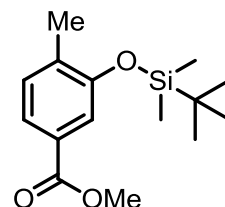
(Lit.^[98]: 78 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H, Ar-6-*H*), 7.45 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H, Ar-2-*H*), 7.17 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H, Ar-5-*H*), 4.01 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4 H, Aliph-1,10-*H*), 3.90 (s, 6 H, COOCH₃), 2.26 (s, 6 H, Ar-CH₃), 1.82 (m_c, 4 H, Aliph-2,9-*H*), 1.49 (m_c, 4 H, Aliph-3,8-*H*), 1.35 (m_c, 8 H, Aliph-4,5,6,7-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.3 (s, COOCH₃), 157.1 (s, Ar-3-*C*), 132.7 (s, Ar-4-*C*), 130.0 (d, Ar-5-*C*), 128.8 (s, Ar-1-*C*), 121.6 (d, Ar-6-*C*), 111.4 (d, Ar-2-*C*), 68.1 (t, Aliph-1,10-*C*), 52.0 (q, COOCH₃), 29.4, 29.5 (t, Aliph-4,5,6,7-*C*), 29.2 (t, Aliph-2,9-*C*), 26.1 (t, Aliph-3,8-*C*), 16.5 (q, Ar-CH₃) ppm.

7.1.34 3-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-4-methylbenzoesäuremethylester (56)

In wasserfr. Dichlormethan (10 mL) wurden 3-Hydroxy-4-methylbenzoesäuremethylester (**49**, 300 mg, 1.81 mmol) und Imidazol (246 mg, 3.62 mmol) vorgelegt. Anschließend wurde *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (354 mg, 2.35 mmol) in wasserfr. Dichlormethan (3 mL) gelöst, zur Reaktionslösung gegeben und für 24 h unter



Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit deion. Wasser (30 mL) versetzt. Die org. Phase wurde dreimal mit Chloroform (je 50 mL) extrahiert, einmal mit ges. Natriumcarbonatlösung (30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Essigsäureethylester; 7:3, *R_f* = 0.63) wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

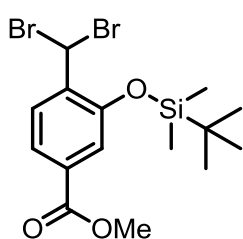
Ausbeute: 486 mg (1.73 mmol, 96 %),

(Lit.^[100]: 75 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, Ar-5-*H*), 7.40 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, Ar-2-*H*), 7.17 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H, Ar-6-*H*), 3.87 (s, 3 H, COOCH₃), 2.24 (s, 3 H, Ar-CH₃), 1.01 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.23 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.1 (s, COOCH_3), 153.8 (s, Ar-3-C), 134.8 (s, Ar-1-C), 130.8 (d, Ar-5-C), 128.8 (s, Ar-4-C), 122.4 (d, Ar-6-C), 119.2 (d, Ar-2-C), 52.0 (q, COOCH_3), 25.7 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.2 (q, Ar- CH_3), -4.2 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

7.1.35 4-(Dibromomethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (62)



4-Methyl-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (**56**, 3.17 g, 11.3 mmol), *N*-Bromsuccinimid (93.0 g, 124 mmol) und Dibenzoylperoxid (480 mg, 1.98 mmol) wurden in Tetrachlormethan (20 mL) gelöst und für 6 h unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung (1. Cyclohexan/Essigsäureethylester, Gradient: 12 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester; R_f (7:3) = 0.74, 2. Cyclohexan/Chloroform, Gradient: 5 % \rightarrow 9 % Chloroform,) wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten.

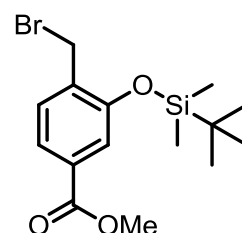
Ausbeute: 4.68 g (10.7 mmol, 95 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.91 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, Ar-5-*H*), 7.68 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, Ar-6-*H*), 7.42 (d, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-2-*H*), 7.02 (s, 1 H, Ar- CHBr_2), 3.92 (s, 3 H, COOCH_3), 1.06 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.33 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

7.1.36 4-(Bromomethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (57)

Variante A:

4-Methyl-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (**56**, 13.3 g, 47.4 mmol), *N*-Bromsuccinimid (9.30 g, 52.3 mmol) und Dibenzoylperoxid (480 mg, 1.98 mmol) wurden in Tetrachlormethan (200 mL) gelöst und für 6 h unter Rückfluss gerührt. Der



Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung (1. Cyclohexan/Essigsäureethylester, Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester; R_f (7:3) = 0.76, 2. Cyclohexan/Chloroform, Gradient: 5 % → 9 % Chloroform,) wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 15.5 g (43 mmol, 91 %)

(Lit.^[100]: 98 %).

Variante B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-(Dibrommethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (**62**, 4.68 g, 10.7 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (25 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Diisopropylethylamin (1.65 g, 12.8 mmol) versetzt. Anschließend wurde tropfenweise Diethylphosphit (1.77 g, 12.8 mmol) dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit deion. Wasser (50 mL) versetzt und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Chloroform; 9:1, R_f = 0.70) wurde ein gelbe Flüssigkeit erhalten.

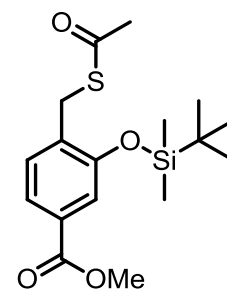
Ausbeute: 2.51 g (6.98 mmol, 65 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, Ar-6-H), 7.47 (d, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-2-H), 7.39 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, Ar-5-H), 4.51 (s, 2 H, Ar-CH₂Br), 3.90 (s, 3 H, COOCH₃), 1.06 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.32 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.5 (s, COOCH₃), 153.8 (s, Ar-3-C), 133.4 (s, Ar-4-C), 131.1 (d, Ar-5-C), 131.5 (s, Ar-1-C), 122.4 (d, Ar-6-C), 119.3 (d, Ar-2-C), 52.4 (q, COOCH₃), 28.0 (t, Ar-CH₂Br), 25.7 (q, C(CH₃)₃), 18.3 (s, C(CH₃)₃), -4.2 (q, Si(CH₃)₂) ppm.

7.1.37 4-(Acetylthiomethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (58)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-(Brommethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (**57**, 5.00 g, 14.0 mmol), Kaliumthioacetat (2.03 g, 18.1 mmol) und Kaliumcarbonat (2.89 g, 20.9 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst und für 15 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Essigsäureethylester (30 mL) und deion. Wasser (30 mL)



dazugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Essigsäureethylester (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde einmal mit ges. Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrmals säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 2 % → 10 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.80) gereinigt. Als Produkt wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 2.94 g (8.29 mmol, 59 %)

(Lit.^[100]: 40 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.56 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-6-*H*), 7.45 (d, 4J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-2-*H*), 7.38 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, Ar-5-*H*), 4.11 (s, 2 H, Ar-CH₂S), 3.89 (s, 3 H, COOCH₃), 2.33 (s, 3 H, SCOCH₃), 1.03 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.29 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 195.3 (s, SCOCH₃), 166.7 (s, COOCH₃), 153.6 (s, Ar-3-C), 133.6 (s, Ar-1-C), 130.7 (d, Ar-5-C), 130.4 (s, Ar-4-C), 122.3 (d, Ar-6-C), 118.8 (d, Ar-2-C), 52.2 (q, COOCH₃), 30.3 (q, SCOCH₃), 28.5 (t, Ar-CH₂S), 25.7 (q, SiC(CH₃)₃), 18.2 (s, SiC(CH₃)₃), -4.2 (q, Si(CH₃)₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953, 2931, 2887, 2858 (aliph. C-H Valenz.), 1722, 1692 (C=O Valenz.), 1289, 1230, 1095 (C-O Valenz.) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 355 (100) [M+H]⁺.

MS (ESI): m/z = 377 [M+Na]⁺.

HR-MS (ESI):

C₁₇H₂₆O₄SSi · Na [M+Na]⁺

ber.: 377.12133;

gef.: 377.12135; Δ : 0.06 ppm.**Elementaranalyse:** $C_{17}H_{26}O_4SSi$ (354.54)

ber.: C 57.59, H 7.39, S 9.04;

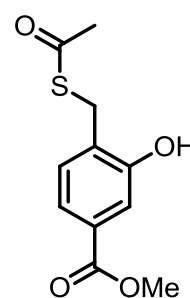
 $C_{17}H_{26}O_4SSi \cdot 0.25 H_2O$

ber.: C 56.63, H 7.46, S 8.89;

gef.: C 56.98, H 7.08, S 8.99.

7.1.38 4-(Acetylthiomethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (59)

4-(Acetylthiomethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (**58**, 1.94 g, 5.48 mmol) und 1 N Tetrabutylammoniumfluoridlösung (6.5 mL, 6.5 mmol) wurden in wasserfr. Tetrahydrofuran (20 mL) vorgelegt und bei Raumtemperatur für 8 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Essigsäureethylester (60 mL) aufgenommen und einmal mit ges. Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % \rightarrow 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.60) als hellgelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.04 g (4.33 mmol, 79 %)(Lit.^[100]: 58 %).**Schmelzpunkt:** 122 °C(Lit.^[100]: 107 °C).

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58 (d, 4J = 1.6 Hz, 1 H, Ar-2-H), 7.55 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, Ar-6-H), 7.22 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, Ar-5-H), 4.13 (s, Ar- CH_2S), 3.89 (s, $COOCH_3$), 2.42 (s, $SCOCH_3$) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 199.9 (s, $SCOCH_3$), 166.6 (s, $COOCH_3$), 154.3 (s, Ar-3-C), 131.2 (s, Ar-1-C), 130.8 (d, Ar-5-C), 129.0 (d, Ar-4-C), 121.9 (d, Ar-6-C), 118.5 (d, Ar-2-C), 52.2 (q, $COOCH_3$), 30.2 (q, $SCOCH_3$), 28.8 (t, Ar- CH_2S) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3353 (O-H Valenz.), 3006 (arom. C-H Valenz.), 2955 (aliph. C-H Valenz.), 1683 (C=O Valenz.), 1610, 1588 (arom. C=C Valenz.), 1244, 1132, 1091 (C-O Valenz.), 982 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 263 $[M+Na]^+$.

HR-MS (ESI):C₁₁H₁₂O₄S · Na [M+Na]⁺

ber.: 263.03485;

gef.: 263.03414; Δ: 2.71 ppm.

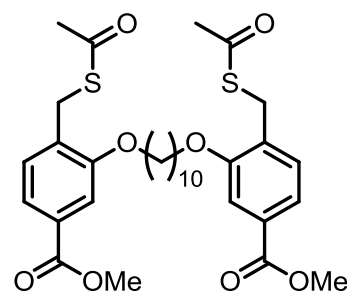
Elementaranalyse:C₁₁H₁₂O₄S (240.28)

ber.: C 54.99, H 5.03, S 13.35;

gef.: C 55.06, H 5.07, S 13.19.

7.1.39 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(acetylthiomethyl)benzoesäuremethylester] (60)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-(Acetylthiomethyl)-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**59**, 411 mg, 1.71 mmol), 1,10-Decandiol (119 mg, 684 μmol) und Triphenylphosphin (413 mg, 1.57 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Diisopropylazodicarboxylat (308 μL, 1.57 mmol) wurde in wasserfr. Tetrahydro-



furan (5 mL) vorgelegt und unter Eiskühlung zum Reaktionsgemisch langsam getropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 4 d bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (30 mL) dazugegeben und viermal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde zweimal mit ges. Natriumcarbonatlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Anschließend wurde Rohprodukt säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan; Gradient: 12 % → 100 % Essigsäureethylester, *R_f* (1:1) = 0.76) gereinigt. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 239 mg (386 μmol, 56 %).

Schmelzpunkt: 114 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-6-H), 7.48 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-2-H), 7.38 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H, Ar-5-H), 4.10 (s, 4 H, Ar-CH₂S), 4.04 (t, ³J = 6.4 Hz, 4 H, Aliph-1,10-H), 3.90 (s, 6 H, COOCH₃), 2.31 (s, 6 H, SCOCH₃), 1.90 - 1.75 (m, 4 H, Aliph-2,9-H), 1.53 - 1.45 (m, 4 H, Aliph-3,8-H), 1.43 - 1.33 (m, 8 H, Aliph-4,5,6,7-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 195.4 (s, SCOCH₃), 166.9 (s, COOCH₃), 156.7 (s, Ar-3-C), 131.3 (s, Ar-1-C), 130.4 (Ar-4-C), 130.2 (d, Ar-5-C), 121.7 (d, Ar-6-C), 111.8 (d, Ar-2-C), 68.3 (t, Aliph-1,10-C), 52.2 (q, COOCH₃), 30.3 (q, SCOCH₃), 29.5, 29.3 (t, Aliph-4,5,6,7-C), 29.1 (t, Aliph-2,9-C), 28.3 (t, Ar-CH₂S), 26.1 (t, Aliph-3,8-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925, 2855 (aliph. C-H Valenz.), 1712, 1690 (C=O Valenz.), 1608, 1550, 1433 (arom. C=C Valenz.), 1275, 1236, 1102, 1026 (C-O Valenz.), 748 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 619 [M+H]⁺.

HR-MS (ESI):

C₃₂H₄₃O₈S₂ [M+H]⁺

ber.: 619.23939;

gef.: 619.23915, Δ : 0.39 ppm.

Elementaranalyse:

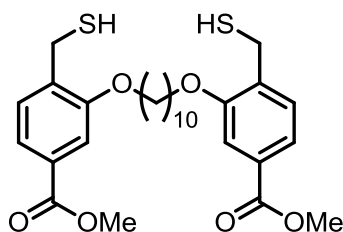
C₃₂H₄₂O₈S₂ (618.80)

ber.: C 62.11, H 6.84, S 10.26;

gef.: C 62.19, H 6.84, S 9.93.

7.1.40 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(mercaptomethyl)benzoesäuremethylester]

(61)



3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(acetylthiomethyl)benzoesäuremethylester] (**60**, 234 mg, 378 μ mol) wurde in Methanol (50 mL) vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. 6 N Salzsäure (9 mL) wurde langsam dazugetropft. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Reaktionslösung für 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und mit deion. Wasser (20 mL) versetzt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan

(je 30 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein zähflüssiges gelbes Öl als Produkt erhalten.

Ausbeute: 189 mg (353 μ mol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.58 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H, Ar-6-*H*), 7.50 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, Ar-2-*H*), 7.30 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, Ar-5-*H*), 4.07 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4 H, Aliph-1,10-*H*), 3.90 (s, 6 H, COOCH_3), 3.74 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H, CH_2SH), 1.97 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, CH_2SH), 1.83 (m_c , 4 H, Aliph-2,9-*H*), 1.51 (m_c , 4 H, Aliph-3,8-*H*), 1.38 (m_c , 8 H, Aliph-4,5,6,7-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 166.9 (s, COOCH_3), 156.2 (s, Ar-3-*C*), 135.1 (s, Ar-4-*C*), 130.2 (s, Ar-1-*C*), 129.1 (d, Ar-5-*C*), 122.0 (d, Ar-6-*C*), 112.1 (d, Ar-2-*C*), 68.3 (, Aliph-1,10-*C*), 52.2 (q, COOCH_3), 29.5, 29.3 (t, Aliph-4,5,6,7-*C*), 29.2 (t, Aliph-2,9-*C*), 26.2 (t, Aliph-3,8-*C*), 23.8 (t, CH_2SH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2927, 2854 (aliph. C-H Valenz.), 1716 (C=O Valenz.), 1607, 1581, 1435 (arom. C=C Valenz.), 1288, 1228, 1189, 1100 (C-O Valenz.), 798 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 1091 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 557 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HR-MS (ESI):

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}_2\text{Na} [\text{M}+\text{Na}]^+$

ber.: 557.20020;

gef.: 557.19962, Δ : 1.04 ppm.

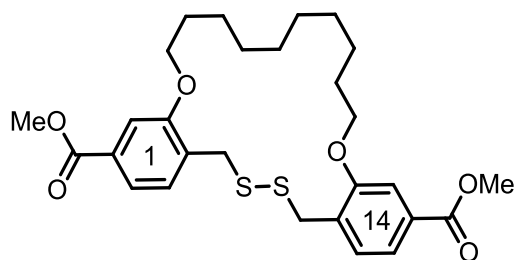
Elementaranalyse:

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}_2$ (534.73)

ber.: C 62.89, H 7.16, S 11.99;

gef.: C 62.64, H 6.80, S 11.65.

7.1.41 $1^4,14^5$ -Bis(methoxycarbonyl)-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan (62)



In Chloroform/Ethanol (30/80 mL) wurden 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(mercaptomethyl)benzoesäuremethylester] (**61**, 67.0 mg, 125 μ mol) und Kaliumhydroxid (42.0 mg, 758 μ mol) vorgelegt. Anschließend wurde in die Reaktionslösung Luftsauerstoff für 16 h bei 70 °C geleitet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit deion. Wasser (50 mL) aufgenommen und dreimal mit Essigsäureethylester (je 50 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als Gemisch mit 1,14-Dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithia-1⁴-ethoxycarbonyl-14⁵-(methoxycarbonyl)cyclooctadecaphan (**63**) und 1⁴,14⁵-Bis(ethoxycarbonyl)-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan (**64**) erhalten und ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Rohausbeute: 60 mg

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 560 (45) $[M+2\text{CH}_2]^{++}$; 546 (100) $[M+\text{CH}_2]^{++}$, 532 (62) $[M]^{++}$:

MS (ESI): m/z = 533 $[M+H]^+$.

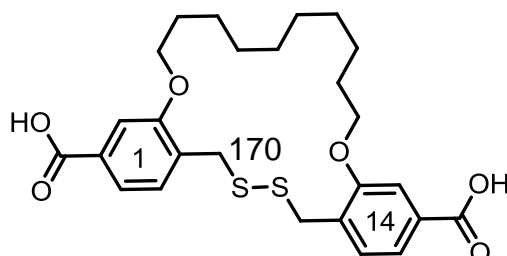
HR-MS (ESI):

$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{S}_2$ $[M+H]^+$

ber.: 533.20261;

gef.: 533.20236, Δ : 0.46 ppm.

7.1.42 $1^4,14^5$ -Dicarboxy-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan (48)



Variante A:

Das Gemisch (vgl. Kap. 7.1.41) aus 1⁴,14⁵-Bis(methoxycarbonyl)-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan, 1⁴-(Ethoxycarbonyl)-14⁵-(methoxycarbonyl)-1,14-Dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan und 1⁴,14⁵-Bis(ethoxycarbonyl)-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan (**62**, **63**, **64**, 60.0 mg, 109 µmol) wurde in Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst, Lithiumhydroxid (3.0 mg, 1.1 mmol) dazugegeben und für 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 0.5 N Salzsäure (10 mL) versetzt und fünfmal mit Chloroform (je 15 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Rohausbeute: 20 mg

Variante B:

3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(mercaptomethyl)benzoesäuremethylester] (**61**, 143 mg, 267 µmol) wurde in Tetrahydrofuran (160 mL) und deion. Wasser (40 mL) gelöst, Lithiumhydroxid (64.0 mg, 2.67 mmol) dazugegeben und für 16 h Luftsauerstoff geleitet. Dabei wurde die Reaktionslösung zunächst für 4 h bei 60 °C gerührt und anschließend für 12 h bei Raumtemperatur. Zur Reaktionslösung wurde 0.5 N Salzsäure (30 mL) gegeben und dreimal mit Chloroform (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisieren aus Essigsäureethylester wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 113 mg (214 µmol, 90 %).

Schmelzpunkt: 263 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 12.97 (br. s, 2 H, COOH), 7.51 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H, Phan-1⁵,14⁴-H), 7.45 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H, Phan-1³,14⁶-H), 7.35 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H, Phan-1⁶,14³-H), 4.07 (t, ³J = 5.3 Hz, 4 H, Phan-3,12-H), 3.88 (s, 4

H, Phan-15,18-*H*), 1.72 (m_c, 4 H, Phan-4,11-*H*), 1.52 (m_c, 4 H, Phan-5,10-*H*), 1.32 (m_c, 8 H, Phan-6,7,8,9-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 167.0 (s, COOH), 156.3 (s, Phan-1²,14¹-C), 131.3 (s, Phan-1⁴,14⁵-C), 130.4 (d, Phan-1⁶,14³-C), 127.9 (s, Phan-1¹,14²-C), 121.2 (d, Phan-1⁵,14⁴-C), 111.6 (d, Phan-1³,14⁶-C), 67.3 (t, Phan-3,12-C), 38.4 (t, Phan-15,18-C), 28.2 (t, Phan-4,11-C), 27.8. 27.7 (t, Phan-6,7,8,9-C), 25.3 (t, Phan-5,10-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923, 2840 (aliph. C-H Valenz.), 1692 (C=O Valenz.), 1579, 1429 (arom. C=C Valenz.), 1272, 1244, 1099, 1012 (C-O Valenz.), 766 (C-H Def.) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 1031 [2M+Na]⁺, 527 [M+Na]⁺.

HR-MS (ESI):

C₂₆H₃₂O₆S₂ · Na [M+Na]⁺

ber.: 527.15325;

gef.: 527.15259, Δ: 1.25 ppm.

Elementaranalyse:

C₂₆H₃₂O₆S₂ (504.66)

ber.: C 61.88, H 6.39, S 12.71;

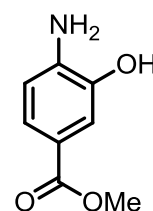
C₂₆H₃₂O₆S₂ · 0.3 H₂O

ber.: C 60.79, H 6.48, S 12.48;

gef.: C 60.37, H 6.17, S 12.15.

7.1.43 4-Amino-3-hydroxybenzoesäuremethylester (69)

4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**68**, 4.00 g, 26.1 mmol) wurde in Methanol (240 mL) gelöst, konz. Schwefelsäure (20 mL) dazugegeben und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf pH 8-9 mit Natriumhydrogencarbonat eingestellt. Anschließend wurde viermal mit Essigsäureethylester (je 100 mL)



extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.03 g (24.1 mmol, 92 %)

(Lit.^[104]: 86 %).

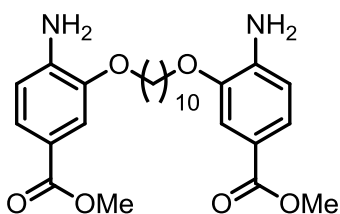
Schmelzpunkt: 117 °C

(Lit.^[104]: 114-116 °C).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.39 (s, 1 H, OH), 7.28 - 7.19 (m, 2 H, Ar-2,6-H), 6.58 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H, Ar-5-H), 5.37 (s, 2 H, NH₂), 3.72 (s, 3 H, COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 167.0 (s, COOCH₃), 143.3 (s, Ar-3-C), 142.8 (s, Ar-4-C), 123.0 (d, Ar-6-C), 116.8 (s, Ar-1-C), 115.1 (d, Ar-2-C), 113.0 (d, Ar-5-C), 51.6 (q, COOCH₃) ppm.

7.1.44 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-aminobenzoensäuremethylester) (70)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Amino-3-hydroxybenzoensäuremethylester (**69**, 1.44 g, 8.62 mmol) und Cäsiumcarbonat (8.11 g, 24.9 mmol) in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (30 mL) gelöst und für 45 min bei 80 °C gerührt. 1,10-Dibromdecan (1.29 g, 4.31 mmol) wurde in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (2 mL) gelöst und hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde *tert*-Butylmethylether (50 mL) dazugegeben und die org. Phase wurde viermal mit deion. Wasser (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Essigsäureethylester; 2:1, R_f = 0.38) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.52 g (3.22 mmol, 75 %)

(Lit.^[98]: 35 %).

Schmelzpunkt: 118 °C

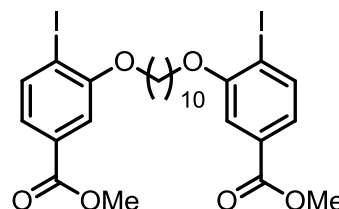
(Lit.^[98]: 115 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-6-H), 7.44 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-2-H), 6.69 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, Ar-5-H), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, Aliph-1,10-H), 3.86 (s, 6 H, COOCH₃), 1.86 (m_c, 4 H, Aliph-2,9-H), 1.57 - 1.28 (m, 12 H, Aliph-3,4,5,6,7,8-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.3 (s, COOCH₃), 145.8 (s, Ar-3-C), 140.5 (s, Ar-4-C), 123.8 (d, Ar-6-C), 119.8 (s, Ar-1-C), 113.5 (d, Ar-5-C), 112.1 (d, Ar-2-C), 68.3 (t, Aliph-1,10-C), 51.8 (q, COOCH₃), 29.4, 29.3, 29.2 (t, Aliph-3,4,5,6,7,8-C), 26.0 (t, Aliph-2,9-C) ppm.

7.1.45 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-iodbenzoesäuremethylester) (71)

3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-aminobenzo Säuremethylester) (**70**, 413 mg, 874 μmol) wurde in Chloroform (10 mL) gelöst. Unter Eiskühlung wurde konz. Salzsäure (2 mL), in deion. Wasser (10 mL) gelöst, dazugegeben. Anschließend wurde Natriumnitrit (374 mg, 5.42 mmol) in deion. Wasser (5 mL) gelöst und langsam innerhalb 30 min hinzuge tropft und für 2 h bei 0 °C gerührt. Kaliumiodid (1.02 g, 6.12 mmol) wurde innerhalb von 5 min dazugegeben und die Reaktionslösung wurde für 30 min bei 0 °C und bei 80 °C für 3 h gerührt. Zur Reaktionslösung wurde ges. Natriumthiosulfatlösung (70 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde viermal mit Chloroform (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Essigsäureethylester; 5:1, $R_f = 0.27$) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 332 mg (480 μmol , 55 %)

(Lit.^[98]: 47 %).

Schmelzpunkt: 99 °C

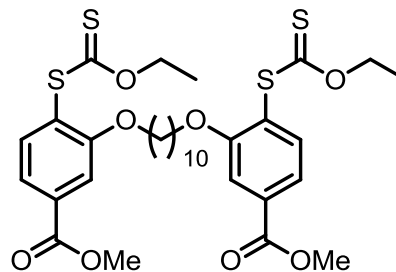
(Lit.^[98]: 101-102 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, Ar-5-H), 7.41 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, Ar-2-H), 7.35 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, Ar-6-H), 4.07 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 4 H, Aliph-1,10-H), 3.91 (s, 6 H, COOCH_3), 1.84 (m_c , 4 H, Aliph-2,9-H), 1.58 (m_c , 4 H, Aliph-3,8-H), 1.39 (m_c , 8 H, Aliph-4,5,6,7-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.7$ (s, COOCH_3), 157.7 (s, Ar-3-C), 139.6 (s, Ar-5-C), 131.6 (s, Ar-1-C), 123.1 (d, Ar-6-C), 112.2 (d, Ar-2-C), 93.1 (s, Ar-4-C), 68.3 (t, Aliph-1,10-C), 52.3 (q, COOCH_3), 29.0 (t, Aliph-2,9-C), 29.3, 29.2 (t, Aliph-4,5,6,7-C), 26.0 (t, Aliph-3,8- CH_2) ppm.

7.1.46 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[(4-ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester] (66)

3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis(4-aminobenzoensäuremethylester) (**70**, 125 mg, 265 μmol) wurde in Methanol (10 mL) vorgelegt und zehnpromzentige Salzsäurelösung (4.2 mL) dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt, Natriumnitrit (73 mg, 1.1 mmol) wurde in deion. Wasser (3 mL) gelöst und langsam dazugetropft. Anschließend wurde für 2 h bei 0 °C gerührt. Diese Reaktionslösung wurde in eine 0 °C kalte Lösung aus Kalium-O-ethylthiocarbonat (255 mg, 1.59 mmol) und Natriumcarbonat (169 mg, 1.59 mmol) gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von deion. Wasser (30 mL) wurde dreimal mit Dichlormethan (je 35 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 30 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Dichlormethan; Gradient: 50 \rightarrow 100 % Dichlormethan, R_f (1:1) = 0.30) konnte kein sauberes Produkt isoliert werden. Es wurde mit der saubersten Fraktion weitergearbeitet.



Ausbeute: 176 mg (über NMR bestimmt)

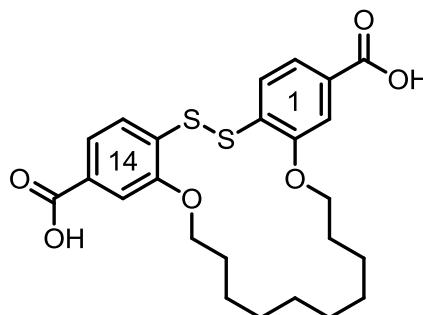
(Lit.^[98]: 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.63 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.6 Hz, 2 H, Ar-6-*H*), 7.59 (d, 4J = 1.4 Hz, 2 H, Ar-2-*H*), 7.50 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, Ar-5-*H*), 4.57 (q, 3J = 7.1 Hz, 4 H, OCH_2CH_3), 4.07 (t, 3J = 6.3 Hz, 4 H, Aliph-1,10-*H*), 3.93 (s, 6 H, COOCH_3), 1.79 (m_c , 4 H, Aliph-2,9-*H*), 1.39 (m_c , 12 H, Aliph-3,4,5,6,7,8-*H*), 1.28 (t, 3J = 7.1 Hz, 6 H, OCH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 210.2 (s, SCS), 166.3 (s, COOCH_3), 157.8 (s, Ar-3-C), 122.7 (d, Ar-5-C), 120.5 (s, Ar-1-C), 120.0 (s, Ar-4-C), 112.7 (d, Ar-6-C), 111.1 (d, Ar-2-C), 69.0 (t, Aliph-1, 10-C), 50.8 (q, COOCH_3), 28.4, 28.3, 28.2 (t, Aliph-3,4,5,6,7,8-C), 26.0 (t, Aliph-2,9-C) ppm.

