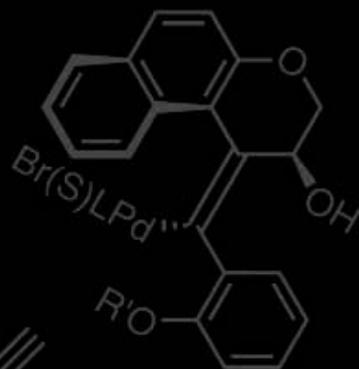
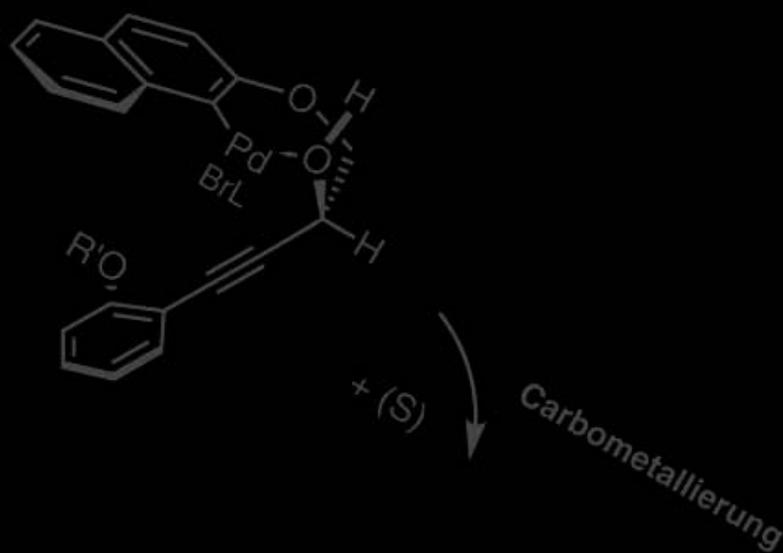


Marcel Alexander Düfert

**Tetrasubstituierte helicale Alkene als
molekulare Schalter – Synthese
durch Pd-katalysierte Dominoreaktionen
und photochemische Untersuchung**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Tetrasubstituierte helicale Alkene
als molekulare Schalter –
Synthese durch Pd-katalysierte Dominoreaktionen
und photochemische Untersuchung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
"Doctor rerum naturalium"
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Marcel Alexander Düfert
aus Düsseldorf

angefertigt im
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
der Georg-August-Universität zu Göttingen

2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-577-5

D7

Referent: Prof. Dr. Dr. *h.c.* Lutz F. Tietze

Koreferent: Dr. Daniel B. Werz

Tag der mündlichen Prüfung: 7. September 2010

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-577-5

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2007 bis Juni 2010 unter der
Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. *h.c.* L. F. Tietze angefertigt.

Ich danke Herrn Professor Dr. Dr. *h.c.* L. F. Tietze für die interessante
Themenstellung, seine Unterstützung und Förderung sowie sein stetes Interesse am
Fortgang der Arbeit.

Für Svenia

*Iamque opus exegi, quod nec Iovis ira nec ignis
nec poterit ferrum nec edax abolere vetustas.
cum volet, illa dies, quae nil nisi corporis huius
ius habet, incerti spatium mihi finiat aevi!
parte tamen meliore mei super alta perennis
astra ferar, nomenque erit indelebile nostrum,
quaque patet domitis Romana potentia terris,
ore legar populi, perque omnia saecula fama,
si quid habent veri vatum praesagia, vivam.*

Und nun hab ich ein Werk vollbracht, das Feuer und Eisen
Nimmer zerstört noch Jupiters Zorn noch zehrendes Alter.
Mag denn kommen der Tag, der nur am vergänglichen Leibe
Recht ausübt, und den Raum unsicheren Lebens beschließen.
Trotz wird bieten der Zeit und über die hohen Gestirne
Schweben mein besserer Teil und nie mein Name getilgt sein.
Rings, soweit Roms Macht sich erstreckt in bezwungenen Ländern,
Wird mich lesen das Volk, und wofern nicht trügen der Dichter
Ahnungen, werd ich stets fortleben in ferneste Zukunft.

Publius Ovidius Naso, genannt Ovid
Metamorphoses
Buch XV, Sphragis (Epilog), 871-879
Übersetzung von J. H. Voß

Inhaltsverzeichnis

I	Allgemeiner Teil	1
1	Einleitung	1
2	Molekulare Schalter	2
2.1	Grundlagen molekularer Schalter	2
2.2	Optische molekulare Schalter	3
2.3	Ausgewählte Synthesen tetrasubstituierter Alkene	9
3	Stille-Reaktion	13
3.1	Mechanistische Aspekte	13
3.1.1	Oxidative Addition	14
3.1.2	Transmetallierung	16
3.1.3	Der Effekt von Cu(I)-Salzen und LiCl	18
3.1.4	Reduktive Eliminierung	20
3.2	Moderne Varianten der Stille-Reaktion	22
3.3	Synthesen unter Verwendung der Stille-Reaktion	24
4	Heck-Reaktion	27
4.1	Mechanistische Aspekte	27
4.1.1	Oxidative Addition und Koordination des Alkens	28
4.1.2	<i>syn</i> -Insertion/Carbopalladierung	31
4.1.3	Termination	32
4.1.4	Selektivität der Heck-Reaktion	34
4.2	Carbopalladierung von Alkinen	37
4.3	Synthesen unter Verwendung der Heck-Reaktion	40
5	Domino-Reaktionen	44
5.1	Klassifizierung	44
5.2	Domino-Reaktionen in der organischen Synthese	45
6	Aufgabenstellung und Planung der Arbeit	48
II	Ergebnisse und Diskussion	52
1	Untersuchungen zur Synthese aromatischer Schalter des Typs B	52
1.1	Synthese Cyclohexenyl-basierter Schalter des Typs A	52

1.1.1	Racemische Synthese der TBS-geschützten und freien Schalter des Typs A	53
1.1.2	Untersuchungen zur enantioselektiven Synthese von 215	56
1.1.3	Untersuchungen zur Aromatisierung von (<i>rac</i>)- 215	58
1.1.4	Diskussion der spektroskopischen Daten von 212	59
1.2	Untersuchungen zur Domino-Carbopalladierungs/CH-Aktivierungs-Reaktion	62
1.2.1	Synthese von 228 und Durchführung der Dominoreaktion	63
1.2.2	Synthese von 232 und Untersuchung zur Epoxidöffnung	65
2	Synthese aromatischer Schalter des Typs B	67
2.1	Diastereoselektive Synthese	68
2.1.1	Synthese unter Verwendung von Arylstannanen	68
2.1.2	Diskussion der spektroskopischen Daten von 197	74
2.1.3	Synthese von S-verbrückten Analoga	77
2.1.4	Untersuchungen zur Synthese von NR- und CH ₂ -verbrückten Analoga von 254 sowie zur Verwendung von Arylboronsäuren	80
2.2	Enantioselektive Synthese	86
3	Synthese substituierter Schalter des Typs B	90
3.1	Darstellung der substituierten Alkine 317	90
3.2	Kupplung der Alkine und Domino-Reaktion der substituierten Alkohole 315	97
3.2.1	Diskussion ausgewählter spektroskopischen Daten von 387	102
4	Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Pyridin- und Lacton-Typs	107
4.1	Versuchte Darstellung von Pyridin-basierten Schaltern des Typs C	107
4.2	Versuchte Darstellung von Lacton-basierten Schaltern des Typs D	111
5	Untersuchungen zur Synthese funktionalisierter Monomerbausteine	115
5.1	Versuchte Synthese des Acrylsäureesters 418	116
6	Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften	119
6.1	Grundlagen des Schaltprozesses	119
6.1.1	<i>E/Z</i> -Isomerisierung von Stilben	119
6.1.2	<i>E/Z</i> -Isomerisierung der molekularen Schalter des Typs B	121
6.2	Statische Absorptionsspektren	123

6.2.1	Quantenmechanische Berechnungen der Grundzustandsenergien von Schaltern des Typs B	123
6.2.2	UV/VIS-Absorptionsspektren	126
6.3	Transiente Absorptionsspektren	130
6.3.1	Apparativer Aufbau	130
6.3.2	Änderung der Absorptionsspektren bei <i>P/M</i> -Konversion	131
6.3.3	Kinetik des Schaltprozesses und thermische Stabilitätsstudien	136
7	Zusammenfassung	144
7.1	Synthese von Schaltern des Typs A	144
7.2	Synthese von Schaltern des Typs B	147
7.3	Photophysikalische Untersuchungen	151
III	Experimenteller Teil	154
1	Allgemeine Methoden	154
2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	157
3	Synthese verwendeter Reagenzien	159
3.1	Noyori-Katalysator	159
3.1.1	(<i>R,R</i>)-1,2-Diphenylethylamin	159
3.1.2	<i>N</i> -((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-Amino-1,2-diphenylethyl)-4-methylbenzylsulfonamid ((<i>R,R</i>)-TosDPEN)	160
3.1.3	[Ru(η^6 - <i>p</i> -Cymol)(<i>R,R</i>)-TosDPEN] (Noyori-Katalysator 313)	161
4	Synthese Cyclohexenyl-basierter Schalter des Typs A	162
4.1	Synthese des Alkins 209	162
4.1.1	Cyclohexen-3,4-epoxid (205)	162
4.1.2	<i>trans</i> -2-(2-Iodphenoxy)cyclohex-3-enol (206)	163
4.1.3	<i>trans-tert</i> -Butyl(2-(2-iodphenoxy)cyclohex-3-enyloxy)dimethylsilan (207)	164
4.1.4	<i>trans-tert</i> -Butyldimethyl(2-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)cyclohex-3-enyloxy)silan (208)	165
4.1.5	<i>trans-tert</i> -Butyl(2-(2-ethinylphenoxy)cyclohex-3-enyloxy)dimethylsilan (209)	166
4.2	Synthese des Aldehyds 200	167
4.2.1	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)ethanol (203)	167

4.2.2	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)-acetaldehyd (200)	168
4.3	Synthese der Alkene 211 & 212	169
4.3.1	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(6-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)cyclohex-2-enyloxy)phenyl)but-3-in-2-ol (210)	169
4.3.2	(<i>rac</i>)-(<i>P,Z</i>)-1-(4-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-4,4a-dihydro-3 <i>H</i> -xanthen-9(9a <i>H</i>)-ylidene)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol und (<i>rac</i>)-(<i>P,Z</i>)-1-(4-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-4,4a-dihydro-1 <i>H</i> -xanthen-9(9a <i>H</i>)-ylidene)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol	170
5	Untersuchungen zur Synthese aromatischer Schalter des Typs B	173
5.1	Synthese des Alkins 230	173
5.1.1	1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)benzol (236)	173
5.1.2	1-Brom-2-(2-aminophenoxy)benzol (237)	174
5.1.3	1-Iod-2-(2-bromphenoxy)benzol (238)	175
5.1.4	1-Brom-2-(2-ethinylphenoxy)benzol (230)	176
5.2	Synthese des Propargylalkohols 228	177
5.2.1	2-(2-Naphthyloxy)ethanol (233)	177
5.2.2	2-(2-Naphthyloxy)acetaldehyd (229)	177
5.2.3	4-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)-1-(2-naphthyloxy)but-3-in-2-ol (228)	178
6	Synthese aromatischer Schalter des Typs B	180
6.1	Synthese der Stannane 254 & 270	180
6.1.1	((2-(2-Bromphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (252)	180
6.1.2	(2-(2-(Tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl-trimethylsilan (253)	181
6.1.3	2-(2-Ethinylphenoxy)phenyl-tributylstannan (254)	182
6.1.4	(2-Bromphenyl)(2-nitrophenyl)sulfan (265)	183
6.1.5	2-(2-Bromphenylthio)anilin (266)	184
6.1.6	(2-Bromphenyl)(2-iodphenyl)sulfan (267)	185
6.1.7	((2-(2-Bromphenylthio)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (268)	186
6.1.8	Trimethyl((2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)ethinyl)silan (269)	187
6.1.9	Tributyl(2-(2-ethinylphenylthio)phenyl)stannan (270)	188
6.2	Synthese der oberen Bausteine	189
6.2.1	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)essigsäure (307)	189
6.2.2	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)- <i>N</i> -methoxy- <i>N</i> -methylacetamid (308)	190
6.2.3	1-Iod-2-naphthol (273)	191
6.2.4	2-(1-Iod-2-naphthyloxy)-ethanol (274)	191

6.2.5	2-(1-Iod-2-naphthyloxy)acetaldehyd (275)	192
6.2.6	1-Brom-2-(brommethyl)naphthalin (250)	193
6.2.7	1-Brom-2-(but-3-enyl)naphthalin (251)	194
6.2.8	3-(1-Brom-2-naphthalyl)propanal (248)	195
6.3	Synthese der tetrasubstituierten Alkene	196
6.3.1	1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)-but-3-in-2-ol (255)	196
6.3.2	1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)-but-3-in-2-on (306)	197
6.3.3	(<i>S</i>)-1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)phenyl)-but-3-in-2-ol (255)	199
6.3.4	5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)pent-1-in-3-ol (256)	200
6.3.5	5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)pent-1-in-3-on (311)	201
6.3.6	<i>R</i> -5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (256)	202
6.3.7	(<i>P,S</i>)-1-(9' <i>H</i> -xanthen-9'-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (197)	203
6.3.8	(<i>P,R</i>)-4-(9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-3-ol (257)	204
6.4	Synthese S-verbrückter Propargylalkohole	205
6.4.1	1-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-4-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)but-3-in-2-ol (271)	205
6.4.2	1-(1-Iodaphthalen-2-yl)-4-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)-but-3-in-2-ol (276)	206
6.4.3	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)pent-1-in-3-ol (272)	207
7	Synthese substituierter Schalter des Typs B	209
7.1	Synthese der CF ₃ -substituierten Propargylalkohole 366 , 367 & 368	209
7.1.1	2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-(trifluormethyl)benzol (341)	209
7.1.2	((2-(2-Brom-4-(trifluoromethyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (346)	210
7.1.3	Trimethyl((2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)silan (354)	211

7.1.4	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-(trifluormethyl)phenyl)stannan (360)	212
7.1.5	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (366)	213
7.1.6	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (367)	214
7.1.7	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (368)	215
7.2	Synthese der F-substituierten Propargylalkohole 369 , 370 & 371 . . .	217
7.2.1	1-Brom-4-fluor-2-(2-nitrophenoxy)benzol (322)	217
7.2.2	1-Brom-4-fluor-2-(2-iodophenoxy)benzol (334)	218
7.2.3	((2-(2-Brom-5-fluorphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (347)	219
7.2.4	((2-(5-Fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (355)	220
7.2.5	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-4-fluorphenyl)stannan (361) . . .	221
7.2.6	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (369)	222
7.2.7	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(5-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (370)	223
7.2.8	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(5-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (371)	224
7.3	Synthese der CN-substituierten Propargylalkohole 372 , 373 & 374 . .	226
7.3.1	3-Brom-4-(2-iodophenoxy)benzotrinitril (342)	226
7.3.2	3-Brom-4-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)benzotrinitril (348)	227
7.3.3	2,2-Dimethyl-1-(3-(tributylstannyl)-4-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)phenyl)propan-1-on (357) und 3-(Tributylstannyl)-4-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)benzotrinitril (356)	228
7.3.4	1-(4-(2-Ethinylphenoxy)-3-(tributylstannyl)phenyl)-2,2-dimethylpropan-1-on (363)	229
7.3.5	4-(2-Ethinylphenoxy)-3-(tributylstannyl)benzotrinitril (362)	230
7.3.6	4-(2-(4-(1-Brom-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzotrinitril (372)	232
7.3.7	4-(2-(4-(1-Iod-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzotrinitril (373)	233
7.3.8	4-(2-(5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-3-hydroxypent-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzotrinitril (374)	234
7.4	Synthese der Methyl-substituierten Propargylalkohole 375 , 376 & 377	236

7.4.1	2-Brom-4-methyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (324)	236
7.4.2	2-(2-Brom-4-methylphenoxy)anilin (330)	237
7.4.3	2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methylbenzol (336)	238
7.4.4	((2-(2-Brom-4-methylphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (349)	239
7.4.5	Trimethyl((2-(4'-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)- silan (358)	240
7.4.6	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-methylphenyl)stannan (364) . .	241
7.4.7	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)but-3-in-2-ol (375)	242
7.4.8	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)- phenyl)but-3-in-2-ol (376)	243
7.4.9	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (377)	244
7.5	Synthese der Methoxy-substituierten Propargylalkohole 378 & 379 . .	246
7.5.1	2-Brom-4-methoxy-1-(2-nitrophenoxy)benzol (325)	246
7.5.2	2-(2-Brom-4-methoxyphenoxy)anilin (331)	247
7.5.3	2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methoxybenzol (337)	248
7.5.4	((2-(2'-Brom-4-methoxyphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (350)	249
7.5.5	((2-(4-Methoxy-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trime- thylsilan (359)	250
7.5.6	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-methoxyphenyl)stannan (365) .	251
7.5.7	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-methoxy-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)but-3-in-2-ol (378)	252
7.5.8	5-(1-Brom-2-naphthaloxy)-1-(2-(4-methoxy-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (379)	253
7.6	Untersuchungen zur Synthese von Methylendioxy-substituierten und benz- annellierten Alkinen	255
7.6.1	5-Brom-6-(2-nitrophenoxy)benzo[<i>d</i>][1,3]dioxol (323)	255
7.6.2	5-Brom-6-(2-iodphenoxy)benzo[<i>d</i>][1,3]dioxol (335)	256
7.6.3	((2-(6-Brombenzo[<i>d</i>][1,3]dioxol-5-yloxy)phenyl)ethinyl)trimethyl- silan (351)	257
7.6.4	1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)naphthalin (326)	258
7.6.5	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)anilin (332)	259
7.6.6	1-Brom-2-(2-iodphenoxy)naphthalin (338)	260
7.6.7	((2-(1-Brom-2-naphthyloxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (352)	261
7.7	Synthese der helicalen Alkene	262

7.7.1	(<i>E</i>)-1-(2-(Trifluormethyl)-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (380)	262
7.7.2	(<i>E</i>)-4-(2-(Trifluormethyl)-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-3-ol (382)	263
7.7.3	(<i>E</i>)-1-(3-Fluor-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (383)	264
7.7.4	(<i>E</i>)-9-(2-Hydroxy-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-1-yliden)-9 <i>H</i> -xanthen-2-carbonitril (384)	265
7.7.5	(<i>E</i>)-9-(2-Hydroxy-2,3-dihydrophenanthren-4(1 <i>H</i>)-yliden)-9 <i>H</i> -xanthen-2-carbonitril (385)	266
7.7.6	(<i>E</i>)-1-(2-Methyl-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (386)	267
7.7.7	(<i>E</i>)-1-(2-Methoxy-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (387)	269
8	Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Pyridin-Typs C	270
8.1	Synthese der Alkine 409 & 410	270
8.1.1	3-Fluor-2-iodpyridin (395)	270
8.1.2	2-(2-Bromphenoxy)-3-iodpyridin (396)	271
8.1.3	2-(2-Bromphenoxy)-3-((trimethylsilyl)ethinyl)pyridin (398)	272
8.1.4	2-(2-Bromphenoxy)-3-ethinylpyridin (409)	273
8.1.5	2-(2-Iodphenoxy)-3-iodpyridin (397)	274
8.1.6	2-(2-Iodphenoxy)-3-((trimethylsilyl)ethinyl)pyridin (399)	275
8.1.7	2-(2-Iodphenoxy)-3-ethinylpyridin (410)	276
9	Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Lacton-Typs D	277
9.1	Synthese des Propargylalkohols 412	277
9.1.1	2-((Trimethylsilyl)ethinyl)phenol (414)	277
9.1.2	2-Ethinylphenol (415)	278
9.1.3	2-(4-(1-Brom-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenol (412)	279
10	Untersuchungen zur Synthese von funktionalisierten Monomerbausteinen	280
10.1	Synthese des Alkohols 419	280
10.1.1	6-Bromohexanol (421)	280
10.1.2	2-(6-Bromhexyloxy)tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran (422)	281
10.1.3	(2-(2-(5-(1-Brom-2-naphthyl)-3-(6-(tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yloxy)hexyloxy)pent-1-ynyl)phenoxy)phenyl)tributylstannan (425)	281

10.1.4	6-(5-(1-Brom-2-naphthyl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)-pent-1-in-3-yloxy)hexan-1-ol (419)	283
IV	Anhang	285
1	Kristallstrukturen	285
2	Berechnete TD-DFT-Übergänge von OS-1 und OS-2	286
3	UV/VIS-Spektren	289
3.1	Änderung der Absorptionsspektren unter Bestrahlung	289
3.2	Photochemische Schaltuntersuchungen	294
4	Abkürzungen	298
5	Literatur	300
6	Danksagung	308
7	Lebenslauf	311

Teil I

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Die zentrale Rolle der Chemie in unserer heutigen Gesellschaft kann abgelesen werden an der Zahl der chemischen Produkte des alltäglichen Lebens, z.B. Hochleistungsmaterialien, Petrochemikalien oder Pharmazeutika. Besonders auf dem Gebiet der Hochleistungsmaterialien, seien es Keramikwerkstoffe, Verbundmaterialien oder Substanzen mit flüssigkristallinen Eigenschaften haben sich in den letzten 30 Jahren bemerkenswerte Fortschritte gezeigt. Dabei stellen vor allem molekulare Maschinen, Schalt- und Logikelemente ein Forschungsgebiet in seiner frühen Blütezeit dar, welches ein hohes Potential aufweist.^{1,2}

Molekulare Schalter sind ein vielversprechender Ansatz für die zukünftige Datenspeicherung, vor allem wenn man den Aspekt des ständigen Fortschreitens der Miniaturisierung berücksichtigt. Besonders neuartige optische Halbleiter-Elemente werden aufgrund der Vorteile bei der Speicherung und dem Auslesen von Informationen durch Licht zukünftig eine bedeutende Rolle spielen. Abgesehen von der bisher noch relativ geringen Belastbarkeit mangelt es an effizienten Syntheseverfahren für entsprechende photoschaltbare Moleküle. Eine Synthese, die neben akademischem auch noch wirtschaftliches Interesse hervorrufen soll, muss sich vor allem durch seine Effizienz und Ökonomie auszeichnen. Durch die Kombination mehrerer bindungsbildender Teilschritte in einer Umsetzung bieten Domino-Reaktionen eine Möglichkeit zum effizienten Aufbau komplexer Strukturen bei gleichzeitiger Verringerung der Zahl individueller Synthesestufen. Die ökonomischen und ökologischen Vorteile dieses Ansatzes werden insbesondere bei der Betrachtung der Mengen an benötigten Reagenzien und Lösungsmitteln sowie an erhaltenen Abfallprodukten deutlich, die im Vergleich zur klassischen Bildung einzelner Bindungen mit anschließenden Aufarbeitungs- und Reinigungsschritten erheblich reduziert werden können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der effizienten Synthese von neuen molekularen Schaltern unter Einsatz verschiedener palladiumkatalysierter Dominoreaktionen und deren Untersuchung auf ihre statischen und dynamischen Photoeigenschaften.