7.1.47 1⁴,14⁵-Dicarboxy-1,14-dibenza-15,16-dithia-2,11-dioxacyclohexadecaphan (65)

In Tetrahydrofuran (230 mL) wurde 3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[(4-ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester] (**66**, 300 mg, 440 μmol) vorgelegt, Kaliumhydroxid (246 mg, 4.40 mmol) und deion. Wasser (20 mL) wurden dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei 60 °C gerührt und Luftsauerstoff für 24 h durch die Reaktion geleitet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde



0.5 N Salzsäure hinzugegeben. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Chloroform (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10 mg (21 μmol , 5 %).

Schmelzpunkt: 260 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 13.07 (s, 2 H, OH), 7.99 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H, Phan-1⁶,14³-H), 7.55 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Phan-1⁵,14⁴-H), 7.45 (d, 4J = 1.5 Hz, 2 H, Phan-1³,14⁶-H), 4.09 (t, 3J = 5.0 Hz, 4 H, Phan-3,12-H), 1.73 (m_c, 4 H, Phan-4,11-H), 1.58 (m_c, 4 H, Phan-5,10-H), 1.40 (m_c, 8 H, Phan-6,7,8,9-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 166.7 (s, COOH), 156.5 (s, Phan-1²,14¹-C), 131.9 (s, Phan-1⁴,14⁵-C), 129.9 (d, Phan-1⁶,14³-C), 128.7 (s, Phan-1¹,14²-C), 121.6 (d, Phan-1⁵,14⁴-C), 112.0 (d, Phan-1³,14⁶-C), 68.0 (t, Phan-3,12-C), 28.0 (t, Phan-4,11-C), 27.1, 26.9 (t, Phan-6,7,8,9-C), 24.6 (t, Phan-5,10-C) ppm.

MS (ESI): m/z = 499 [M+Na]⁺, 477 [M+H]⁺.

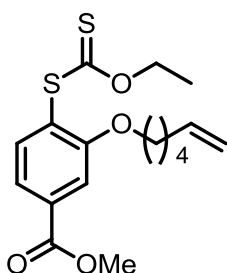
HR-MS (ESI):

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{S}_2$ [M+H]⁺

ber: 477.14001;

gef: 477.13904, Δ : 2.03 ppm.

7.1.48 4-(Ethoxythiocarbonylthio)-3-(hex-5-en-1-yloxy)benzoesäuremethylester (76)



4-Amino-3-(hex-5-en-1-yloxy)benzoesäuremethylester (**75**, 756 mg, 3.03 mmol) wurde in Methanol (25 mL) gelöst, konz. Salzsäure (1 mL) wurde in deion. Wasser (8 mL) vorgelegt und langsam zur Reaktionslösung gegeben. Natriumnitrit (314 mg, 4.55 mmol) wurde in deion. Wasser (2 mL) gelöst und unter Eiskühlung langsam dazugetropft. Kalium-*O*-ethylthiocarbonat (971 mg, 6.06 mmol) und Natriumcarbonat (482 mg, 4.55 mmol) wurden in deion. Wasser (10 mL) vorgelegt und die Diazoniumlösung langsam dazugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur und 15 min bei 88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (30 mL) hinzugegeben und dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester, 10:1, $R_f = 0.32$) gereinigt und als Produkt wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 334 mg (942 μ mol, 31 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.64$ (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, Ar-6-*H*), 7.59 (d, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, Ar-2-*H*), 7.51 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, Ar-5-*H*), 5.82 (m_c, 1 H, CH=CH₂), 5.07-4.94 (m, 2 H, CH=CH₂), 4.57 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.07 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2 H, Aliph-1-*H*), 3.94 (s, 3 H, COOCH₃), 2.11 (m_c, 2 H, Aliph-4-*H*), 1.81 (m_c, 2 H, Aliph-2-*H*), 1.56 (m_c, 2 H, Aliph-3-*H*), 1.23 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3 H, OCH₂CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 211.3$ (s, SCS), 166.4 (s, COOCH₃), 158.6 (s, Ar-3-C), 138.4 (d, Aliph-5-C), 133.4 (s, Ar-1-C), 124.0 (s, Ar-4-C), 121.8 (d, Ar-6-C), 114.9 (t, Aliph-6-C), 112.9 (d, Ar-2-C), 70.2 (t, OCH₂CH₃), 68.8 (t, Aliph-1-C), 52.4 (q, COOCH₃), 33.2 (t, Aliph-4-C), 28.5 (t, Aliph-2-C), 25.2 (t, Aliph-3-C), 13.6 (q, OCH₂CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3050$ (arom. C-H Valenz.), 2946 (aliph. C-H Valenz.), 1720 (C=O Valenz.), 1592, 1569, 1435 (C=C Valenz.), 1287, 1223, 1146, 1107, 1065, 1030 (C-O Valenz.), 759 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 355$ $[M+H]^+$.

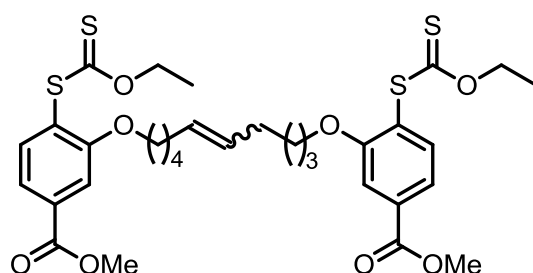
HR-MS (ESI):

$C_{17}H_{23}O_4S_2$ $[M+H]^+$

ber: 355.10323;

gef: 355.10260, Δ : 2.84 ppm.

7.1.49 3,3'-(1,10-Dec-5-en-dioxy)bis[4-(ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester] (73)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-(Ethoxythiocarbonylthio)-3-(hex-5-en-1-yl-oxy)benzoesäuremethylester (**76**, 334 mg, 942 μ mol) und Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium(II) (77.5 mg, 94.2 μ mol) sowie 1,4-Benzochinon (20.0 mg, 188 μ mol) in wasserfr. Dichlormethan gelöst und für 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von deion. Wasser (20 mL) wurde die Reaktionslösung dreimal mit Dichlormethan (20 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 10 % \rightarrow 100 % Essigsäureethylester) grob von Verunreinigungen gereinigt.

Rohausbeute: 200 mg

MS (ESI): $m/z = 681$ $[M+H]^+$.

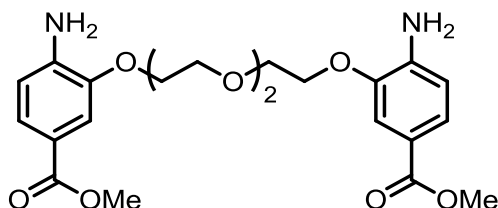
HR-MS (ESI):

$C_{32}H_{41}O_8S_4$ $[M+H]^+$

ber: 681.16788;

gef: 681.16709; Δ : 1.16 ppm.

7.1.50 3,3'-(1,4,7,10-Tetraoxadecan-1,10-diyl)bis(4-aminobenzoensäuremethylester) (82)



In wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (30 mL) wurden 4-Amino-3-hydroxybenzoensäuremethylester (**68**, 1.47 g, 8.80 mmol) und Cäsiumcarbonat (8.00 g, 26.4 mmol) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt, 3,6-Dioxaocta-1,8-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat) (**88**, 2.02 g, 4.40 mmol) wurde dazugegeben und die Reaktionslösung wurde für 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde *tert*-Butylmethylether (50 mL) dazugegeben und viermal mit deion. Wasser (je 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde 5 d mit Chloroform kontinuierlich extrahiert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.09) wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 960 mg (2.14 mmol, 49 %).

Schmelzpunkt: 125 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.39 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-6-*H*), 7.32 (d, 4J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-2-*H*), 6.66 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Ar-5-*H*), 5.59 (s, 4 H, NH_2), 4.20 (m_c, 4 H, Ar-OCH₂), 3.78 (m_c, 4 H, Ar-OCH₂CH₂), 3.74 (s, 6 H, COOCH₃), 3.65 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂O) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 166.2 (s, COOCH₃), 144.1 (s, Ar-3-*C*), 143.5 (s, Ar-4-*C*), 124.2 (d, Ar-6-*C*), 116.0 (s, Ar-1-*C*), 112.8 (d, Ar-2-*C*), 112.2 (d, Ar-5-*C*), 69.9 (t, OCH₂CH₂O), 68.9 (t, Ar-OCH₂CH₂), 68.0 (t, Ar-OCH₂), 51.2 (q, COOCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3415, 3338 (N-H Valenz.), 2904 (aliph. C-H Valenz.), 1701 (C=O Valenz.), 1625, 1591 (arom. C=C Valenz.), 1263, 1244 1129, 1099 (C-O Valenz.), 935 (C-H Def.) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 448 (100) $[\text{M}]^+$.

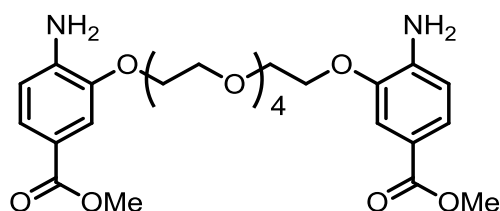
HR-MS (EI): $C_{22}H_{28}N_2O_8$ $[M]^{++}$

ber: 448.18456;

gef: 448.18413, Δ : 0.97 ppm.**Elementaranalyse:** $C_{22}H_{28}N_2O_8$ (448.47)

ber: C 58.92, H 6.29, N 6.25;

gef: C 58.67, H 5.84, N 6.57.

7.1.51 3,3'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxahexadecan-1,16-diyl)bis(4-aminobenzoensäuremethylester) (83)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Amino-3-hydroxybenzoensäuremethylester (**68**, 590 mg, 3.66 mmol) und Cäsiumcarbonat (1.79 g, 5.49 mmol) in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (8 mL) vorgelegt und 30 min bei 80 °C gerührt. 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonsäureester) (**32**, 1.00 g, 1.83 mmol) wurde in wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid (3 mL) gelöst und dazugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (50 mL) hinzugegeben und dreimal mit *tert*-Butylmethylether (50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde viermal mit *n*-Heptan (60 mL) gewaschen. Als Produkt wurde ein braunes, zähflüssiges Öl erhalten.

Ausbeute: 670 mg (1.25 mmol, 68 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.53 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-6-*H*), 7.46 (d, 4J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-2-*H*), 6.64 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Ar-5-*H*), 4.48 (s, 2 H, NH_2), 4.19 (m_c , 4 H, Ar- OCH_2), 3.89 - 3.80 (m, 10 H, Ar- OCH_2CH_2 , COOCH_3), 3.78 - 3.60 (m, 12 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.2 (s, COOCH_3), 145.0 (s, Ar-3-*C*), 142.4 (s, Ar-4-*C*), 124.8 (d, Ar-5-*C*), 119.0 (s, Ar-1-*C*), 114.1 (d, Ar-3-*C*), 113.4 (d, Ar-6-*C*), 70.7,

70.6 (t, OCH₂CH₂O), 69.6 (t, Ar-OCH₂CH₂), 68.6 (t, Ar-OCH₂), 51.6 (q, COOCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3474, 3356 (N-H Valenz.), 2871 (aliph. C-H Valenz.), 1698 (C=O Valenz.), 1615, 1594, 1439 (arom. C=C Valenz.), 1259, 1211, 1141, 1095 (C-O Valenz.) cm⁻¹.

MS (ESI, 70 eV): m/z = 537 [M+H]⁺.

HR-MS (ESI):

C₂₆H₃₇N₂O₁₀ [M+H]⁺

ber: 537.24427;

gef: 537.24468, Δ : 0.76 ppm.

Elementaranalyse:

C₂₆H₃₆N₂O₁₀ (536.57)

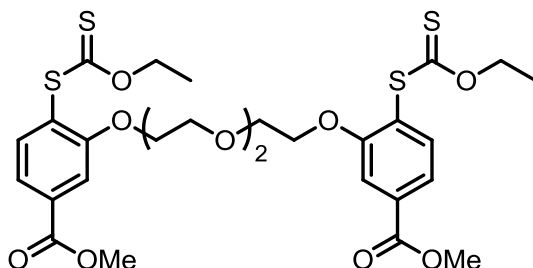
ber: C 58.20, H 6.76, N 5.22;

C₂₆H₃₆N₂O₁₀ · 0.1 H₂O

ber: C 57.81, H 6.79, N 5.19;

gef: C 57.61, H 6.84, N 5.15.

7.1.52 3,3'-(1,4,7,10-Tetraoxadecan-1,10-diyl)-bis(4-ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester) (84)



3,3'-(1,4,7,10-Tetraoxadecan-1,10-diyl)bis(4-aminobenzoesäuremethylester) (**82**, 200 mg, 446 μ mol) wurde in Methanol (10 mL) vorgelegt und mit zehnpromzentiger Salzsäure (4.0 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt, Natriumnitrit (123 mg, 1.78 μ mol) wurde in deion. Wasser (10 mL) gelöst und

langsam zur Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Diese Reaktionslösung wurde langsam in eine Lösung aus Kalium-O-ethylthiocarbonat (429 mg, 2.68 mmol) und Natriumcarbonat (170 mg, 1.60 mmol) bei 65 °C gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei 65 °C gerührt und für 2 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von deion. Wasser wurde dreimal mit Essigsäureethylester (25 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % → 50 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.09) konnte kein sauberes Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 50 mg

MS (ESI): $m/z = 676$ $[M+NH_4]^+$.

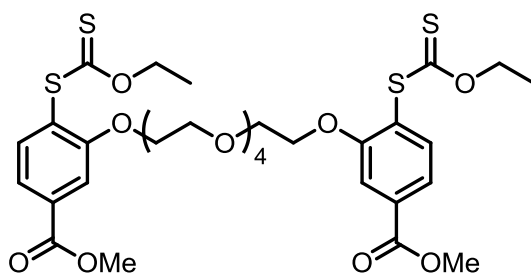
HR-MS (ESI):

$C_{28}H_{38}NO_{10}S_4$ $[M+NH_4]^+$

ber: 676.13731;

gef: 676.13684; Δ : 0.69 ppm.

7.1.53 3,3'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxadecan-1,16-diyl)-bis(4-ethoxythiocarbonylthio)benzoesäuremethylester) (85)



3,3'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxadecan-1,10-diyl)bis(4-aminobenzoessäuremethylester) (**83**, 161 mg, 300 μ mol) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt und mit zehnpromzentiger Salzsäure (2.0 mL) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt, Natriumnitrit (123 mg, 1.78 μ mol) wurde in deion. Wasser (10 mL) gelöst und langsam zur Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Diese Reaktionslösung wurde langsam in eine Lösung aus Kalium-O-ethylthiocarbonat (429 mg, 2.68 mmol) und Natriumcarbonat (170 mg, 1.60 mmol) bei 0 °C

gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und für 30 min bei 88 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (30 mL) dazugegeben und die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % → 100 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.09) konnte kein sauberes Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 46 mg

MS (ESI): $m/z = 764$ $[M+NH_4]^+$.

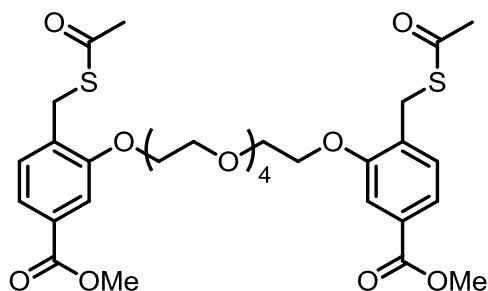
HR-MS (ESI):

$C_{28}H_{38}NO_{10}S_4$ $[M+NH_4]^+$

ber: 764.18973;

gef: 764.18896; Δ : 1.01 ppm.

7.1.54 3,3'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxahexadecan-1,16-diyl)bis[4-(acetylthiomethyl)benzoesäuremethylester (102)]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-(Acetylthiomethyl)-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**59**, 210 mg, 875 μ mol) und Kaliumcarbonat (362 mg, 2.62 mmol) in wasserfr. Aceton (40 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung wurde für 15 min bei 60 °C gerührt. 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat) (**32**, 239 mg, 437 mmol) wurde in wasserfr. Aceton (5 mL) gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 4 d bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde deion. Wasser (30 ml) dazugegeben und dreimal mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde mit ges.

Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Essigsäureethylester/Cyclohexan, Gradient: 12 % → 100 % Essigsäureethylester, R_f (1:1) = 0.20) konnte kein sauberes Produkt isoliert werden.

Rohausbeute: 32 mg

MS (ESI): $m/z = 683$ $[M+H]^+$.

HR-MS (ESI):

$C_{32}H_{43}O_{12}S_2$ $[M+H]^+$

ber: 683.21904;

gef: 683.21791; Δ : 1.66 ppm.

8 Anhang: Synthesevorschriften

Die Synthesevorschriften wurden aus der Original-Literatur ohne Änderung übernommen. Lediglich die Molekülnummern sowie die Benennung der Moleküle wurden angepasst.

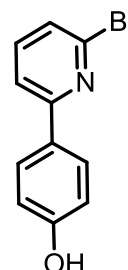
8.1 Bachelorarbeit von Nicole Maack

Die Synthese von 2-Brom-6-(4-hydroxyphenyl)pyridin wurde aus der Bachelorarbeit von Nicole Maack übernommen.^[92]

2-Brom-6-(4-hydroxyphenyl)pyridin (42)

Variante A:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Hydroxybenzylboronsäure (**11**, 2.00 g, 14.5 mmol) und 2,6-Dibrompyridin (**41**, 2.89 g, 12.1 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (90 mL) gelöst. Zur Reaktionslösung wurde 2 N Natriumcarbonat (20 mL, 40 mmol) zugegeben. Anschließend wurde Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) (655 mg, 605 μ mol) dazugegeben und die Reaktionslösung wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur die Reaktionslösung mit deion. Wasser (10 mL) versetzt und dreimal mit Dichlormethan (je 40 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester; 6:4, $R_f = 0.36$) gereinigt. Als Produkt wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 1.64 g (6.57 mmol, 54 %).

Variante B:

4-Hydroxybenzylboronsäure (**11**, 230 mg, 1.65 mmol), 2,6-Dibrompyridin (635 mg, 1.30 mmol), Palladium(II)acetat (14.0 mg, 63.5 μ mol) und Kaliumphosphat (540 mg, 2.55 mmol) wurden in Ethylenglycol (20 mL) für 45 min bei 80 °C gerührt. Nach

Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit deion. Wasser (10 mL) und ges. Natriumchloridlösung (10 mL) versetzt.

Die wässr. Phase wurde fünfmal mit Dichlormethan (je 10 mL) extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Essigsäureethylester; 6:4, $R_f = 0.28$) wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 39.0 mg (156 μmol , 12 %).

Schmelzpunkt: 127 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9.87$ (s, 1 H, OH), 7.90 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, Ar-2,6-H), 7.87 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, 1 H, Py-3-H), 7.74 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, Py-4-H), 7.47 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, 1 H, Py-5-H), 6.87 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, Ar-3,5-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 159.2$ (s, Ar-4-C), 157.6 (s, Py-6-C), 141.1 (s, Py-2-C), 140.3 (t, Py-4-C), 128.2 (t, Py-3-C), 127.7 (s, Ar-1-C), 125.2 (t, Ar-2,6-C), 188.2 (t, Ar-3,5-C), 115.6 (d, Py-5-C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3208$ (O-H Valenz.), 1607, 1578, 1546, 1431 (arom. C=C Valenz.) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 251 (100), 249 (98) $[\text{M}]^+$.

HR-MS (EI, 70 eV):

$\text{C}_{11}\text{H}_8^{79}\text{BrNO} [\text{M}]^+$	ber.: 248.97893
	gef.: 248.97838, Δ : 2.19 ppm
$\text{C}_{11}\text{H}_8^{81}\text{BrNO} [\text{M}]^+$	ber.: 250.97688
	gef.: 250.97670, Δ : 0.18 ppm.

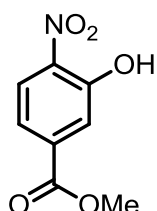
Elementaranalyse:

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}$ (250.1)	ber.: C 52.83 H 3.22 N 5.60;
	gef.: C 53.02 H 3.14 N 5.59.

8.2 Eigene Masterarbeit

Die folgenden Synthesen wurden aus der eigenen Masterarbeit übernommen.^[98]

8.2.1 3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäuremethylester (79)



In Methanol (600 ml) wurde 3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäure (**78**, 15.0 g, 81.9 mmol) gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit konz. Schwefelsäure (15 mL) versetzt und für 24 h bei 88 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Aufnahme des Rückstands in Essigsäureethylester (300 mL) wurde die org. Phase dreimal mit 5%iger Natriumcarbonatlösung (je 50 mL) und dreimal mit deion. Wasser (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Als Produkt wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.8 g (59.9 mmol, 73 %)

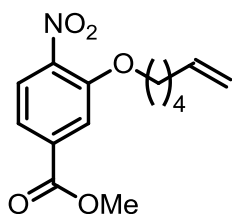
(Lit.^[126]: 99 %).

Schmelzpunkt: 86-87 °C

(Lit.^[127]: 86-88 °C).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.40 (s, 1H, OH), 7.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-5-H), 7.70 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, Ar-2-H), 7.50 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, Ar-6-H), 3.90 (s, 3H, COOCH₃) ppm.

8.2.2 3-(Hex-5-enyloxy)-4-nitrobenzoesäuremethylester (80)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäuremethylester (**79**, 10.0 g, 50.7 mmol) und Triphenylphosphin (17.3 g, 66.0 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (24 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (12.9 mL, 66.0 mmol) in wasserfr. Tetrahydrofuran (10 mL) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit deion. Wasser (100 mL) hydrolysiert und dreimal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde dreimal mit 2 N Natriumhydroxid-Lösung (je 50 mL) und dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat

getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.67$) gereinigt. Als Produkt wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

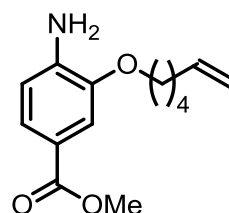
Ausbeute: 11.9 g (42.6 mmol, 84 %) (Lit.^[24]: 83 %).

Schmelzpunkt: 42 °C (Lit.^[24]: 42 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.79$ (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-5-*H*), 7.71 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, Ar-2-*H*), 7.65 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, Ar-6-*H*), 5.87-5.76 (m, 1H, CH=CH₂), 5.05-4.95 (m, 2H, CH=CH₂), 4.16 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH₂), 3.95 (s, 3H, COOCH₃), 2.14-2.09 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.88-1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.62-1.56 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

8.2.3 4-Amino-3-(hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester (75)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3-(Hex-5-en-1-yloxy)-4-nitrobenzoesäuremethylester (**80**, 10.0 g, 35.9 mmol) und Zinnchlorid-Dihydrat (42.3 g, 187 mmol) in wasserfr. Ethanol (100 mL) gelöst und 30 min bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben und der pH-Wert wurde mit 5%iger Natriumcarbonatlösung auf 7-8 eingestellt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert und die org. Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchloridlösung (je 50 mL) gewaschen. Die vereinigte org. Phase wurde mit Aktivkohle behandelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Als Produkt wurde ein gelb-brauner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 6.30 g (25.3 mmol, 71 %) (Lit.^[24]: 84 %).

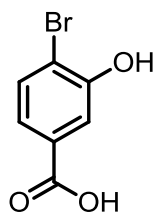
Schmelzpunkt: 57 °C (Lit.^[24]: 57 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.50$ (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-6-*H*), 7.44 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-2-*H*), 6.66 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-5-*H*), 5.83 (m, 1H, CH=CH₂), 5.06-4.97 (m, 2H, CH=CH₂), 4.06 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH₂), 3.85 (s, 3H, COOCH₃), 2.20-2.06 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.87-1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.67-1.51 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

8.3 Forschungsprotokoll von Darte Wetzel

Die folgenden Synthesen wurden aus dem Forschungsprotokoll von Darte Wetzel übernommen.^[112]

8.3.1 4-Brom-3-hydroxybenzoesäure (90)



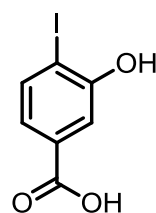
In 49 % Bromwasserstoffsäure (3.4 mL, 60.6 mmol) wurde 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**68**, 1.00 g, 6.53 mmol) vorgelegt und nach Zugabe von 15 mL deion. Wasser auf 0 °C gekühlt. Natriumnitrit (470 mg, 6.80 mmol) wurde in 6 mL deion. Wasser gelöst und über 15 min hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wurde Kupferbromid (370 mg, 2.58 mmol) hinzugegeben und für 1 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde fünfmal mit je 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigte org. Phase dreimal mit je 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, sodass das Produkt als roter Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 1.02 g (4.70 mmol, 72 %).

Schmelzpunkt: 224 °C (Lit.:^[114] 225-227 °C).

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ = 13.01 (s, 1 H, COOH), 10.64 (s, 1 H, -OH), 7.60 (d, ³J=8.2 Hz, 1 H, Ar-H-5), 7.51 (d, ⁴J=1.9 Hz, 1 H, Ar-H-2), 7.29 (dd, ³J=8.3 Hz, ⁴J=1.9 Hz, 1 H, Ar-H-6) ppm.

8.3.2 3-Hydroxy-4-iodbenzoesäure (91)



In 12 mL Aceton und 10 mL Chloroform wurde 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**68**, 1.00 g, 6.53 mmol) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Konz. Salzsäure (8 mL) wurde in 35 mL deion. Wasser verdünnt und hinzugegeben. Nach Zugabe von Natriumnitrit (2.00 g, 29.0 mmol) in 5 mL deion. Wasser über 5 min, wurde für 1 h bei 0 °C gerührt. Kaliumiodid (3.36

g, 20.0 mmol) wurde langsam hinzugegeben und für 30 min weiter bei 0 °C gerührt, anschließend für 20 min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde Natriumhydrogensulfidlösung bis zur Entfärbung hinzugegeben und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit je 80 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan, $R_f(1:1)=0.16$) gereinigt und als farbloser Feststoff erhalten.

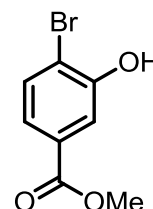
Ausbeute: 1.29 g (4.89 mmol, 75 %).

Schmelzpunkt: 221 °C (Lit.:^[128] 219-221 °C).

¹H-NMR (500MHz, DMSO- d_6 , 300K): δ = 12.96 (s, 1 H, COOH), 10.67 (s, 1 H, -OH), 7.79 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, Ar-H-5), 7.42 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-H-2), 7.13 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, Ar-H-6) ppm.

8.3.3 4-Brom-3-hydroxybenzoesäuremethylester (92)

In Methanol (15 mL, 370 mmol) wurde 4-Brom-3-hydroxybenzoesäure (**90**, 450 mg, 2.07 mmol) gelöst, konz. Schwefelsäure (0.1 mL) zugegeben und für 1 d zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 150 mL Diethylether aufgenommen. Es wurde dreimal mit je 50 mL deion. Wasser gewaschen. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 410 mg (1.77 mmol, 86 %).

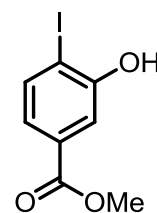
Schmelzpunkt: 121 °C

(Lit.:^[129] 121-123 °C).

¹H-NMR (500MHz, DMSO- d_6 , 300K): δ = 10.73 (s, 1 H, -OH), 7.63 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, Ar-H-5), 7.52 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, Ar-H-2), 7.30 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, Ar-H-6), 3.83 (s, 3 H, -CH₃) ppm.

8.3.4 3-Hydroxy-4-iodbenzoesäuremethylester (93)

In Methanol (25 mL, 616 mmol) wurde 3-Hydroxy-4-iodbenzoesäure (**91**, 1.25 g, 4.73 mmol) gelöst, konz. Schwefelsäure (0.1 mL) zugegeben und für 1 d zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 150 mL Diethylether aufgenommen. Es wurde dreimal mit je 50 mL deion. Wasser gewaschen. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

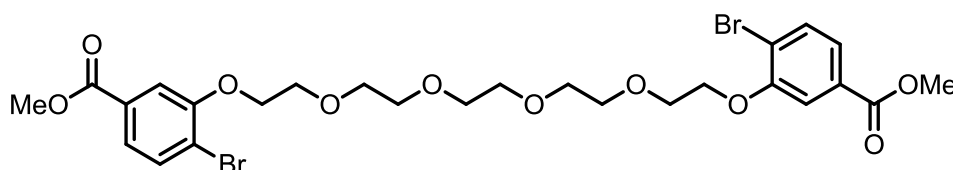


Ausbeute: 1.12 g (4.03 mmol, 85 %).

Schmelzpunkt: 167 °C

(Lit.:^[130] 164-166 °C).

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, 300K): δ = 10.75 (s, 1 H, -OH), 7.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, Ar-H-5), 7.43 (d, ⁴J = 1:9 Hz, 1 H, Ar-H-2), 7.14 (dd, ³J = 8:1 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H, Ar-H-6), 3.82 (s, 3 H, -CH₃) ppm.

8.3.5 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl-bis(4-brom-3-oxymethylester) (94)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-Brom-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**92**, 460 mg, 1.99 mmol) in 20 mL *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von Caesiumcarbonat (810 mg, 2.48 mmol) wurde für 15 min gerührt und anschließend 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat) (**31**, 500 mg, 915 μmol) über 5 min hinzugegeben. Anschließend wurde für 4 h bei Raumtemp. gerührt und für weitere 2 d auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 50 mL deion. Wasser hinzugegeben und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat

getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:4 → 4:1, $R_f(2:1)=0.38$) aufgereinigt und das Produkt als rötliches Öl erhalten.

Ausbeute: 210 mg (316 μmol , 35 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 7.59 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 7.54 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2), 7.50 (dd, $^3J = 8:2$ Hz, $^4J = 1:8$ Hz, 2 H, Ar-*H*-6), 4.23 (t, $^3J = 4.7$ Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 3.93 (m (t), $^3J = 4.9$ Hz H, Ar-OCH₂CH₂), 3.9 (s, 6 H, -CH₃), 3.80-3.78 (m, 4 H, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂), 3.69-3.66 (m, 8 H, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂CH₂-OCH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 166.48 (s, COO), 155.43 (s, Ar-C-3), 133.47 (d, Ar-C-5), 130.62 (s, Ar-C-1), 123.19 (d, Ar-C-6), 118.14 (s, Ar-C-4), 113.89 (d, Ar-C-2), 71.32 (t, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂), 70.86 (t, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂CH₂*), 70.80 (t, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂CH₂O-CH₂*), 69.51 (t, Ar-OCH₂CH₂), 69.32 (t, Ar-OCH₂), 52.49 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2871 (aliph. C-H Valenz, br), 1717 (C=O Valenz, s), 1578 (arom. C-H Valenz.), 1288, 1234, 1103 (C-O Valenz, s) cm^{-1} .

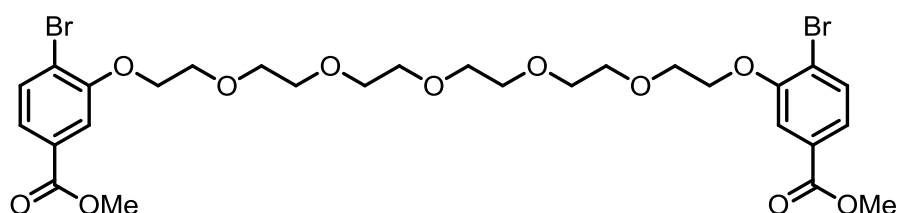
MS (ESI+) m/z = 687 [M-Na]⁺.

MS-HR (ESI+):

berechnet: 685.02544 C₂₆H₃₂O₁₀⁷⁹Br₂²³Na

gefunden: 685.02508 C₂₆H₃₂O₁₀⁷⁹Br₂²³Na Δ : -0.54 ppm.

8.3.6 3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl-bis(4-brom-3-oxybenzoesäuremethylester) (95)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-Brom-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**92**, 250 mg, 1.06 mmol) in 25 mL *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt. Nach Zugabe von Caesiumcarbonat (550 mg, 1.69 mmol) wurde für 1 h auf 80 °C erhitzt und anschließend 3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat (**88**, 250 mg, 423 µmol) über 5 min hinzugegeben. Anschließend wurde für 4.5 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 20 mL deion. Wasser hinzugegeben und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:4 → 4:1, $R_f(2:1)=0.40$) aufgereinigt und das Produkt als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 105 mg (148 µmol, 35 %)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, 300K): d = 7.59 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, Ar-H-5), 7.54 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, Ar-H-2), 7.50 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, Ar-H-6), 4.23 (mc, ³J = 5.1 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 3.93 (mc₄, ³J = 5.1 Hz H, Ar-OCH₂CH₂), 3.91 (s, 6 H, -CH₃), 3.80-3.77 (m, 4 H, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂), 3.69-3.64 (m, 12 H, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂CH₂-OCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃, 300K): d = 166.49 (s, COO), 155.43 (s, Ar-C-3), 133.48 (d, Ar-C-5), 130.63 (s, Ar-C-1), 123.21 (d, Ar-C-6), 118.15 (s, Ar-C-4), 113.90 (d, Ar-C-2), 71.32 (t, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂), 70.85 (t, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂CH₂O-CH₂CH₂*), 70.78 (t, Ar-OCH₂CH₂OCH₂CH₂O-CH₂*), 70.74 (t, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂CH₂*), 69.51 (t, Ar-OCH₂CH₂), 69.33 (t, Ar-OCH₂), 52.56 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2869 (aliph. C-H Valenz, br), 1718 (C=O Valenz, s), 1578, 1435, 1411 (arom. C-H Valenz.), 1288, 1234, 1103 (C-O Valenz, s) cm⁻¹.

MS (ESI+) $m/z = 729$ $[M-Na]^+$.

MS-HR (ESI+):

berechnet: 729.05166 $C_{28}H_{36}O_{11}^{79}Br_2^{23}Na$

gefunden: 729.05109 $C_{28}H_{36}O_{11}^{79}Br_2^{23}Na$ Δ : -0.78 ppm.

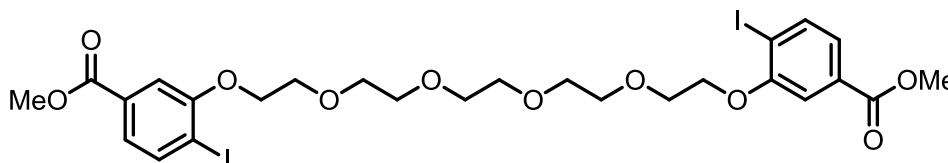
Elementaranalyse:

$C_{28}H_{36}Br_2O_{11}$ (708.39)

ber: C 47.47, H 5.12;

gef: C 47.36, H 5.26.

8.3.7 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis(4-Iod-3-oxibenzoessäuremethylester) (96)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 3-Hydroxy-4-iodbenzoessäuremethylester (**93**, 680 mg, 2.46 mmol) in 20 mL *N,N*-Dimethylformamid gelöst und nach Zugabe von Caesiumcarbonat (810 mg, 2.48 mmol) für 1 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis(4-methylbenzolsulfonat) (**31**, 500 mg, 0.91 mmol) über 5 min hinzugetropft. Es wurde für 5 d weiter bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 15 mL deion. Wasser hinzugegeben und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie (Kieselgel 50 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:4 → 4:1, $R_f(2:1)=0.41$) aufgereinigt und ein farbloses Öl erhalten. Sowohl das 1H -NMR-Spektrum als auch Massespektren deuten auf die Bildung des Produkts **12** hin, durch die zeitliche Begrenzung des Projekts war eine vollständige Isolierung des Produkts an dieser Stelle jedoch nicht möglich.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, 300K): d = 7.84 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, Ar-H-5), 7.44 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-H-2), 7.36 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-H-6), 4.23 (t, ³J = 5.1 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 3.93 (t₄, ³J = 5.1 Hz H, Ar-OCH₂CH₂), 3.90 (s, 6 H, -CH₃), 3.81-3.78 (m, 4 H, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂), 3.69-3.66 (m, 8 H, Ar-OCH₂CH₂O-CH₂CH₂-OCH₂) ppm.

Bei der Elektronenstoßionisation fragmentiert das Molekül stark, so dass nur ein geringer Molekülpeak im Spektrum sichtbar wird. Die Fragmente sind jedoch charakteristisch für das gebildete Produkt.

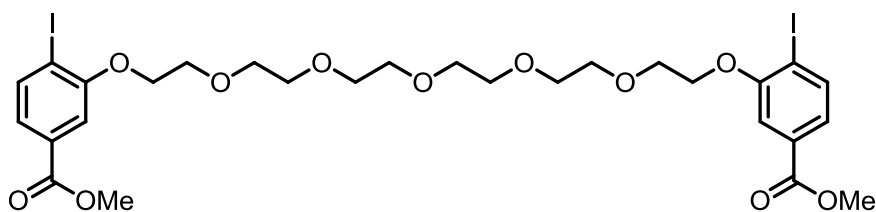
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 757.98 (3) [M]⁺, 393.00 (10) [M-C₁₂H₁₄IO₅]⁺, 304.95 (100) [MC₁₆H₂₂IO₇]⁺, 178.07 (95) [M-C₁₆H₂₂I₂O₇]⁺, 147.04 (60) [M-C₁₇H₂₅I₂O₈]⁺.

MS-HR (EI, 70 eV):

berechnet: 758.00848 C₂₆H₃₂O₁₀¹²⁷I₂

gefunden: 758.00843 C₂₆H₃₂O₁₀¹²⁷I₂ Δ: -0.05 ppm.

8.3.8 3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl-bis(4-iod-3-oxybenzoesäuremethylester) (97)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 3-Hydroxy-4-iodbenzoesäuremethylester (**93**, 330 mg, 1.20 mmol) in 20 mL *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt. Nach Zugabe von Caesiumcarbonat (650 mg, 2.00 mmol) wurde für 1.5 h auf 80 °C erhitzt und anschließend 3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,14-diylbis(4-methylbenzolsulfonat) (**88**, 250 mg, 423 μmol) über 5 min hinzugegeben. Anschließend wurde für 4.5 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 15 mL deion. Wasser hinzugegeben und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatischer Flash-Chromatographie

(Kieselgel 25 g, Ethylacetat/Cyclohexan 1:4 → 4:1, $R_f(2:1)=0.40$) aufgereinigt und ein leicht gelbliches Öl erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie Massenspektren deuten auf die Bildung des Produkts hin, jedoch ist eine Verunreinigung zu erkennen. Die angegebene Ausbeute beinhaltet daher sowohl das Produkt als auch die Verunreinigung.

Ausbeute: 107 mg (133 μmol , 32 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , 300K): d = 7.84 (d, $^3J=8:0$ Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 7.44 (d, $^4J=1.8$ Hz, 2 H, Ar-*H*-2), 7.36 (dd, $^3J=8:0$ Hz, $^4J=1.8$ Hz, 2 H, Ar-*H*-6), 4.22 (mc, $^3J=4.5$ Hz, 4 H, Ar- OCH_2), 3.93 (mc, $^3J=4.6$ Hz, 4 H, Ar- OCH_2CH_2), 3.90 (s, 6H, - CH_3), 3.81-3.79 (m, 4 H, Ar- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-CH}_2$), 3.67-3.64 (m, 12 H, Ar- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2$) ppm.

Bei der Elektronenstoßionisation fragmentiert das Molekül stark, sodass nur ein geringer Molekülpeak im Spektrum sichtbar wird. Die Fragmente sind jedoch charakteristisch für das gebildete Produkt.

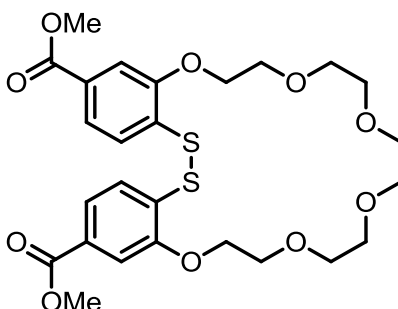
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 802.03 (<1) $[\text{M}]^+$, 410.02 (1) $[\text{M-C}_{14}\text{H}_{17}\text{IO}_5]^+$, 365.99 (19) $[\text{M-C}_{16}\text{H}_{21}\text{IO}_6]^+$, 304.96 (100) $[\text{M-C}_{16}\text{H}_{22}\text{IO}_7]^+$, 178.06 (72) $[\text{M-C}_{16}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{O}_7]^+$, 147.04 (48) $[\text{M-C}_{17}\text{H}_{25}\text{I}_2\text{O}_8]^+$.

MS-HR (EI, 70 eV):

berechnet: 802.03470 $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{11}^{127}\text{I}_2$

gefunden: 802.03443 $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{11}^{127}\text{I}_2$ Δ : -0.27 ppm.

8.3.9 1⁴,18⁵-Bis(methoxycarbonyl)-1,18-dibenza-2,5,8,11,14,17-hexaoxa-19,20-dithiacloeicosan (89)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diybis(4-brom-3-oxybenzoesäuremethylester) (**94**, 420 µg, 63.0 µmol), Kupfersulfat-Pentahydrat (17.8 mg, 713 µmol) und Caesiumcarbonat (234 mg, 718 mmol) in 5 mL abs. *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt. Nach Zugabe von 1,2-Ethandithiol (17, 432 mg, 0:40 mL, 4.59 mmol) wurde für 1 d auf 110 °C erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemp. abgekühlt war, wurden jeweils 10 mL 2M Salzsäure und Ethylacetat hinzugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Produkts gestaltete sich aufgrund seiner geringen Löslichkeit schwierig, sodass die vollständige Isolierung des Produkts durch die zeitliche Begrenzung des Projekts nicht abschließend erreicht werden konnte. Die Verschiebung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum sowie die hochauflösende gefundene Masse deuten auf die Bildung des Produkts hin.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, 300K): d = 7.69-7.43 (m, 6 H, Ar-*H*-2/5/6), 4.26-4.20 (m, 4 H, Ar-OCH₂), 3.88-3.86 (m, 6 H, Ar-OCH₂CH₂-OCH₂), 3.73-3.50 (m, 10 H, Ar-OCH₂CHHO-CH₂CH₂, überlagert mit: s, 6 H, -CH₃) ppm.

MS-HR (EI, 70 eV):

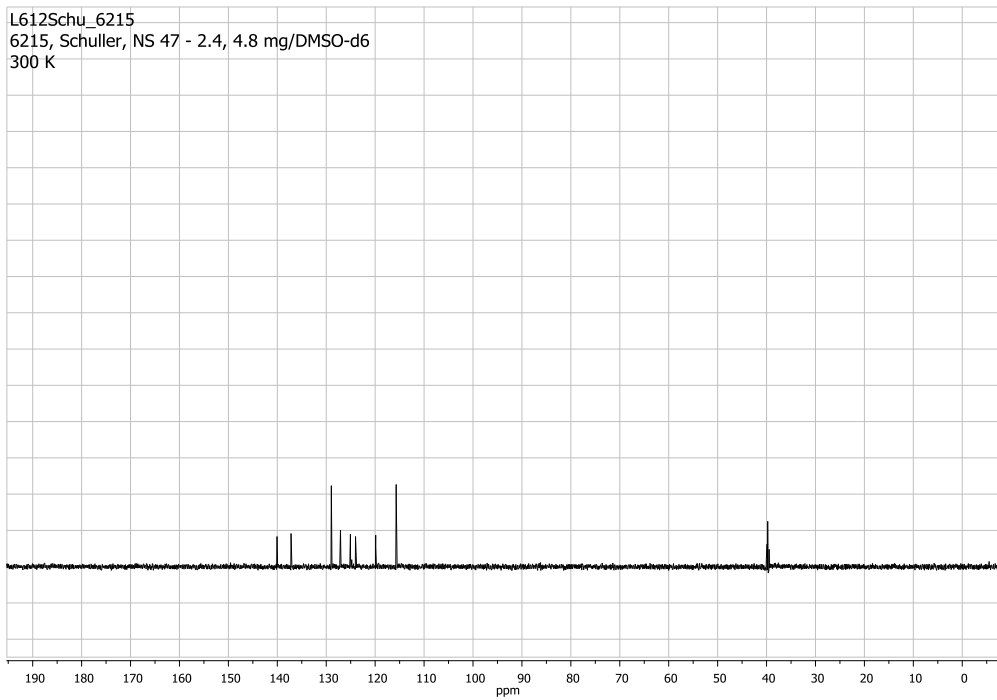
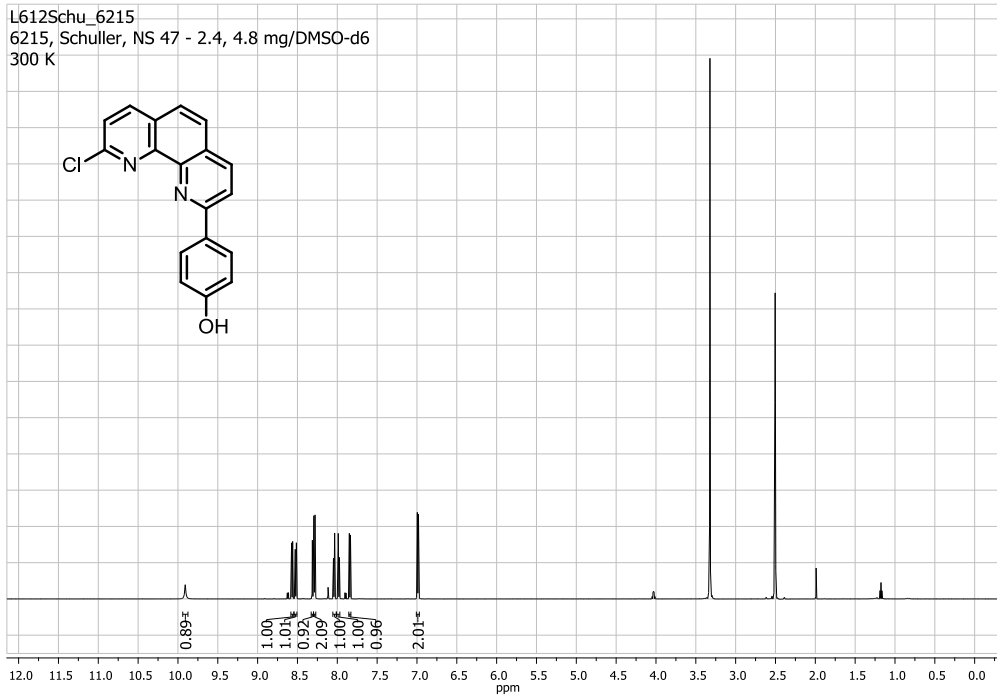
berechnet: 568.14369 C₂₆H₃₂O₁₀³²S₂

gefunden: 568.14292 C₂₆H₃₂O₁₀³²S₂ Δ: -0.77 ppm.

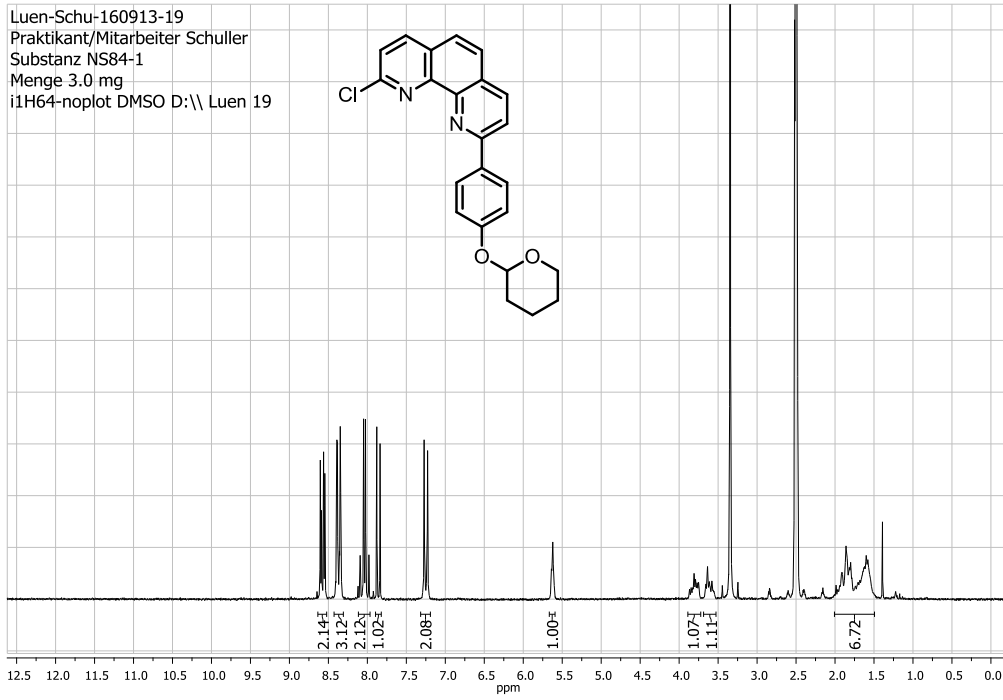
9 Spektren

Im Folgenden sind ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in dieser Reihenfolge von literaturunbekannten Verbindungen abgebildet. Bei Verbindungen mit uneindeutigen ^{13}C -NMR-Spektren sind zusätzlich zweidimensionale Spektren in der Reihenfolge HSQC und HMBC abgebildet.

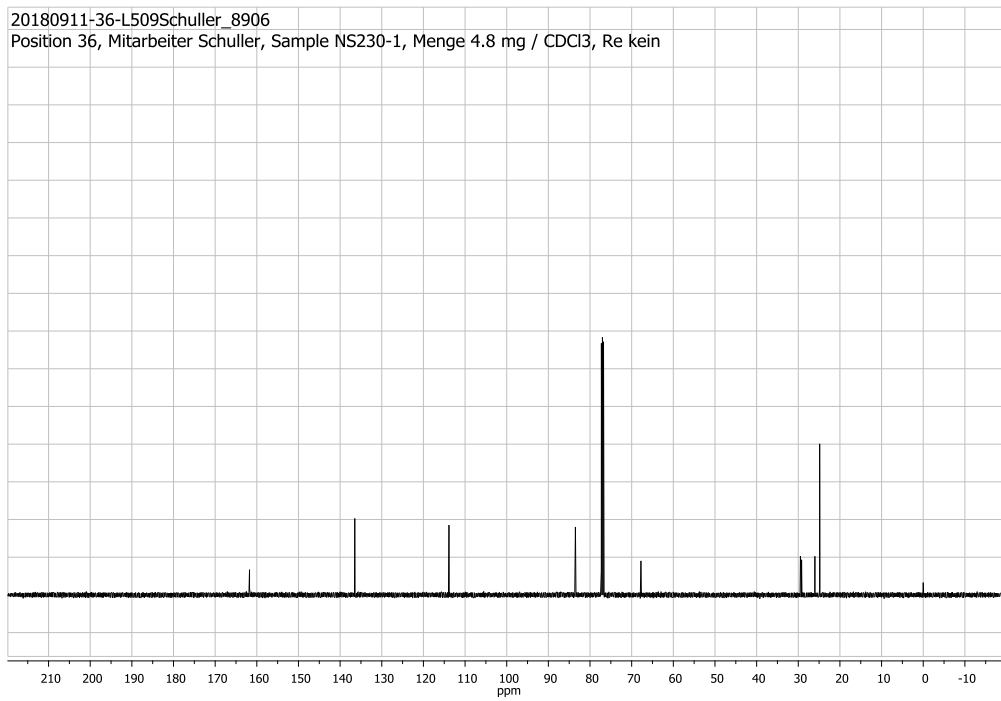
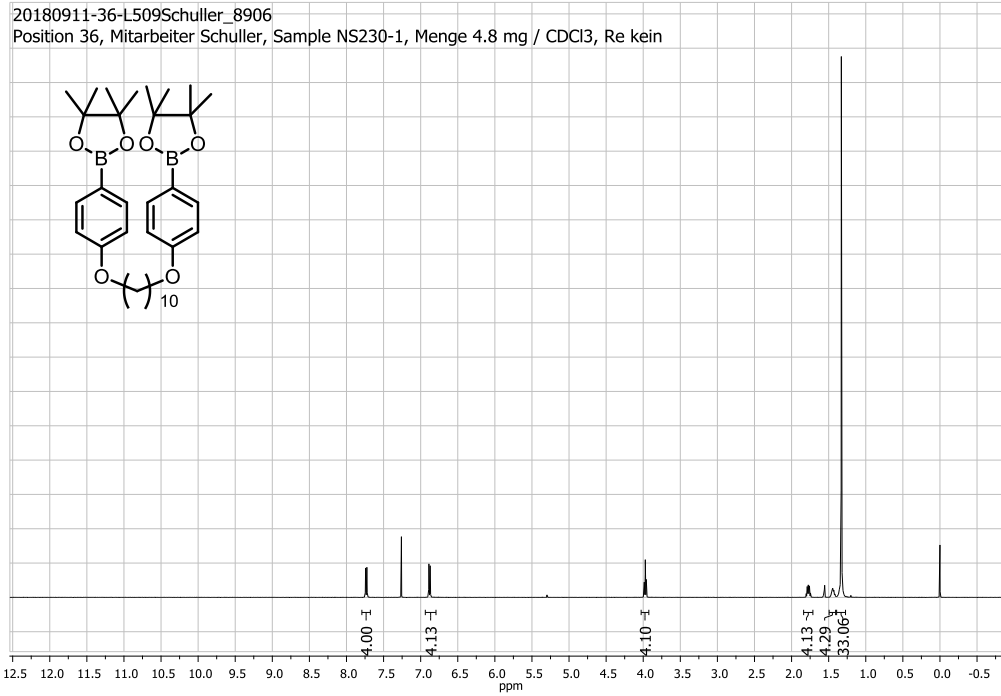
2-Chlor-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (10)



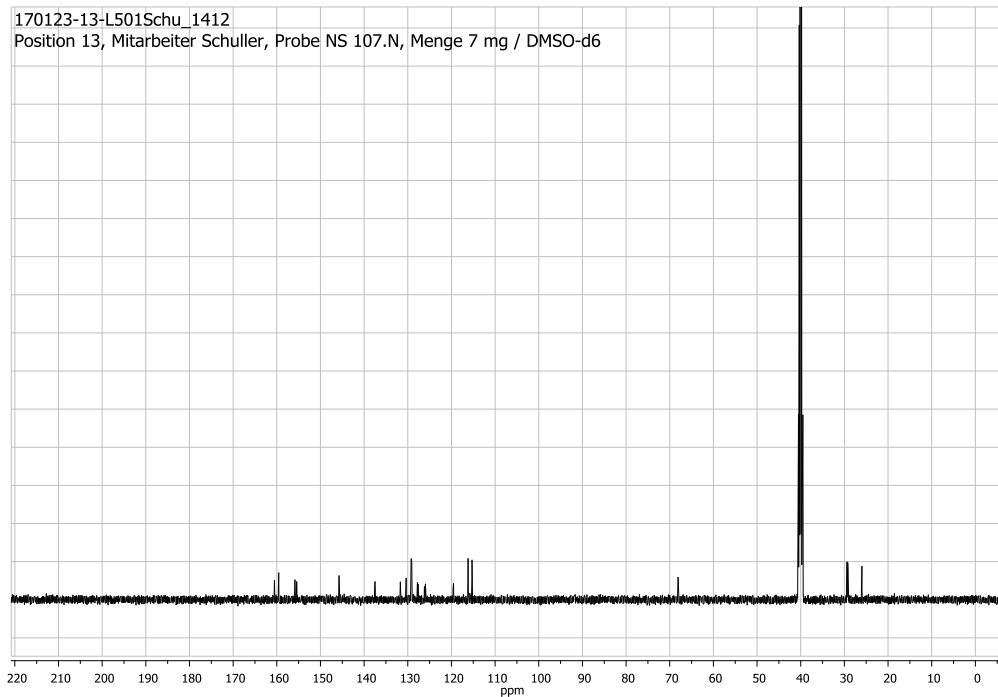
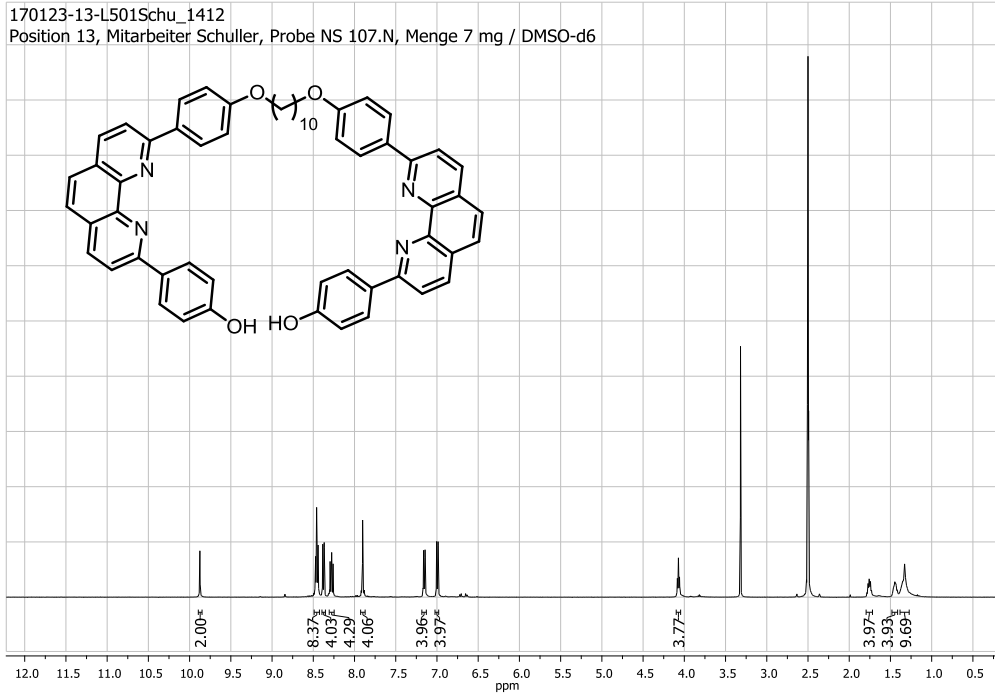
2-Chlor-9-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (15)