2 Molekulare Schalter

2.1 Grundlagen molekularer Schalter

Die Entwicklung von organischen Materialien, die eine kontrollierte Bewegung auf molekularer Ebene erlauben, ist eine wichtige Voraussetzung für den Aufbau von Nanoschaltern und Nanomotoren.^{1,2} Vor allem für die zukünftige Datenspeicherung stellt das Design molekularer Schalter einen neuen Ansatz mit großer Zukunftsperspektive dar.^{3,4}

So kann in jüngster Zeit eine Abwendung von den klassischen elektronischen Halbleiterelementen zu digitalen optischen Systemen beobachtet werden. Dies ist zum Einen auf die Notwendigkeit der weiteren Miniaturisierung und auf die Vorteile der Speicherung und des Auslesens von Informationen durch Licht zurückzuführen. Wenngleich bei der Datenspeicherung mit Systemen aus anorganischen Materialien ein exzellentes Know-How besteht, haben diese Systeme den Nachteil, dass Feineinstellungen und eine Identifizierung einzelner Strukturen nur begrenzt möglich sind. In dieser Hinsicht sind molekulare Schalter die auf organischen Materialien beruhen von großem Vorteil, da sie Strukturvariationen und damit eine Optimierung wichtiger Eigenschaften wie die photochemische und thermische Stabilität ermöglichen.⁵

Die grundlegende Voraussetzung bei der Entwicklung von molekularen Schaltern ist eine Bistabilität von zwei Zuständen, die durch äußere Stimuli wie Photonen, Elektronentransfer, Komplexierungsreaktionen, Druck, die Verwendung magnetischer oder elektrischer Felder sowie chemische Reaktionen ineinander überführt werden können.⁶



Bei photosensitiven Systemen ist die grundlegende Eigenschaft der Photochromismus. Nach H. Dürr lässt er sich als reversible Strukturänderung zwischen zwei Zuständen durch elektromagnetische Strahlung definieren, wobei beide Formen unterschiedliche Absorptionsspektren aufweisen.⁷



Dabei sind die Anforderungen⁸ an die verwendeten Systeme vor allem

- hohe Ermüdungsresistenz (hohe Anzahl wiederholbarer Schaltcyclen)
- thermische Stabilität
- Detektierbarkeit beider Formen
- ein Auslesen ohne Veränderung des Speicherzustands

Eine weiteres wünschenswertes Attribut ist die Möglichkeit, beide Zustandsformen separat und *selektiv* zu adressieren, wobei sehr kurze Schaltzeiten für eine moderne Anwendung erforderlich sind.⁹

2.2 Optische molekulare Schalter

Von der Vielzahl möglicher photochromer Verbindungen, welche sich potentiell als Datenspeicherungssysteme einsetzen lassen, erfüllen nur wenige den Großteil der oben aufgeführten Anforderungen. Typische Beispiele reversibler photochromer Prozesse sind *cis/trans*-Isomerisierungen oder Photocyclisierungsreaktionen.

Das am häufigsten "eingesetzte" Molekül und damit Archetypus molekularer Schalter lässt sich mit Retinal im menschlichen Auge finden. Durch die Absorption von Photonen geeigneter Wellenlängen ($\lambda_{max} = 498 \text{ nm}$) findet eine Isomerisierung von *all-trans*-Retinal (**1**) zu 11-*cis*-Retinal (**2**) statt. Dadurch kommt es zu einer Konformationsänderung im Opsin, was über die Aktivierung des G-Proteins Transducin zur Auslösung der visuellen Signaltransduktion führt.^{10,11}

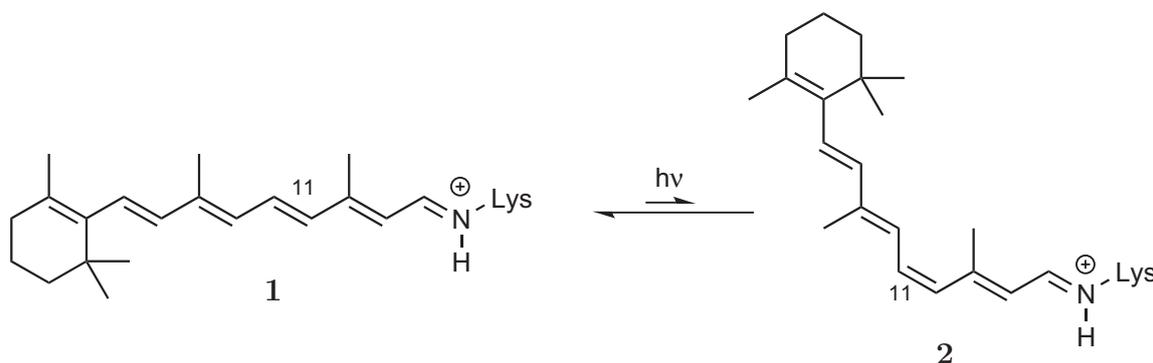


Abbildung 1: Isomerisierung von Lysin-gebundenem *all-trans*-Retinal (**1**) zu 11-*cis*-Retinal (**2**) im Rhodopsin.

Die ersten molekularen Schalter basierten mit Azobenzolen auf Systemen, welche die *cis/trans*-Isomerisierungsreaktion von Retinal nachahmen. Der Nachteil dieser Systeme liegt vor allem in der äußerst geringen thermischen Stabilität, außerdem findet der Lesevorgang im Absorptionsband des Azobenzols statt, wodurch nachträglich eine Veränderung des photostationären Gleichgewichts eintritt. Wenngleich solche Verbindungen für eine permanente Datenspeicherung nur in ausgewählten Fällen geeignet sind, lassen sie sich erfolgreich in der Photopharmakologie einsetzen, z.B. zur gezielten Induktion molekularer Rezeptoren in der Untersuchung spannungsabhängiger Kaliumkanäle (s. Abb. 2).¹²

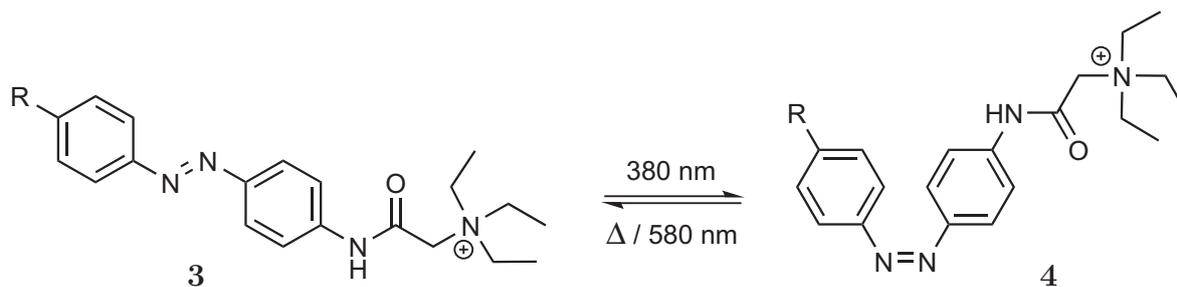


Abbildung 2: Isomerisierung von funktionalisierten Azobenzolen zum Einsatz als photochrome Liganden nach D. Trauner.

Die Klasse der heute am besten erforschten photochromen Systeme sind die Diarylethene. Diese unterlaufen, abgesehen von einer für Schaltersysteme uninteressanten *cis/trans*-Isomerisierung, photoinduziert eine 6π -Elektrocyclisierung, wodurch sich die beiden Zustände - *open* ("O-Form", **5**) und *closed* ("C-Form", **6**) - stark in ihrem Absorptionsspektrum unterscheiden. Während Stilben als Grundkörper aufgrund einer leicht ablaufenden oxidativen Aromatisierung zum Phenanthren sowie einer [2+2]-Dimerisierung nicht für eine technische Nutzung geeignet ist, wurde eine Vielzahl davon abgeleiteter Systeme untersucht (s. Abb. 3).

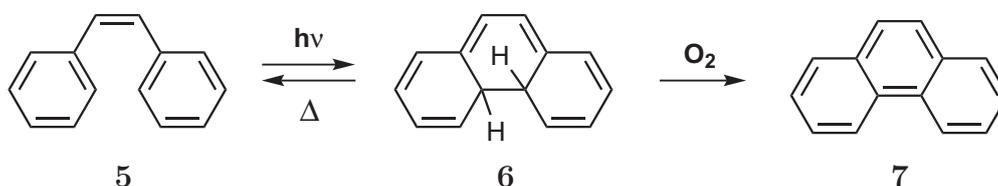


Abbildung 3: Elektrocyclisierung von Stilben und oxidative Aromatisierung zu Phenanthren.

Dabei haben sich die akzeptorsubstituierten Diarylethene, welche intensiv im Arbeitskreis von M. Irie untersucht wurden, als besonders geeignet erwiesen (s. Abb. 4).¹³ Die Substitution des Phenylrestes durch Thiophen erhöht die thermische Lebensdauer der C-Form drastisch, der Austausch der Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylreste verhindert einen oxidativen Abbau zu Phenanthrenderivaten. Der Einsatz verschieden substituierter oder annellierter Thiophenderivate ermöglicht eine Steuerung des Absorptionsspektrums, wodurch fast der ganze UV/VIS-Bereich zugänglich ist. Die Vorteile der meistens polyfluorierten Systeme sind eine hohe Ermüdungsresistenz, die einfache Detektion der beiden unterschiedlichen Zustände, ihre thermische Stabilität und eine mäßige bis exzellente Quantenausbeute von $\Phi = 0.0025\text{--}0.5$ (s. Tab. 1).

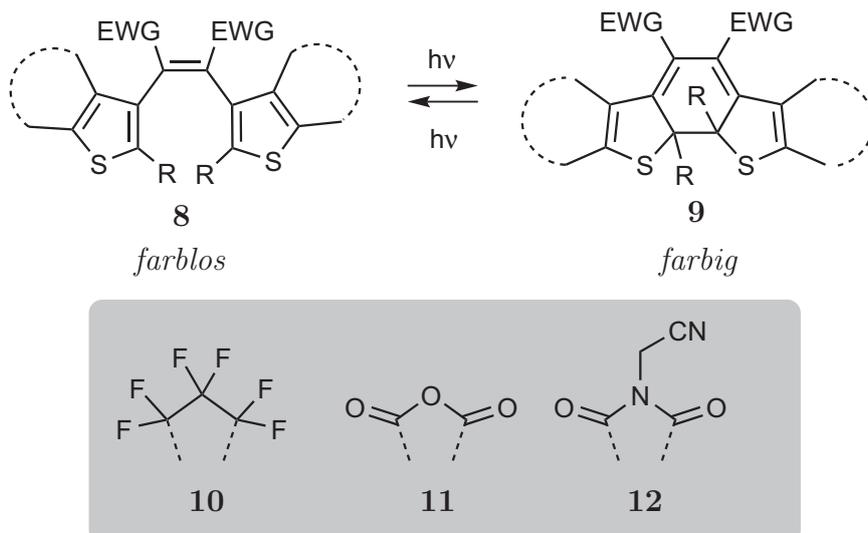


Abbildung 4: Diarylethene nach M. Irie.

Der größte Nachteil solcher Schaltsysteme ist die aufwendige Synthese der fluorinierten Derivate, vor allem wenn unsymmetrisch substituierte Olefine erhalten werden sollen.

Verbindung	Lebenszeit $\tau_{1/2}$	Anzahl Schaltcyclen
	>12 h bei 80 °C	200 (Luft)/>850 (Vakuum)
	>12 h bei 80 °C	>13000 (Luft)
	>90 Tage bei 80 °C >5 Jahre bei RT	70 (Luft)/480 (Vakuum)

Tabelle 1: Thermische Stabilität und Ermüdungsresistenz von Diarylethenen.¹³

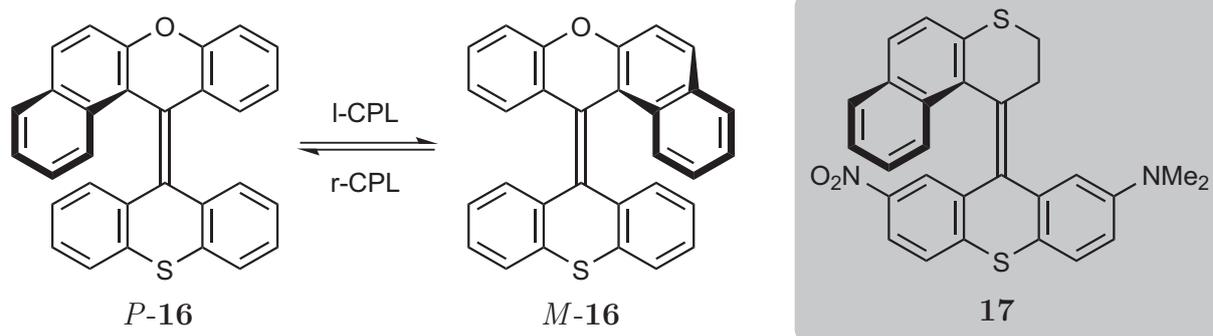


Abbildung 6: *P/M*-Isomerisierung von sterisch überfrachteten, helicalen Alkenen nach B.L. Feringa.

Bei Molekülen des Typs **16** gibt es keine *E/Z*-Isomere, weswegen eine reine Umwandlung des *P*-Enantiomers in seine *M*-Form stattfindet. Obwohl durch die Verwendung von racemischem Material eine Anreicherung eines Enantiomers durch den Einsatz circular polarisierten Lichtes stattfinden kann, wurden lediglich *ee*-Werte von 0.7% erreicht. Bedeutend höhere Stereoselektivitäten können durch die Verwendung von Molekülen mit diastereomeren Zuständen wie z.B. dem unsymmetrisch substituierten Alken **17** erreicht werden. Hier findet eine Isomerisierung vom (*P,E*)- zum (*M,Z*)-Diastereomer statt, welche sich durch die Verwendung von Licht mit zwei verschiedenen Wellenlängen ($\lambda_1 = 365 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 435 \text{ nm}$) erreichen ließ.¹⁸

Durch das Einführen eines stereogenen Zentrums konnten weiterhin unidirektionale molekulare Motoren verwirklicht werden. Während Motoren der ersten Generation eine C_2 -symmetrische Struktur aufwiesen (**18**),¹⁷ sind Moleküle der 2. Generation in einen symmetrischen unteren Teil (Stator) und einem beweglichen oberen Teil (Rotor) aufgeteilt (s. Abb. 7).

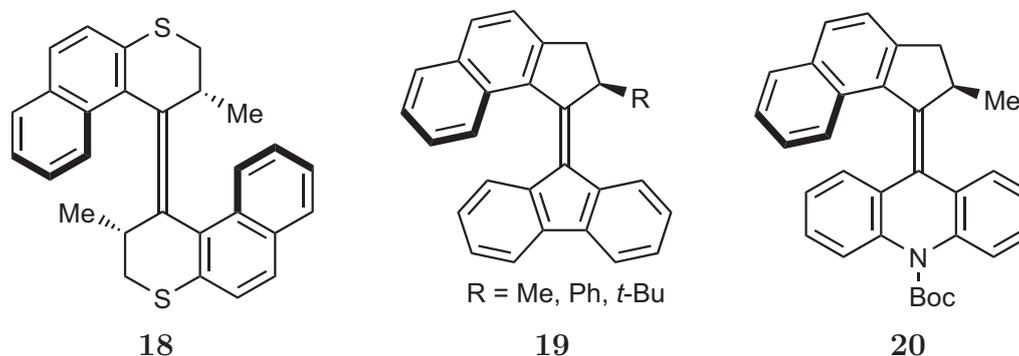


Abbildung 7: Ausgewählte molekulare Rotoren der 1. (**18**) und 2. Generation (**19**, **20**).

Das Prinzip der unidirektionalen Rotation basiert auf zwei photoinduzierten und zwei thermischen Isomerisierungsschritten. Dabei findet im ersten Schritt die lichtinduzierte

E/Z-Isomerisierung von (*M,Z*)-**21** zu (*P,E*)-**21** statt, bei der die axiale Methylgruppe in der *P*-Form in die äquatoriale Position gezwungen wird. Wie in der Halbsesseldarstellung ersichtlich entsteht dadurch eine ungünstige 1,3-Allylspannung, der das System bei erhöhter Temperatur durch eine *P/M*-Isomerisierung zu (*M,E*)-**21** ausweicht. Von dort wird lichtinduziert wieder eine *E/Z*-Isomerisierung, gefolgt von einer thermischen Umlagerung vollführt, um zum Ausgangspunkt zu kommen. Da die thermischen Schritte keine Gleichgewichtsreaktionen darstellen, ist der gesamte Zyklus unidirektional (s. Abb. 8).

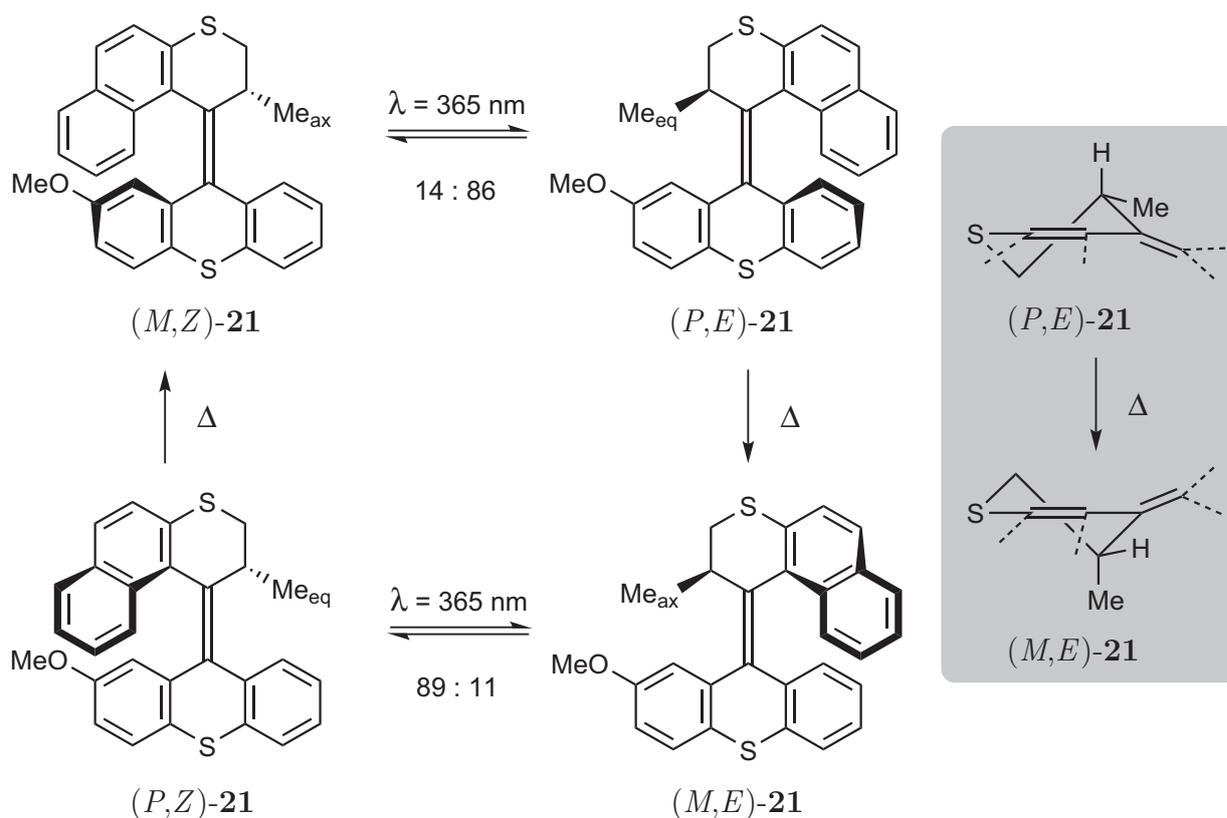


Abbildung 8: Schrittweiser Mechanismus der unidirektionalen Rotoren nach Feringa. Zusätzliche Halbsessel-Darstellung von (*P,E*)-**21** und (*M,E*)-**21** zur Verdeutlichung des thermischen Isomerisierungsschrittes.

Die photochemischen Isomerisierungen verlaufen äußerst schnell, so dass der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt die thermische *P/M*-Umwandlung darstellt. Bei Motoren der ersten Generation findet bei Raumtemperatur keine Umlagerung der instabilen Form statt, während in der zweiten Generation vor allem die Reduktion der Ringgröße des oberen Teils zu einer drastischen Reduktion der Isomerisierungsbarriere führte (**19**, $R=t\text{Bu}$, $\tau_{1/2} = 5.74 \text{ ms}$). Besonders bemerkenswert ist eine aktuelle Untersuchung, bei der die Einführung von Acridan als Stator (**20**, vgl. Abb. 7) in einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 574 \text{ ns}$ resultiert.¹⁶

Abgesehen von den erwähnten Schaltsystemen sind vor allem noch Spiropyrane/Spiroxazine sowie Alkyldicycloalkane von Interesse.^{8,19,20} Zusätzlich gibt es Untersuchungen zum Einsatz von Bacteriorhodopsin als Schalter und Speicherelement.²¹

2.3 Ausgewählte Synthesen tetrasubstituierter Alkene

Die erste Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs **16** wurde bereits 1977 von H. Wynberg und B.L. Feringa publiziert,²² allerdings wurde deren Potential als molekulare Schalter erst deutlich später erkannt.¹⁷ Die zentrale Doppelbindung z.B. in **19** konnte mit der *Barton-Kellogg*-Methode^{23,24} aus dem Thioketon **22** und der Diazoverbindung **23** *via* **24** aufgebaut werden (siehe Abb. 9).

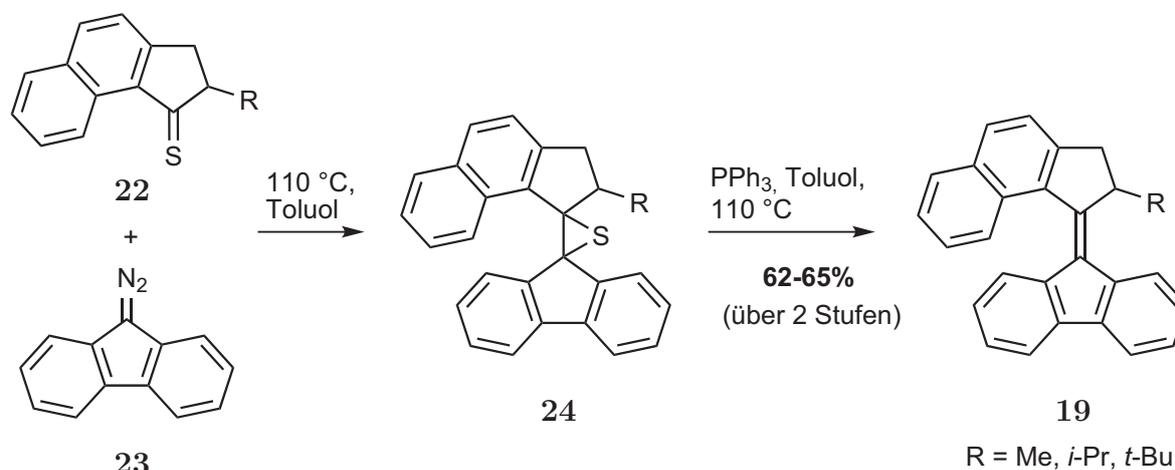


Abbildung 9: Synthese tetrasubstituierter Alkene nach *B. L. Feringa*.