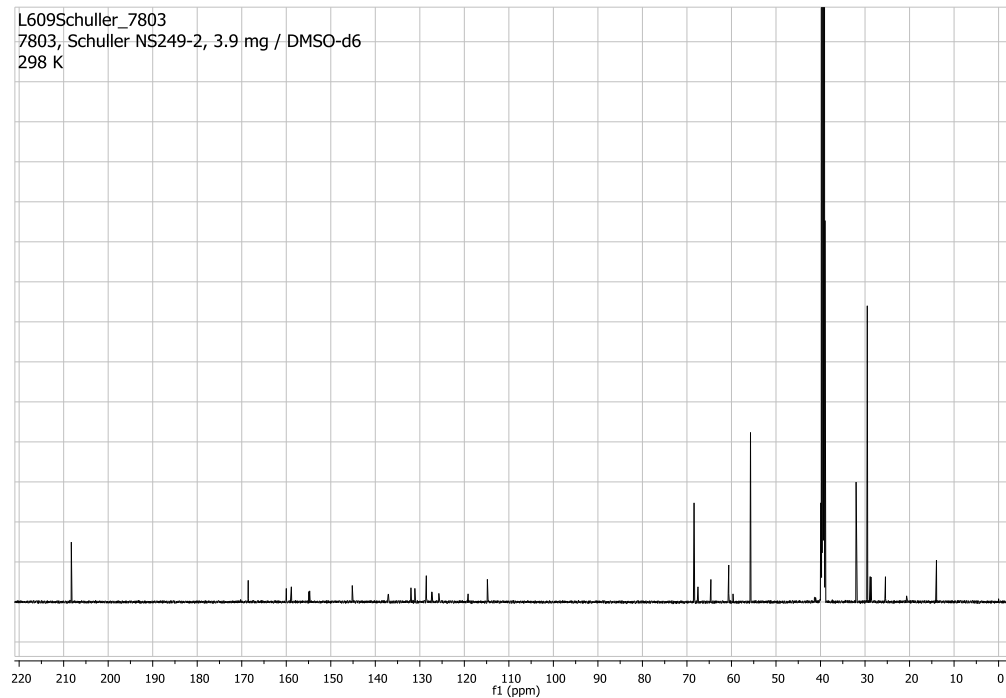
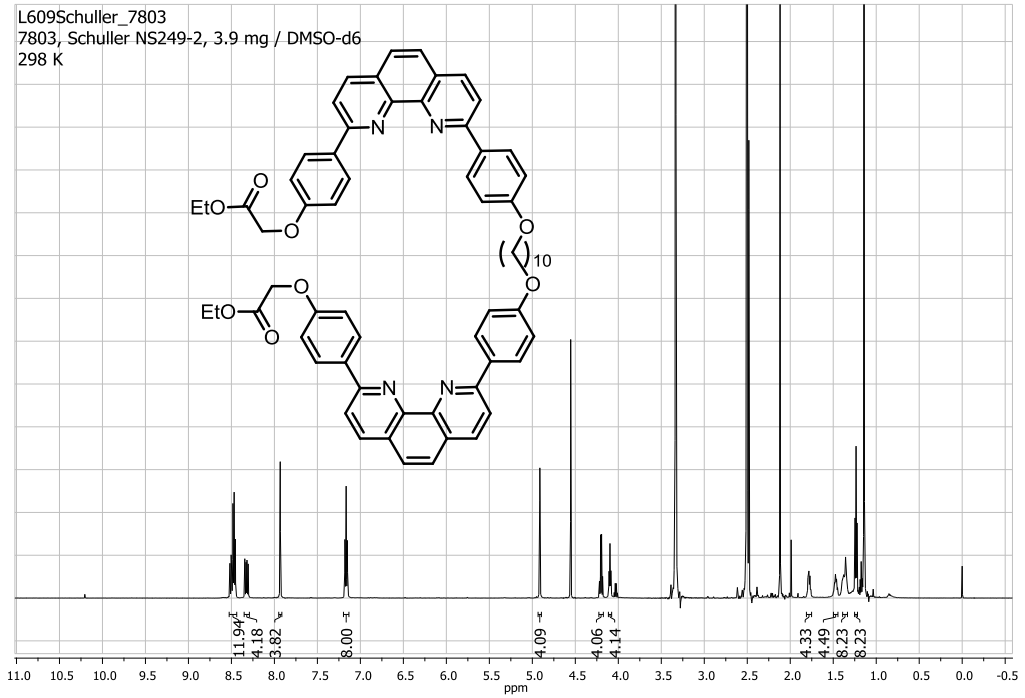
Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-2-(4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)] (16)



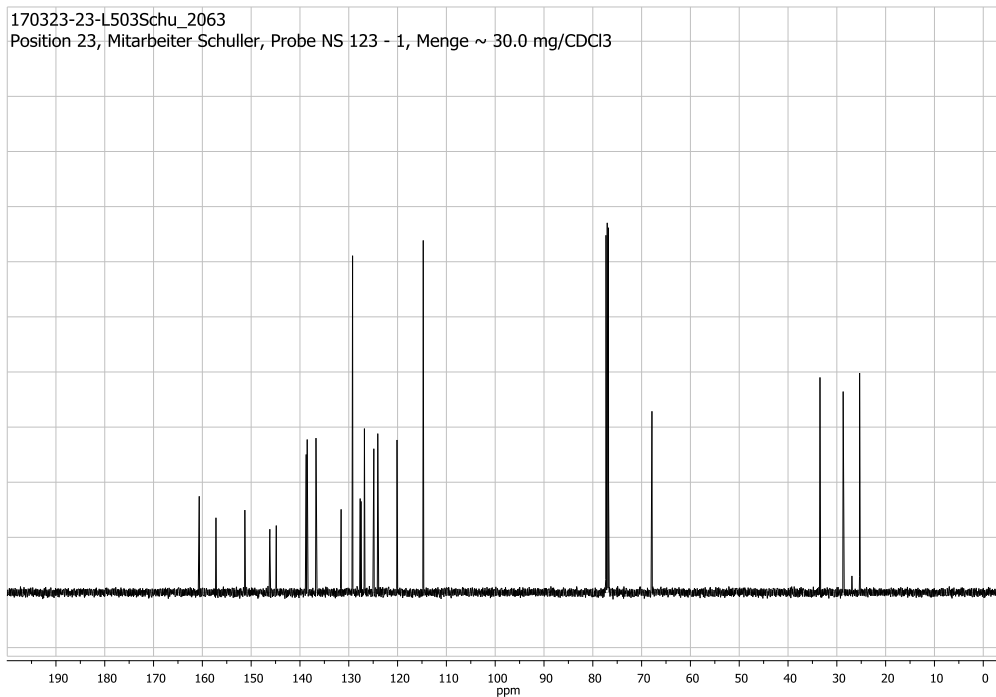
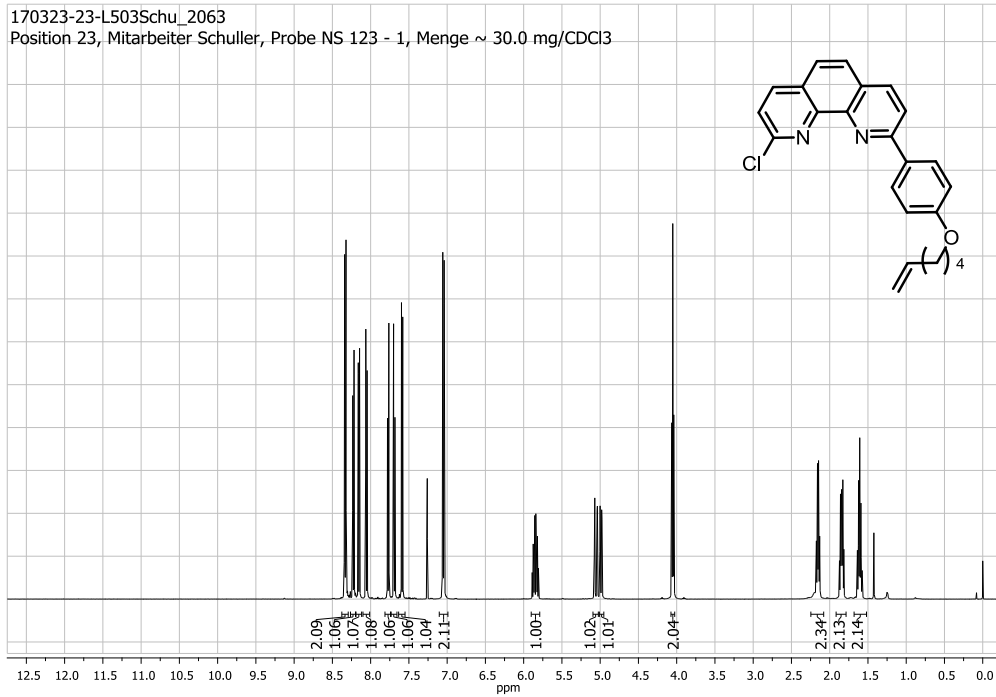
Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)]phenol (17)



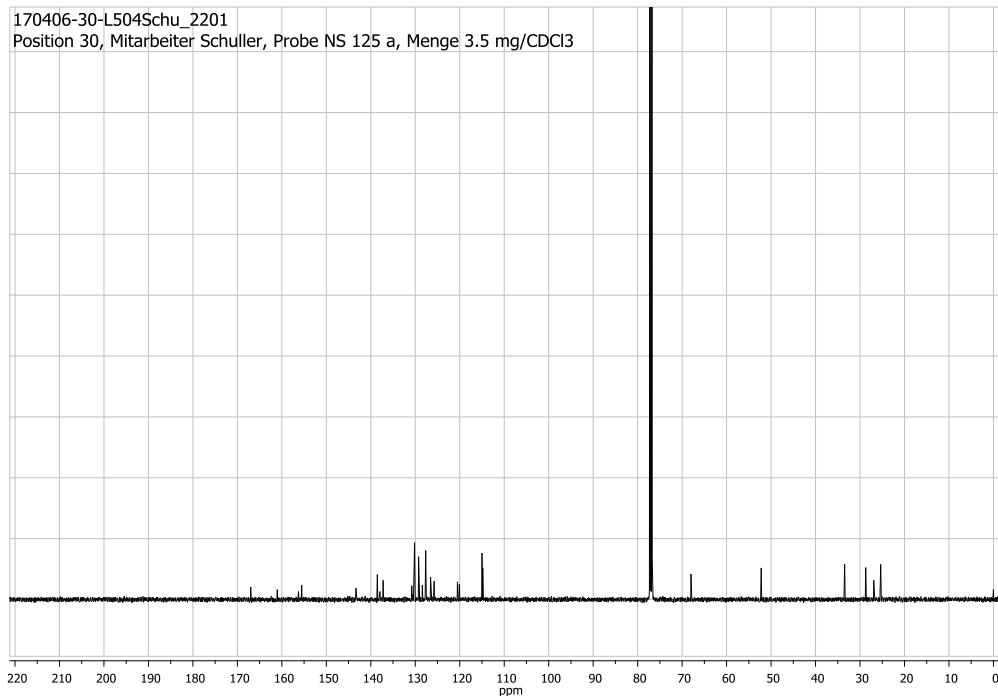
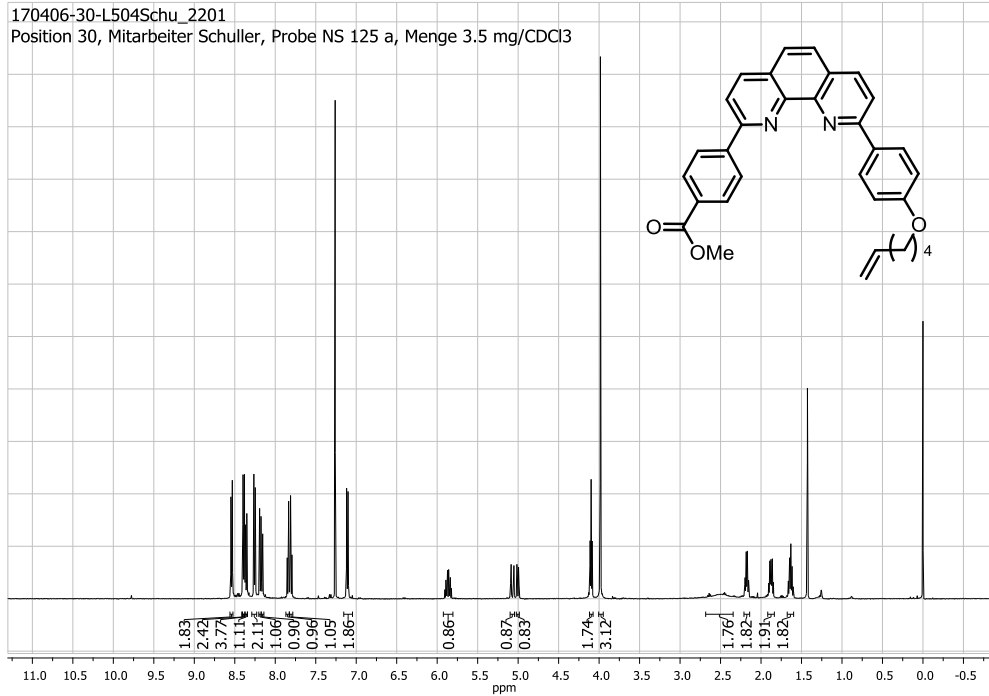
Decan-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)-4,1-phenylenoxyessigsäureethylester] (5)



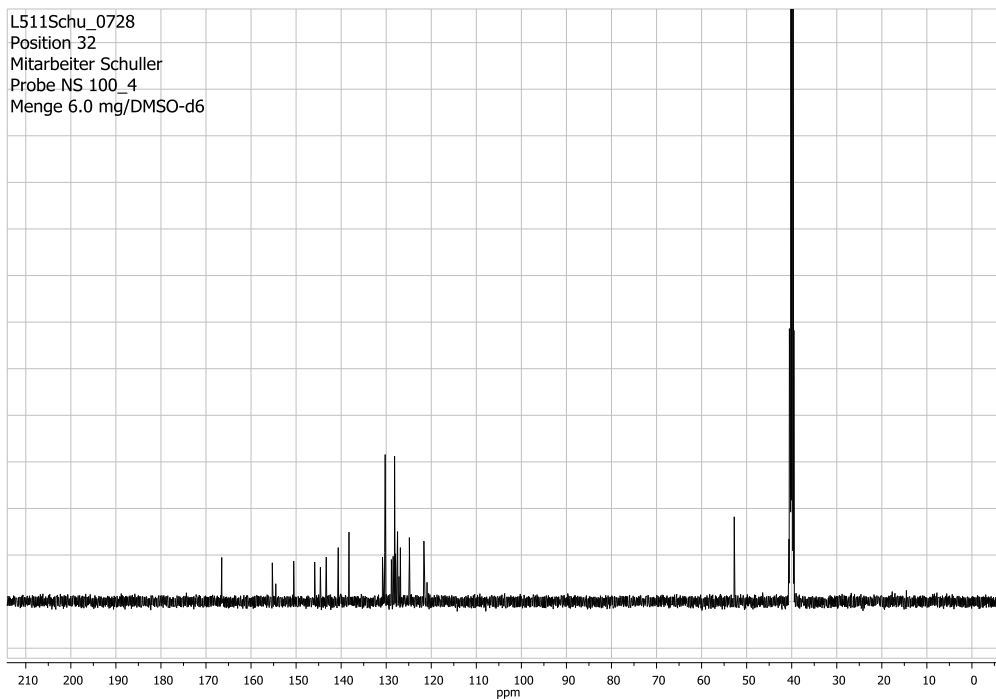
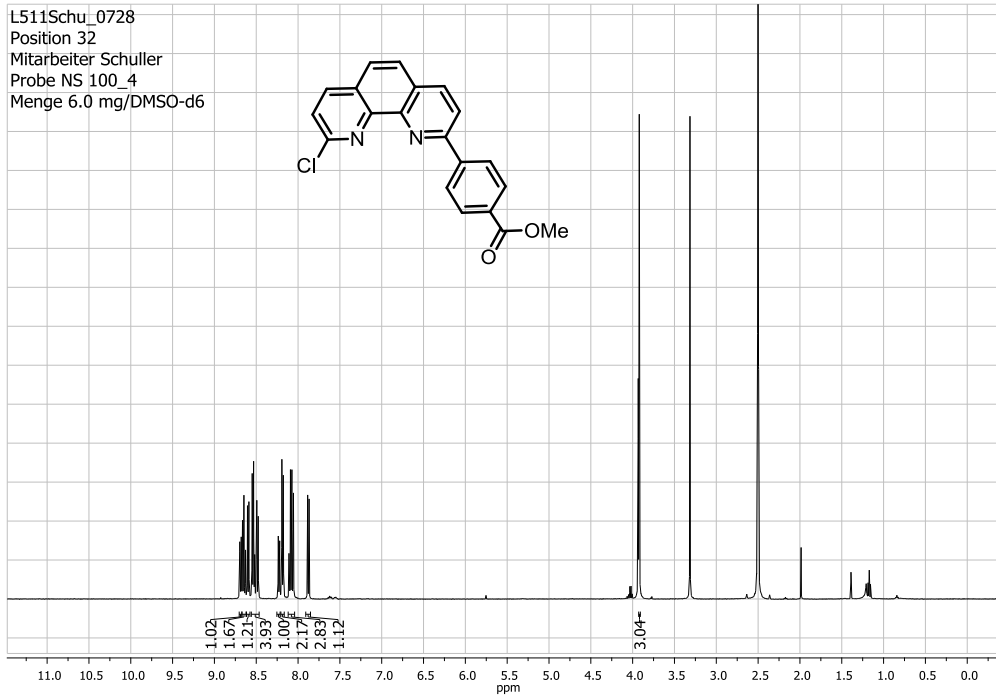
2-Chlor-9-[4-(hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin (18)



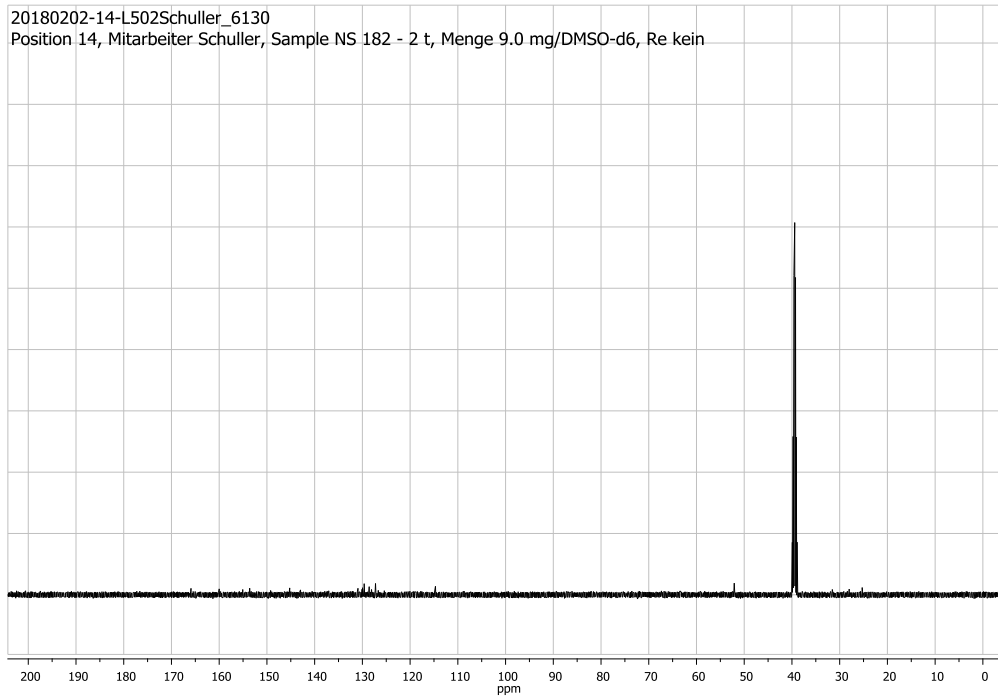
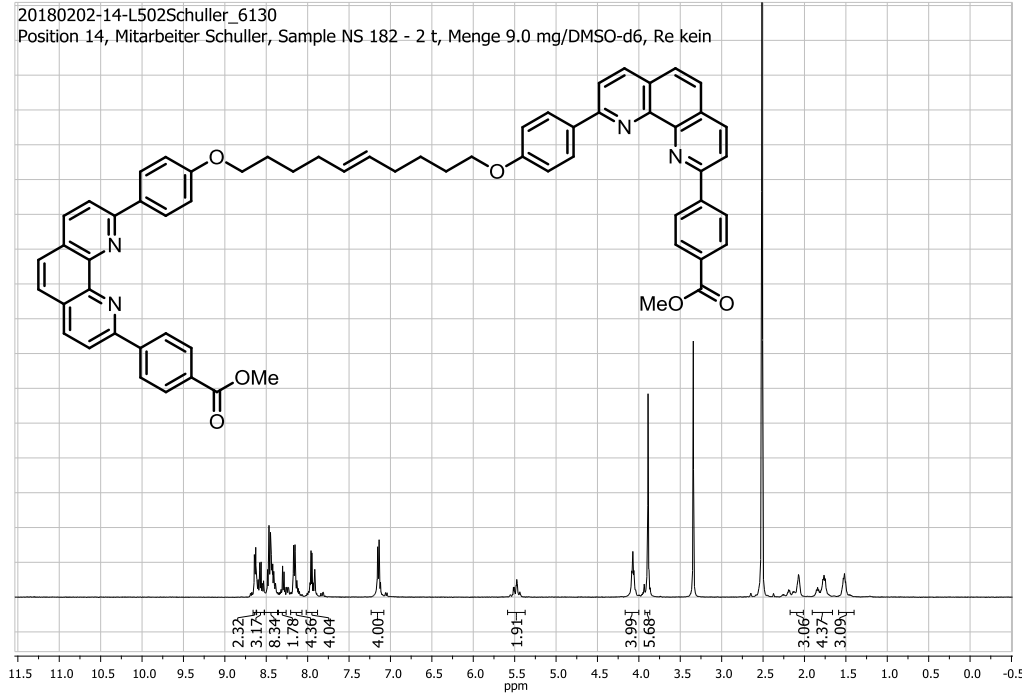
4-{9-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-1,10-phenanthrolin-2-diyl}benzoesäure-methylester (19)



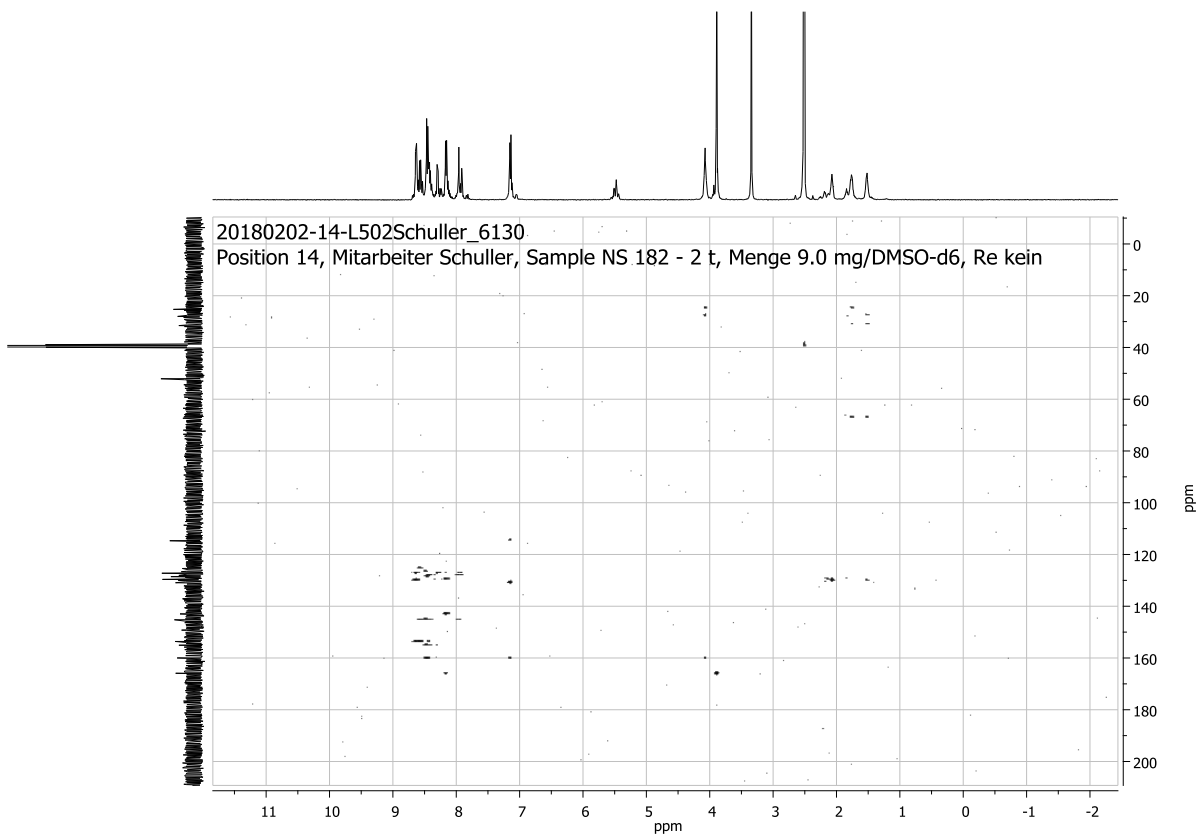
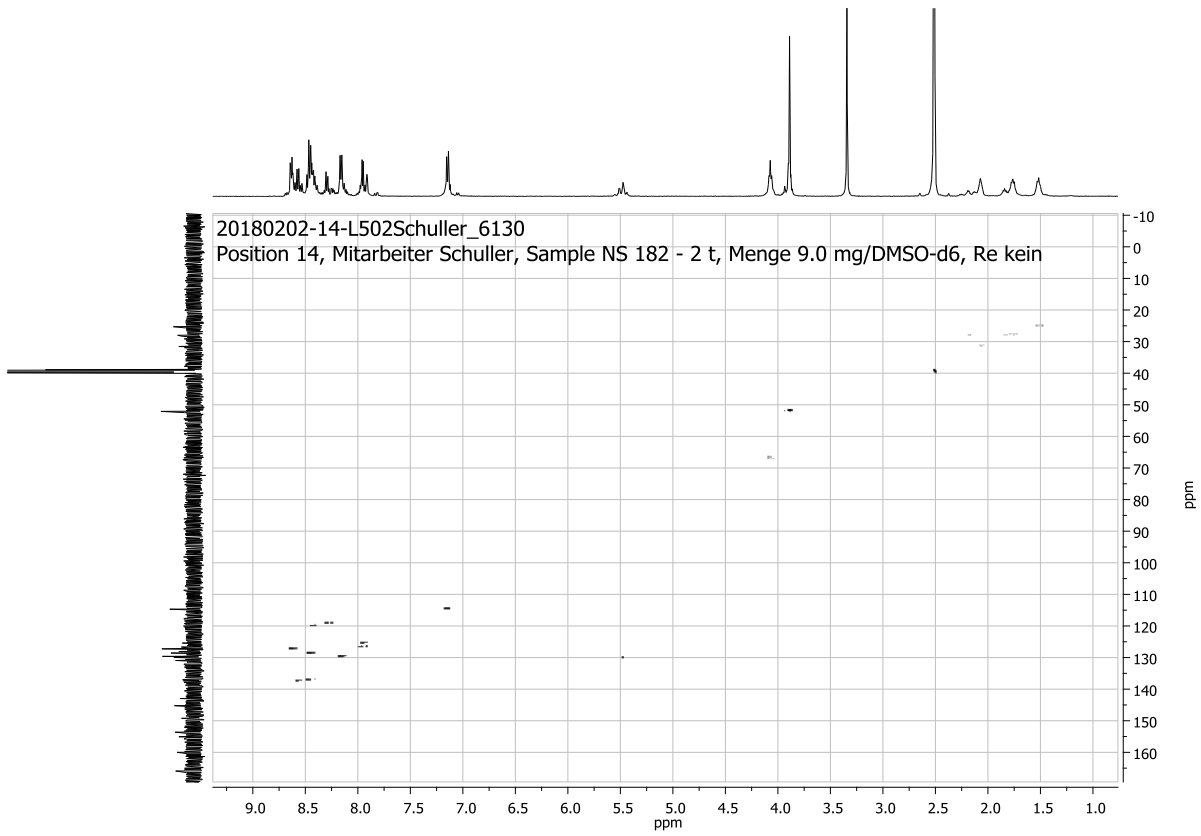
2-Chlor-9-(4-methoxycarbonylphenyl)-1,10-phenanthrolin (23)



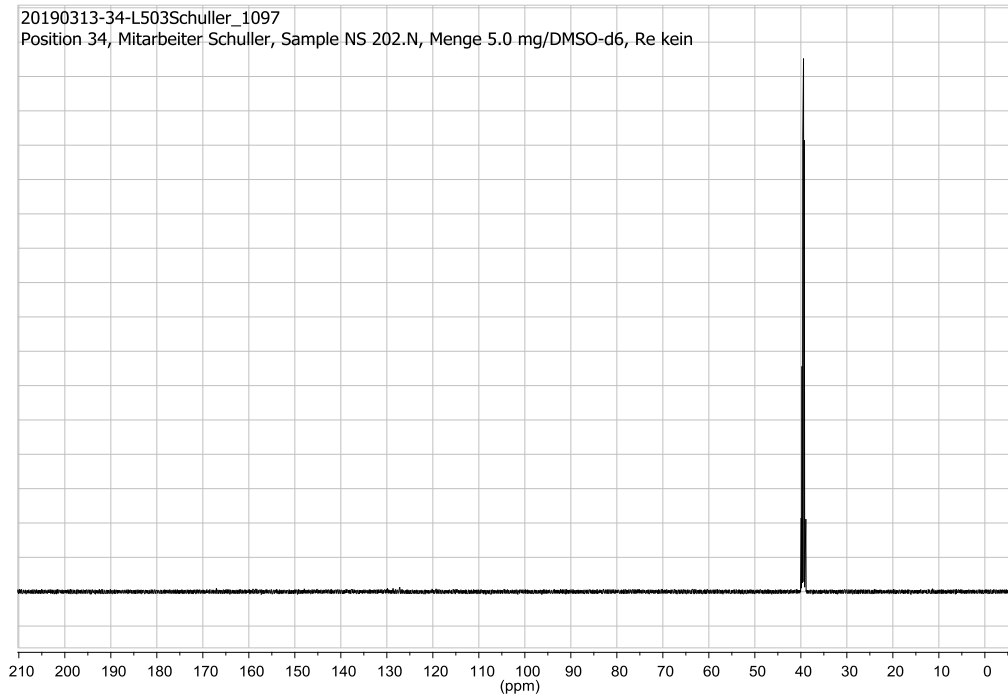
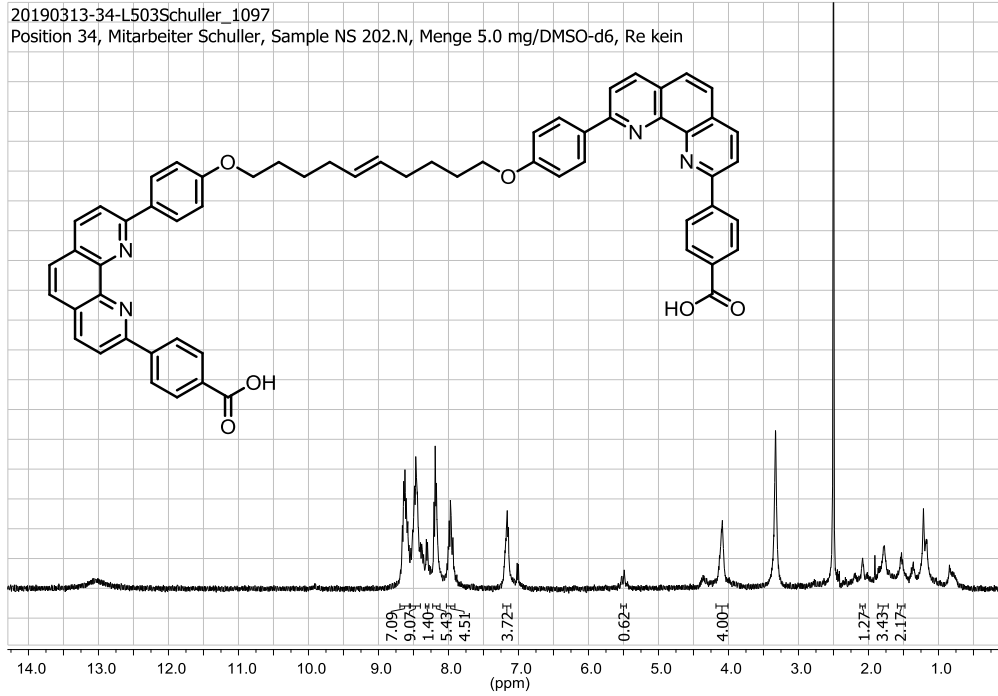
Dec-5-en-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethyl ester] (24)



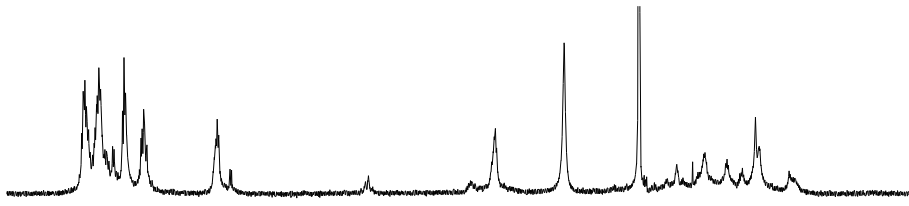
Spektren



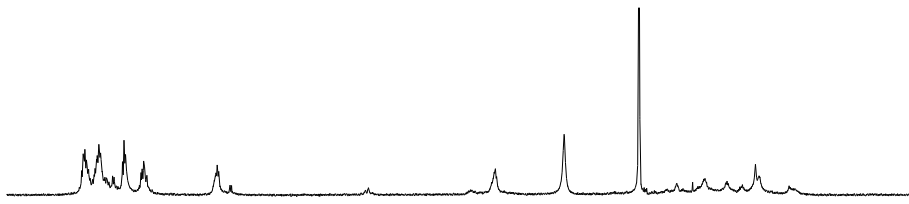
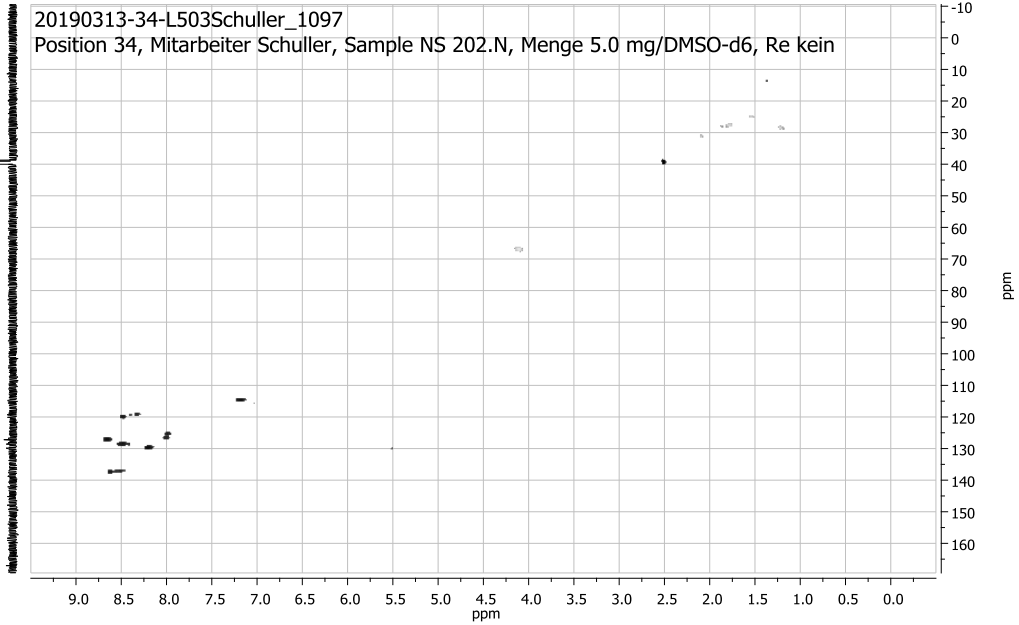
(Dec-5-en-1,10-diyl)bis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäure] (7)



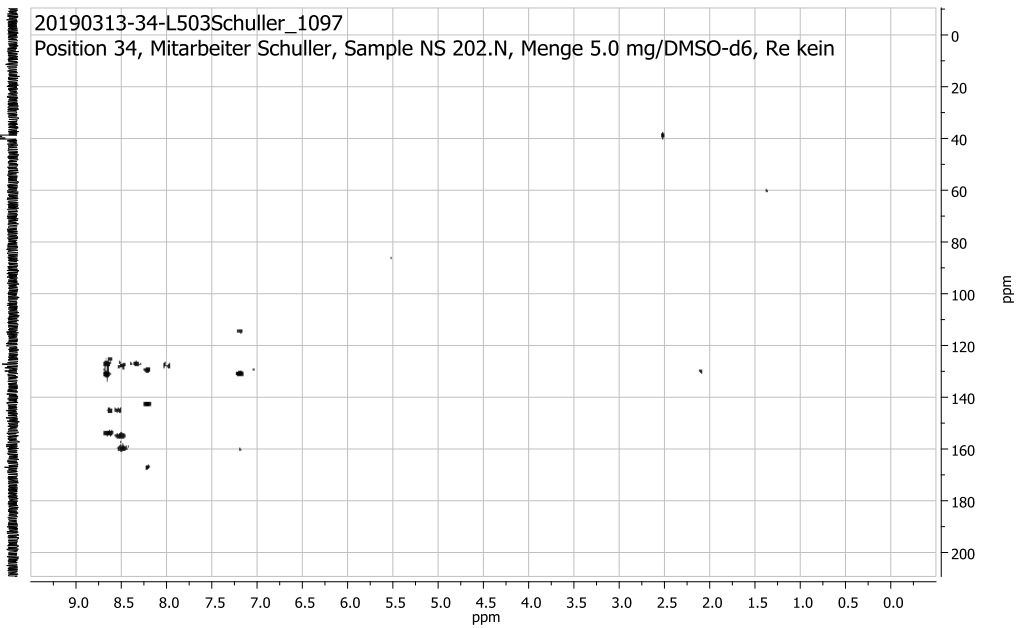
Spektren



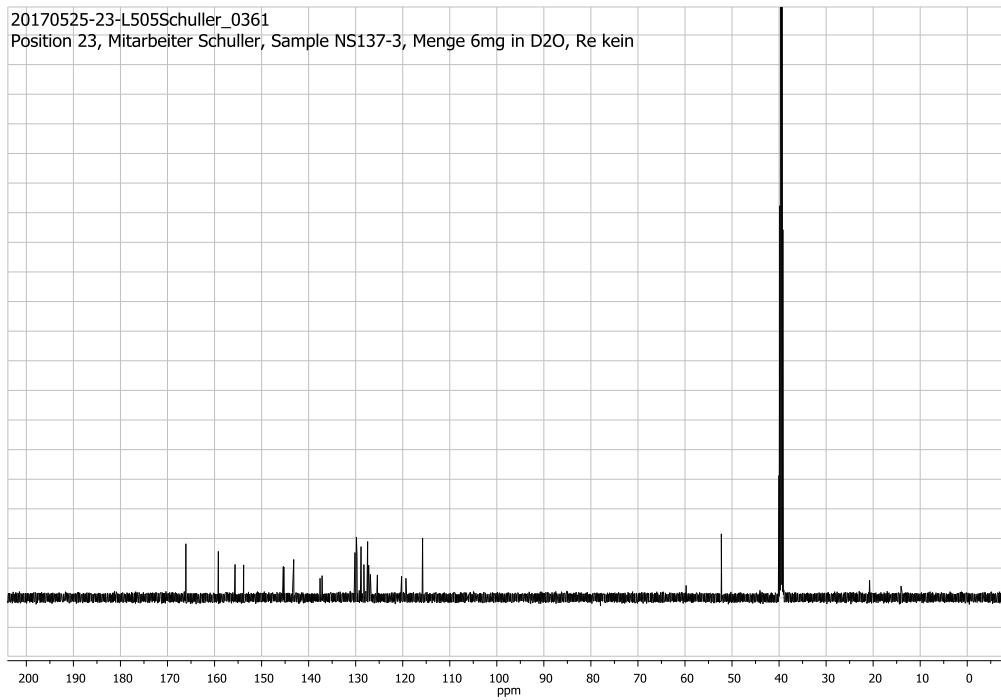
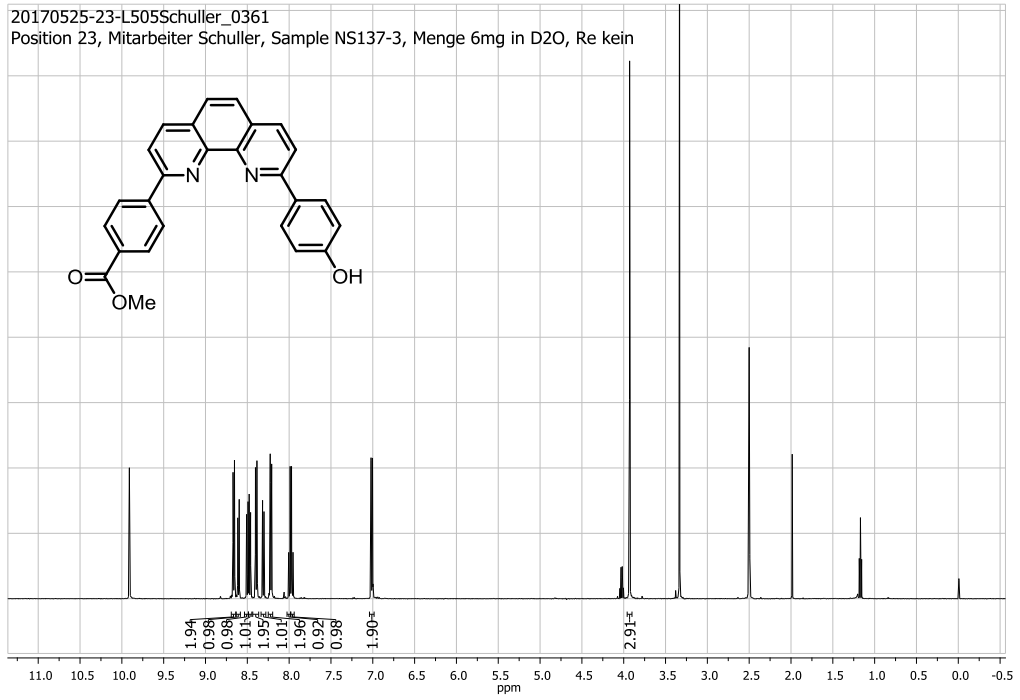
20190313-34-L503Schuller_1097
Position 34, Mitarbeiter Schuller, Sample NS 202.N, Menge 5.0 mg/DMSO-d6, Re kein



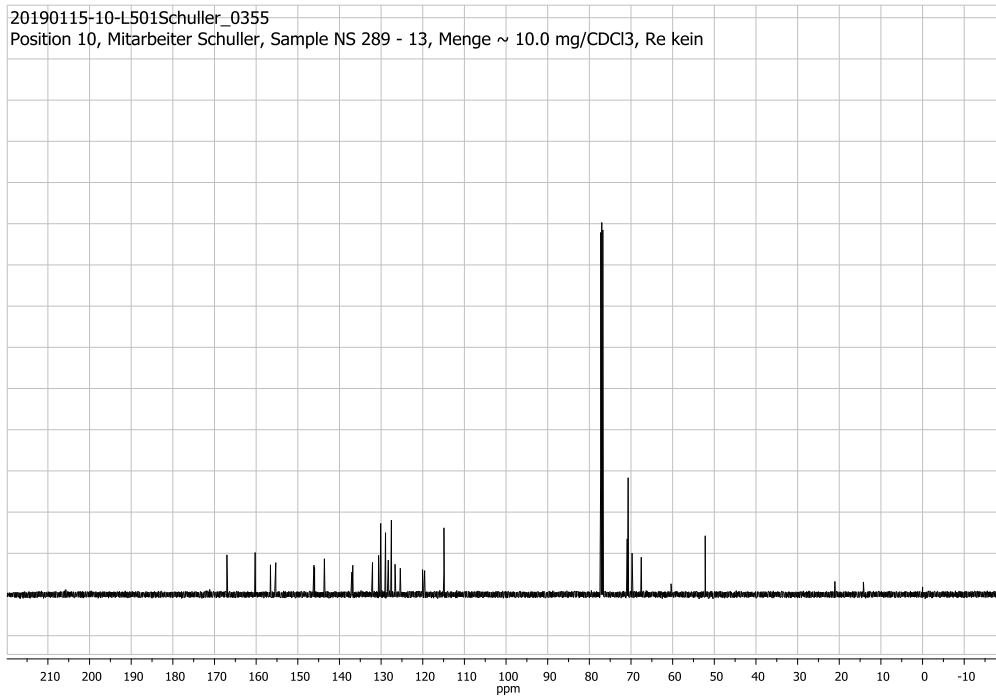
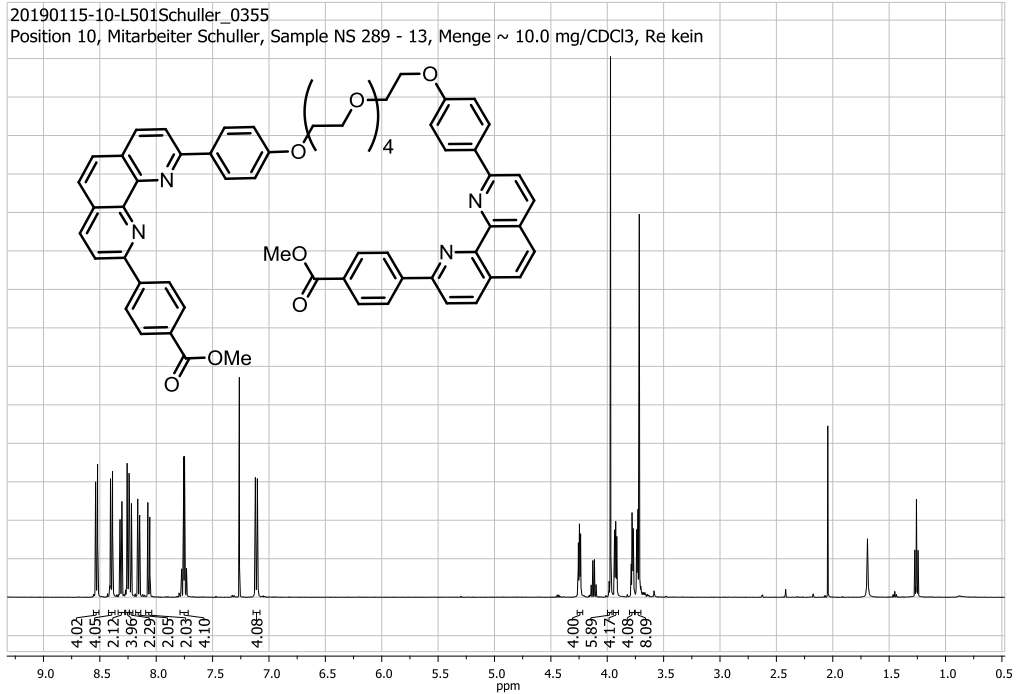
20190313-34-L503Schuller_1097
Position 34, Mitarbeiter Schuller, Sample NS 202.N, Menge 5.0 mg/DMSO-d6, Re kein



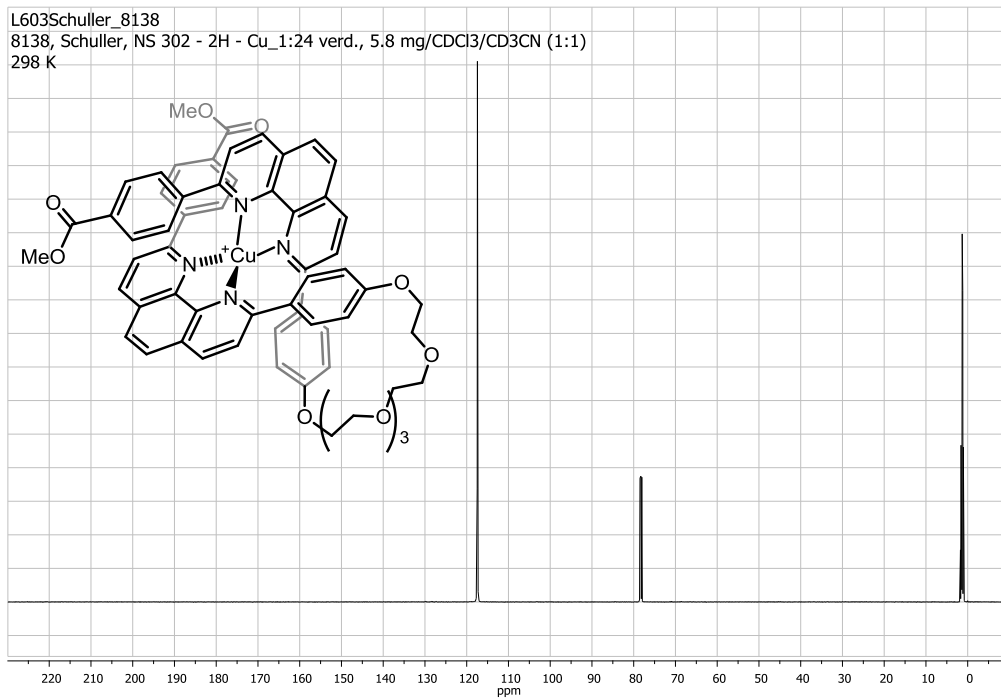
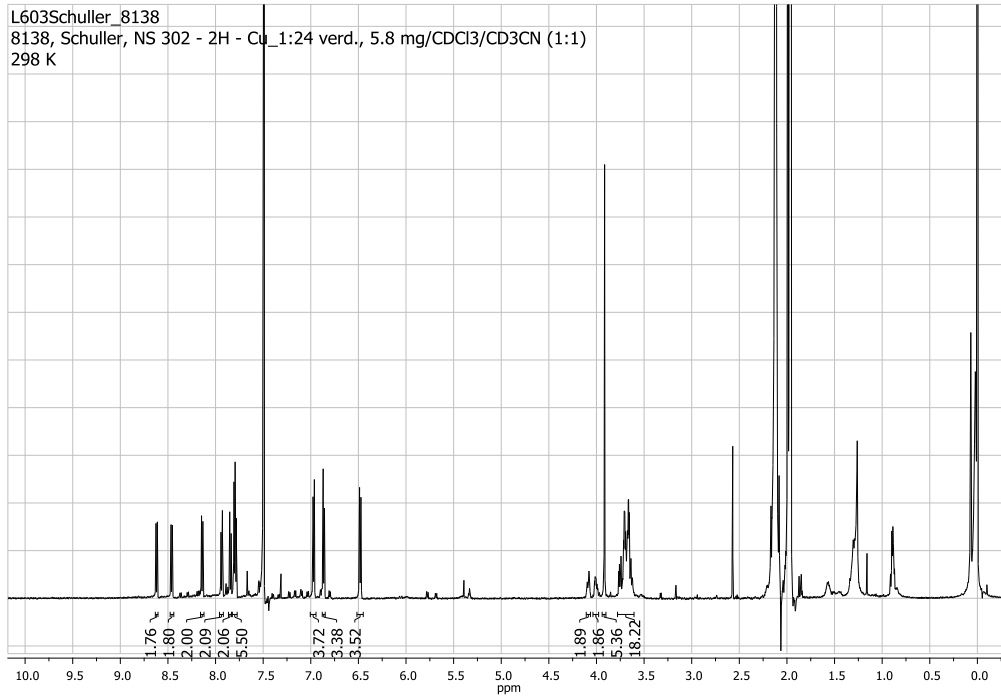
4-[9-(4-Hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-2-diyl]benzoesäuremethylester (26)



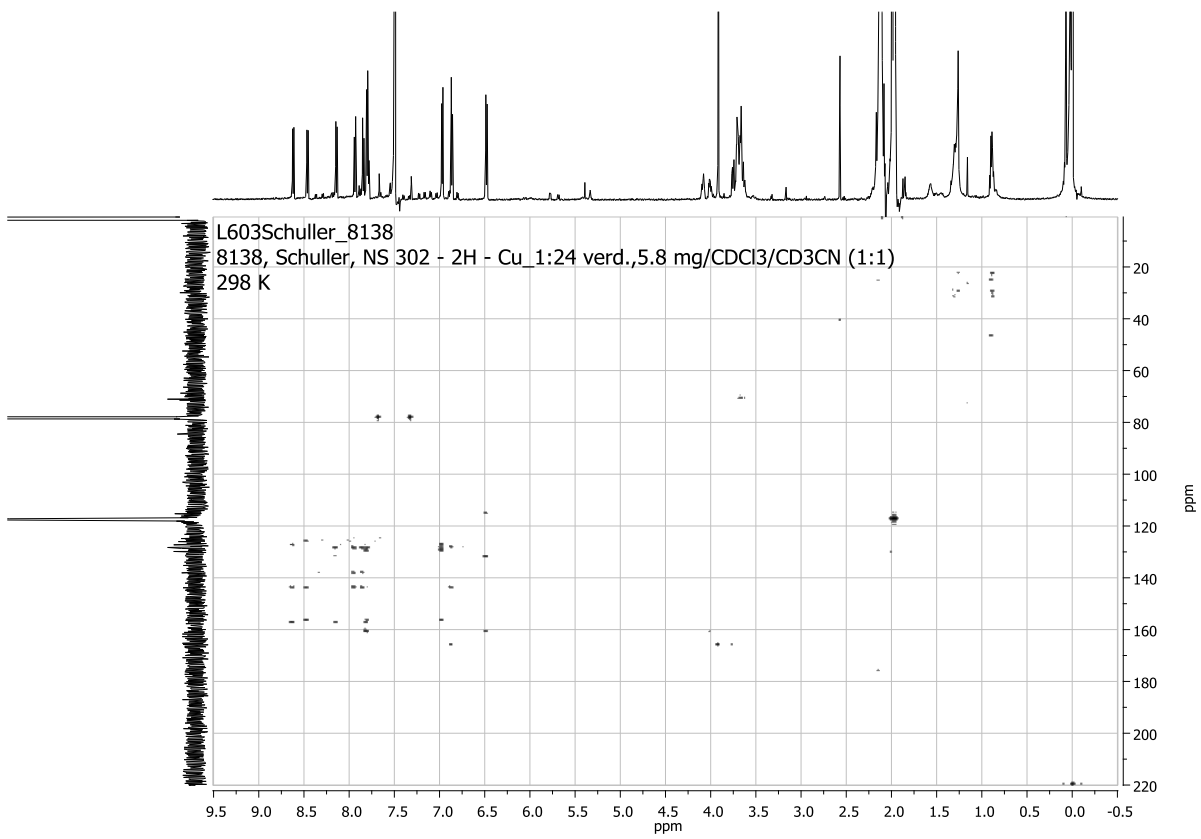
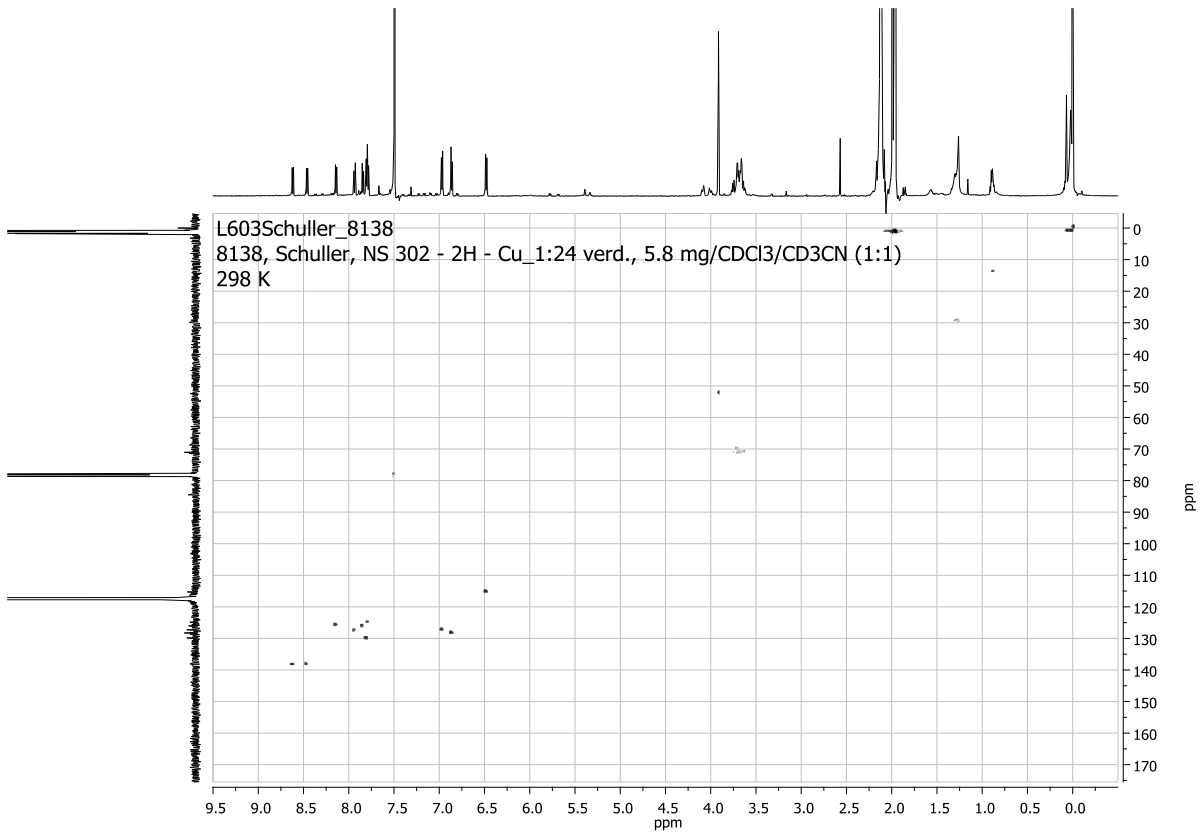
3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthroliindyl)benzoesäuremethylester] (27)