Aufgrund der eingesetzten Reaktionsbedingungen war eine enantioselektive Synthese unter Verwendung der *Barton-Kellogg*-Methode bis vor kurzem nicht möglich. Anfang dieses Jahres wurde von B.L. Feringa jedoch der Aufbau enantiomerenangereicherter helicaler Alkene beschrieben.²⁵ Abgesehen von der umständlichen Syntheseroute unter partieller Racemisierung des Edukts sind auf diesem Weg allerdings lediglich Enantiomerenüberschüsse von maximal 84% erreichbar. Die enantiomerenreine Verbindung war zwar durch Umkristallisation aus polar-protischen Lösungsmitteln zugänglich, diese Route führt aber zu einer allgemein deutlich verringerten Ausbeute und erfüllt nicht die heutigen Anforderungen moderner Synthesechemie - Effizienz, Eleganz sowie die Reduktion von Abfallprodukten.

Der Einsatz von Übergangsmetallkatalysierten Domino-Reaktionen stellt einen viel effizienteren Ansatz zum Aufbau der synthetisch schwer zugänglichen tetrasubstituierten Alkene dar. Diese Überlegung resultierte in mehreren Synthesen unterschiedlicher Systeme in den letzten Jahren.^{26–29}

Lautens und Mitarbeiter²⁶ berichteten kürzlich von der Synthese tetrasubstituierter Alkene unter Verwendung der Methodik von Catellani^{30,31}. Dabei wurde Norbornadien (**25**) sowohl als Katalysator wie auch als Kupplungspartner eingesetzt, welches vier C-C-Bindungsknüpfungen, darunter zwei C-H-Aktivierungen, ermöglicht (s. Abb. 10).

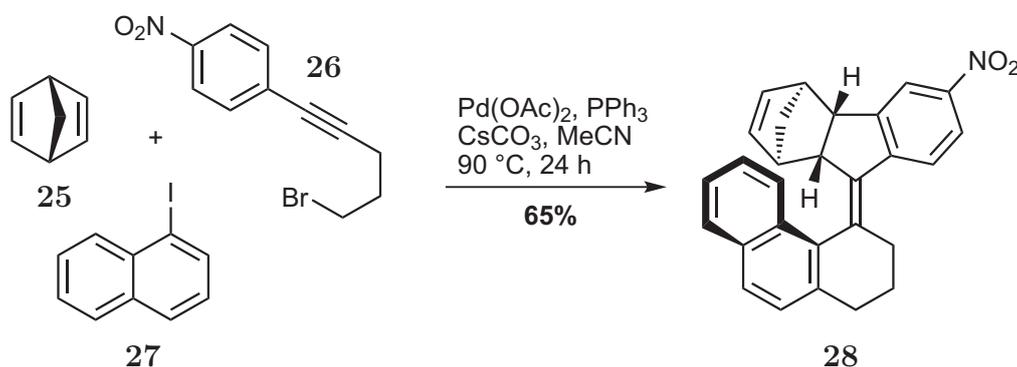


Abbildung 10: Norbornadien-vermittelter Domino-Prozess zur Synthese helicaler Alkene nach M. Lautens.

Der Mechanismus des sogenannten *Catellani*-Prozesses wurde experimentell im Detail erforscht und ist gut verstanden.³⁰ Nach der *in situ*-Bildung des Pd⁰-Komplexes findet eine oxidative Addition des Aryliodids statt. Komplex **29** addiert Norbornadien (**25**) in einer Carbopalladierung zu **30**, welches von einer oxidativen Addition des Alkylbromids **26** zum Pd-Komplex **32** gefolgt wird. Eine reduktive Eliminierung knüpft die Aryl-Alkylbindung zu **33**, welches anschließend eine Retrocarbopalladierung unter Freisetzung von Norbornadien zu **34** durchläuft. Die Aryl-Pd-Spezies schließt durch Angriff an die Dreifachbindung den sechsgliedrigen Ring des Tetrahydrophenanthrens unter Ausbildung einer Vinyl-Pd-Bindung. Da für **35** eine β -Hydrideliminierung nicht möglich ist, wird im letzten Teil wieder Norbornadien in einer Carbopalladierung addiert und, analog zu **30**, von einer CH-Aktivierung gefolgt. **37** wird reduktiv zum tetrasubstituierten Alken **28** unter Regeneration der Pd⁰-Spezies eliminiert (s. Abb. 11).

Ein Übergangsmetallkatalysierter Domino-Prozess zur Synthese substituierter Oxindole **42** wurde von J. Zhu und Mitarbeitern publiziert.²⁷ Dabei findet im ersten Schritt eine Palladium(0)-katalysierte Sonogashira-Kupplung des Propiolamids **38** und des Aryliodids **39** unter Bildung von **40** statt. Anschließend erfolgt eine Carbopalladierung der Dreifachbindung durch ein Arylpalladium-Intermediat, das zuvor in einer oxidativen

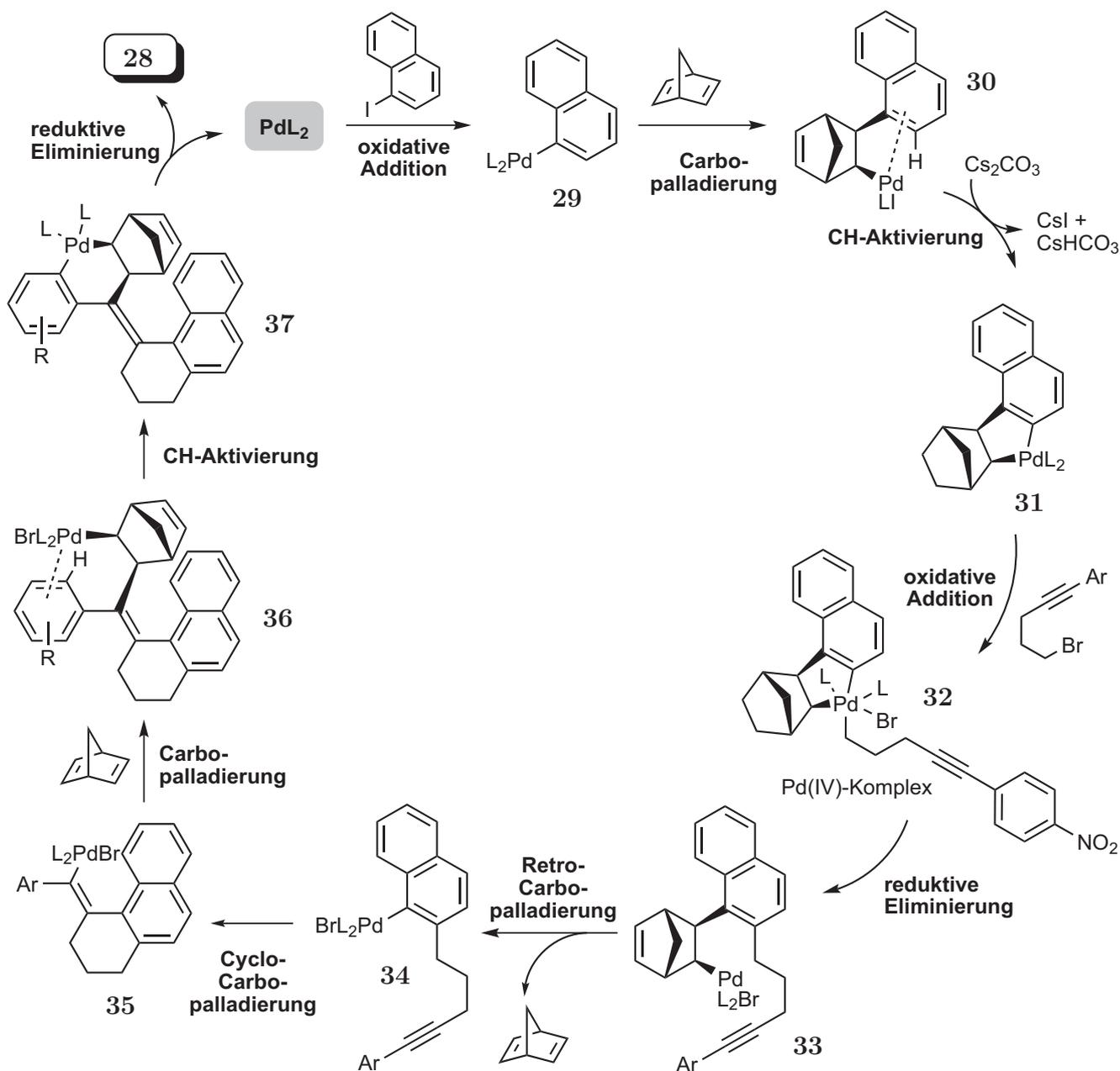


Abbildung 11: Katalysezyklus zum Aufbau tetrasubstituierter Alkene nach M. Lautens.²⁶

Addition von einem zweiten Molekül von **39** an eine Palladium(0)-Spezies erhalten wurde. Da im gebildeten Vinylpalladium-Komplex **41** keine Möglichkeit zur Termination in einer β -Hydrideliminierung besteht, erfolgt ein Ringschluss zum Oxindol **42** unter Aktivierung einer aromatischen $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Bindung (s. Abb. 12).

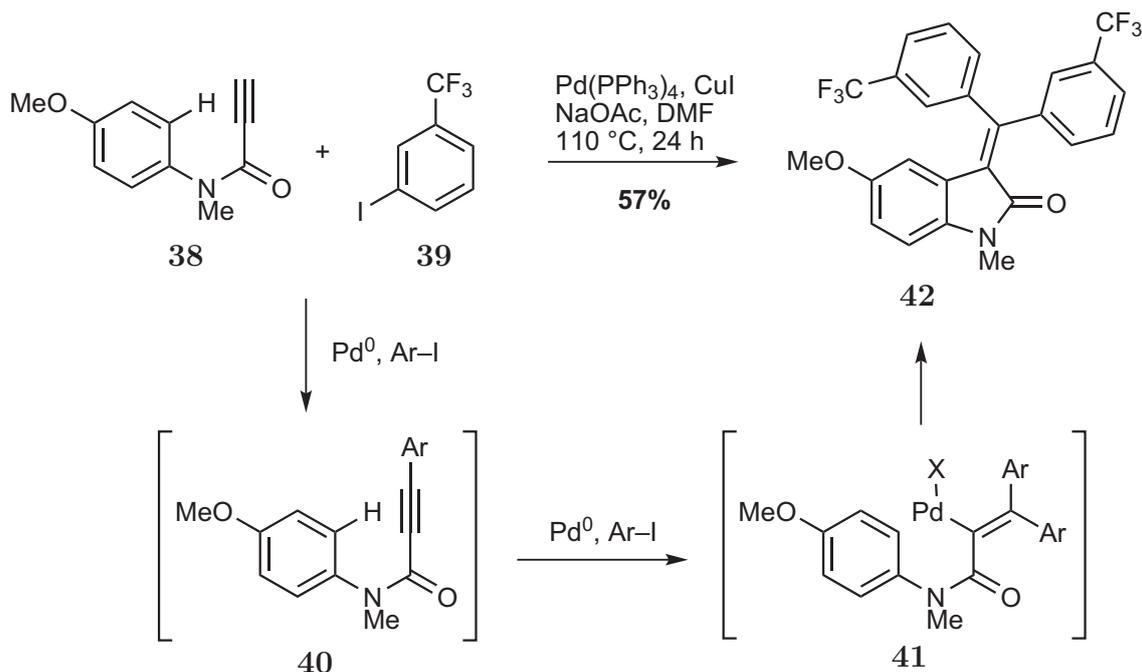
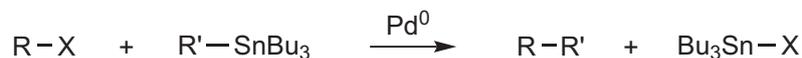


Abbildung 12: Palladium-katalysierter Domino-Prozess zur Synthese substituierter Oxindole nach J. Zhu.²⁷

Weitere Methodiken im allgemeinen zum Aufbau tetrasubstituierter Alkene, abgesehen von Carbonylolefinierungen, sind unter anderem Carbometallierungen von Alkinen,^{32,33} Olefin-Metathese³⁴, Domino [2+2]-Cycloadditions/Retro-Elektrocyclisierungsreaktionen,³⁵ sowie eine Vielzahl weiterer Ansätze.³⁶

3 Stille-Reaktion

Die Stille-Reaktion hat sich neben der Suzuki-Reaktion von bororganischen Verbindungen als eine der generellsten und selektivsten palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen etabliert.³⁷⁻³⁹



Die ersten Kupplungen von Organozinnverbindungen mit organischen Elektrophilen stammen von Eaborn und Kosugi,⁴⁰ aber erst die umfassenden synthetischen und mechanistischen Studien von Stille und Mitarbeitern haben diese Reaktion zu einer Standardmethode der organischen Synthesechemie gemacht. Ihre Toleranz gegenüber den meisten funktionellen Gruppen macht die Stille-Kupplung besonders effizient für Umwandlungen an hoch funktionalisierten Molekülen.

3.1 Mechanistische Aspekte

J.K. Stille veröffentlichte 1986 einen allgemeinen Mechanismus der Stille Reaktion, der heute als akzeptiert gilt.⁴¹ Alle palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen folgen einem allgemeinen Schema: oxidative Addition an Pd⁰, Transmetallierung, reduktive Eliminierung (zusätzlich können Isomerisierungen stattfinden).

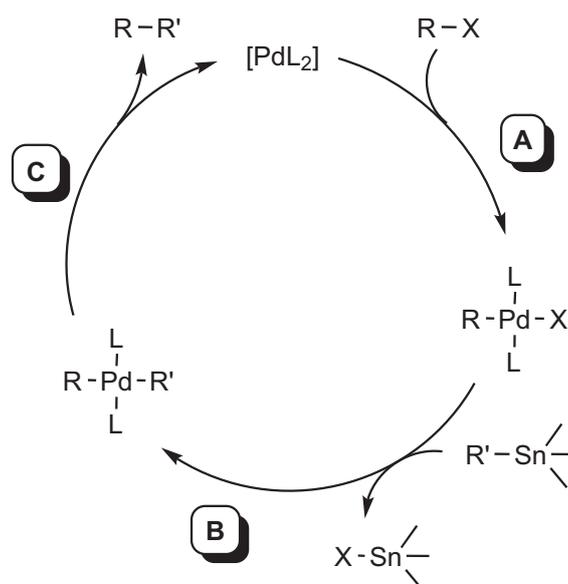


Abbildung 13: Allgemeiner Mechanismus der Stille-Reaktion.⁴¹ **A** = oxidative Addition, **B** = Transmetallierung, **C** = reduktive Eliminierung.

Die Transmetallierung stellt im Regelfall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

dar. Der in Abbildung 13 dargestellte Mechanismus ist allerdings sehr allgemein und zeigt nicht die tatsächliche Komplexität der Schritte.⁴²

Als katalytisch aktive Spezies wird ein 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex vom Typ PdL_2 angenommen, der koordinativ ungesättigt und dadurch reaktiv ist. Dessen Existenz konnte vor kurzem massenspektrometrisch bestätigt werden.⁴³ Bei sterisch stark anspruchsvollen Liganden wie z.B. $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ist die aktive Spezies nur der monosubstituierte Komplex $[\text{PdL}]$, eine hochreaktive 12-Elektronen-Spezies.⁴⁴ Der Komplex kann entweder durch die direkte Zugabe einer Palladium(0)-Spezies (z.B. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) über Abspaltung von Liganden oder durch eine *in situ*-Reduktion einer geeigneten Palladium(II)-Verbindung generiert werden.⁴⁵ Allgemein wird zwar eine zweifach koordinierte Spezies formuliert, neuere Arbeiten zeigen jedoch, dass auch dreifach koordinierte, anionische Palladium-Komplexe entsprechende katalytische Eigenschaften aufweisen.⁴⁶

3.1.1 Oxidative Addition

Die oxidative Addition von organischen Elektrophilen (Halogeniden, Sulfonaten und ähnlichen Verbindungen) an Pd^0 ist der erste Schritt von Kreuzkupplungen und Heck-Reaktionen.

Die oxidative Addition von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-X}$ -Elektrophilen an Pd^0 -Komplexe $[\text{PdL}_4]$ (L=Phosphan) ist normalerweise ein assoziativer bimolekularer Prozess ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion), das Additionsprodukt entsteht anschließend durch Anlagerung des Anions an das Metallzentrum. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von den Liganden am Metallzentrum nimmt die oxidative Addition von Allylhalogeniden einen unterschiedlichen stereochemischen Verlauf. Die Konfiguration des Produkts ist ein Ergebnis der oxidativen Addition,

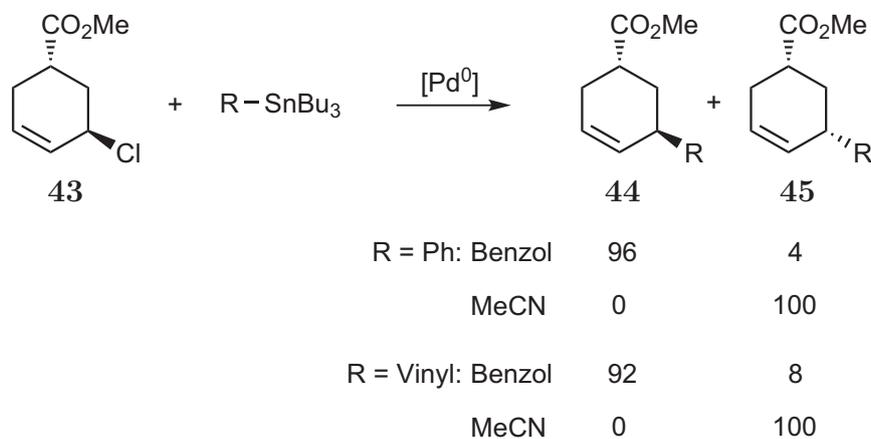


Abbildung 14: Der Effekt der Lösungsmittelpolarität in stereoselektiven Kupplungen.

die in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie Benzol, CH_2Cl_2 , THF oder Aceton unter vollständiger oder nahezu vollständiger Retention der Konfiguration verläuft. Dagegen beobachtet man in polaren koordinierenden Lösungsmitteln wie MeCN oder DMSO vollständige oder nahezu vollständige Konfigurationsumkehr (vgl. Abb. 14).^{47–49}

Viele Untersuchungen beschäftigen sich mit den Mechanismen der oxidativen Addition von Aryl- und Alkenylhalogeniden und -triflaten ($\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ -Elektrophilen), da diese Verbindungen am häufigsten als organische Elektrophile in Stille-Reaktionen eingesetzt werden. Wie experimentell und theoretisch bestätigt wurde, beginnt die oxidative Addition durch *cis*-Addition des Aryl/Alkenylhalogenids an den Pd^0 -Komplex. Mechanistisch wird dabei eine konzertierte Wechselwirkung zwischen der reaktiven $[\text{PdL}_2]$ - oder $[\text{Pd}(\text{L-L})]$ -Spezies (L-L =Diphosphan) und dem Halogenid R-X in einem Dreizentren-Übergangszustand (**47** & **50**) angenommen. Zunächst gebildete *cis*- $[\text{PdRXL}_2]$ -Komplexe mit einzähnigen Phosphanliganden (**48**) können zu den stabileren *trans*- $[\text{PdRXL}_2]$ -Komplexen (**49**) isomerisieren (Abb. 15).

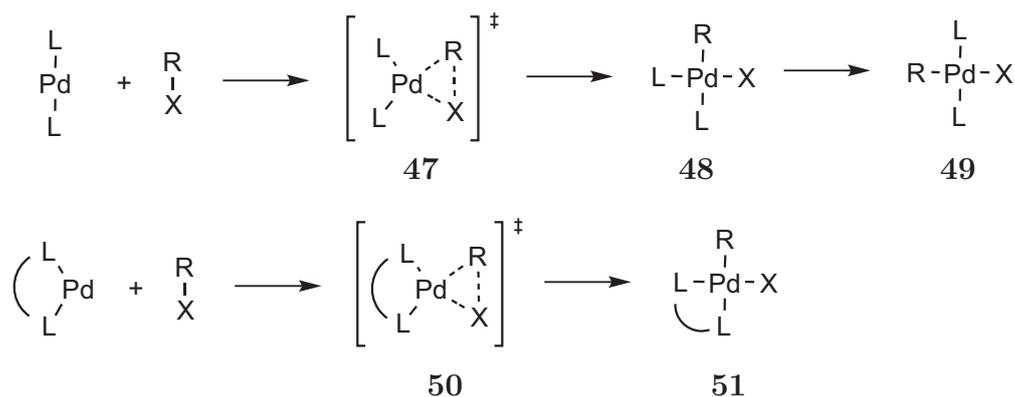


Abbildung 15: Oxidative Addition an $[\text{PdL}_2]$ - oder $[\text{Pd}(\text{L-L})]$.

Für die *cis-trans*-Isomerisierung von Produkten der oxidativen Addition (*cis*-Komplex **48**) wurden in einer Modellreaktion zwei Hauptreaktionspfade gefunden, die entweder über einen direkten oder einen lösungsmittelunterstützten assoziativen Austausch von PPh_3 gegen einen Halogenidliganden eines zweiten Palladiumkomplexes verlaufen. Dabei entsteht aus **52** ein einfach iodoverbrücktes Intermediat **53**, das sich in den entsprechenden *trans*-Komplex **54** umlagert (s. Abb. 16).⁵⁰

Der Einsatz elektronenreicher Liganden (z.B. $\text{P}(n\text{-Bu})_3$, $\text{P}(t\text{-Bu})_3$) erhöht die Elektrodichte am Palladium und beschleunigt die oxidative Addition.

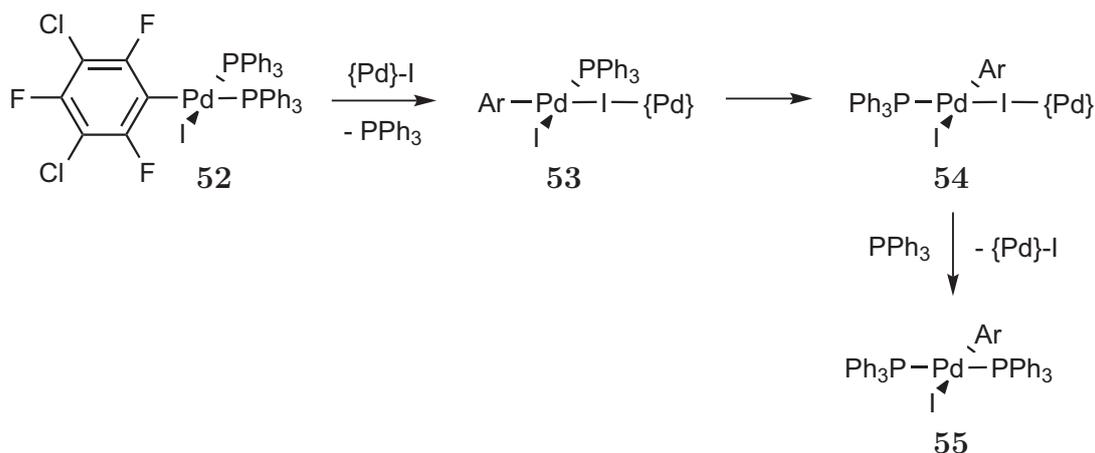
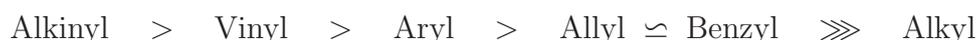


Abbildung 16: Modellreaktion der *cis-trans*-Isomerisierung.

3.1.2 Transmetallierung

Einer der Gründe für die Beliebtheit der Stille-Reaktion in der modernen organischen Synthese ist die Umsetzbarkeit von Organozinnverbindungen unter neutralen Bedingungen und ihr guter präparativer Zugang. Ihre Stabilität und Toleranz gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen ist größtenteils auf die geringe Polarität der Sn-C-Bindung zurückzuführen. In dieser Hinsicht ähnelt die Stille-Reaktion den Reaktionen mit Bor- (Suzuki-Kupplung) oder Siliciumverbindungen (Hiyama-Kupplung), während sie sich von Kupplungen mit polareren Organometallverbindungen (z.B. Grignard-Reagenzien in der Kumada-Reaktion oder Zinkverbindungen in der Negishi-Reaktion) unterscheidet. Man kann davon ausgehen, dass die Polarität des Organometallnucleophils eine wichtige Rolle für den Mechanismus der Transmetallierung spielt und sich die Erkenntnisse um den Mechanismus des Transmetallierungsschrittes der Stille- auf die Suzuki- und Hiyama-Kupplung übertragen lassen (*vice versa*). Um den Mechanismus der Transmetallierung zu verstehen muss sowohl die Koordinationssphäre des Pd(II)-Intermediats als auch die Geometrie der Zinnspezies im Übergangszustand mitbetrachtet werden.

Im Falle eines unterschiedlich substituierten Stannans wird der Rest übertragen, welcher die höchste Migrationsgeschwindigkeit aufweist. Die Reihenfolge der Transmetallierungsgeschwindigkeit verhält sich dabei wie folgt:



Der erste Schritt der Transmetallierung ist ein assoziativer Ligandenaustausch gegen ein Lösungsmittelmolekül zum Komplex [PdRXL(S)] (**57**) oder in manchen Fällen zu [PdRL₂(S)] (**56**, vor allem bei X = OTf) (s. Abb. 17).

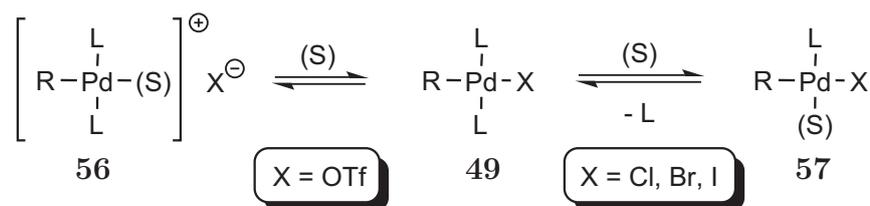


Abbildung 17: Vergleichgewicht des Transmetallierungsschrittes.

Generell werden zwei Mechanismen in Betracht gezogen:

- S_E2 -offener Übergangszustand und
- S_E2 -cyclischer Übergangszustand

Im offenen ÜZ trägt das Zinn eine positive Ladung. Diese Übergangszustände treten in hochpolaren und/oder nucleophilen Lösungsmitteln auf, welche die positive Ladung zu stabilisieren vermögen. Elektrophile Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln scheinen stattdessen nach dem S_E2 -cyclischen ÜZ zu verlaufen (s. Abb. 18)

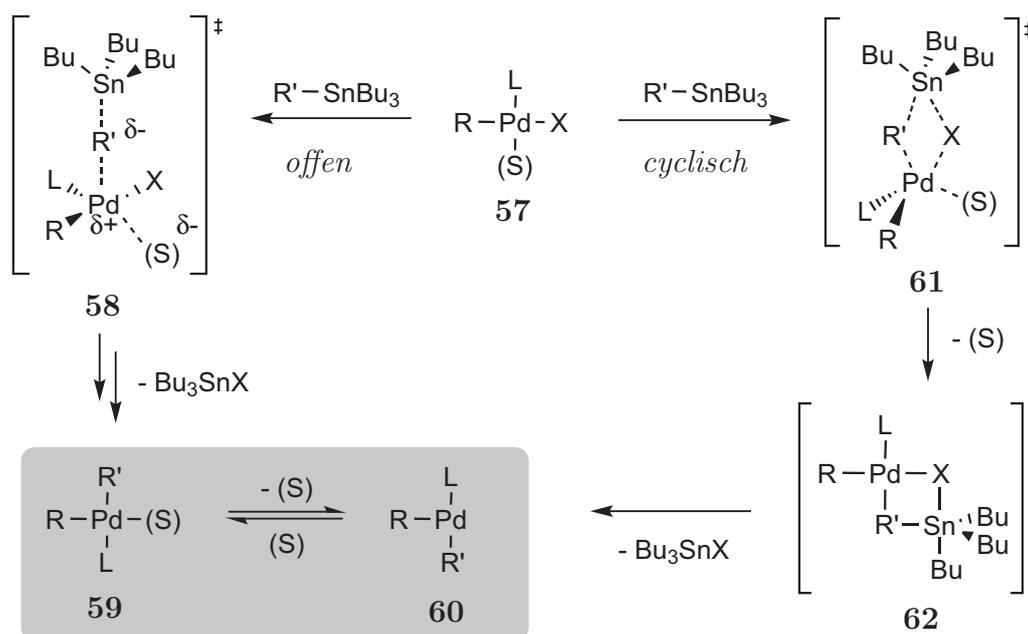


Abbildung 18: Konkurrenz von offenem und geschlossenem S_E2 -Übergangszustand bei der Transmetallierung.

Der offene Übergangszustand verläuft entweder unter Substitution der Abgangsgruppe X oder eines Solvensmoleküls, z.B. wenn die Transmetallierung aufgrund der Verwendung eines Triflats (X = OTf) am Komplex **56** stattfindet und nicht an **57** (vgl. Abb. 17). Der Mechanismus der Bildung von **59** nach Durchlaufen von **58** ist stark vom jeweiligen System - Lösungsmittel, Liganden und der Abgangsgruppe - abhängig. Sind keine verbrückenden Liganden am Metallzentrum koordiniert, wird ebenfalls ein offe-

ner Übergangszustand durchlaufen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass offene Mechanismen auch bei Halogenokomplexen aktiv sind, vorausgesetzt die Geschwindigkeit eines solchen Prozesses wird durch Verwendung eines ausreichend elektrophilen Komplexes (z.B. eines Solvenskomplexes) oder eines ausreichend nucleophilen Stannans (z.B. eines Alkynylstannans) konkurrenzfähig. Die genaue Natur des cyclischen Übergangszustandes konnte bisher auch noch nicht geklärt werden, auch wenn eine DFT-Untersuchung gegen einen konzertierten Ablauf spricht.⁵¹ Anschließend kann sich ein Gleichgewicht zwischen der koordinativ gesättigten 16-Elektronenspezies **59** und dem T-förmigen 14-Elektronenkomplex **60** einstellen. Entgegen der vereinfachten Darstellung in Abb. 18 können allerdings nach der Transmetallierung sowohl *cis*-Komplexe (**59**, **60**) als auch die entsprechenden, hier nicht dargestellten, *trans*-Spezies auftreten.

Betrachtet man den stereochemischen Verlauf der Transmetallierung, wurden sowohl Inversion als auch Retention beobachtet (s. Abb. 19).^{52,53}

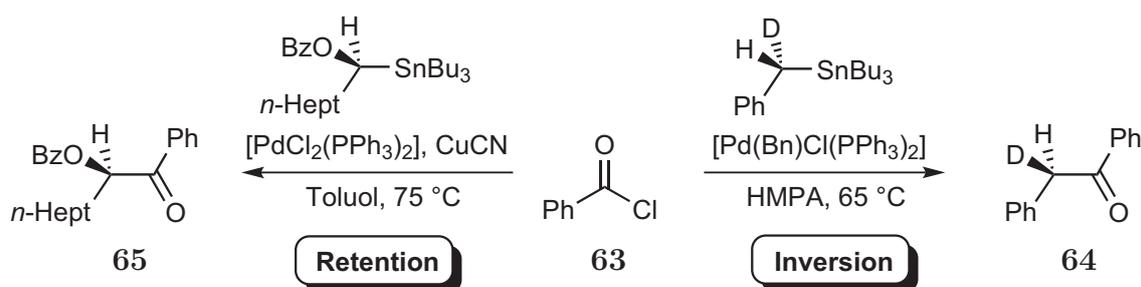


Abbildung 19: Stereochemischer Verlauf der Stille-Reaktion.

Der Mechanismus nach Abbildung 18 erklärt beide Resultate: Der offene Übergangszustand verläuft unter Inversion des direkt an das Zinn gebundenen α -Kohlenstoffatoms, der cyclische Pfad verläuft unter Retention der Konfiguration.

3.1.3 Der Effekt von Cu(I)-Salzen und LiCl

Ein bemerkenswertes Phänomen in Stille-Kupplungen ist die Beschleunigung $[\text{PdL}_4]$ -katalysierter Kupplungen durch Zugabe von CuI oder anderen Kupfer(I)-Salzen; je nach Reaktion ist dieser "Kupfereffekt" unterschiedlich stark ausgeprägt.

CuI fördert nicht die Dissoziation von L aus *trans*- $[\text{PdRXL}_2]$ (**49**), kann aber die neutralen Liganden L binden, die bei der Oxidation von $[\text{PdL}_4]$ zu *trans*- $[\text{PdRXL}_2]$ und 2L freigesetzt werden. CuI verringert demnach die Selbsthemmung durch freies L in der geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Transmetallierung. Aus zwei Gründen ist der Effekt für PPh_3 stark und für AsPh_3 schwach:

1. Die Selbsthemmung ist für $L = \text{PPh}_3$ viel stärker (vgl. Abb. 20),^{54,55} und
2. CuI fängt PPh_3 effizienter ab als AsPh_3

Auf diese Weise lässt sich durch die Zugabe von CuI eine bis zu 100-fache Beschleunigung der Reaktion mit $L = \text{PPh}_3$ erreichen, während mit $L = \text{AsPh}_3$ kaum ein Effekt beobachtet wird.^{37,56}

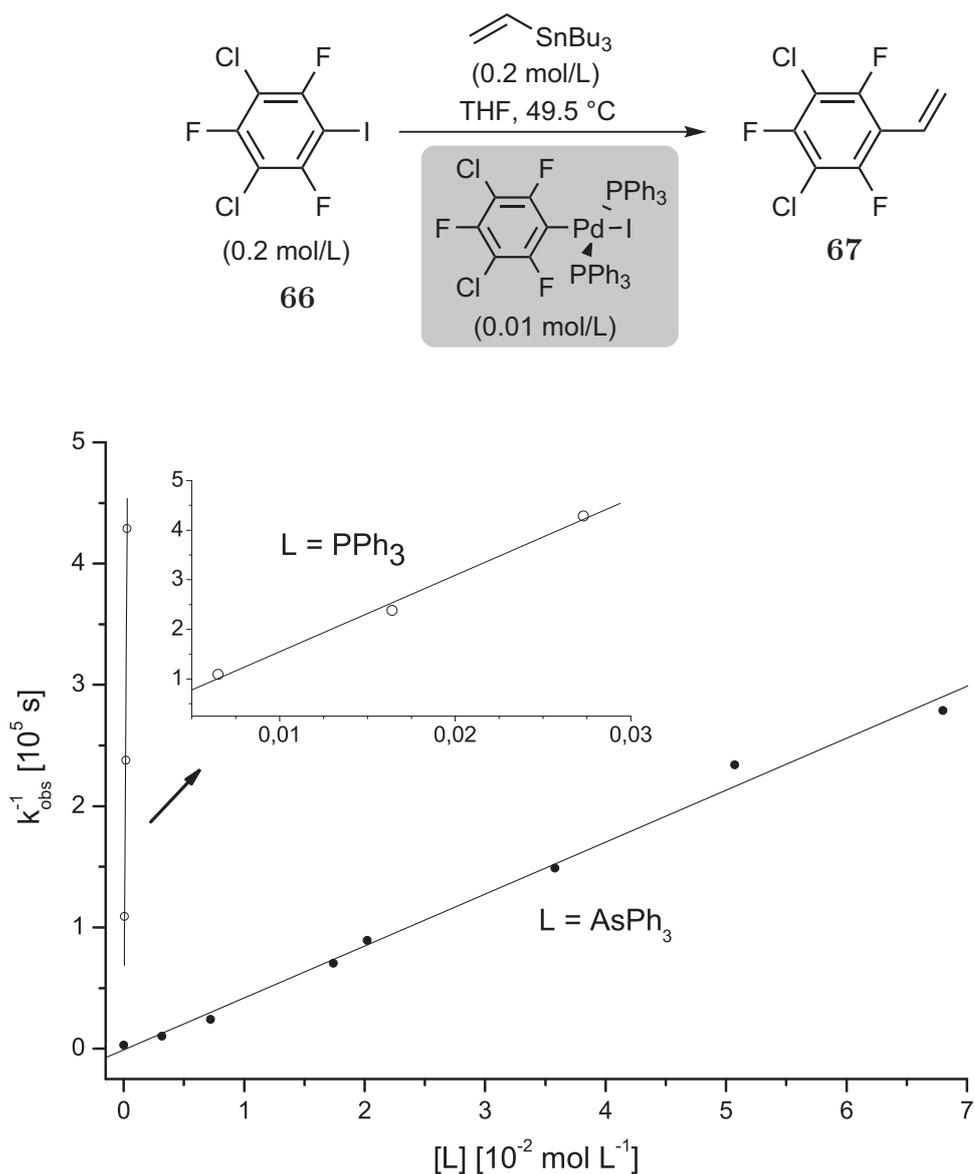


Abbildung 20: Selbsthemmung der Stille-Reaktion durch Zugabe von L ($L = \text{AsPh}_3$, PPh_3).^{54,55}

In stark polaren Lösungsmitteln wie z.B. NMP tritt noch ein zweiter Effekt auf: Das Aryl- bzw. Alkenylstannan reagiert in Gegenwart weicher, schwacher Donorliganden (wie z.B. AsPh_3) mit CuI unter Sn/Cu -Transmetallierung zu einer Cupratspezies **69**.

Diese kann effektiver den Transmetallierungsschritt vollziehen.⁵⁶

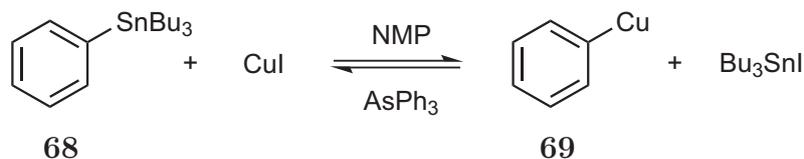


Abbildung 21: Gleichgewicht der Sn/Cu-Transmetallierung in hochpolaren Lösungsmitteln.

Zusätzlich zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt die Zugabe von Kupfersalzen ebenfalls zur Verbesserung der Chemo- und Regioselektivität der Stille-Kreuzkupplung.^{56–58}

Die Zugabe von LiCl hat häufig eine beschleunigende Wirkung auf die Geschwindigkeit der Stille-Reaktion. Es wurde jedoch festgestellt, dass die LiCl-Zugabe je nach Lösungsmittel (NMP oder THF), Organotriflat ($R' = \text{Aryl}$ oder Vinyl) und neutralem Hilfsliganden ($L = \text{AsPh}_3$ oder PPh_3) beschleunigend oder hemmend wirken kann.^{59–61} Der kürzlich geäußerte Vorschlag von Hartwig, die Beschleunigung der oxidativen Addition durch LiX sei auf die Erhöhung der Polarität des Reaktionsmediums zurückzuführen, erklärt, warum diese Promotoren in polaren Lösungsmitteln nicht notwendig sind.^{62,63}

3.1.4 Reduktive Eliminierung

Nach der Transmetallierung können sowohl *cis*- als auch *trans*-Komplexe vorliegen. Da eine reduktive Eliminierung jedoch aufgrund des mechanistischen Verlaufs nur aus *cis*-Komplexen erfolgen kann, muss vorher noch eine *cis-trans*-Isomerisierung stattfinden. Dabei muss zwischen den abzuspaltenden Spezies unterschieden werden:

- $R = R' = \text{Alkyl}$ (**Typ I**)
- $R = \text{Aryl/Alkenyl} \neq R' = \text{Alkyl}$ (**Typ II**) und
- $R = R' = \text{Aryl/Alkenyl}$ (**Typ III**)

Bei Typ I-*trans*-Komplexen tritt ein autokatalytischer, bimolekularer Isomerisierungsschritt unter gegenseitigem Austausch von jeweils einem Alkylrest ein. Die *cis*-Komplexe müssen vor der Eliminierung einen Liganden zu dreifach koordinierten, T-förmigen Komplexen (**60**) verlieren, aus denen exotherm das Alkan abgespalten wird (s. Abb. 22).^{64–66}

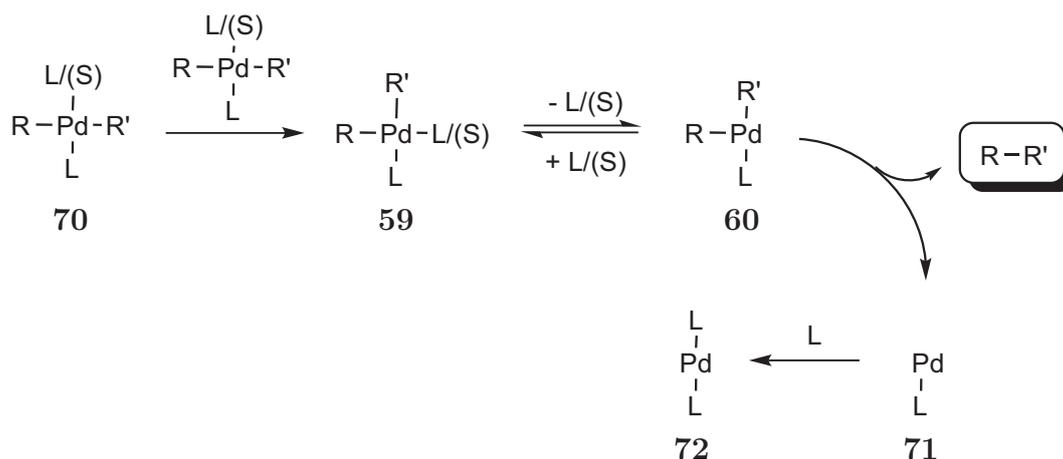


Abbildung 22: *cis-trans*-Isomerisierung und dissoziative reduktive Eliminierung von Pd-Bisalkyl-Komplexen.⁶⁶

Mechanistisch verhalten sich Komplexe des Typs II und III gleich. Sie können sowohl aus dem $[\text{PdRR}'\text{L}_2]$ -Komplex (**59**) wie auch aus $[\text{PdRR}'\text{L}]$ (**60**) eliminieren, die reduktive Eliminierung wird allerdings durch die Bildung T-förmiger Intermediate $[\text{PdRR}'\text{L}]$ (**60**) stark beschleunigt (s. Abb. 23).^{64,67}

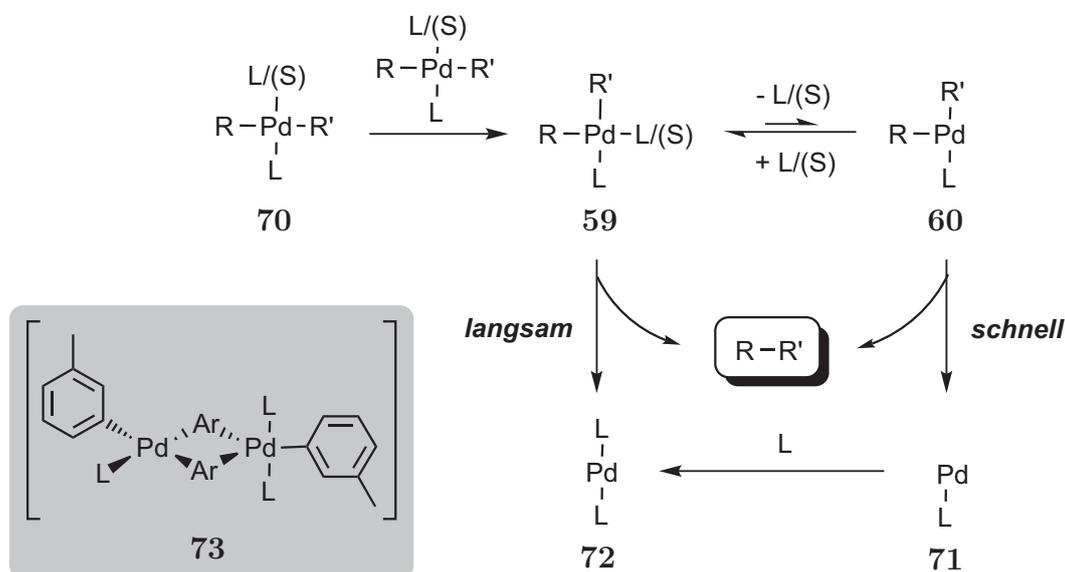


Abbildung 23: *cis-trans*-Isomerisierung und nicht-unterstützte sowie dissoziative reduktive Eliminierung von Typ II/III-Pd-Komplexen.

Als Intermediat der *cis-trans*-Isomerisierung wurde der doppelt-verbrückte Arylkomplex **73** postuliert.⁶⁸ Im Anschluss an die reduktive Eliminierung können die gebildeten Alkene oder Arene noch an den Pd-Komplex koordiniert verbleiben, bevor sie abdissoziieren und die $[\text{PdL}_2]$ -Spezies **72** erneut in den katalytischen Zyklus eintritt.

Bei Diphosphan-Chelatliganden geht der reduktiven Eliminierung wahrscheinlich die Dissoziation eines der Diphosphan-Arme unter Bildung des koordinativ ungesättigten 14-Elektronenkomplexes (**60**, $L = R_2P-PR_2$) voraus, analog zu den in den Abb. 22 und 23 dargestellten Mechanismen.⁶⁹

3.2 Moderne Varianten der Stille-Reaktion

Seit der ersten Verwendung in der organischen Synthesechemie hat die Stille-Reaktion deutlich weniger Optimierungen oder Variationen erfahren als z.B. die Suzuki- oder Heck-Reaktion. Dies ist vor allem auf die besonders milden Reaktionsbedingungen der Reaktion und ihre generelle Verwendbarkeit zurückzuführen. Untersuchungen zur Stille-Reaktion und Verbesserung der Reaktionsbedingungen adressieren vor allem die folgenden Probleme, welche auftreten können:

1. Entfernung toxischer Stannylnebenprodukte
2. Entwicklung neuer Katalysator/Ligandensystem zur Umsetzung höchst unreaktiver Substrate, z.B. Arylchloride, -tosylate bei niedrigen Temperaturen

Aufgrund der hohen Fluorophilie von Stannanen sind Fluoradditive eine gängige Methode zu deren Aktivierung über pentakoordinierte Spezies (s. Abb. 24).

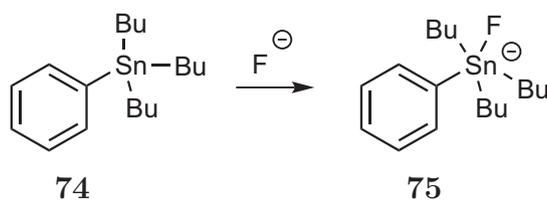


Abbildung 24: Aktivierung von Stannanen durch Fluor-Additive.