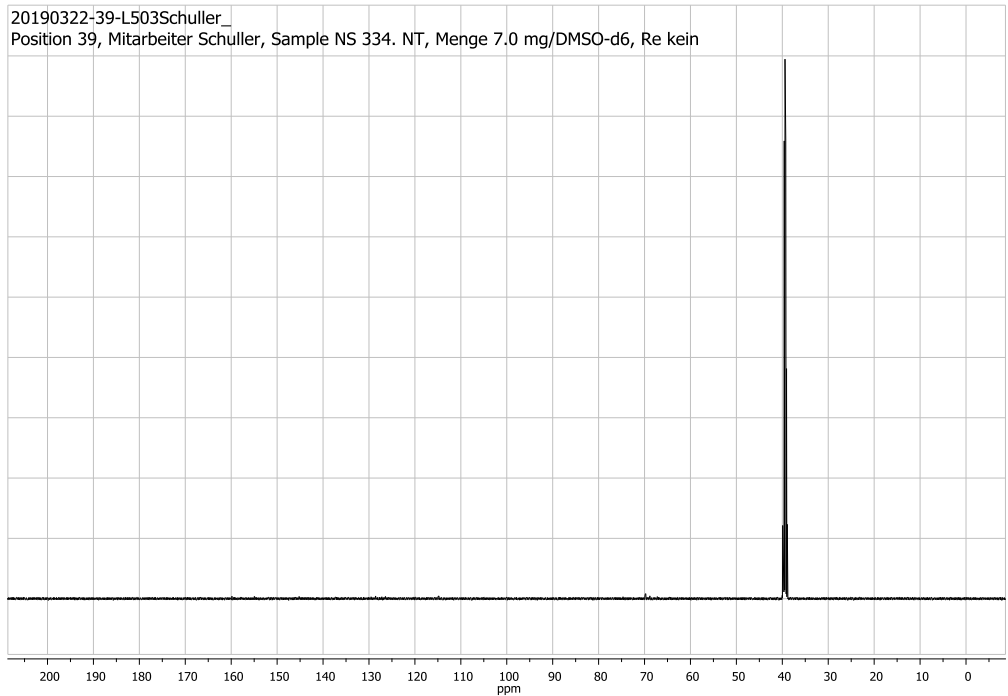
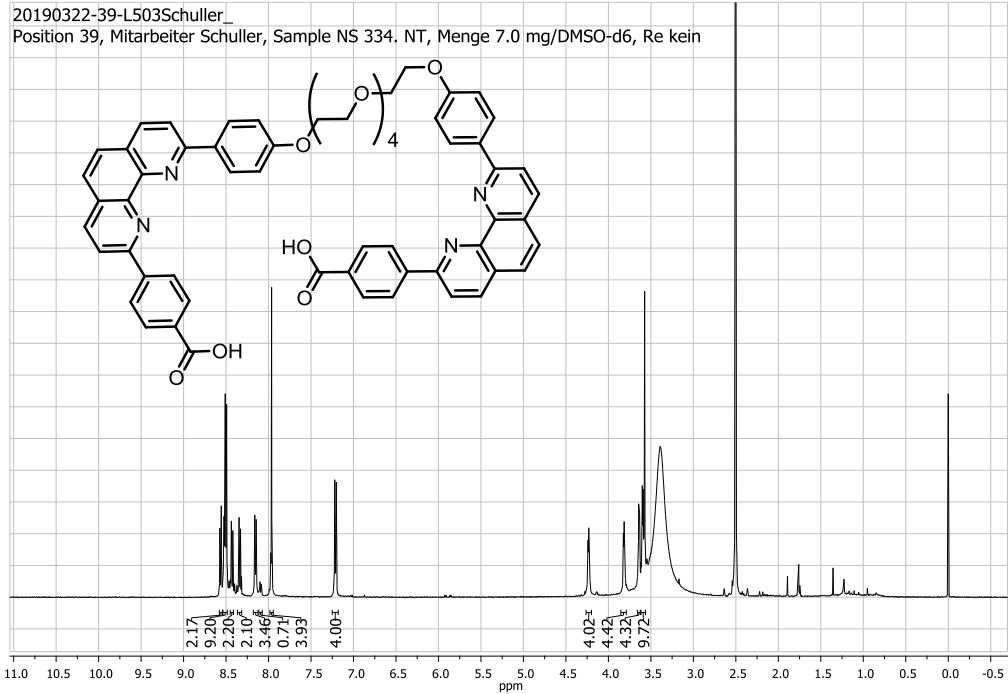
3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis{4-[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthroliindiyl)benzoesäuremethylester]}kupfer(I)hexafluorophosphat [27·Cu(I)]



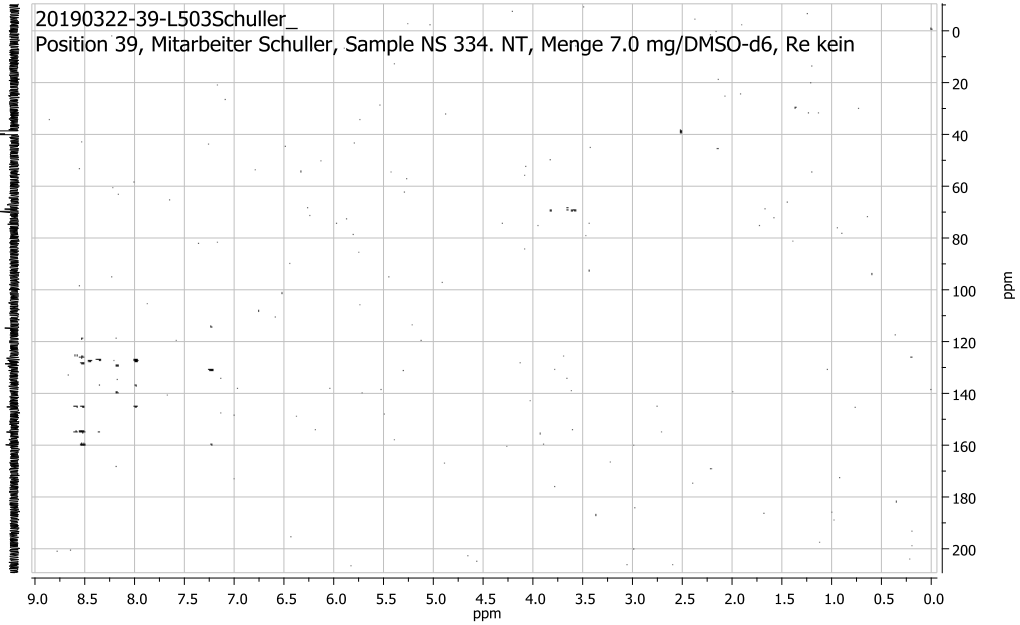
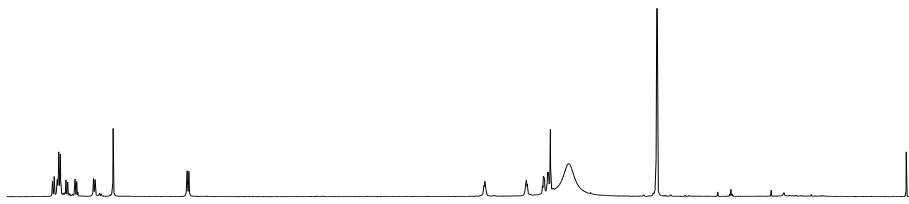
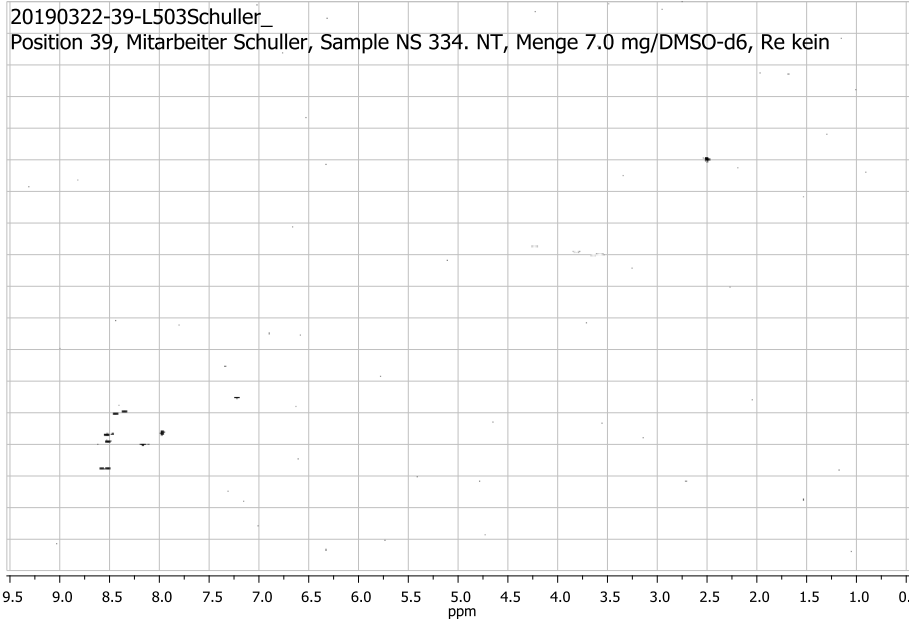
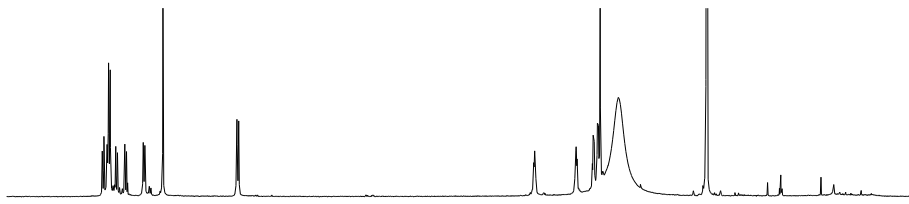
Spektren



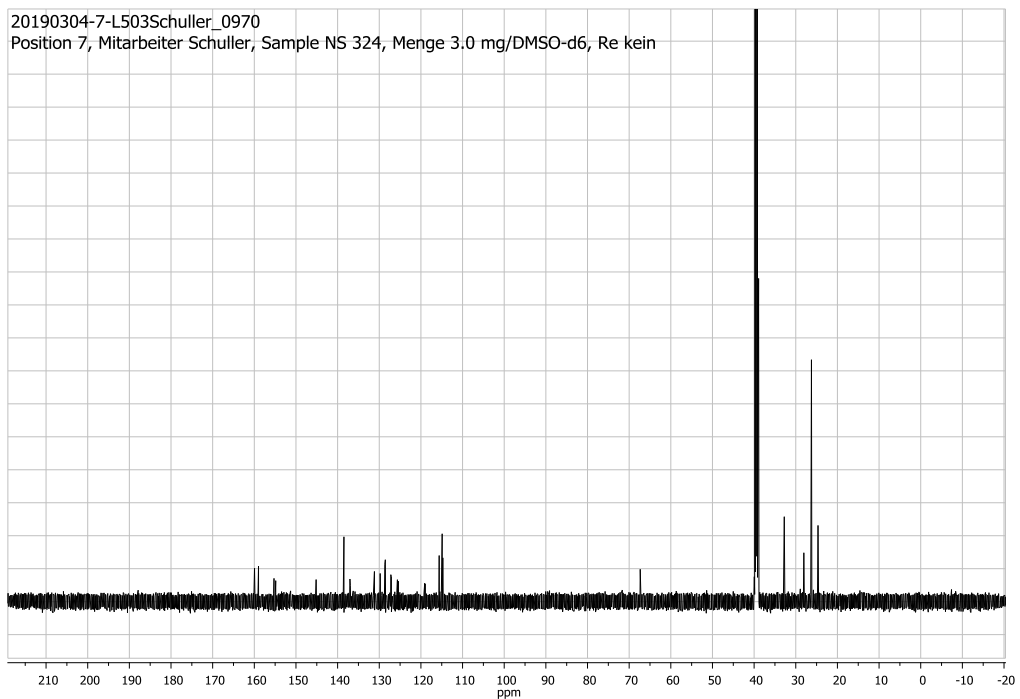
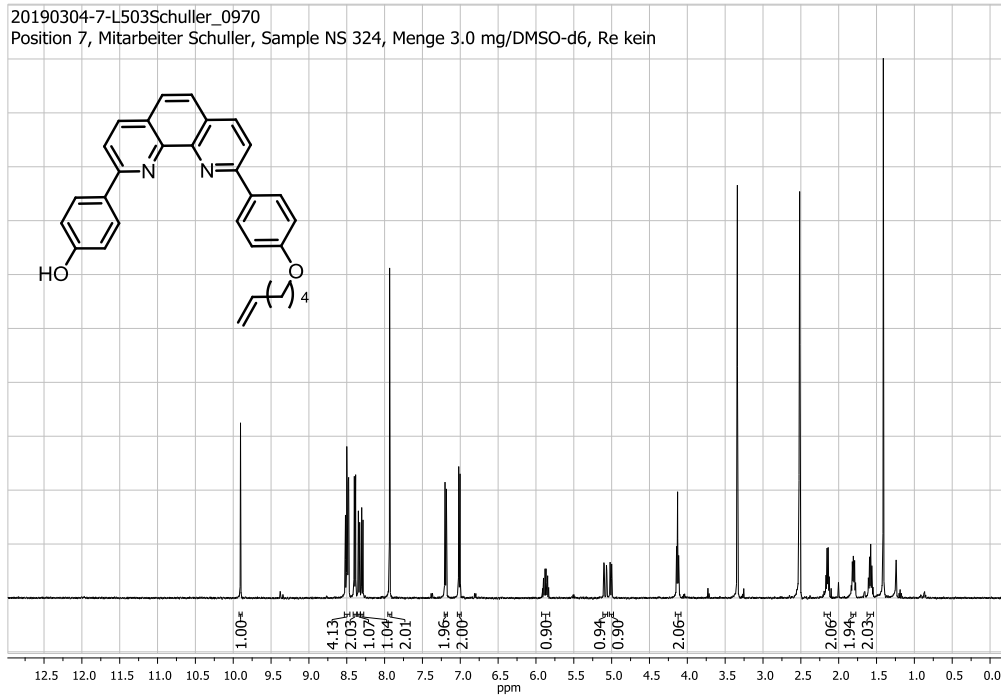
3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diylbis[4-(oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthroliindiyl)benzoesäure] (8)



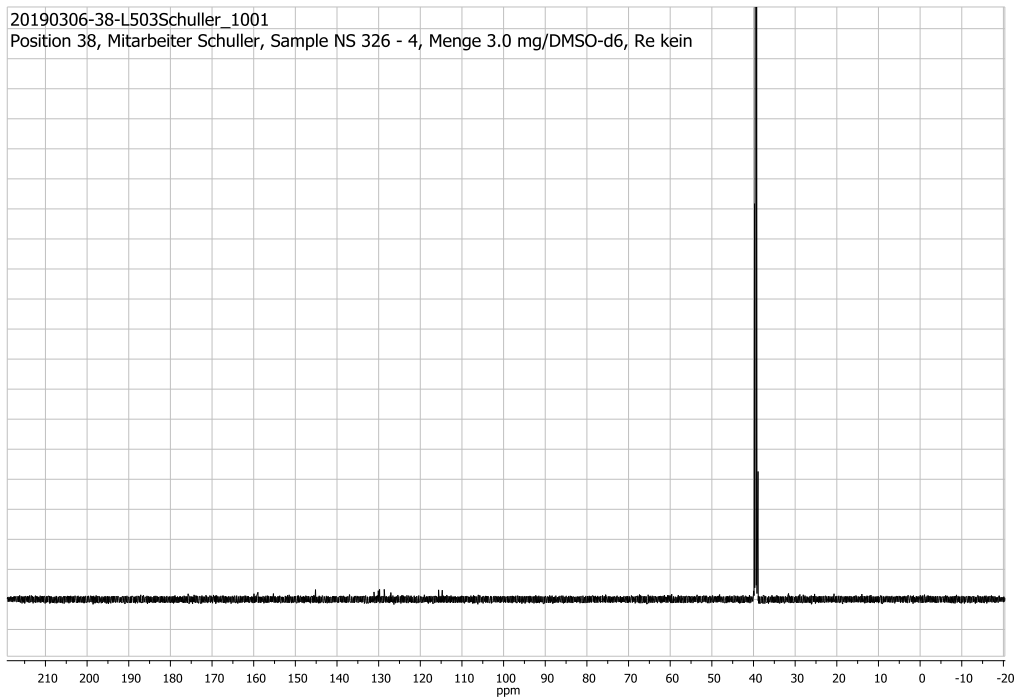
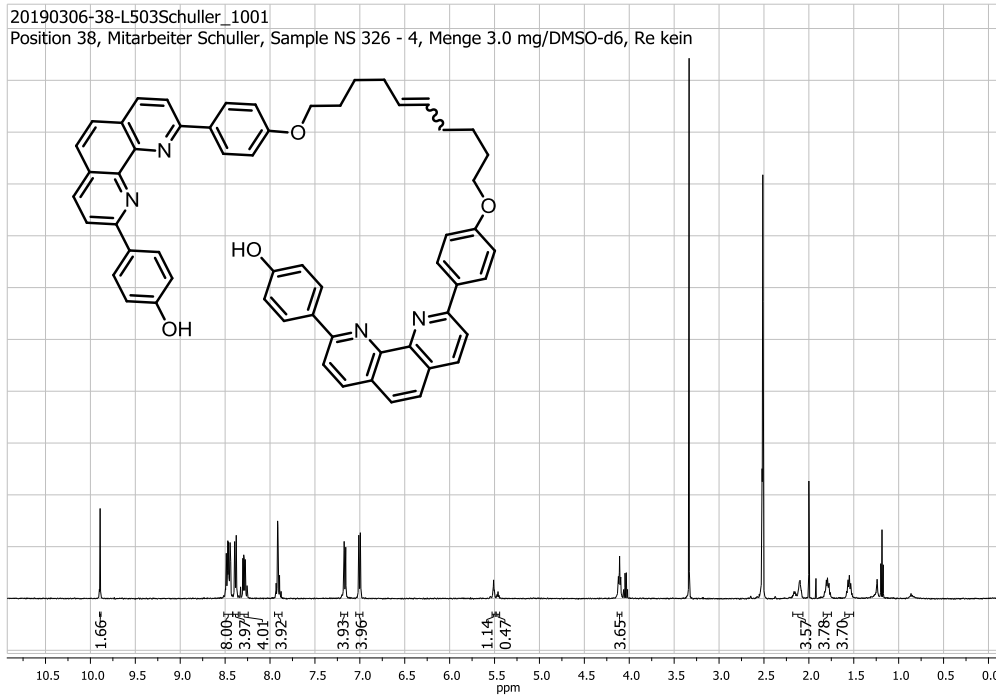
Spektren



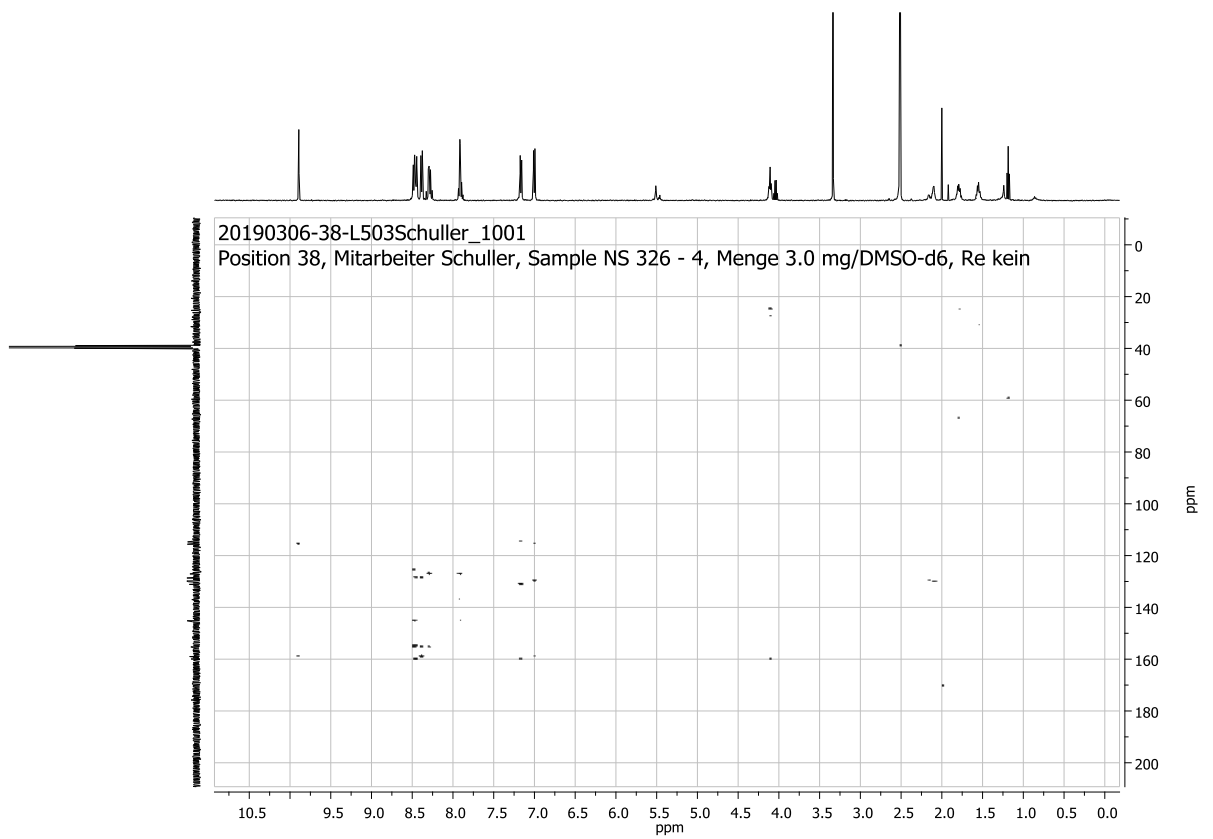
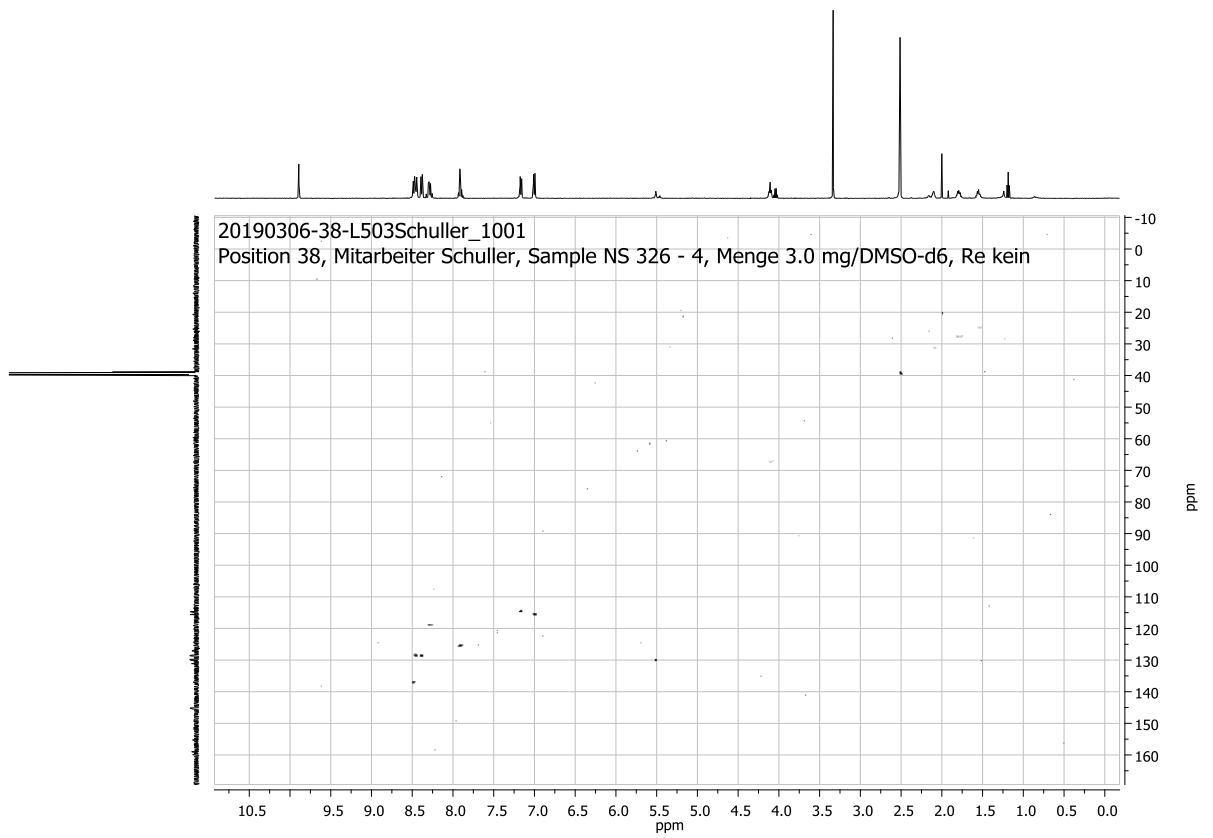
2-[4-(Hex-5-enyloxy)phenyl]-9-(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (34)



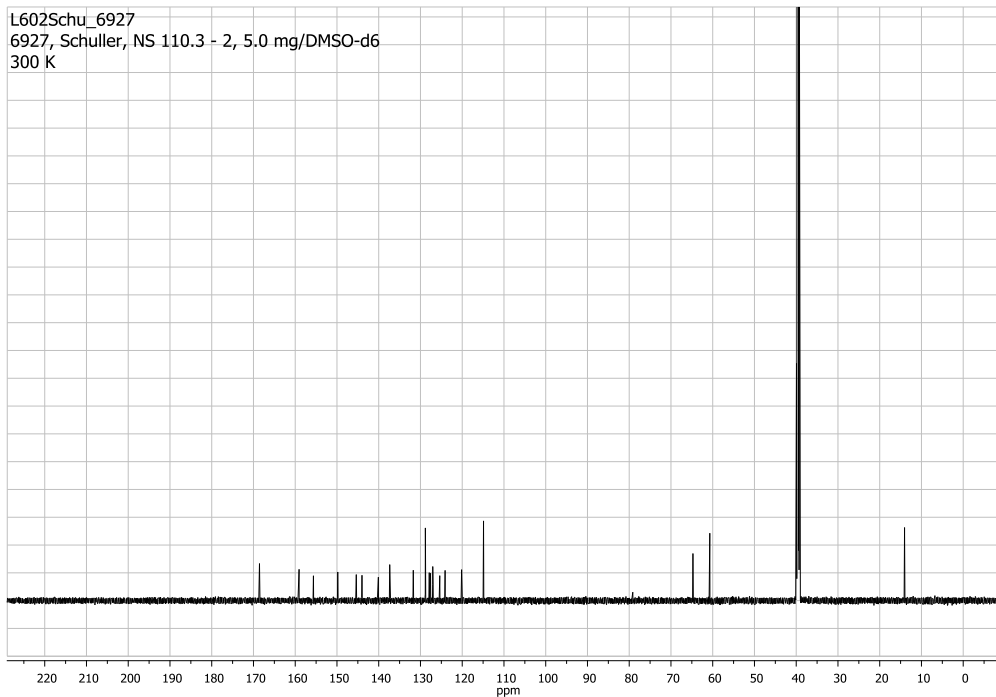
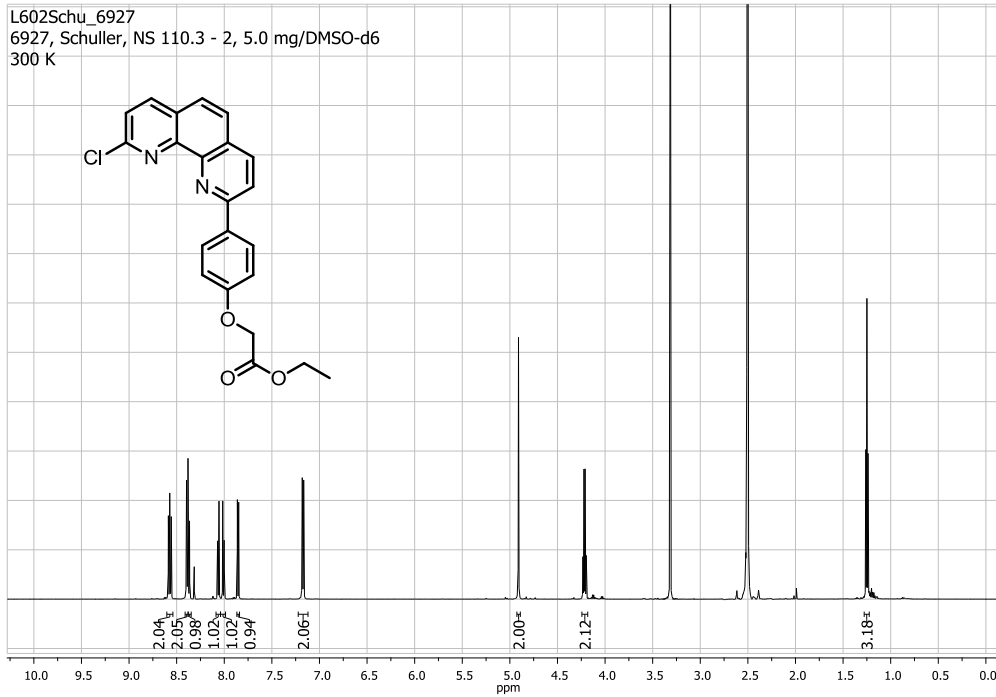
Dec-5-en-1,10-diylbis[oxy-4,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiy)phenol] (9)