Ein zusätzlicher Effekt der Zugabe von Fluoriden besteht in der Bildung von Bu_3SnF , welches polymerisiert und somit leicht im Aufarbeitungsschritt entfernt werden kann. Zusätzlich kann bei einer wässrigen Aufarbeitung KF-Lösung hinzugefügt⁷⁰ oder bei säulenchromatographischer Reinigung das Kieselgel mit KF-Pulver vermischt werden.⁷¹ Alternativ können auch, abhängig von der Polarität der gebildeten Produkte, $AlMe_3$ (zur Bildung von Bu_3SnMe) oder $NaOH$ (zur Bildung von Bu_3SnOH) hinzugefügt werden, was die Trennung erleichtern kann.⁷²

Analog zu den Heck-Reaktionen (vgl. Kap. 4.3) haben vor allem elektronenreiche, sterisch anspruchsvolle Trialkylphosphane und *N*-heterocyclische Carbene als Liganden dieses Gebiet nachhaltig verändert. Die erste Methode zur Kupplung auch unreaktiver

Arylchloride und *ortho*-disubstituierter Arylbromide wurde von Fu und Mitarbeitern publiziert (s. Abb. 25).^{73,74}

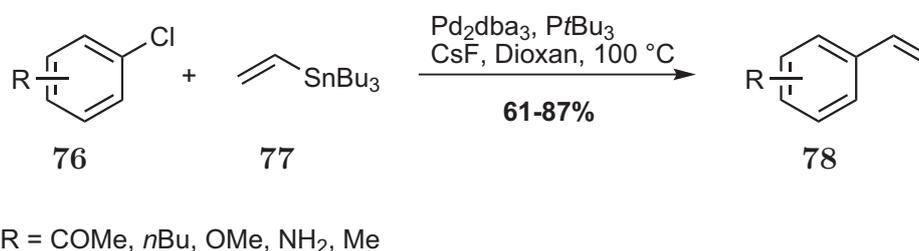


Abbildung 25: Stille-Kupplung von Arylchloriden nach Fu.

Nachfolgend wurde auch der Effekt von CuI auf die von Fu publizierten Bedingungen untersucht, und es konnte die Umsetzung bisher zu unreaktiver Systeme erfolgreich durchgeführt werden.⁷⁵

Darauf folgte die Untersuchung von NHC-Liganden durch Nolan *et al.*, auch wenn, im Gegensatz zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen, dies bisher die einzige methodische Untersuchung für Kupplungen von Organostannanen unter Verwendung von Carbenen blieb.⁷⁶

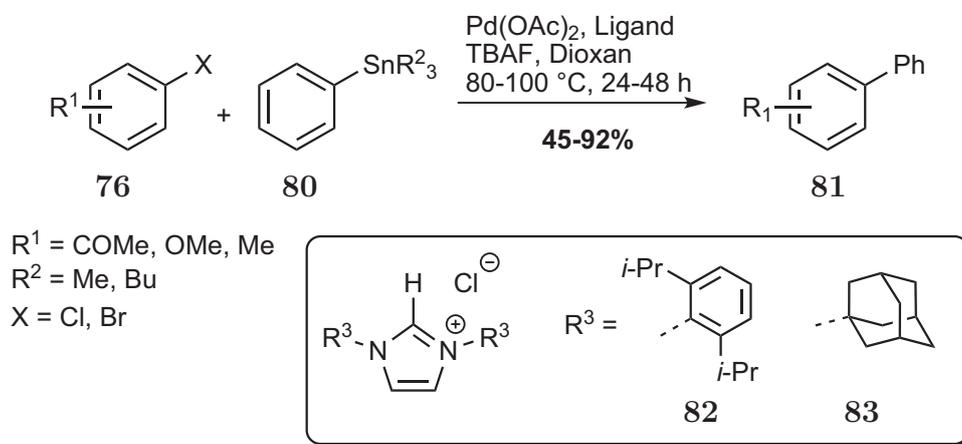


Abbildung 26: Stille-Kupplung von Arylchloriden und -bromiden nach Nolan.

Dabei zeigt sich, dass vor allem die sterisch stark anspruchsvollen Carbene IPr·HCl (**82**) und IAd·HCl (**83**) am selektivsten das Kupplungsprodukt lieferten. Während unaktivierte Arylchloride nur in mäßigen Ausbeuten zum Produkt umgesetzt wurden, konnten unter den untersuchten Bedingungen selbst *ortho*-disubstituierte Arylbromide mit bis zu 86% Ausbeute gekuppelt werden. Die Nachteile dieser Methode sind jedoch für Arylbromide die vergleichsweise hohe Temperatur und für *ortho*-disubstituierte Systeme die lange Reaktionszeit von 48 h.

Kürzlich berichteten Buchwald und Mitarbeiter von Stille-Kupplungen mit Biphenylphosphanen als Liganden. Es konnten sowohl aktivierte wie auch unaktivierte Arylchloride eingesetzt werden, allerdings wurden keine *ortho*-mono- oder disubstituierten Systeme untersucht.⁷⁷

3.3 Synthesen unter Verwendung der Stille-Reaktion

Da die Stille-Reaktion eine bemerkenswerte Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen (Carbonsäuren, Amide, Ester, Nitrogruppen, Ether, Amine, Alkohole, Ketone) aufweist, wird sie vor allem in der Synthese hochfunktionalisierter Naturstoffe, häufig als später Kupplungsschritt, eingesetzt.⁷⁸

Die enantioselektive Totalsynthese des Manzamin-Alkaloids Ircinal A (**87**) wurde durch S.F. Martin und Mitarbeiter erreicht. Eine Domino-Stille/Diels-Alder Reaktion wurde zum Aufbau des ABC-Ringskeletts des Naturstoffs eingesetzt. Das Vinylbromid **84** wurde mit Vinyltributylstannan in Gegenwart katalytischer Mengen von Pd(PPh₃)₄ umgesetzt, um das Dien **85** als Intermediat zu erhalten. Dieses ging anschließend eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zum tricyclischen Zwischenprodukt **86** ein. **86** konnte in mehreren Schritten in den Naturstoff Ircinal A (**87**) überführt werden (s. Abb. 27).⁷⁹

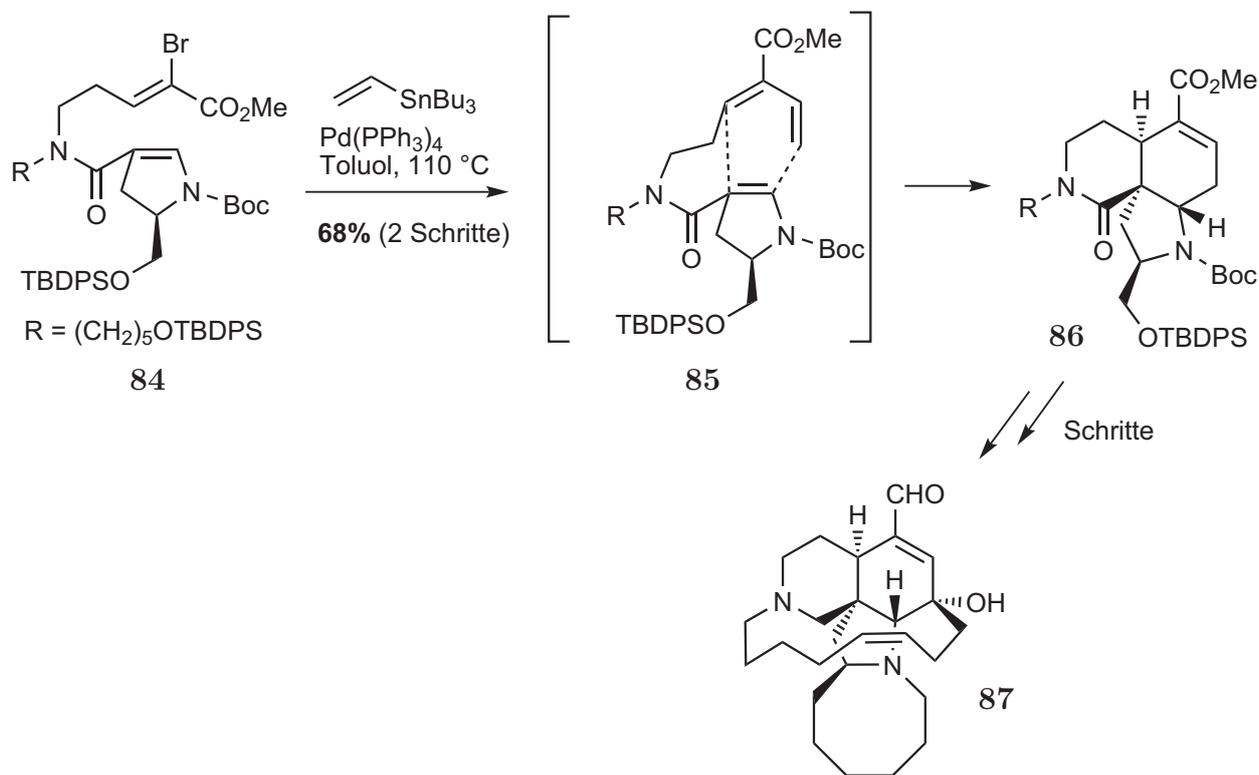


Abbildung 27: Synthese von Ircinal A nach S.F. Martin.

Die Arbeitsgruppe um S. Danishefsky setzte in der Totalsynthese des Endiin-Cytostatikums (\pm)-Dynemicin A (**90**) die Stille-Reaktion in einer intramolekularen Cyclisierung zur Bildung des verbrückenden 10-gliedrigen Rings ein.⁸⁰ Das Bis(iodalkin) **88** wurde mit *cis*-1,2-Distannylethen in Gegenwart katalytischer Mengen von Pd(PPh₃)₄ in verdünnter Lösung bei 75 °C eingesetzt, um die hochgespannte Endiin-Zwischenstufe **89** mit 81% Ausbeute zu erhalten. Das tetracyclische Epoxid **89** wurde in weiteren Schritten in das Zielmolekül **90** überführt. Interessanterweise konnte das strukturell eng verwandte Olefin **91**, in welchem sich statt des Epoxids eine Doppelbindung an C3-C8 befindet, nicht zum Endiin umgesetzt werden, was die Sensibilität dieser Sequenz gegenüber selbst geringen konformativen Änderungen beweist (s. Abb. 28).

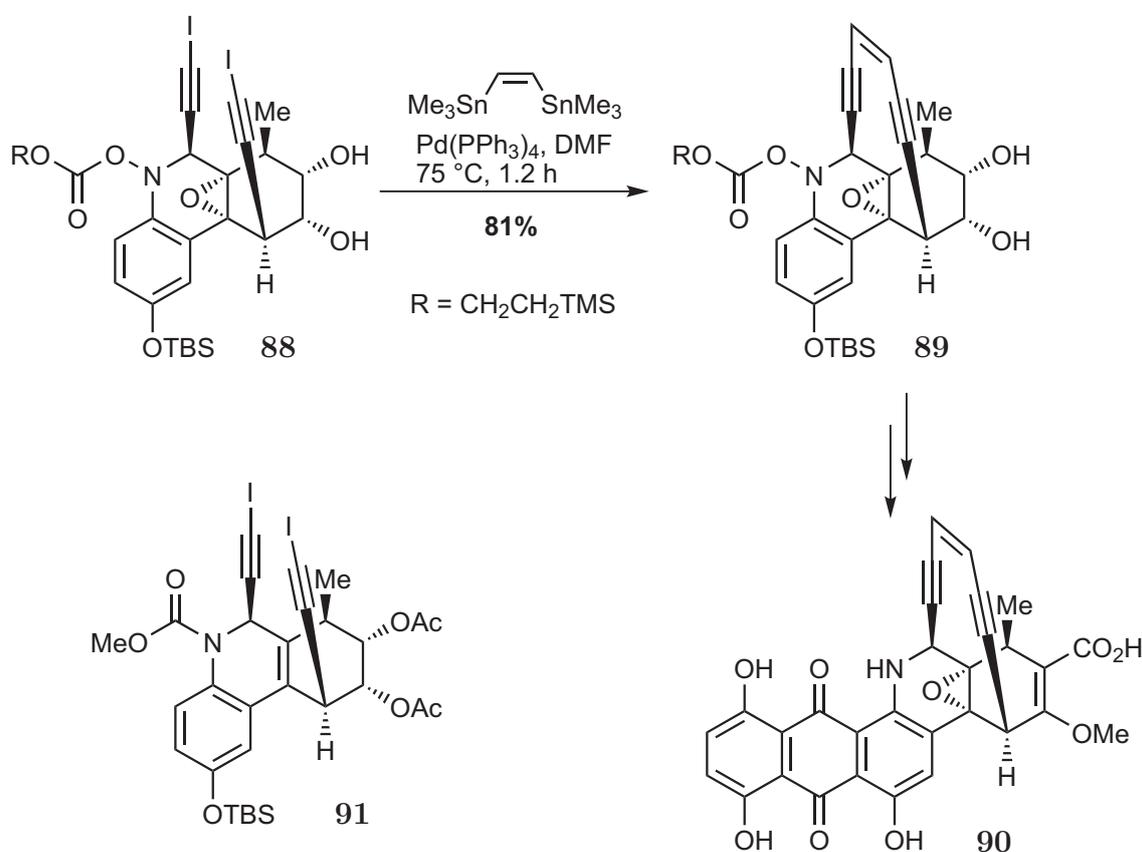


Abbildung 28: Synthese von Dynemicin A nach S. Danishefsky.

Die Synthese der antiproliferativen Naturstoffe (\pm)-*epi*-Jatrophen und (\pm)-Jatrophen wurde von den Arbeitsgruppen um J.K. Stille und L.S. Hegedus unter Verwendung einer eindrucksvollen intramolekularen Domino-Carbonylierungs/Stille-Reaktion publiziert.⁸¹ Als Pd-Präkatalysator wurde [PdCl₂(MeCN)₂] verwendet, womit unter Zugabe von LiCl in einer CO-Atmosphäre nach der oxidativen Addition in die C-O-Bindung des Vinyltriflats **92** eine CO-Insertion unter Bildung des Acyl-Pd-Intermediats **94** stattfand. Eine abschließende Transmetallierung und reduktive Eliminierung lieferte

das gewünschte Produkt (\pm)-*epi*-Jatrophen (**95**). In dieser Sequenz werden zwei CC-Bindungen geknüpft, die noch fehlende C1-Einheit in das Kohlenstoffskelett eingebaut und der Makrocyclus in einer einzigen Domino-Reaktion geschlossen (s. Abb. 29).

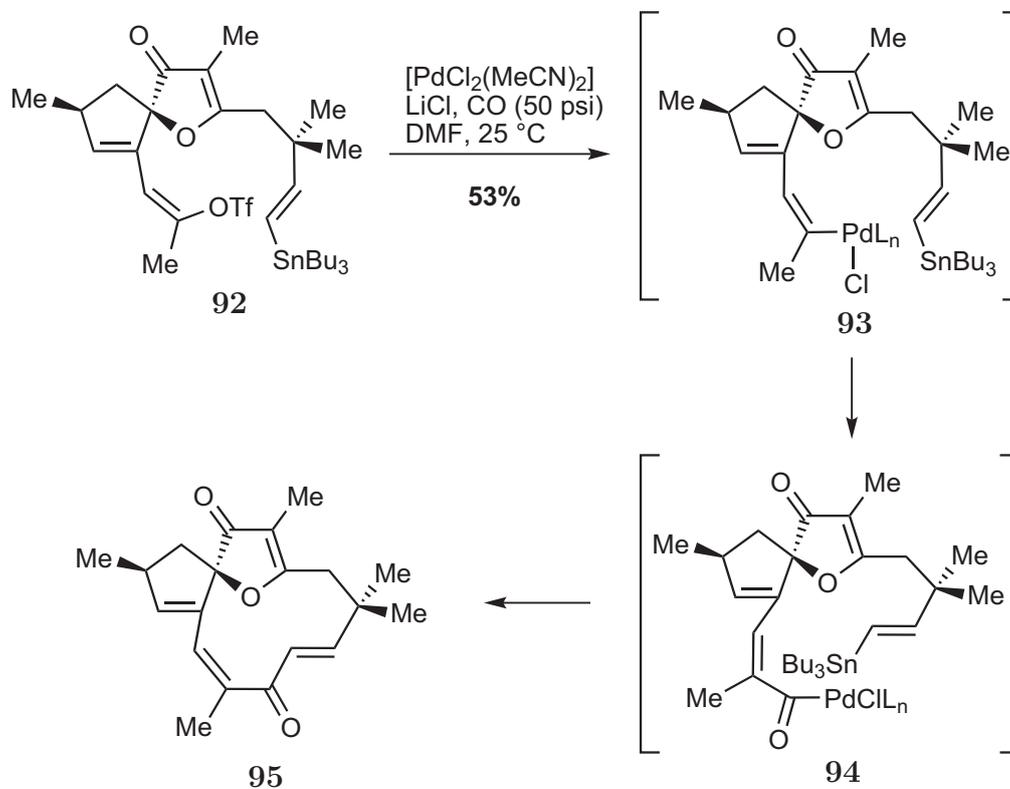


Abbildung 29: Synthese von (\pm)-*epi*-Jatrophen nach Stille und Hegedus.

Die Domino-Carbonylierungs/Stille-Reaktion stellt eine attraktive Alternative zur Stille-Reaktion von Säurechloriden dar, besonders wenn diese entweder nicht verfügbar oder zu instabil sind.

4 Heck-Reaktion

Die Heck- bzw. Heck-ähnliche Reaktion, vor allem die Carbopalladierung von Alkinen, ist eine gängige Methode zum Aufbau tetrasubstituierter Alkene und stellt damit neben der Stille-Reaktion eine Grundlage der vorliegenden Arbeit dar.

Die als Heck-Reaktion bekannt gewordene Pd-katalysierte Arylierung und Alkenylierung von Olefinen wurde in den frühen 1970er Jahren von R.F. Heck und T. Mizoroki unabhängig voneinander beschrieben. In ihr werden Aryl-, Benzyl und Styrolhalogenide, -triflate und -tosylate in Gegenwart einer Base, meistens eines sterisch gehinderten Amins, sowie katalytischen Mengen eines Pd(0)- oder Pd(II)-Präkatalysators mit Alkenen umgesetzt.^{82,83}

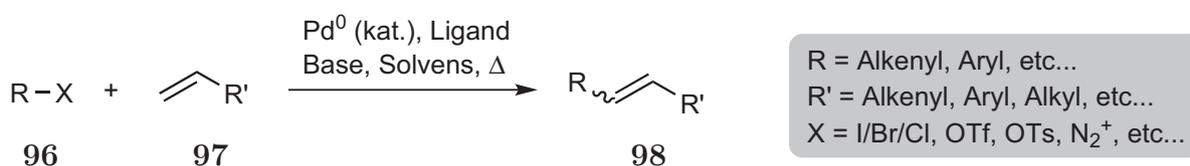


Abbildung 30: Die Heck-Reaktion.

Die Heck-Reaktion läuft unter milden Reaktionsbedingungen ab und toleriert eine Vielzahl von funktionellen Gruppen (z.B. Ester, Ether, Carbonsäuren, Nitrile, Phenole, Diene, etc...; Allylalkohole neigen allerdings zu Umlagerungen), was ihren Einsatz zum Aufbau hochkomplexer Verbindungen sehr attraktiv macht.^{84,85} Vielfach ist es möglich, neben chemo- und regioselektiven Transformationen auch enantioselektive Heck-Reaktionen durchzuführen.⁸⁶ Dies ist im Wesentlichen auf die stetige Weiterentwicklung alter und die Etablierung neuer, leistungsfähiger Katalysatorsysteme zurückzuführen.

Die Heck-Reaktion lässt sich am besten (vom Standpunkt der Ausbeute und Chemo-, Regio- sowie Stereoselektivität) zum Aufbau vicinal disubstituierter Alkene aus terminalen Olefinen einsetzen. Generell tolerieren Heck-Reaktionen Wasser und müssen ebenfalls nicht sorgfältig entgast werden, manche Heck-Reaktionen werden sogar mit H₂O als Cosolvens durchgeführt (s.u.).

4.1 Mechanistische Aspekte

Der Mechanismus der Heck-Reaktion wird noch nicht vollständig verstanden und der genaue mechanistische Pfad scheint sich jeweils partiell mit den Reaktionsbedingungen

zu ändern. Wie schon für die Stille-Reaktion lässt sich jedoch ein allgemeiner Mechanismus formulieren, der als ausreichend belegt und allgemein akzeptiert gilt.

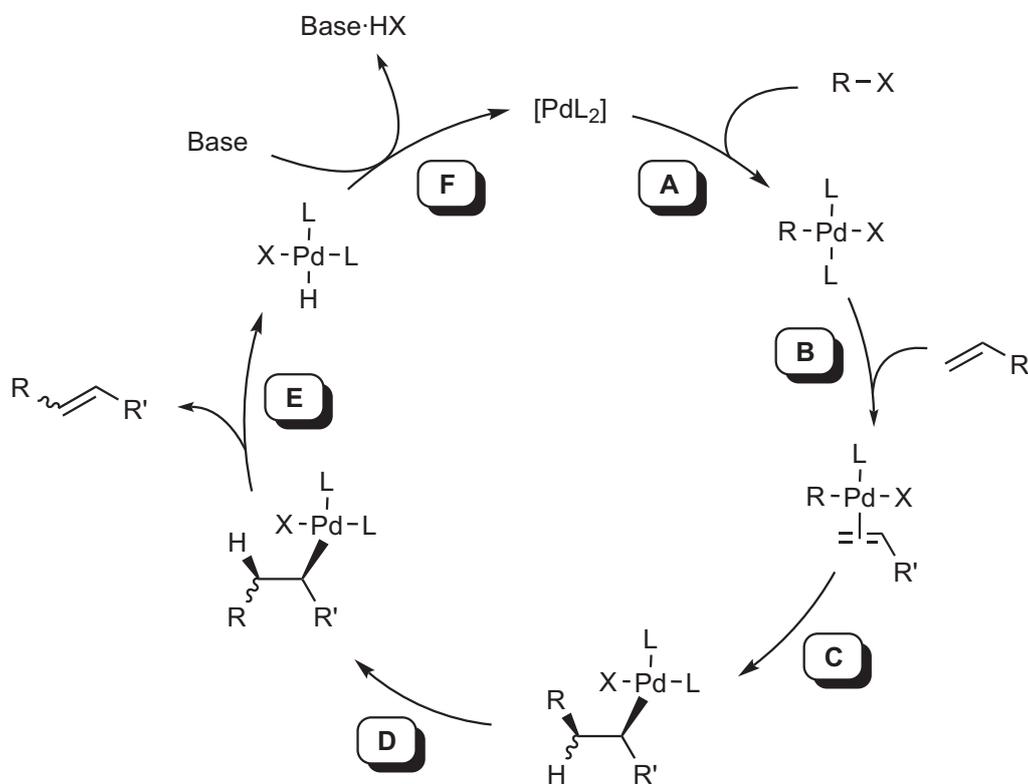


Abbildung 31: Allgemeiner Mechanismus der Heck-Reaktion. **A** = oxidative Addition, **B** = Koordination, **C** = *syn*-Insertion, **D** = innere Rotation, **E** = *syn*- β -H-Eliminierung, **F** = reduktive Eliminierung.

Da sich die meisten Reaktionsschritte von denen der im vorigen Kapitel für die Stille-Reaktion besprochenen unterscheiden, muss der genaue Mechanismus näher betrachtet werden.

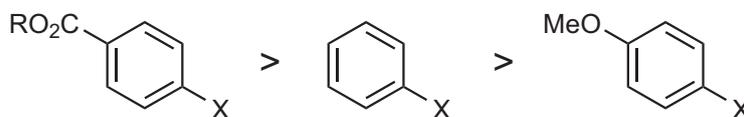
4.1.1 Oxidative Addition und Koordination des Alkens

Die generellen Details der oxidativen Addition sind denen der im Mechanismus der Stille-Reaktion auftretenden gleich. Sie ist ein konzentrierter Ablauf, bei dem es nach Ausbildung einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung zur *cis*-Insertion unter Retention der Stereoinformation am Alken kommt (vgl. Abb. 15, S. 15). Die Reaktivität der $R-X$ -Substrate bezüglich der oxidativen Addition nimmt mit der Qualität von X als Abgangsgruppe und zunehmender Stärke der $C(sp_2)-X$ -Bindung in der Reihenfolge



ab.

Eine ebenfalls abnehmende Reaktivität kann in der Reihe



beobachtet werden. Das niedervalente Palladium(0) ist verhältnismäßig elektronenreich, somit nucleophil und insertiert deshalb schneller in eine elektronenärmere R-X-Bindung.

Die Bildung des *cis*-Komplexes bzw. die *cis/trans*-Isomerisierungsmechanismen entsprechen denen aus Kapitel 3.1.1. Im Gegensatz zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen kann jedoch nur der *cis*-Komplex die *syn*-Carbopalladierung des nächsten Schrittes durchlaufen. Ob die Isomerisierung dafür vor oder nach der Koordination des Alkens stattfindet, ist nicht genau bekannt.

Die η^2 -Koordination des Alkens erfolgt nach einem lösungsmittelunterstütztem assoziativen Mechanismus unter nacheinander ablaufenden (S)/L- und Alken/(S)-Substitutionen. Der in Abbildung 31 beschriebene Katalysezyklus zeigt den "neutralen" Mechanismus der Heck-Reaktion. In Gegenwart von Ag(I) oder Tl(I)-Salzen sowie bei Verwendung von Aryl-/Alkenyltriflaten in Gegenwart schwach nucleophiler Gegenanionen (z.B. Acetat, Phosphat, Carbonat) kann allerdings auch ein kationischer Kreislauf unter Verlust des Anions X^- vor der Koordination durch das Alken beschrieben werden (s. Abb. 32). Bei Triflaten handelt es sich allerdings nicht um den nackten kationischen Komplex **100** bzw. **101**, da das Triflatanion noch als solvensgetrenntes Gegenion vorliegt (vgl. Abb. 17, S. 17).⁸⁷

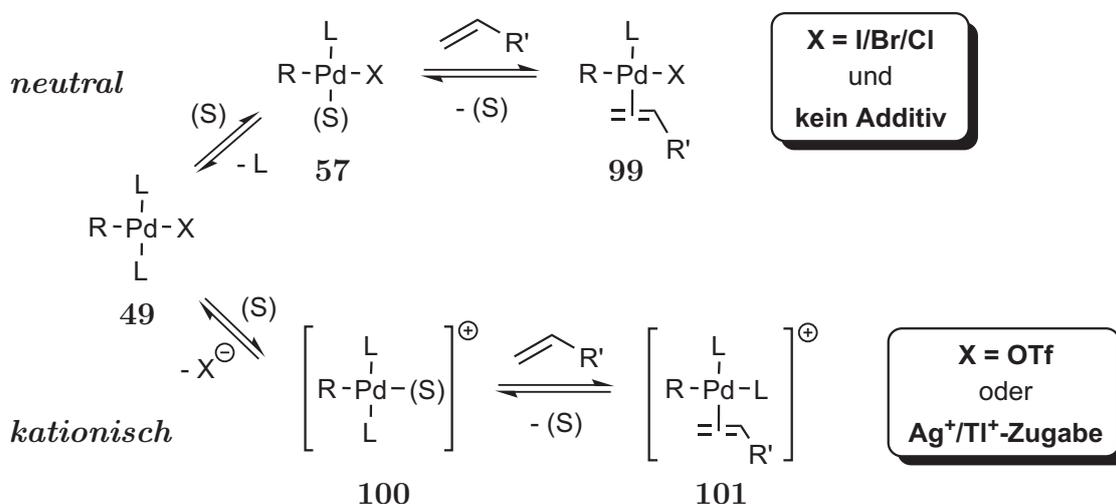


Abbildung 32: Neutraler und kationischer Reaktionspfad bei Koordination des Alkens.

Es ist nicht genau bekannt, wann sich die *cis/trans*-Isomerisierung im kationischen Weg vollzieht. Dies kann sich entweder schon bei der (S)/X-Substitution von **49** zu **100** oder erst im Anschluss ereignen. Bei Chelatliganden findet bei Koordination des Alkens ein lösungsmittelunterstützter Austausch eines der Ligandenarme statt (vgl. Abb. 15, S. 15). Bei enantioselektiven intramolekularen Heck-Reaktionen geht man davon aus, dass die Bindung des Alkens der enantioselektive Schritt ist.⁸⁸ Der resultierende stereochemische Verlauf kann unter Berücksichtigung des Bindungsmodells der η^2 -Intermediate erklärt werden.

Die Bindungsverhältnisse des Alken-Metallkomplexes können durch das *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell beschrieben werden.⁸⁹⁻⁹¹ In dem sich bildenden Metall- π -Komplex liegen eine dative σ -Hinbindung, die Folge einer Überlappung eines besetzten π -Orbitals des Alkens mit einem unbesetzten d_{sp} -Hybridorbital des Metalls ist, und eine retrodative π -Rückbindung, die durch Überlappung besetzter d -Orbitale des Metalls mit dem unbesetzten antibindenden π^* -Orbital des Alkens entsteht (d_{xz} in der *out-of-plane*-Konformation, d_{xy} in der *in-plane*-Konformation) (s. Abb. 33).

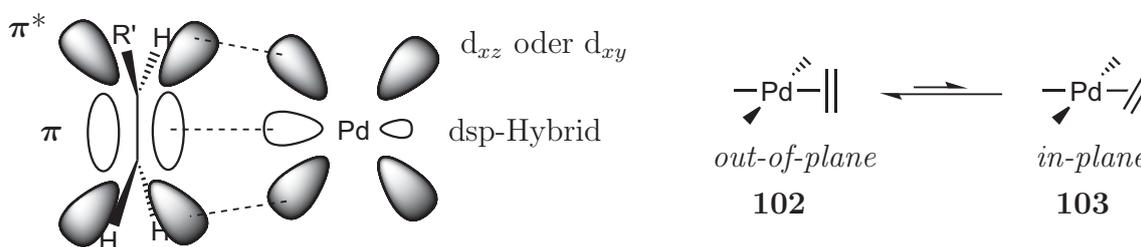


Abbildung 33: Bindungsverhältnisse des Alken-Metallkomplexes und *out-of-plane/in-plane*-Konformationsgleichgewicht.⁹² Die Vorzeichen der Orbitale wurden zur Übersicht nicht dargestellt.

Alkene sind schwache σ -Donoren und π -Akzeptoren. Um die Stabilität der Komplexe unter Ausnutzung der starken π -Rückbindung zu erhöhen, können elektronenreiche Metallzentren mit elektronenarmen Olefinen eingesetzt werden. Als strukturelle Folge der Komplexbildung geht die Planarität am Alken verloren, die CC-Bindung des Alkens weitet sich und die CC-Schwingungsfrequenz wird gesenkt. Die Hybridisierung verschiebt sich von $C(sp^2)$ in Richtung $C(sp^3)$, wobei die Stärke der Deformation von der Bindungsstärke des Komplexes abhängt.

Die nach Bildung des Komplexes vorliegende *out-of-plane*-Konformation (**102**) muss sich für die Carbopalladierung anschließend noch in die *in-plane*-Konformation (**103**) umwandeln.

4.1.2 *syn*-Insertion/Carbopalladierung

Die *syn*-Insertion stellt den produktbildenden Schritt des Katalysezyklus dar. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um den regio- und stereodiskriminierenden Schritt; dies ist vermutlich ebenfalls der für die Substratselektivität verantwortliche Vorgang. Die Insertion des Alkens in die Metall-Ligand-Bindung erfolgt aus der *in-plane*-Anordnung (**103**) des *cis*-Komplexes **99** bzw **101**. Für den Insertionsschritt wird in den meisten Fällen ein viergliedriger, konzertierter Übergangszustand angenommen.⁸⁴ Das Metall und der Ligand addieren sich dabei unter Erhalt stereochemischer Information von der gleichen Seite an das Alken bzw. Alkin (s. Abb. 34).

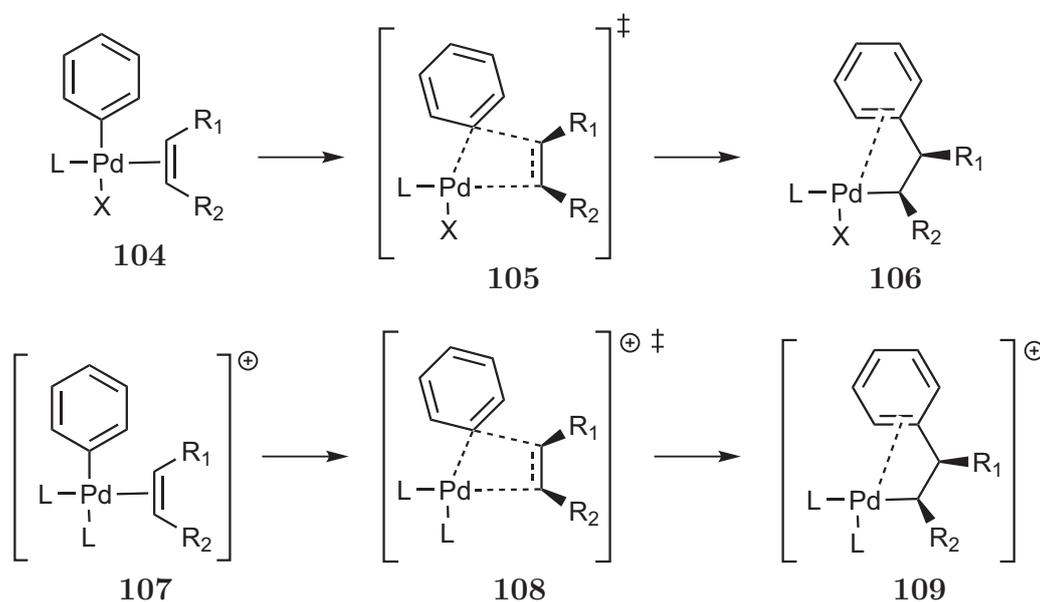
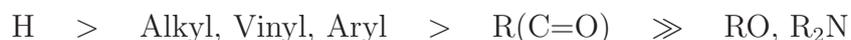


Abbildung 34: Stereochemischer Verlauf der *syn*-Insertion des neutralen und kationischen Pfads.

Entscheidende Bedeutung kommt dem kationischen Mechanismus bei enantioselektiven Umsetzungen zu, bei denen der Einsatz von zweizähligen Liganden fast obligatorisch ist. Das Metallzentrum wäre demnach ununterbrochen mit dem chiralen Liganden verbunden, sodass eine maximale asymmetrische Induktion auf das Substrat erreicht werden würde. Beim Durchlauf des neutralen Reaktionspfades sollte es auf Grund temporärer Dissoziation eines Liganden oder Ligandenteils (**104-106**) zu einer geringer ausgeprägten Induktion kommen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit metallgebundener Liganden nimmt in der Reihenfolge



ab. Heteroatomliganden können nur schwer wandern, da die Metall-Ligand-Bindung

in diesen Systemen einen gewissen Mehrfachbindungscharakter (Wechselwirkungen von freien Elektronenpaaren mit dem Metall) besitzt.

Bei Zugabe von Lithiumhalogeniden kann bei Reaktion von Aryltriflaten statt des kationischen Weges der neutrale eingeschlagen werden, um z.B. dessen Regioselektivität auszunutzen.⁹³

4.1.3 Termination

In dem sich an die Insertion anschließenden Terminationsschritt erfolgt eine β -H-Eliminierung, gefolgt von der Dissoziation des Alkens vom Pd-Komplex. Dies wird gefolgt von der basenunterstützten redukten Eliminierung von HX unter Regeneration des Pd-Katalysators, der erneut den Katalysezyklus durchlaufen kann.

Die β -H-Eliminierung ist stereoselektiv und verläuft unter *syn*-Selektivität. Die Möglichkeit einer inneren Rotation der Palladiumspezies **106** gewährleistet die Bereitstellung des benötigten Wasserstoffatoms. Stabilisierung erfährt die *syn*-coplanare Anordnung in **110** und **113** durch agostische Wechselwirkung des Palladiums zum β -ständigen Wasserstoff. Als Produkt der Eliminierung werden in den meisten Fällen mit hoher Selekti-

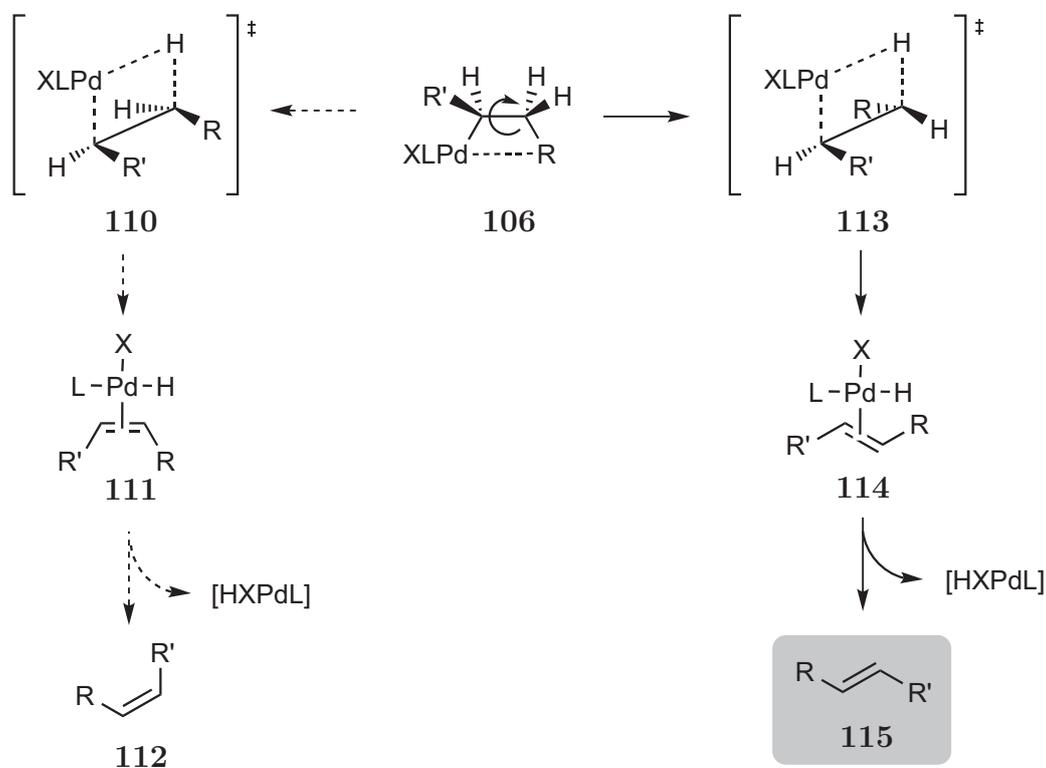


Abbildung 35: Mechanismus der internen Rotation und *syn*- β -H-Eliminierung im neutralen Reaktionsmodus. Die gestrichelte Bindung in **106** deutet die mögliche η^2 -Koordinierung von R an das Metallzentrum an.

vität (*E*)-konfigurierte Olefine (**113**) gebildet. Der kationische Reaktionspfad verläuft analog (s. Abb. 35).

In den meisten Fällen gehorcht die Eliminierung dem *Curtin-Hammett*-Prinzip der kinetischen Reaktionskontrolle und das *E/Z*-Verhältnis spiegelt die relative Lage der entsprechenden Übergangszustände wider. Außer bei sterisch sehr wenig anspruchsvollen Resten am Alken (CN ist das am meisten verbreitete Beispiel), wird hauptsächlich das *E*-Isomer gebildet und der Reaktionsverlauf ist hoch stereoselektiv, was einer der hauptsächlichsten Vorteile gegenüber klassischen Olefinierungsmethoden wie z.B. der Wittig-Horner-Reaktion ist.

Fehlt ein β -Wasserstoffatom, ist dieses nicht zugänglich oder verläuft die β -Hydrideliminierung sehr langsam, dann kann die Terminierung auch durch nucleophile Substitution am Palladium, Transmetallierungen oder durch reduktive Eliminierung anderer β -ständiger Substituenten erfolgen. Diese Möglichkeit der Weiterreaktion des Alkyl-Palladiumkomplexes, z.B. **116**, ebnet den Weg für Dominoreaktionen, mit denen äußerst effizient weitere CC-Bindungen geknüpft werden können.

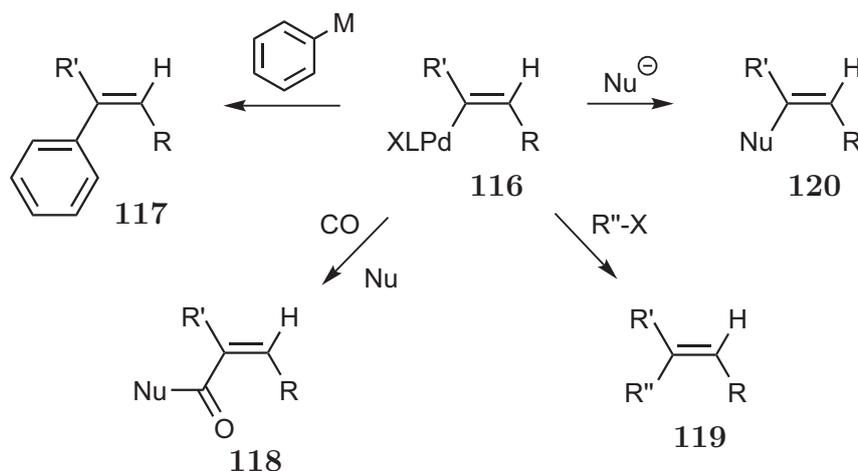


Abbildung 36: Mögliche Domino-Reaktionen von Heck-Intermediaten.

In der letzten Stufe des Terminationsschrittes muss die nach der Eliminierung noch an das Alken koordinierte, üblicherweise vorliegende H-Pd-X-Spezies durch eine Base abgefangen werden (Schritt **F** in Abb. 31, S. 28). Dadurch wird die Rückbildung der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies gewährleistet und eine Readdition von H-Pd-X an das Olefin unterdrückt.

4.1.4 Selektivität der Heck-Reaktion

Die **Regioselektivität** ist nicht streng vorhersagbar, es gibt mehrere Faktoren, die diese beeinflussen:

1. Die Regioselektivität hängt stark von der sterischen und elektronischen Umgebung unsymmetrisch substituierter Alkene ab.
2. Die Konkurrenz einer terminierenden β -H- bzw. β' -H-Eliminierung führt zu Doppelbindungsisomeren. Dies kann durch die Verwendung konjugierter Diene als Alkenkomponente, vor allem bei Michael-Systemen, umgangen werden.
3. Selbst bei selektiver Insertion und β -H-Eliminierung kann aufgrund der Reversibilität der β -H-Eliminierung bei Anwesenheit günstig positionierter β -H-Atome eine Reinsertion zu **114** stattfinden und so zu einer Isomerisierung der Doppelbindung führen.

Die Regioselektivität beider Pfade wurde vor allem von Cabri und Mitarbeitern untersucht.⁸⁵ Bei monosubstituierten Alkenen ist die Regioselektivität akzeptorsubstituierter Systeme unabhängig von der Wahl des Reaktionspfades und diese bilden mit hoher Selektivität lineare Produkte. Bei donorsubstituierten Alkenen treten auf dem neutralen Reaktionspfad meist Produktmischungen unter Bevorzugung des linearen Alkens auf. Auf dem kationischen Pfad wird bevorzugt das verzweigte Olefin gebildet (vgl. Abb. 37, 38).

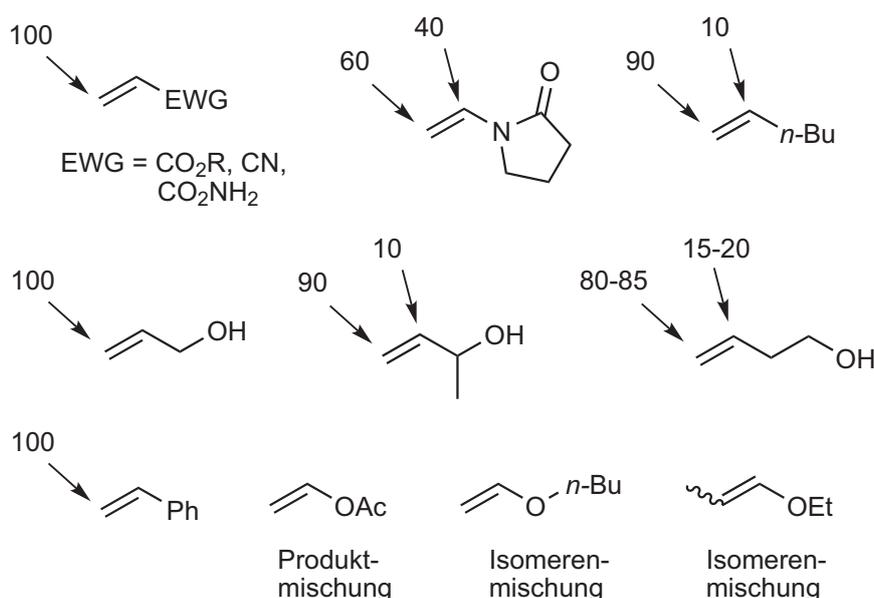


Abbildung 37: Regioselektivität des neutralen Reaktionspfades.

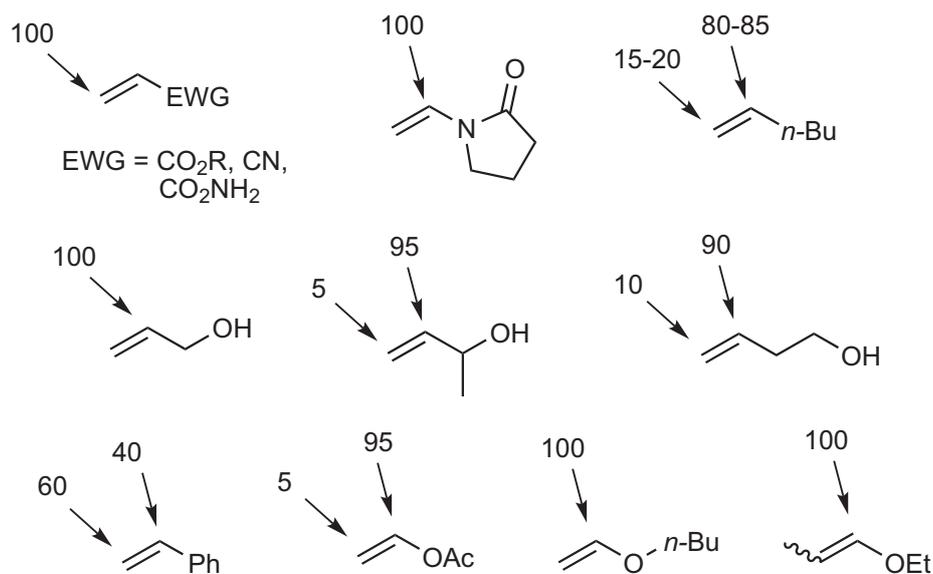


Abbildung 38: Regioselektivität des kationischen Reaktionsfads.