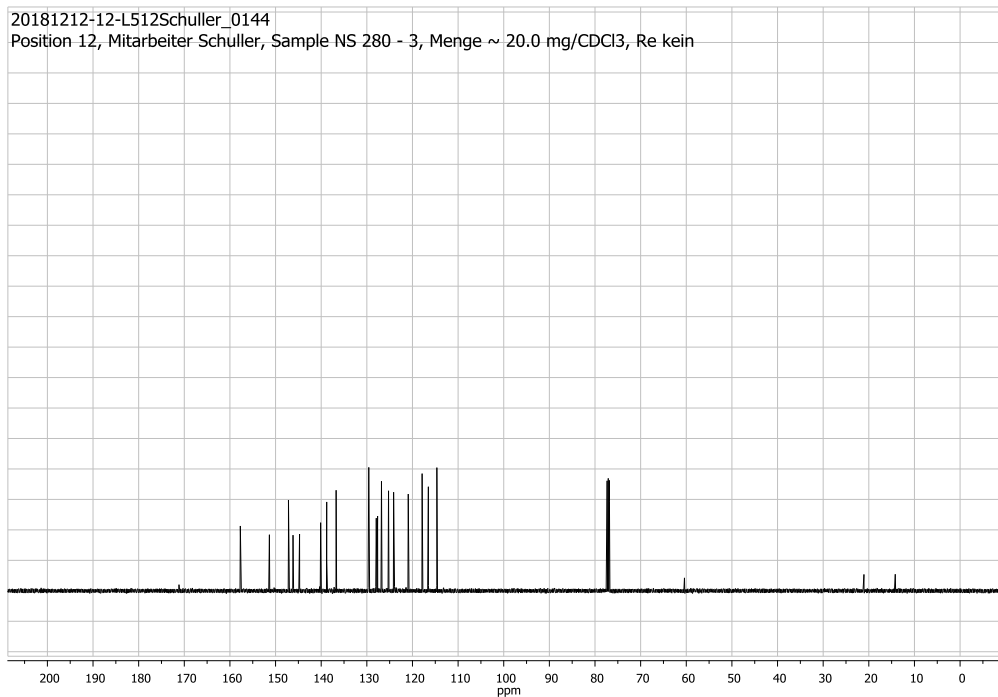
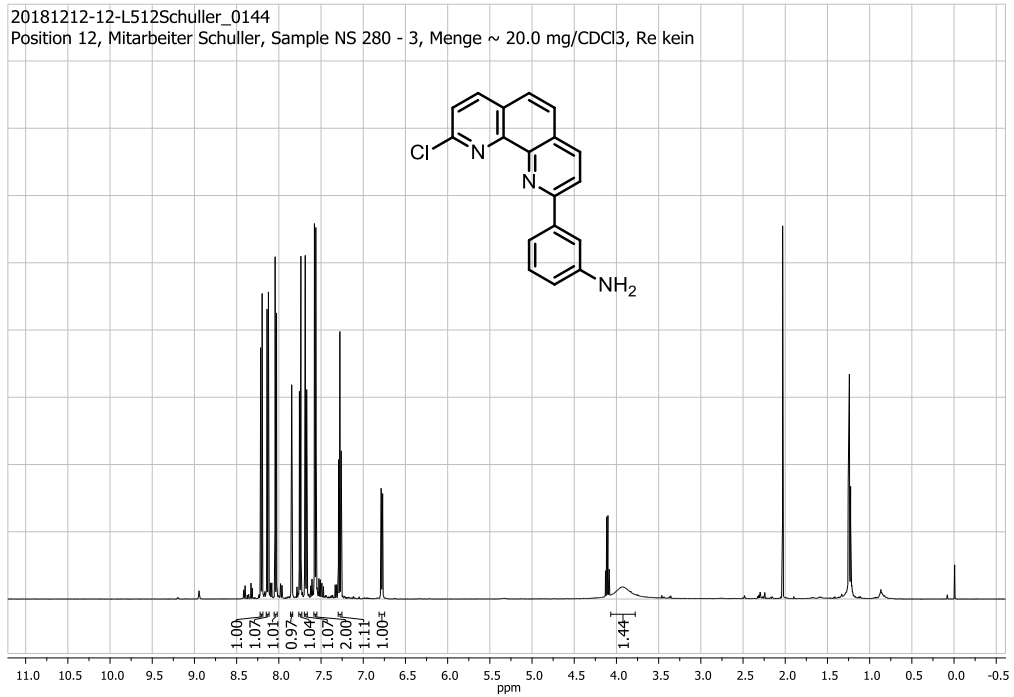
Spektren



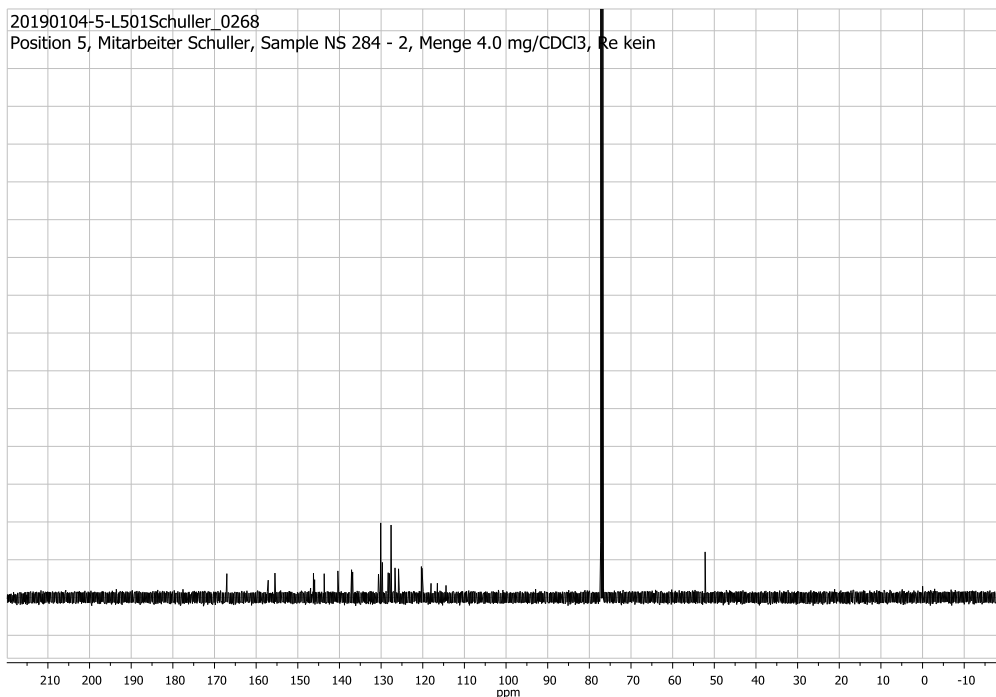
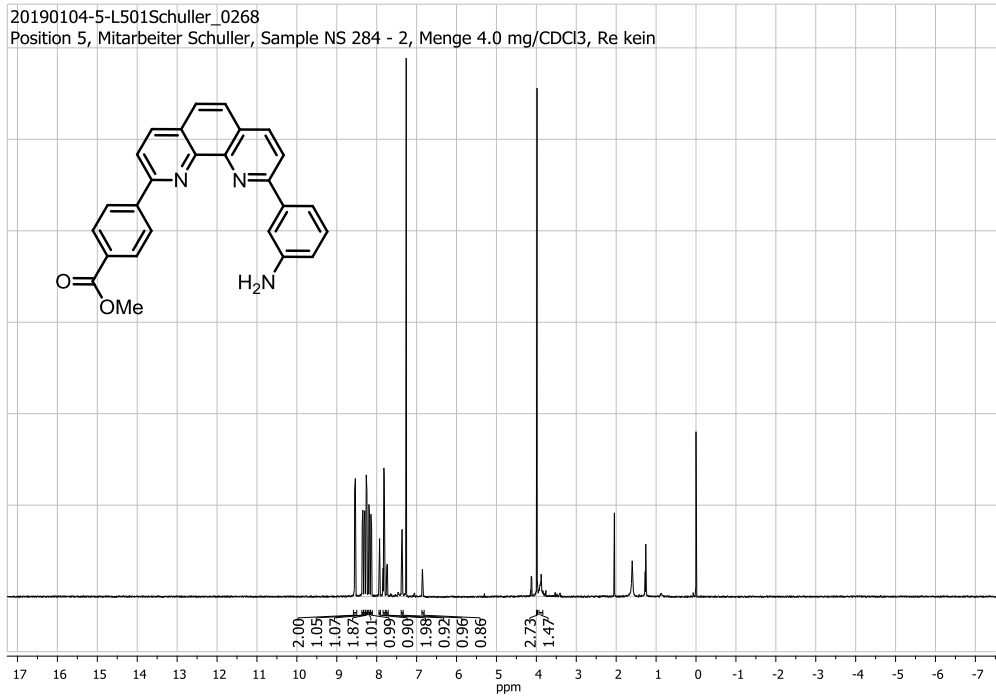
4-(9-Chlor-1,10-phenanthrolin-2-yl)phenoxyessigsäureethylester (35)



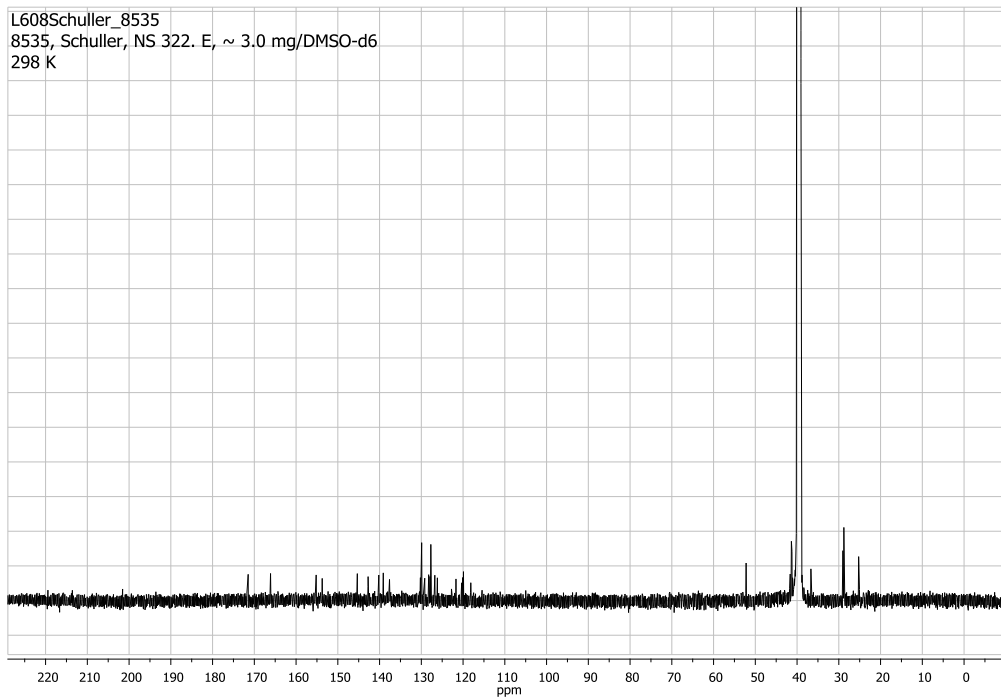
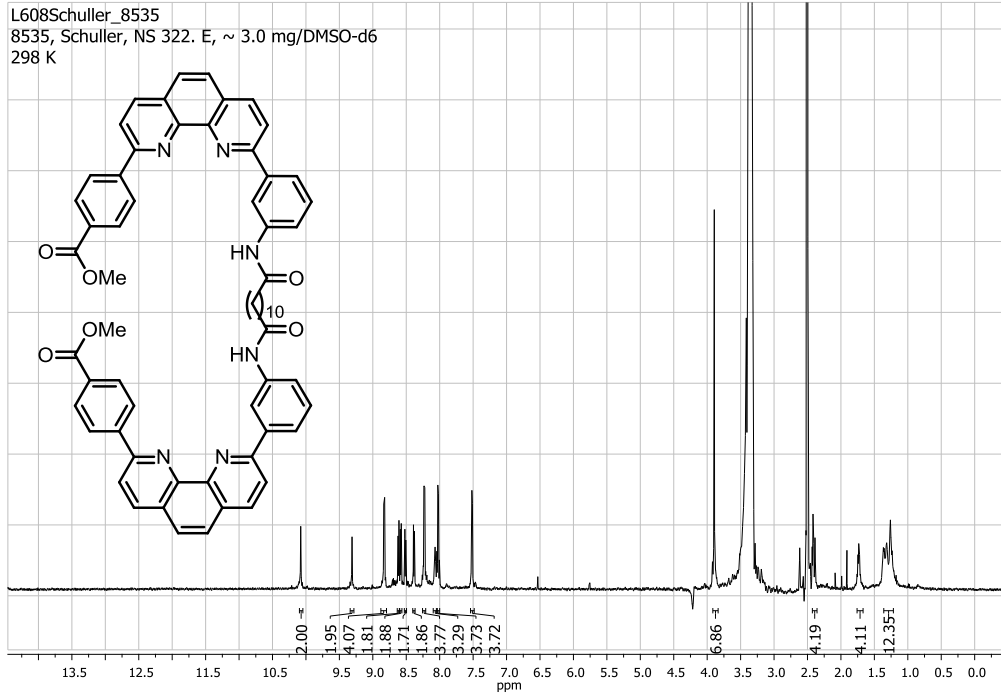
2-(3-Aminophenyl)-9-chlor-1,10-phenanthrolin (38)



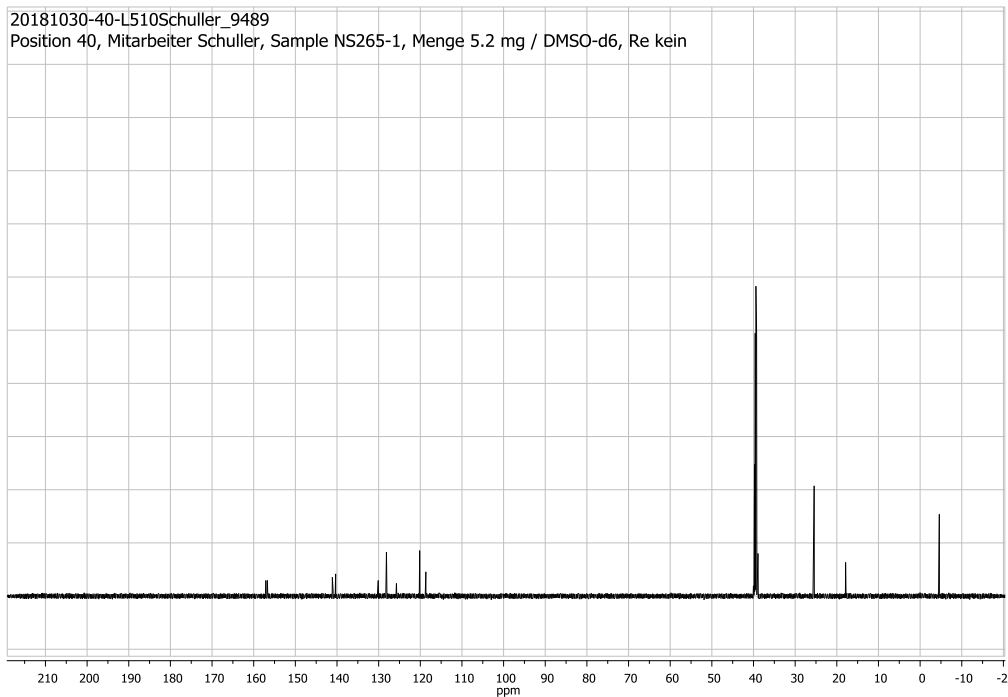
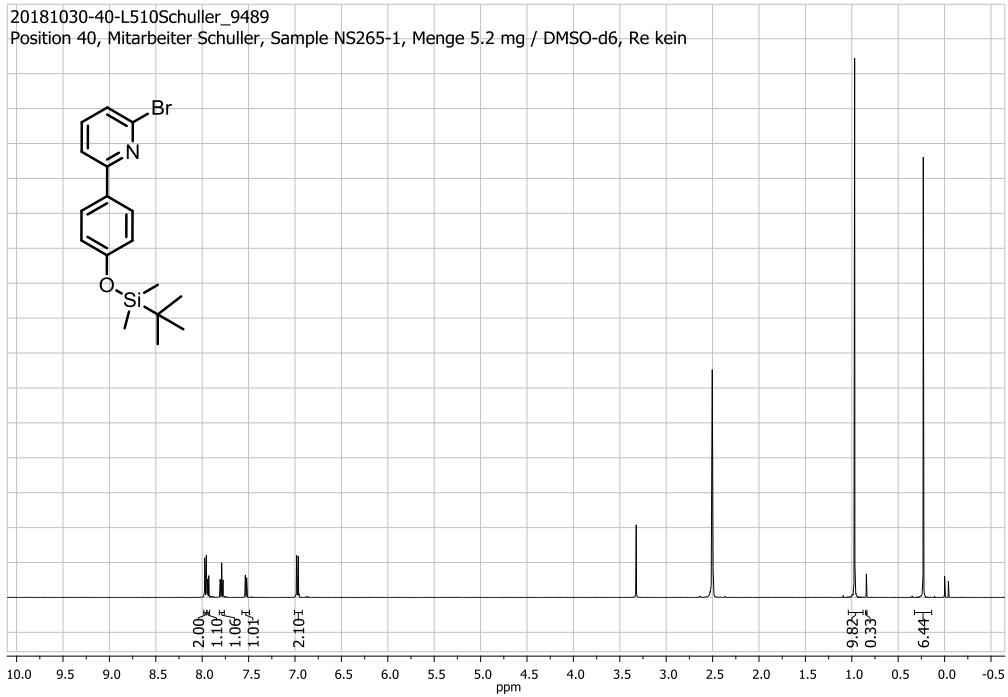
4-[9-(3-Aminophenyl)-1,10-phenanthrolin-2-diyl]benzoesäuremethylester (39)



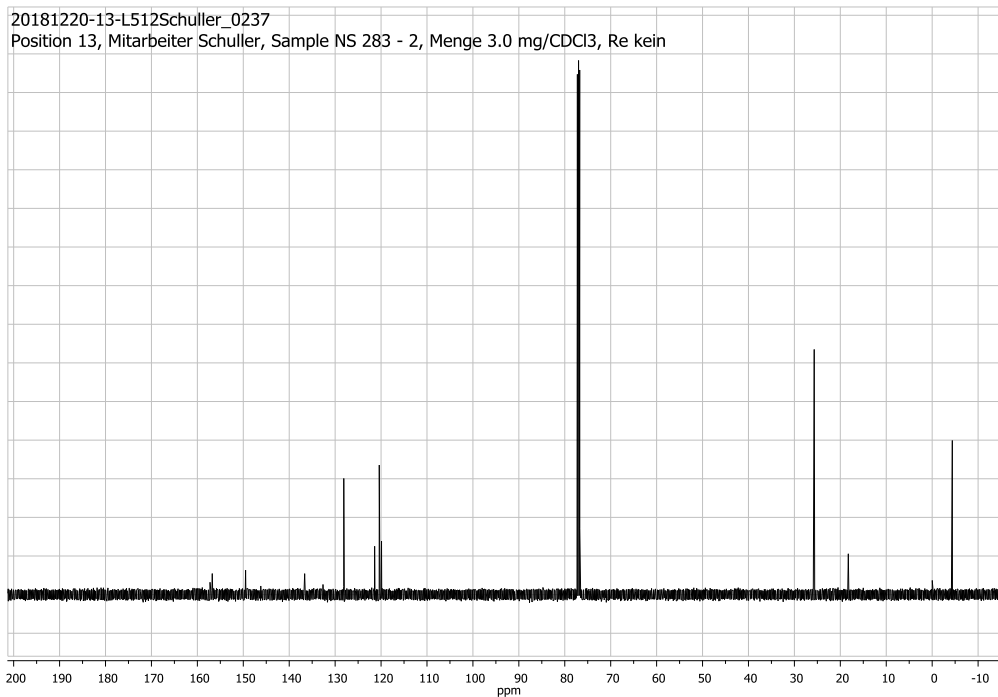
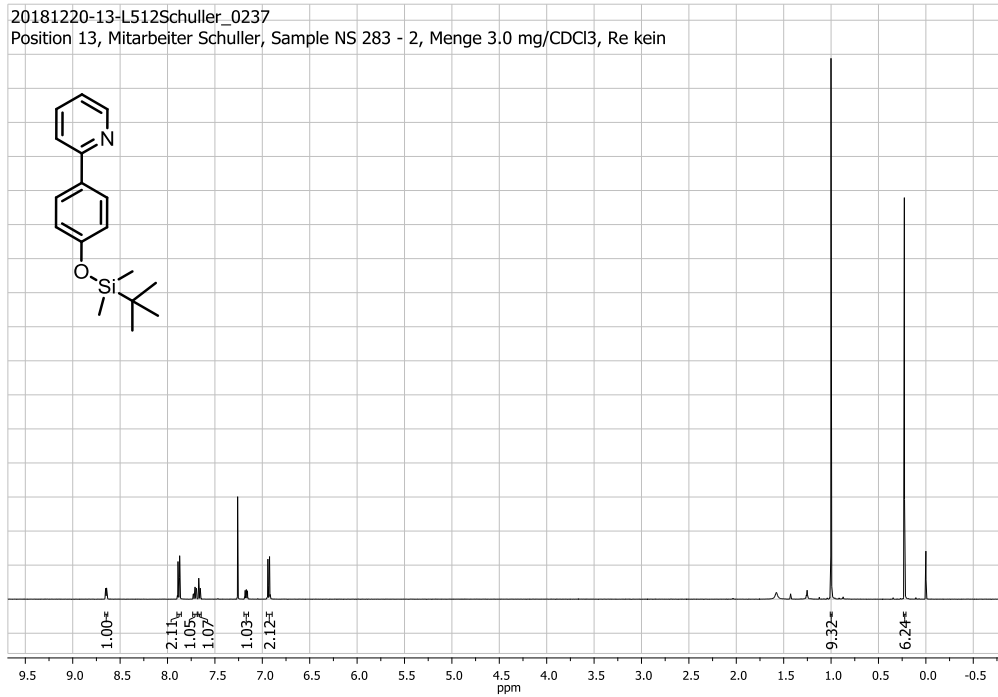
Dodecadioylbis[aza-3,1-phenylen-9,2-(1,10-phenanthrolindiyl)benzoesäuremethylester] (40)



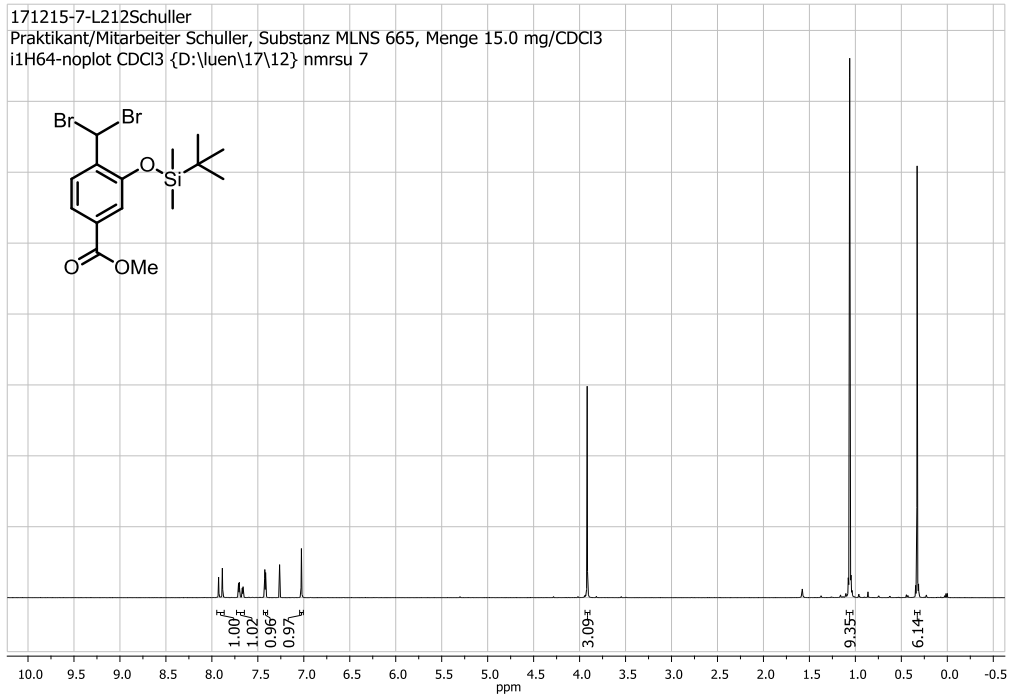
2-Brom-6-[4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)phenyl]pyridin (45)



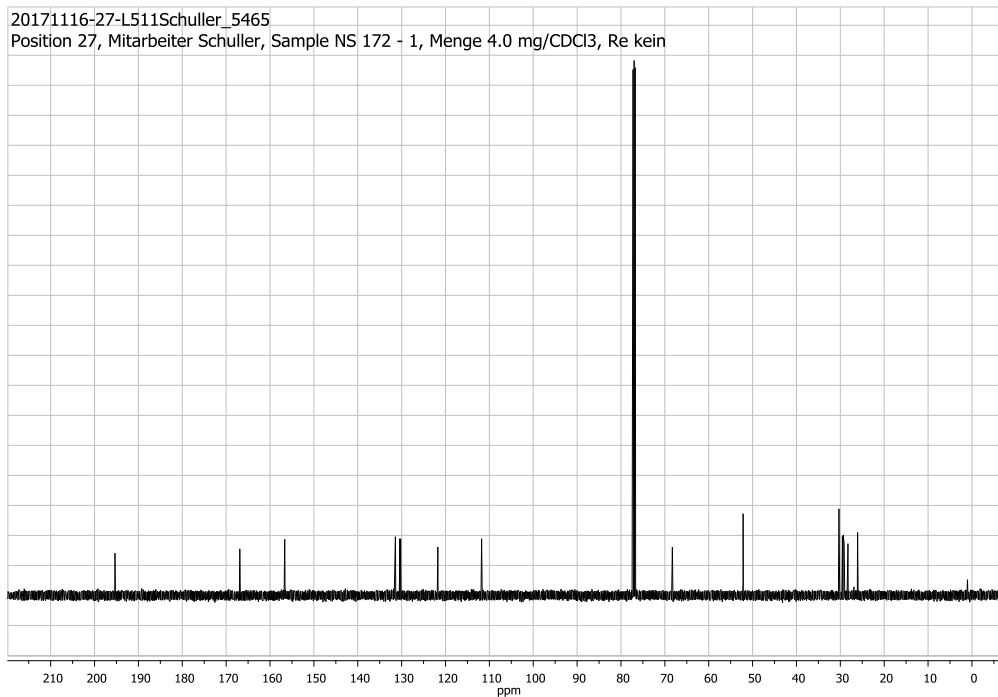
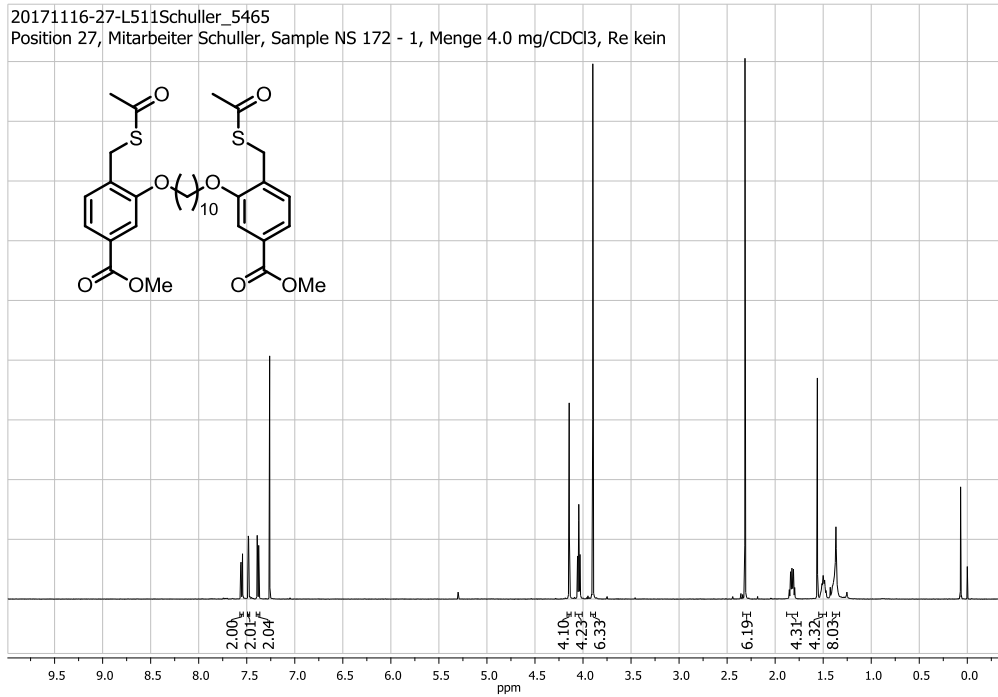
2-[4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)phenyl]pyridin (47)