Die interne Arylierung wurde durch Aryltriflate in Gegenwart von Pd-Komplexen mit Chelatliganden (Diphosphane, Phenanthroline) erreicht. Die besten Ergebnisse konnten durch Zugabe von 2,9-Dimethylphenanthrolin als Ligand erzielt werden.⁸⁵

Allgemeingültigere Regeln bezüglich der Regioselektivität lassen sich bei intramolekularen Ringschlussreaktionen aufstellen (s. Abb. 39).⁸⁴

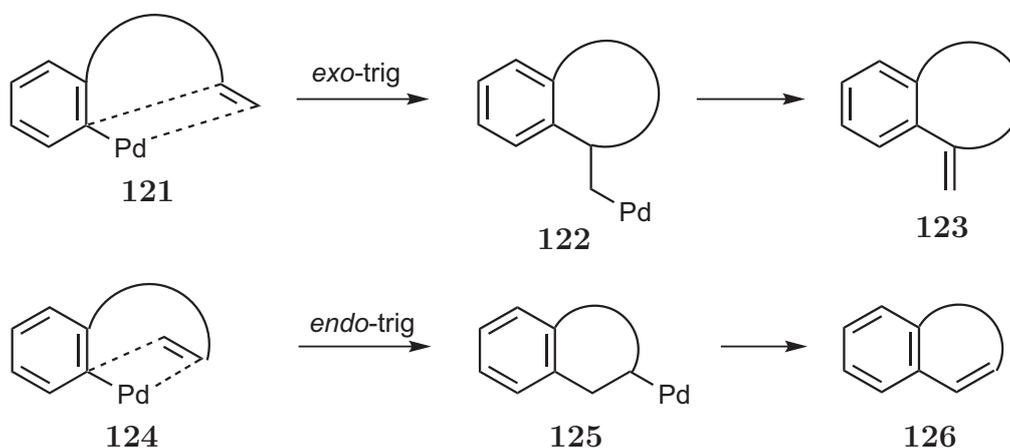


Abbildung 39: Mögliche Reaktionsmodi intramolekularer Heck-Reaktionen.

Die Mehrzahl der untersuchten Fälle reagiert nach dem *exo-trig* Modus, da dieser sterisch weniger anspruchsvoll ist. Bei der Bildung kleinerer bis mittlerer Ringe wird die sterisch günstigere Übergangsstruktur **121** durchlaufen. Eine *endo-trig*-Cyclisierung bedarf einer Drehung der Doppelbindung in den zu bildenden Ring des π -Komplexes **124** hinein, was einen größeren Bewegungsspielraum für die Doppelbindung erfordert. Mit

zunehmenden Ringgrößen wird das System allerdings flexibler, und die *endo*-trig Cyclisierung mit Intermediat **125** gewinnt an Bedeutung.

Wie bereits erwähnt, folgt die **Stereoselektivität** der internen Rotation dem *Curtin-Hammett*-Prinzip. Bei Abweichung davon sind mehrere Ursachen des ungewöhnlichen *E/Z*-Verhältnisses möglich:⁸⁴

- Isomerisierung des Edukts vor der Reaktion
- Postreaktive Isomerisierung der Produkte unter thermodynamischer Kontrolle
- Isomerisierung des Produkt-PdH-Komplex vor der reduktiven Eliminierung sowie
- Alternative Mechanismen der β -H-Eliminierung

Die Isomerisierung des Edukt-Olefins vor der eigentlichen Reaktion kommt durch Reaktion mit dem PdHX-Komplex zustande, da das Edukt eine geringere Größe als das Produkt aufweist und somit reaktiver gegenüber Koordinations-/Isomerisierungs-/Eliminierungsreaktionen ist. Dies ist ein bekanntes Problem und führt zur Bildung isomerer Heck-Produkte mit der falschen Stereochemie.

Die Effizienz des Terminationsschrittes ist mit der Effektivität der Dissoziation des Olefins vom Palladium(II)-Hydridkomplex (**114**) verknüpft. Die β -H-Eliminierung ist ein reversibler Prozess und eine langsame Dissoziation kann zur Bildung von Produktmischungen führen (β vs. β' , *E* vs. *Z*), die aus einer Reinsertion und Isomerisierung der Doppelbindung resultieren. Dieser Nachteil kann durch Beschreiten des kationischen Pfades unter Ag^+/Tl^+ -Zugabe unterbunden werden, hier findet eine schnelle Dissoziation statt.

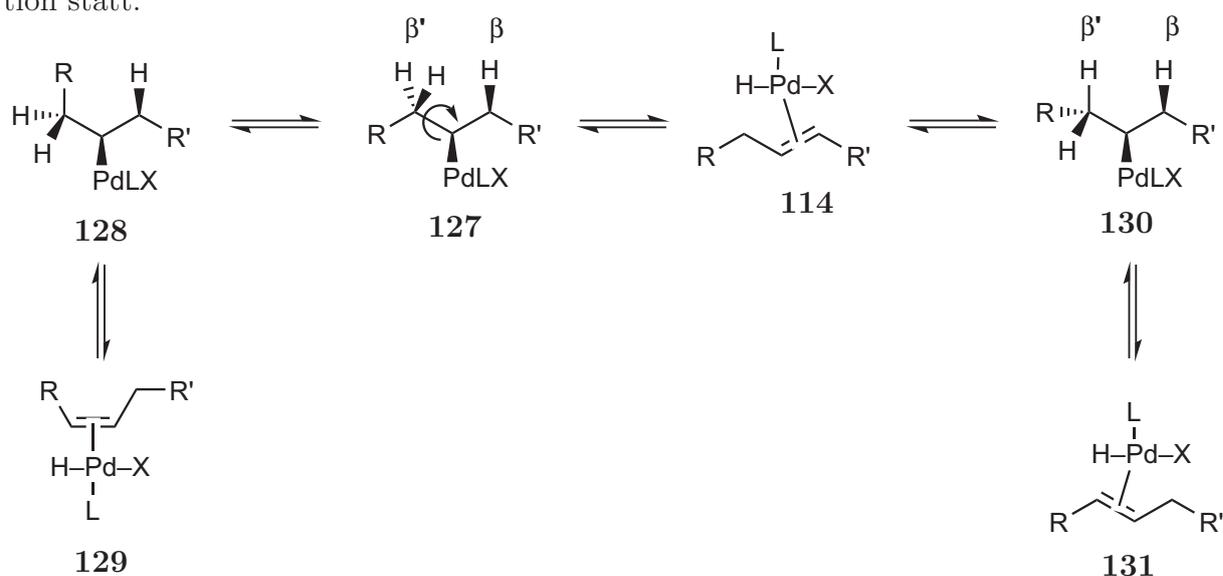


Abbildung 40: Produktisomerisierung durch Hydropalladierungs-Dehydropalladierungs-Sequenzen.

Eine Lösung bietet die siliciumterminierte Heck-Reaktion, welche zuerst von Tietze und Mitarbeitern untersucht und nachfolgend von weiteren Forschungsgruppen erweitert wurde.⁹⁴⁻⁹⁶ Hier wird statt der üblichen Pd-H- eine Pd-SiR₃-Spezies eliminiert, was durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (z.B. Fluoridquellen als Additiv) unterstützt werden kann (s. Abb. 41).

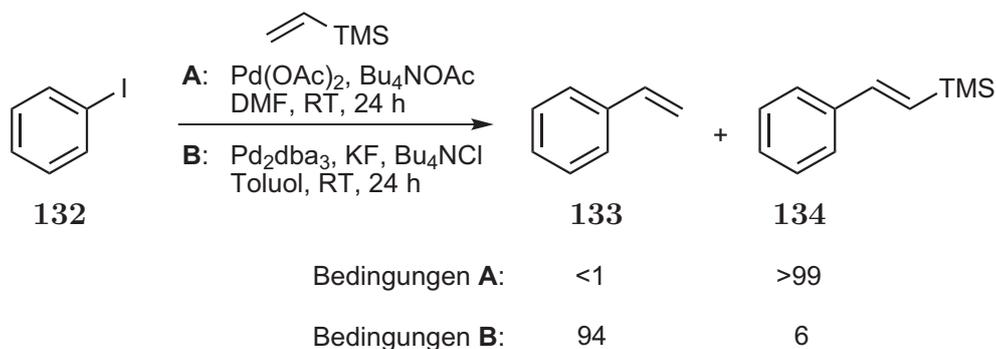
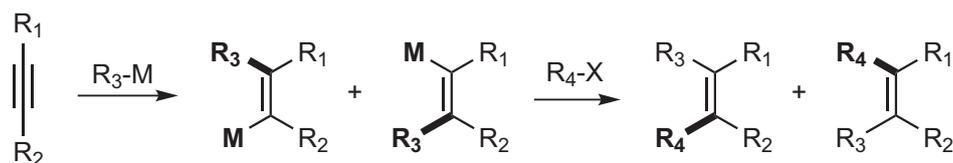


Abbildung 41: Steuerung der siliciumterminierten Heck-Reaktion nach Jeffery.⁹⁵

4.2 Carbopalladierung von Alkinen

Während der Großteil der veröffentlichten Reaktionen sich mit der C(sp²)-C(sp²)-Verknüpfung der Heck-Reaktion beschäftigt, kommt den C(sp²)-C(sp)-Verknüpfungen ebenfalls große Bedeutung zu.⁹⁷⁻⁹⁹ Wie in Abbildung 36 bereits dargestellt, kann aus dem Primärprodukt der Carbopalladierung von Alkinen (**116**) keine β -H-Eliminierung erfolgen. Sie stellen somit die am häufigsten eingesetzten Substrate für Domino-Reaktionen unter Verwendung der Heck-Reaktion dar.

Die Carbopalladierung von Alkinen ist eine häufig angewandte Methode zum Aufbau tetrasubstituierter Olefine. Generell ist bei dieser Reaktionsklasse ein hoher Grad an Kontrolle möglich und aufgrund der konvergenten Reaktionsführung sind weitreichende strukturelle Variationen erreichbar. Die Regiokontrolle ist ein Schlüsselement, das adressiert werden muss, um Produktmischungen bei den Reaktionen zu vermeiden.



Da Carbopalladierungen stereospezifisch *syn*-selektiv sind, resultieren keine Stereoisomere. Es können allerdings in manchen Fällen trotzdem β -H-Eliminierungen unter Ausbildung von Allenen ablaufen (s. Kapitel II.1.2.1).¹⁰⁰

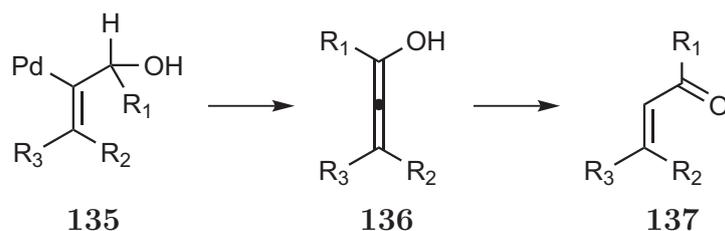


Abbildung 42: Bildung α, β -ungesättigter Ketone durch Carbopalladierung von Alkinen.

Das Problem der Regioselektivität kann durch dirigierende Gruppen oder den Einsatz symmetrischer Alkine als Substrate überwunden werden. Allerdings bedeutet die Verwendung symmetrischer Alkine eine deutliche Einschränkung struktureller Flexibilität, selbst wenn dies die synthetischen Hürden reduziert. Bei unsymmetrischen Substraten werden routinemäßig dirigierende Funktionalitäten zur Vermeidung von Regioisomeren eingesetzt. Der Einfluss kann sowohl sterischer als auch elektronischer Natur sein (passiv dirigierende Gruppen) sowie chelatisierende Funktionalitäten umfassen (aktiv dirigierende Gruppen).

Die Synthese von Acenaphthylenen (**143**) gelang Tietze und Lotz durch eine intramolekulare $C(sp^2)$ - $C(sp)$ -Verknüpfung ausgehend von Propargylalkoholen des Typs **142** in Gegenwart des Herrmann-Beller-Palladacyclus **144** (s. Abb. 43).¹⁰¹

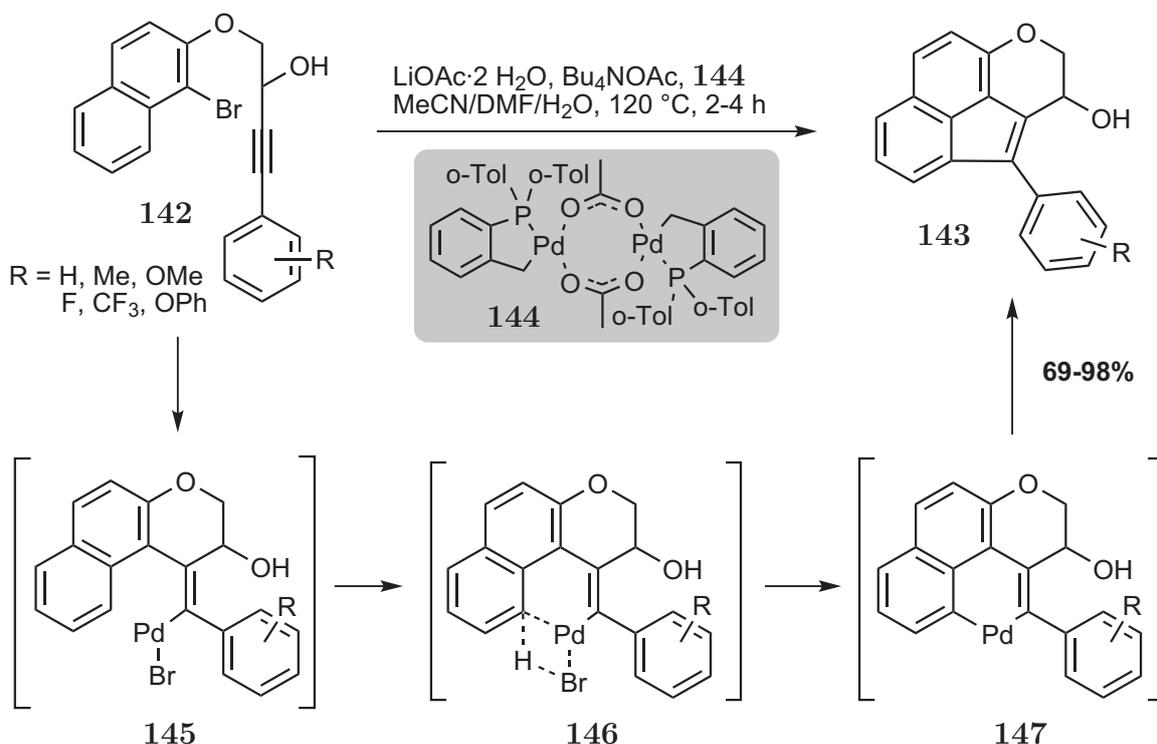


Abbildung 43: Synthese von Acenaphthylenen nach L.F. Tietze.

Nach der oxidativen Addition zu **145** findet im zweiten Schritt eine CH-Aktivierung statt, wobei als Mechanismus eine σ -Bindungsmetathese (**146**) postuliert wurde. **147** reagiert unter reduktiver Eliminierung anschließend zu den Acenaphthylenen **143** in Ausbeuten von 69 bis 98%.

Werz *et al.* berichteten kürzlich von der Synthese hochsubstituierter Chromane und Isochromane ausgehend von Kohlenhydraten, um Zucker/Aryl-Hybride aufzubauen.^{102,103} Die doppelte intramolekulare Carbopalladierung der Endiine **138** führt in zwei Carbopalladierungen über **139** zu **140**, welches in einer abschließenden, klassischen Heck-Reaktion die substituierten Arene **141** in guten bis sehr guten Ausbeuten liefert (s. Abb. 44).

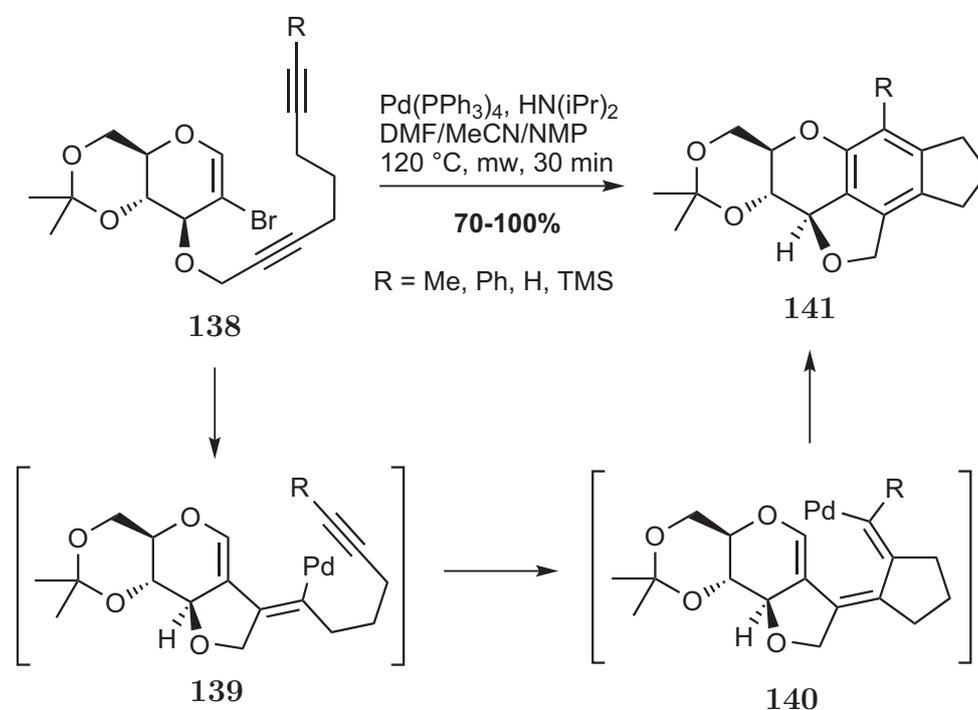


Abbildung 44: Synthese von Chromanen nach D.B. Werz.

Die bisher vorgestellten intramolekularen Polycyclisierungen werden nach Negishi als *Hantel*-Reaktionen bezeichnet (s. Abb. 45).⁹⁸ Für Domino-Reaktionen von Alkenen unter Verwendung mehrerer Carbopalladierungen gibt es außer dem *Reißverschluss*- und *Hantel*-Modus noch die Möglichkeit zur Spirocyclisierung und den Aufbau quartärer stereogener Zentren.

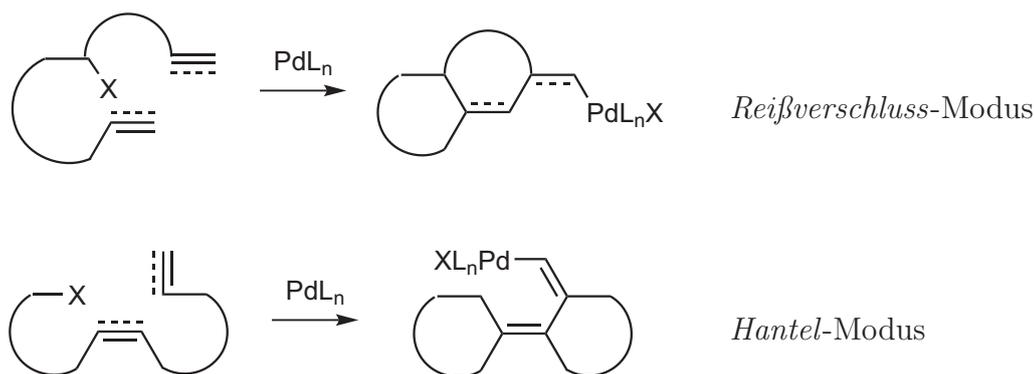


Abbildung 45: Mögliche Reaktionsmodi von Polycyclisierungen unter Verwendung von C(sp²)-C(sp)-Heck-Reaktionen nach Negishi.⁹⁸

Ein extremes Beispiel eines Reißverschluss-Prozesses wurde von Negishi und Mitarbeitern publiziert. Nach der oxidativen Addition des Vinyljodids **148** finden vier Carbopalladierungen statt, gefolgt von einer Carbonylierungsreaktion und einer terminierenden Esterbildung durch die primäre Alkoholfunktion. So konnte das pentacyclische Lacton **149** in 66% Ausbeute isoliert werden (s. Abb. 46).¹⁰⁴

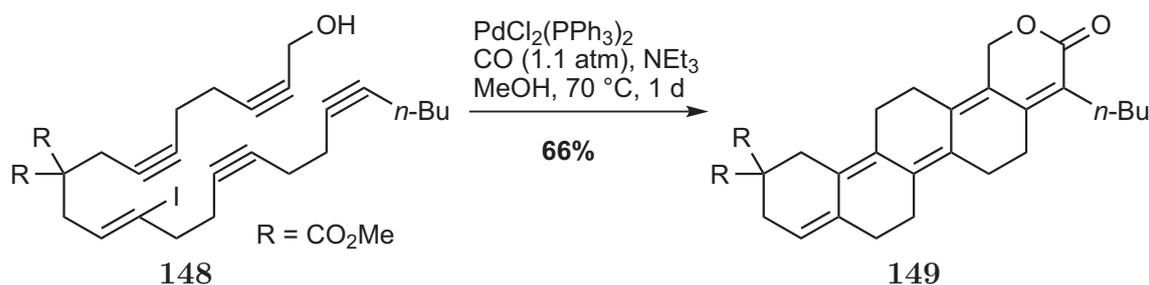


Abbildung 46: Reißverschluss-Reaktion nach Negishi.¹⁰⁴

4.3 Synthesen unter Verwendung der Heck-Reaktion

Die Anforderungen an einen modernen Katalysator sind extrem hoch. Im Idealfall sollte er neben Temperatur-, Luft- und Wasserbeständigkeit hohe Umsatzzahlen (TON, *turn over number*) erreichen, leicht abtrennbar und möglichst wiederverwendbar sein. Die Entwicklung neuer Methodiken der Heck-Reaktion ermöglicht ihren breiten Einsatz in einer Vielzahl von Synthesen von Naturstoffen und Analoga, Materialien und bioaktiven Substanzen. Diese umfassen unter anderem:

- Die Verwendung von Arylchloriden als Edukte (Fu, Hartwig, etc...)^{105–107}
- Die Verwendung von Phasentransferadditiven (Jeffery, Reetz)^{108–110}
- Die Einführung von NHC-Liganden (Herrmann)¹¹¹

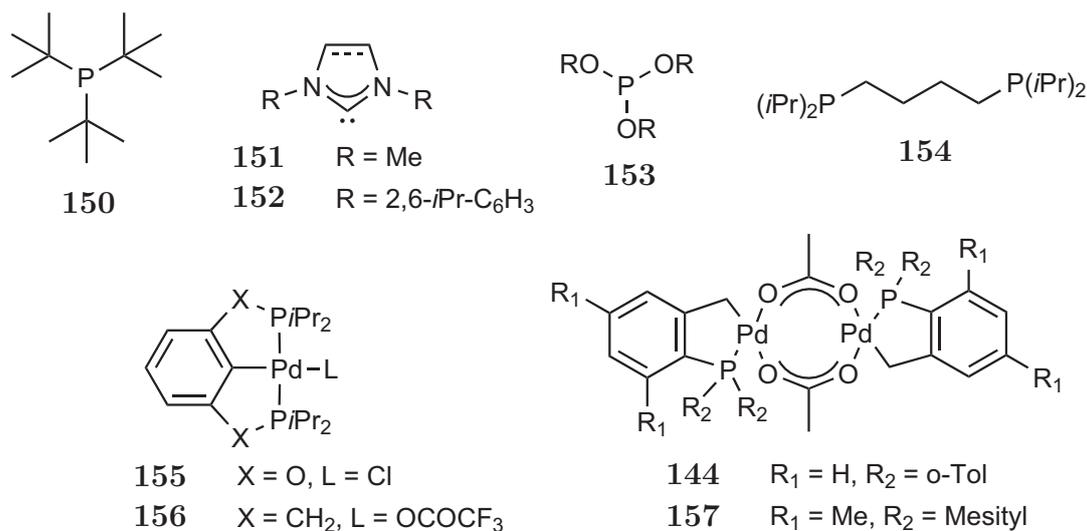


Abbildung 47: Verschiedene Liganden oder Palladiumkomplexe moderner Heck-Varianten.