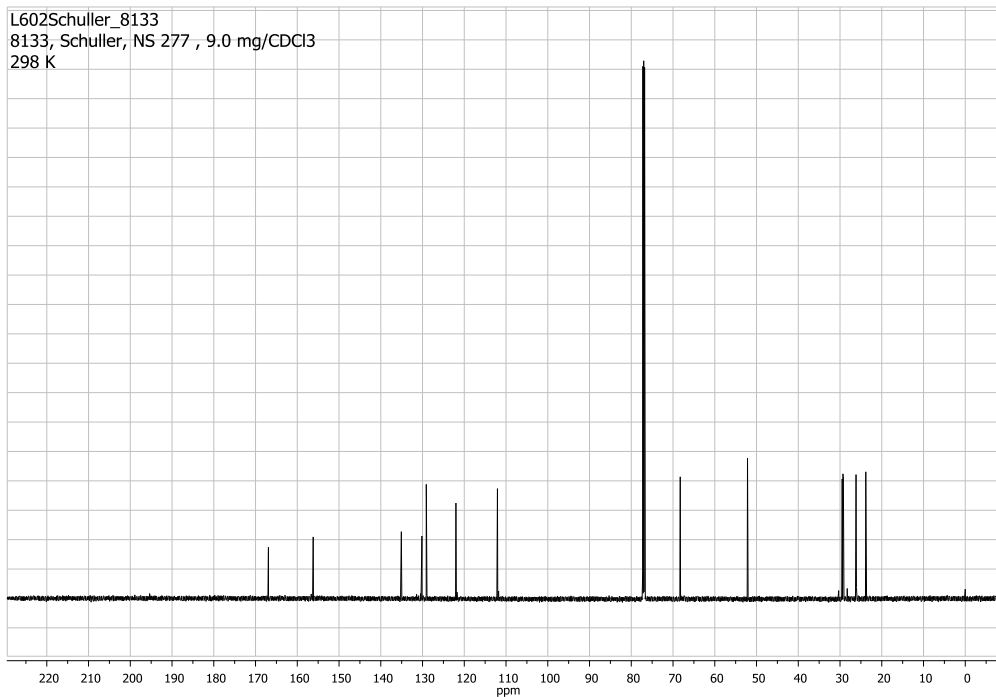
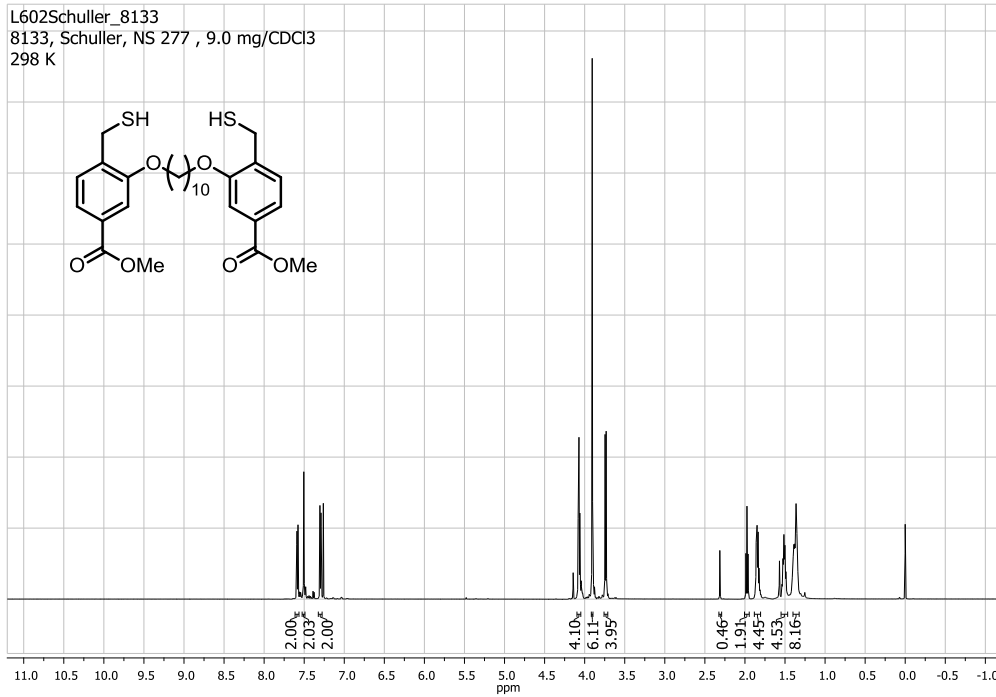
4-(Dibrommethyl)-3-(*tert*-butyldimethylsiloxy)benzoesäuremethylester (62)



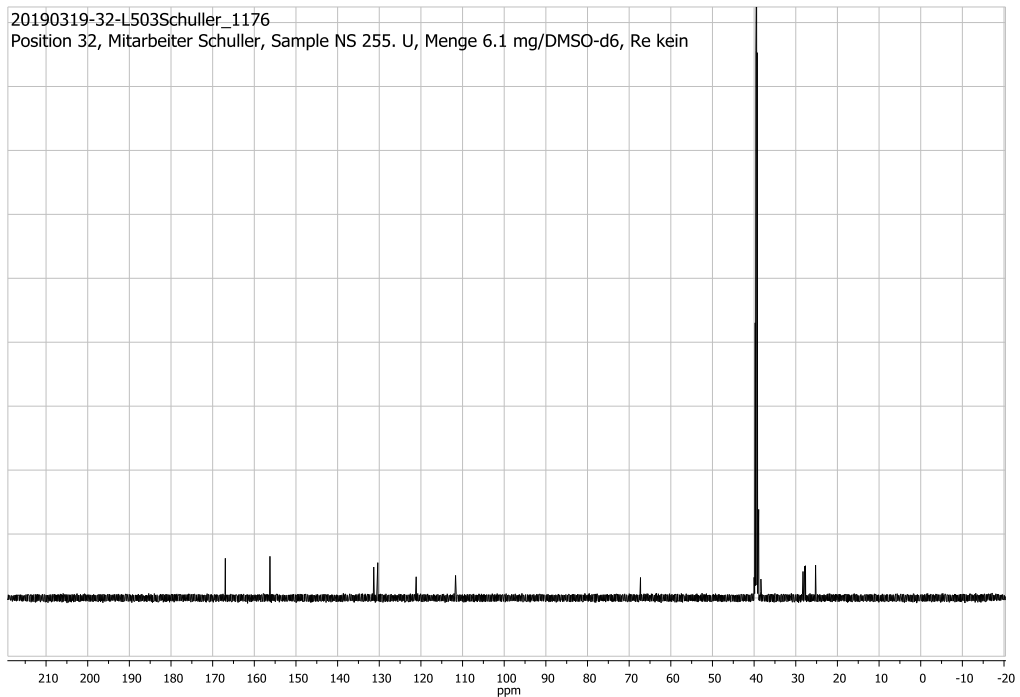
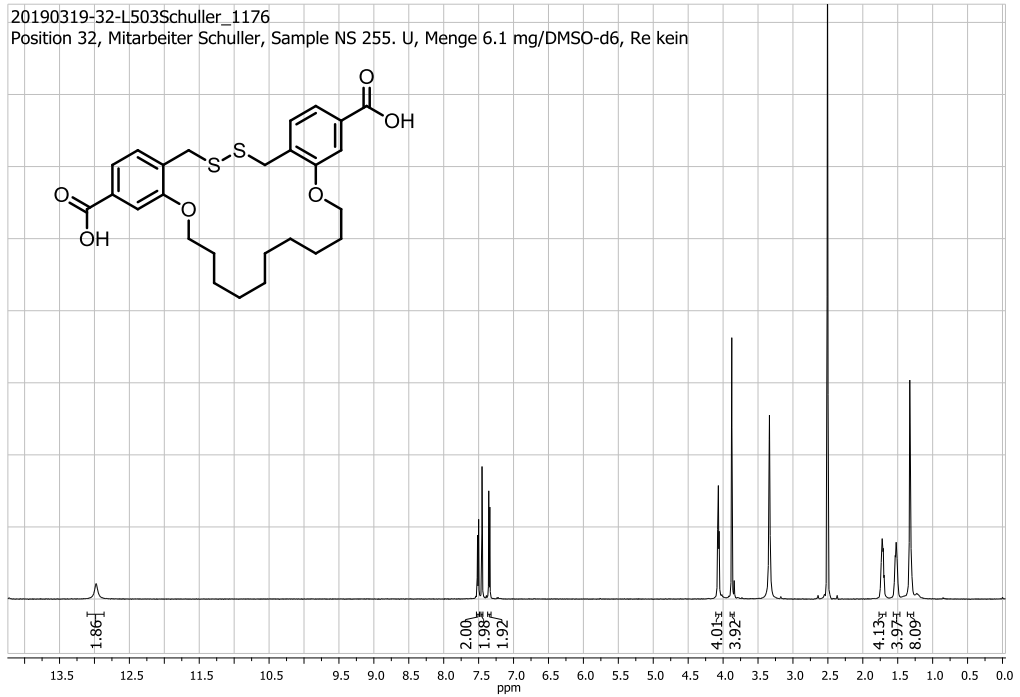
3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(acetylthiomethyl)benzoesäuremethylester] (60)



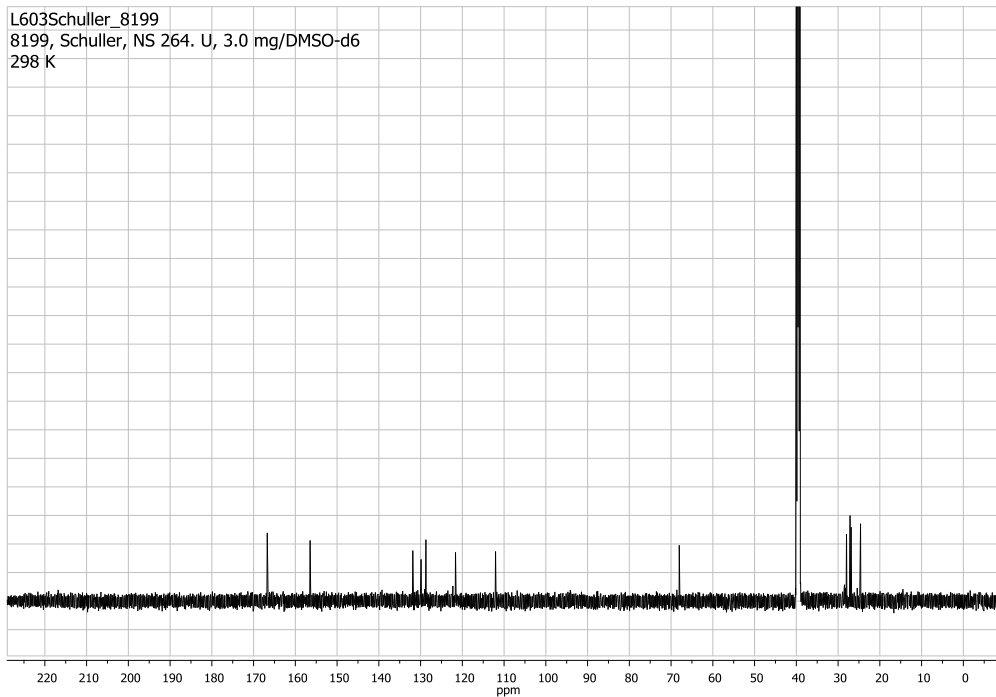
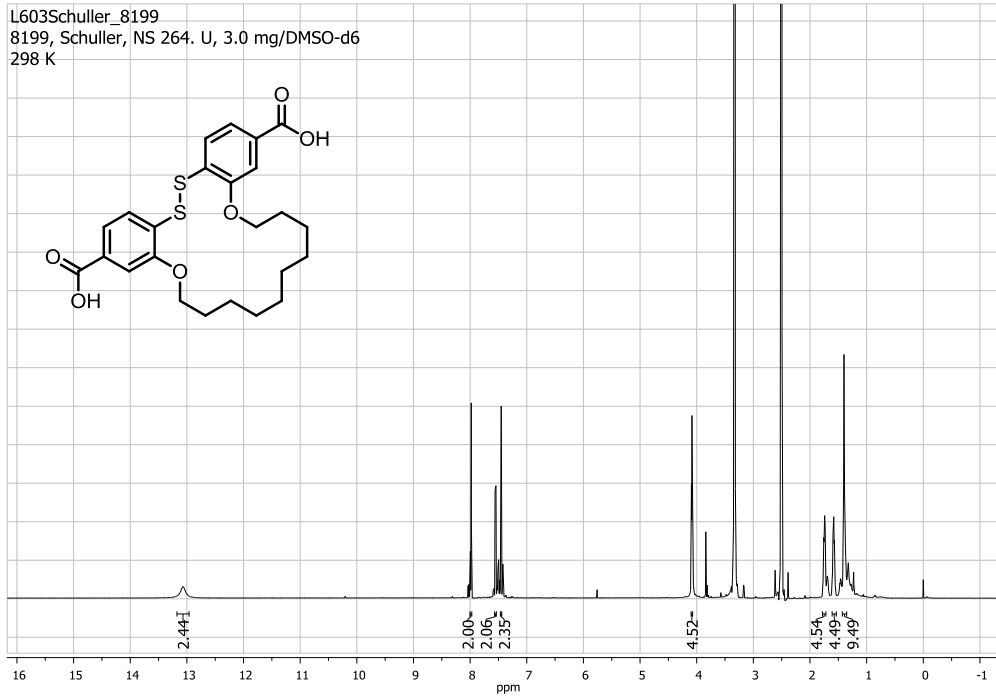
3,3'-(Decan-1,10-dioxy)bis[4-(mercaptomethyl)benzoesäuremethylester] (61)



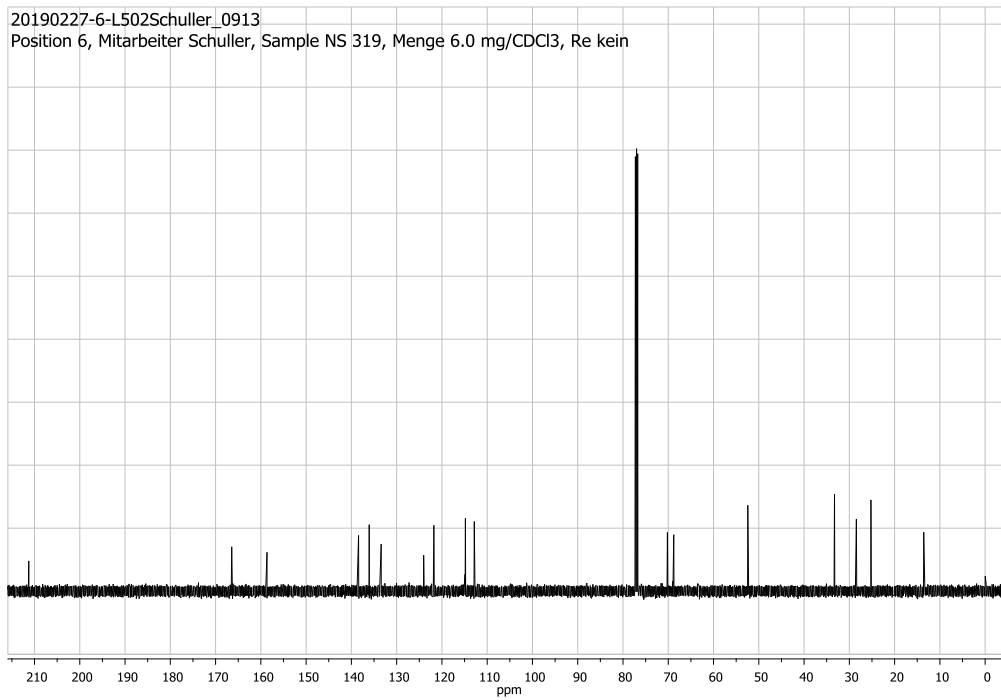
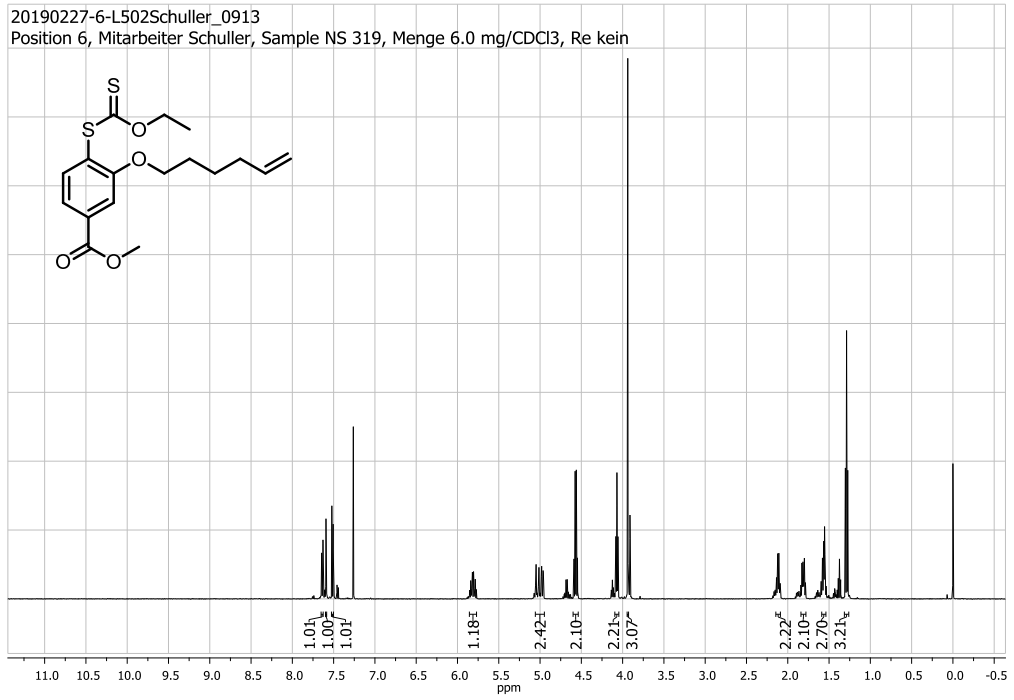
1⁴,14⁵-Dicarboxy-1,14-dibenza-2,13-dioxa-16,17-dithiacyclooctadecaphan (48)



1⁴,14⁵-Dicarboxy-1,14-dibenza-15,16-dithia-2,11-dioxacyclohexadecaphan (65)



4-(Ethoxythiocarbonylthio)-3-(hex-5-en-1-yloxy)benzoesäuremethylester (76)



10 Literaturverzeichnis

- [1] M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921-2948.
- [2] S.-E. Zhu, F. Li, G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7535-7570.
- [3] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649-7659.
- [4] E. Boldyreva, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7719-7738.
- [5] L. Takacs, *J. Minerals Met. Mater. Soc.* **2000**, *52*, 12-13.
- [6] S. Kipp, V. Sepelák, K. D. Becker, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 384-392.
- [7] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.* **1970**, *1*, 2943-2952.
- [8] M. Schulz-Senft, M. Lipfert, A. Staubitz, *Chem. Unserer Zeit* **2014**, *48*, 200-214.
- [9] J. Ribas-Anos, D. Marx, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5412-5487.
- [10] W. Kauzmann, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3113-3125.
- [11] C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature Lett.* **2007**, *446*, 423-427.
- [12] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781-853.
- [13] J. Li, C. Nagamani, J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2181-2190.
- [14] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755-5798.
- [15] J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 2-12.
- [16] M. Conti, G. Falini, B. Samorí, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 221-224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 215-218.
- [17] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- [18] D. P. E. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 3191-3195.
- [19] T. Ito, I. Grabowski, S. Ibrahim, *Trends Analyt. Chem.* **2010**, *29*, 225-233.
- [20] T.-H. Nguyen, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität zu Mainz, **2013**.
- [21] P. Hinterdorfer, Y. F. Dufrêne, *Nat. Methods* **2006**, *3*, 347-355.
- [22] M. Grandbois, M. K. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H. E. Gaub, *Science* **1999**, *283*, 1727-1730.
- [23] S. W. Schmidt, M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *132*, 3664-3668.
- [24] D. Schütze, K. Holz, J. Müller, M. K. Beyer, U. Lüning, B. Hartke, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2587-2590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2556-2559.

- [25] N. Liu, W. Zhang, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2238-2256.
- [26] A. P. Wiita, S. R. K. Ainavarapu, H. H. Huang, J. M. Fernandez, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 7222-7227.
- [27] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Chemie für Biologen*, 4. Aufl., Berlin, Springer Spektrum, **2016**.
- [28] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto, L. Stryer, *Biochemie*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2018**.
- [29] S. R. K. Ainavarapu, A. P. Wiita, L. Dougan, E. Uggerud, J. M. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6479-6487.
- [30] H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit, *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Verl. Chemie, Weinheim **1982**.
- [31] A. Gossauer, *Struktur und Reaktivität der Biomoleküle: eine Einführung in die organische Chemie*, 1. Aufl., Verl. Helvetica Chimica Acta, Zürich, **2006**.
- [32] M. Sandal, F. Grandi, B. Samorí, *Polymer* **2006**, *47*, 2571-2579.
- [33] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [34] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2015**.
- [35] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [36] P. G. Sammes, G. Yahioğlu, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 327-334.
- [37] L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1978**, *22*, 1-69.
- [38] A. A. Schilt, *Analytical Applications of 1,10-phenanthroline and related compound*, Pergamon Press, Oxford, **1969**.
- [39] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. v. Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [40] D.-L. Ma, D. S.-H. Chan, C.-H. Leung, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3614-3631.
- [41] F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, *11*, 1826-1828.
- [42] J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7584-7594.
- [43] A. Bencini, V. Lippolis, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2096-2180.
- [44] M. F. Pill, K. Holz, N. Preußke, F. Berger, H. Clausen-Schaumann, U. Lüning, M. K. Beyer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12034-12039.
- [45] J. Liang, J. M. Fernández, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1628-1645.
- [46] V. Vogel, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2006**, *35*, 459-488.
- [47] J. Liang, J. M. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3528-3534.

- [48] A. P. Wiita, S. R. K. Ainavarapu, H. H. Huang, J. M. Fernández, *Proc. Natl. Acad. Sci, USA* **2006**, *103*, 7222-7227.
- [49] Y. Bustanji, B. Samorí, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1616-1618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1546-1548.
- [50] W. C. Yount, D. M. Loveless, S. L. Graig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14488-14496.
- [51] J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, *Chem. Commun.* **2008**, 4416-4418.
- [52] F. Eggers, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2328-2341.
- [53] L. Reck, G. Haberhauer, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1119-1131.
- [54] U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3294-3303.
- [55] U. Lüning, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3119-3127.
- [56] Y. Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336-1339.
- [57] J. Lewis, T. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 736-742.
- [58] F. Fahrenkrug, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2003**.
- [59] M. Yamada, Y. Natamura, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710-2712.
- [60] L. Reck, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [61] F. Eggers, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2007**.
- [62] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 1. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [63] B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2116-2119.
- [64] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7506-7515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7506-7515.
- [65] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [66] P. H. J. Kouwer, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *45*, 14042-14052.
- [67] Y. Li, A. Urbas, Q. Li, *Chem. Commun.* **2009**, 2756-2758.
- [68] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [69] S. Mandal, S. Mandal, S. K. Ghosh, P. Sar, A. Ghosh, R. Saha, B. Saha, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 69605-69614.
- [70] S. Kim, K. N. Chung, S. Yang, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3917-3919.
- [71] K. C. K. Swamy, N. N. B. Kumar, E. Balaraman, K. V. P. P. Kumar, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2551-2651.
- [72] S. Ogi, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 40-48.

- [73] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [74] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- [75] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [76] B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865-1880.
- [77] S. E. Lehman, J. J. E. Schwendeman, P. M. O'Donnell, K. B. Wagener, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 190-198.
- [78] J. C. Sworen, J. A. Smith, J. M. Berg, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11238-11246.
- [79] S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414-7415.
- [80] D. Bourgeois, A. Pancrazi, S. P. Nolan, J. Prunet, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 247-252.
- [81] G. B. Djigoué, M. A. R. Meier, *App. Cat A: Gen.* **2009**, *368*, 158-162.
- [82] K. Schwetlick, *Organikum*, 24. Aufl., Wiley- VCH, Weinheim, **2015**.
- [83] Y. Wu, Z. Huang, Y. Luo, D. Liu, Y. Deng, H. Yi, J.-F. Lee, C.-W. Pao, J.-L. Chen, A. Lei, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2330-2333.
- [84] H. Sekiguchi, K. Muranaka, A. Osada, S. Ichikawa, A. Matsuda, *Bioorg. Med. Chem* **2010**, *18*, 5732-5737.
- [85] E. Biron, F. Otis, J.-C. Meillon, M. Robitaille, J. Lamothe, P. V. Hove, M.-E. Cormier, N. Voyer, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1279-1290.
- [86] S. Fischmann, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [87] K. M. Bongers, R. J. B. H. N. v. d. Berg, L. H. Heitman, A. P. IJzerman, J. Oosterom, C. M. Timmers, H. S. Overkleeft, G. A. v. d. Mearel, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 4841-4856.
- [88] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- [89] I. Bittner, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2592-2602.
- [90] J. Husson, J. Dehaut, L. Guyard, *Nat. Protoc.* **2014**, *9*, 21-26.
- [91] N. Elgrishi, M. B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13635-13644.
- [92] N. Maack, *Bachelorarbeit*, Universität zu Kiel, **2017**.
- [93] C. Boos, D. M. Bowles, C. Cai, A. Casimiro-Garcia, X. Chem, C. A. Hulford, S. M. Jennings, E. J. Kiser, D. W. Piotrowski, M. Sammons, R. A. Wade, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 7025-7029.

- [94] S. T. Handy, H. Bregman, J. Lewis, X. Zhang, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 427-430.
- [95] L. Jedinák, R. Zátoková, H. Zemánková, A. Šustková, P. Cankař, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 157-169.
- [96] O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 685-692.
- [97] Z. Ahmadi, J. S. McIndoe, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11488-11490.
- [98] N. Schuller, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [99] R. J. Payne, E. M. M. Bulloch, A. D. Abell, C. Abell, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3629-3635.
- [100] P. Harders, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2017**.
- [101] P. Liu, Y. Chen, J. Deng, Y. Tu, *Synthesis* **2001**, *14*, 2078-2080.
- [102] C. Wöll, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8556-8558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8406-8408.
- [103] M. S. Sammon, *Aktuelle Arbeiten*, Leopold-Franzens-Universität zu Innsbruck, **2019**.
- [104] V. R. Atigadda, W. J. Brouillette, F. Duarte, Y. S. Babu, S. Bantia, P. Chand, N. Chu, J. A. Montgomery, D. A. Walsh, E. Sudbeck, J. Finley, G. M. Air, M. Luo, G. W. Laver, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 2487-2497.
- [105] J. Yi, Y. Fu, B. Xiao, W. Cui, Q. Guo, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 205-208.
- [106] M. Kreis, S. Bräse, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *47*, 313-319.
- [107] Y. Jiang, Y. Qin, S. Xie, X. Zhang, J. Dong, D. Ma, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5250-5253.
- [108] M. Gingras, D. N. Harpp, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1397-1400.
- [109] A. Kudelko, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3616-3625.
- [110] A. Gangjee, H. D. Jain, J. J. McGuire, R. L. Kisliuk, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 6730-6739.
- [111] T. Duden, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2019**.
- [112] D. Wetzel, *Forschungsbericht*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2018**.
- [113] M. Banerjee, R. Mukhopadhyay, B. Achari, A. K. Banerjee, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2787-2796.
- [114] A. Klinkebiel, O. Beyer, B. Malawko, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2267-2273.

- [115] D. Rankine, A. Avellaneda, M. R. Hill, C. J. Doonan, C. J. Sumbly, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10328-10330.
- [116] B. A. Frieman, *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 3295-3298.
- [117] Y. Liu, J. Kim, H. Seo, S. Park, J. Chae, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 2205-2212.
- [118] H. Zhang, X. Li, Y. Lin, F. Gao, Z. Tang, P. Su, W. Zhang, Y. Xu, W. Weng, R. Boulatov, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1-10.
- [119] V. Nowatschin, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2019**.
- [120] V. Nowatschin, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2019**.
- [121] L. A. Summers, *Tetrahedron* **1968**, 24, 5433-5437.
- [122] H. C. Guo, R. H. Zheng, H. J. Jiang, *Org. Prep. Proc. Int.* **2012**, 44, 392-396.
- [123] F. D. Popp, D. K. Chesney, *J. Heterocyclic Chem.* **1972**, 9, 1165-1167.
- [124] M. Yoshida, T. Doi, S. Kang, J. Watanabe, T. Takahashi, *J. Org. Chem* **2011**, 76, 7148-7156.
- [125] P. J. Phillips, P. G. Ballard, R. H. Bradbury, R. James, *US Patent* **1997**, US5665137, Zeneca Limited.
- [126] C. Börger, H.-J. Knölker, *Tetrahedron* **2012**, 68, 6727-6736.
- [127] D. P. Walker, D. G. Wishka, D. W. Piotrowski, S. Jia, S. G. Reitz, K. M. Yates, J. K. Myers, T. N. Vetman, B. J. Margolis, E. J. Jacobsen, B. A. Acker, V. E. Groppi, M. L. Wolfe, B. A. Thornburgh, P. M. Tinholt, L. A. Cortes-Burgos, R. R. Walter, M. R. Hester, E. P. Seest, L. A. Dolak, F. Han, B. A. Olson, L. Fitzgerald, B. A. Staton, T. J. Raub, M. Hajos, W. E. Hoffmann, K. S. Li, N. R. Higdon, T. M. Wall, R. S. Hurst, E. H. F. Wong, B. N. Rogers, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 8219-8248.
- [128] A. Speicher, T. Baches, K. Hesidens, J. Kolz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5, 71.
- [129] Y. Jiao, M. Li, N. Wang, T. Lu, L. Zhou, Y. Huang, Z. Lu, X. Luo, D. Lou, X. Pu, *J. Mater. Chem.* **2016**, 4, 4269-4277.
- [130] D. V. Kadnikov, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9423-9432.