- Der Einsatz von Palladacyclen oder Pinzetten-Komplexen als Präkatalysator (Herrmann, Milstein, Dupont, Bergbreiter, Yao)^{112–115}
- Die Verwendung von Boronsäuren als Elektrophile (Uemura, Mori, Jung, White, Xiao)^{116–119}
- Asymmetrische Reaktionsführung (Hayashi, Pfaltz, Tietze, Uemura, Hou, Oestreich)^{120–124}

Diese Entwicklungen konnten nur durch die Einführung neuer, leistungsfähiger Liganden oder Metallkatalysatoren erreicht werden. Abbildung 47 zeigt eine Auswahl.

Vor allem elektronenreiche, sterisch anspruchsvolle Phosphanliganden (**150**) und NHC-Liganden (**152**) haben dabei nicht nur in der Heck-Reaktion, sondern auch in anderen Kreuzkupplungsprozessen zu einer Art "Revolution" des Substratspektrums geführt.

Overman und Mitarbeiter setzten eine sehr elegante Heck-Reaktion in ihrer zweiten Synthese des Strychnos-Alkaloids (+)-Minfiensin ein. Sie nutzten eine durch Basenzugabe *in situ* gebildete Doppelbindung des α -aciden Ketons **158** zu **159**, um dort intramolekular eine diastereoselektive, substratkontrollierte Heck-Reaktion für den finalen Ringschluss des pentacyclischen, verbrückten Kohlenstoffgerüsts (**160**) des Naturstoffs zu verwenden. Diese Zwischenstufe konnte anschließend in 4 Stufen in (+)-Minfiensin (**161**) überführt werden (s. Abb. 48).¹²⁵

Tietze *et al.* berichteten von einer alternativen Strategie zum Aufbau von Steroiden unter Verwendung von Pd-katalysierten Heck-Reaktionen, welche in der eleganten Synthese des Hormons Estron gipfelten. Die Grundlage dieses Ansatzes bestand im Aufbau des

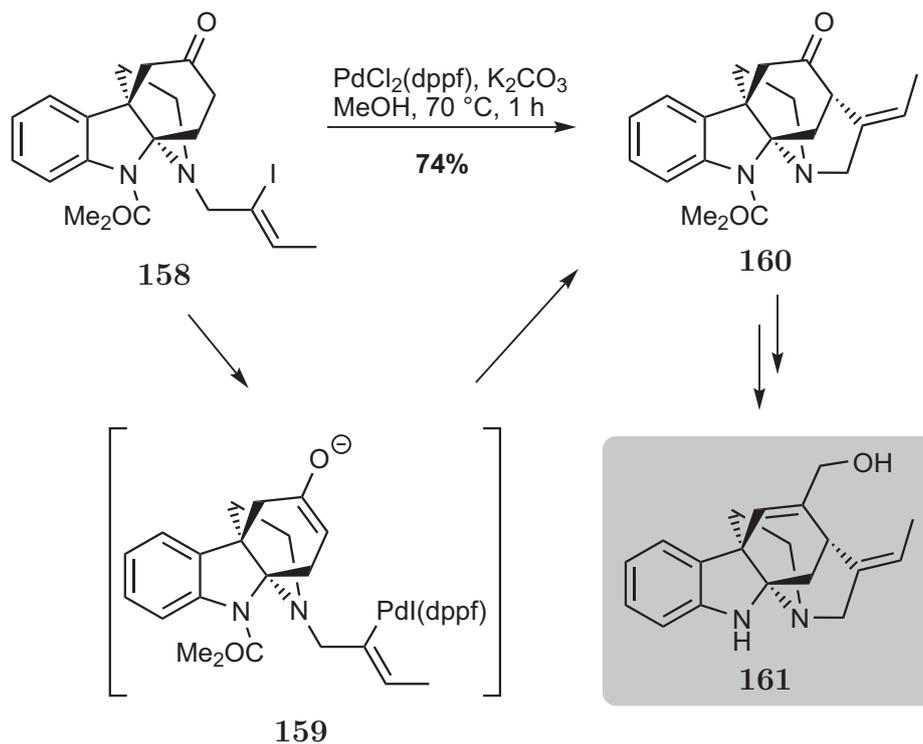


Abbildung 48: Synthese von (+)-Minfiensin nach Overman.

steroidalen B-Rings durch Verknüpfung des funktionalisierten Aromaten **162** mit dem enantiomerenreinen Hydrinden **163** durch zwei aufeinanderfolgende inter- und intramolekulare Heck-Reaktionen (s. Abb. 49).

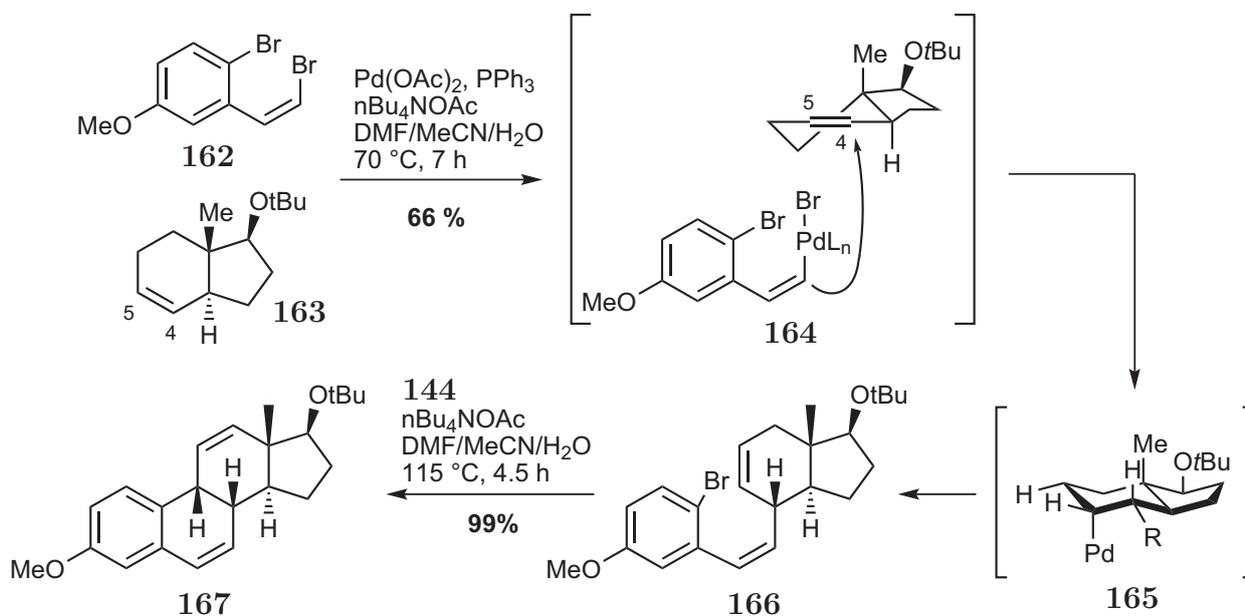


Abbildung 49: Synthese von Estron nach Tietze.

Die Regioselektivität der ersten Kupplungsreaktion resultierte aus der relativen Stabilität der Intermediate. Werden die aus dem reversiblen Insertionsprozess des Olefins

163 in die σ -Alkenyl-Palladium-Bindung resultierenden Intermediate betrachtet, fällt auf, dass der Angriff an C-4 (**164**) zum stabileren Sesselkonformer **165** führt, über das die reduktive Eliminierung schnell und ohne große Konformationsänderungen erfolgen kann. Ein Angriff an C-5 zwingt das Inden hingegen in eine ungünstigere Wannenkongformation, der Eliminierungsprozess ist behindert und die Rückreaktion dominiert. Der stereoselektive Angriff wurde durch Abschirmung der β -Seite durch die anguläre Methylgruppe gesteuert, womit nur der Angriff von unten ermöglicht wurde. So erhielt man **166** in Gegenwart katalytischer Mengen von Pd(OAc)₂ und PPh₃ als Ligand unter Zusatz von *n*Bu₄NOAc in 66% Ausbeute. Im zweiten Schritt erfolgte der Ringschluss zum Steroidgerüst durch Einsatz des Palladacyclus **144** bei erhöhten Temperaturen, wodurch das Alken **167** in exzellenten 99% Ausbeute isoliert werden konnte. Der Naturstoff wurde anschließend in wenigen Schritten ausgehend von **167** erhalten.

5 Domino-Reaktionen

5.1 Klassifizierung

Um in der heutigen Zeit den zunehmenden Einfluss ökologischer und ökonomischer Aspekte in der Syntheseplanung zu berücksichtigen, sollte die Synthese eines Zielmoleküls vor allem die folgenden Aspekte berücksichtigen:

1. Selektivität (Chemoselektivität, Regioselektivität, Stereoselektivität)
2. Effizienz (Domino-Reaktionen, Multikomponenten-Reaktionen, Kombinatorische Chemie)

Während die Selektivität oft durch die Wahl des Synthesewegs und damit der Substrate und Reagenzien variiert werden kann, so kann die Effizienz durch die Verwendung von Domino- oder Multikomponentenreaktionen erheblich gesteigert werden. Diese Reaktionssequenzen zeichnen sich häufig durch eine hohe Atomökonomie aus.

Eine Domino-Reaktion wird nach Tietze definiert als "eine Synthesesequenz von zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Schritten, bei denen weiterführende Reaktionen als Konsequenz des Aufbaus von funktionellen Gruppen gelten, der im vorhergehenden Schritt durch C-C-Bindungsknüpfung oder Fragmentierung erfolgt."¹²⁶ Hierbei gilt es, deutlich von gleichzeitig ablaufenden, aber lokal unabhängigen Reaktionen (*Tandem*-Reaktion) und Reaktionen, die aus sequenzieller Zugabe unterschiedlicher Reagenzien (*Ein-Topf*-Reaktion) resultieren, zu unterscheiden.

Die unterschiedlichen Domino-Reaktionen werden nach dem Mechanismus ihrer Propagation in verschiedene Klassen unterteilt. Als Kriterium der schematischen Klassifizierung wurde die reaktive Spezies gewählt, die in der Synthesesequenz gebildet wird.

I. Transformation	II. Transformation	III. Transformation
1. kationisch	1. kationisch	1. kationisch
2. anionisch	2. anionisch	2. anionisch
3. radikalisch	3. radikalisch	3. radikalisch
4. pericyclisch	4. pericyclisch	4. pericyclisch
5. photochemisch	5. photochemisch	5. photochemisch
6. Übergangsmetall	6. Übergangsmetall	6. Übergangsmetall
7. oxidativ oder reduktiv	7. oxidativ oder reduktiv	7. oxidativ oder reduktiv
8. enzymatisch	8. enzymatisch	8. enzymatisch

Tabelle 2: Klassifizierung der Domino-Reaktionen nach *L. F. Tietze*.¹²⁷

Die meisten Domino-Reaktionen verlaufen in den auf den ersten Schritt folgenden Transformationen über Mechanismen des gleichen Typs, wobei anionisch-anionische Reaktionen am häufigsten vertreten sind. In den folgenden Schritten verlaufen die meisten Reaktionen intramolekular. Für eine genauere Einteilung und zahlreiche Beispiele wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.^{127,128}

Durch die Kombination mehrerer bindungsbildender Teilschritte in einer Umsetzung bieten Domino-Reaktionen eine Möglichkeit zum effizienten Aufbau komplexer Strukturen bei gleichzeitiger Verringerung der Zahl individueller Synthesestufen. Die ökonomischen und ökologischen Vorteile dieses Ansatzes werden insbesondere bei der Betrachtung der Mengen an benötigten Reagenzien und Lösungsmitteln sowie der erhaltenen Abfallprodukte deutlich, die im Vergleich zur klassischen Bildung einzelner Bindungen mit anschließenden Aufarbeitungs- und Reinigungsschritten erheblich reduziert werden können.

5.2 Domino-Reaktionen in der organischen Synthese

Die Domino-Reaktion ist eine in der Natur häufig anzutreffende Reaktionsklasse, z.B. bei der Biosynthese von Terpenen, Steroiden oder Alkaloiden. Heutige Synthesen werden oft von in der Natur ablaufenden Reaktionssequenzen an Multienzymkomplexen stimuliert. Ein faszinierendes Beispiel ist die Cyclisierung von (*S*)-2,3-Oxidosqualen zu Lanosterin **169**, einem Steroidvorläufer (vgl. Abb. 50).¹²⁹

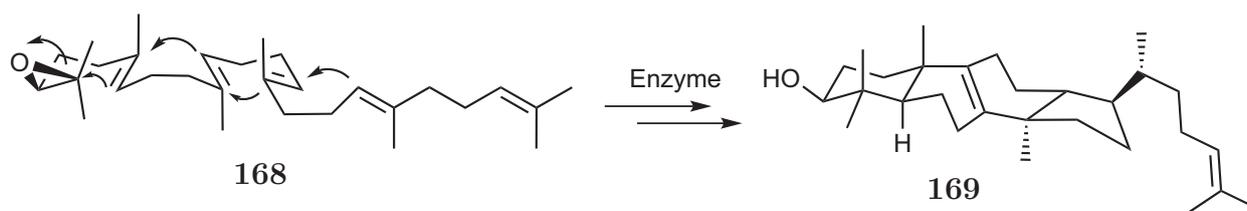


Abbildung 50: Biosynthese von Lanosterin **169**.

Das Wissen um die genaue Funktionsweise eines Multienzymkomplexes kann gelegentlich dazu verwendet werden, eine biomimetische Reaktionssequenz zur Synthese des gewünschten Moleküls zu benutzen. So nutzten Nicolaou und Mitarbeiter einen von Black¹³⁰ kurz vorher postulierten Mechanismus der Biosynthese von Endiandrinensäure aus, um den (\pm)-Methylester dieses Moleküls (**171**) vom acyclischen Vorläufer **170** nach Lindlar-Reduktion zum Polyen **172** in einer eindrucksvollen, doppelten Elektrocyclisierungs/Diels-Alder-Sequenz zu erhalten (s. Abb. 51).¹³¹

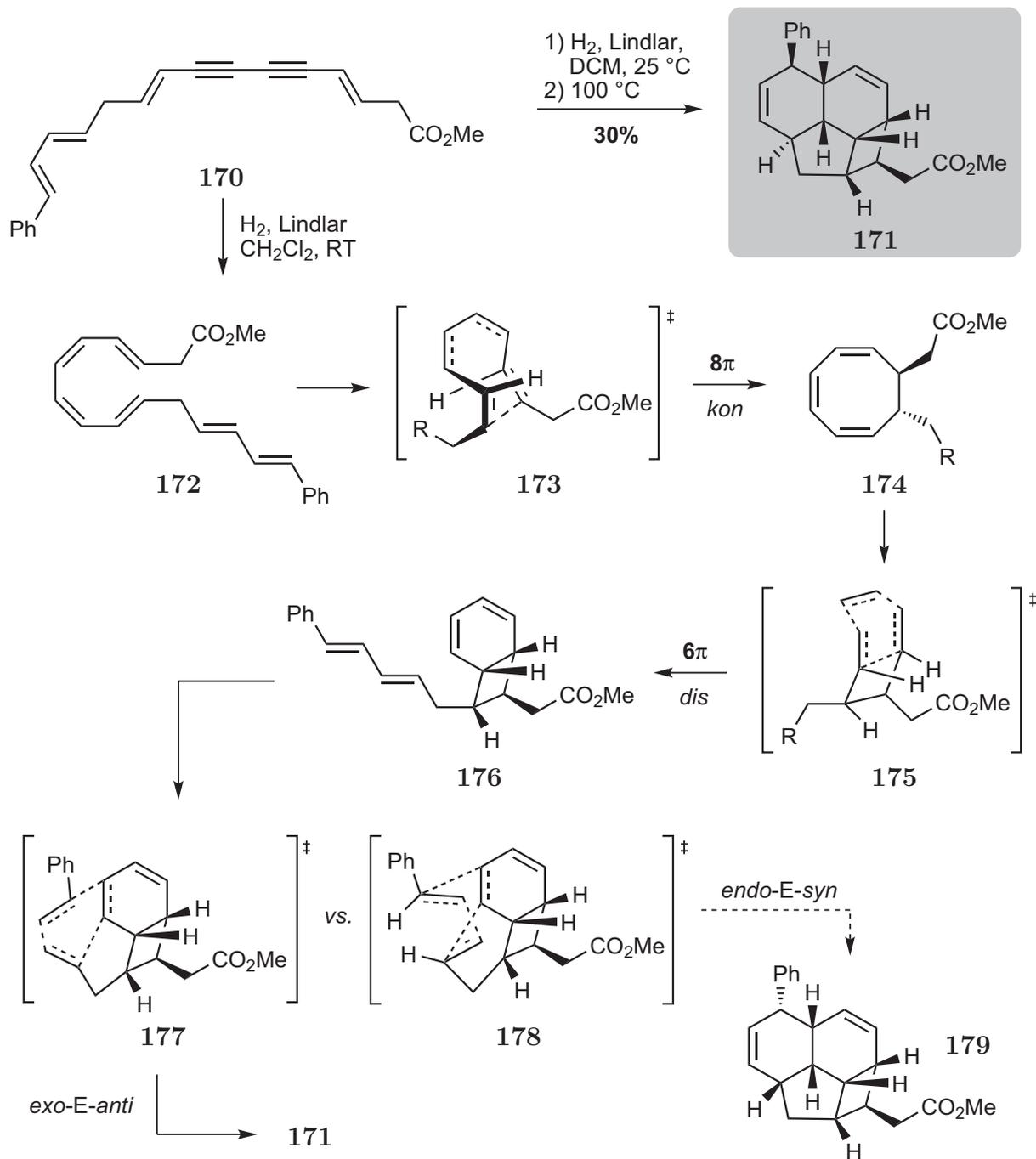


Abbildung 51: Synthese des (±)-Endiandrinsäure-Methylesters nach Nicolaou.

Nach der Reduktion beider Dreifachbindungen folgt die erste Electrocyclisierung, ein 8π-konrotatorischer Prozess, in dessen Übergangszustand **173** die beiden Reste *anti*-ständig liegen, wodurch **174** gebildet wird. Daran schließt sich die zweite, eine 6π-disrotatorische, Electrocyclisierung an, um das 6/4-annelierte Ringskelett (**176**) zu schließen. Die abschließende Diels-Alder-Reaktion kann entweder über einen *exo-E-anti*- (**177**) oder *endo-E-syn*-Übergangszustand (**178**) laufen. Aufgrund der sehr kurzen CH₂-Brücke zum Dien lässt sich aber nur **177** realisieren, weswegen nicht **179**, sondern das gewünschte Produkt **171** in 30% gebildet wird.

Als letztes Beispiel soll die Synthese von (+)-CP-263,114 durch eine anionische Domino-Reaktion aus dem Arbeitskreis von M.D. Shair besprochen werden. Bei dieser Sequenz addiert zunächst das Vinyl-Grignard-Reagenz **181** an das enantiomerenangereicherte Keton **180**. Anschließend findet eine anionische Oxy-Cope-Umlagerung statt, bei der sich der Neunring in **183** bildet, welcher daraufhin durch eine Dieckmann-Kondensation unter Ausbildung des Ketons **184** und Verlust von Methanol überbrückt wird (s. Abb. 52).¹³²

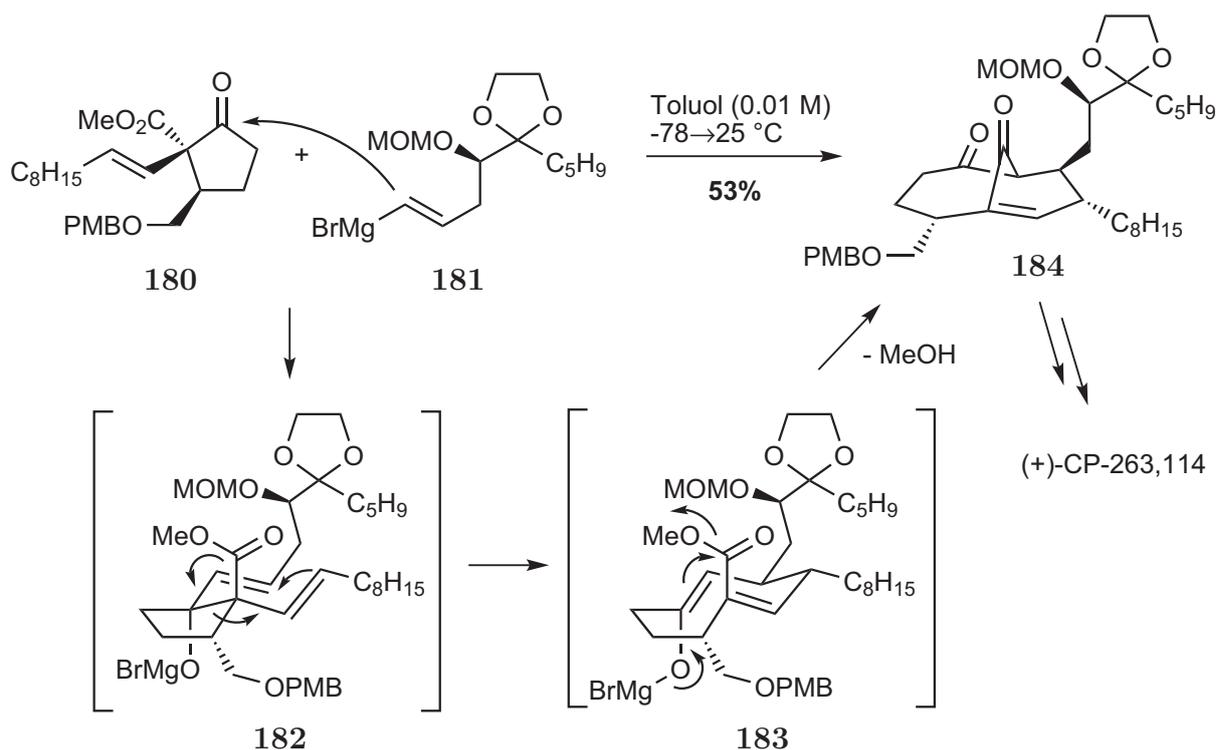


Abbildung 52: Synthese von (+)-CP-263,114 nach Shair.

Die Zwischenstufe **184** wurde nachfolgend in 12 weiteren Schritten zum Zielmolekül umgesetzt. Der hochkomplexe pentacyclische, überbrückte und hochoxygenierte Naturstoff wurde so in insgesamt 23 Schritten erhalten, wobei die längste lineare Sequenz 19 Schritte betrug.

6 Aufgabenstellung und Planung der Arbeit

Molekulare Schalter sind ein vielversprechender Ansatz für die zukünftige Datenspeicherung, vor allem wenn man den Aspekt des ständigen Fortschreitens der Miniaturisierung berücksichtigt.³ Während erste Arbeiten zu diesem Gebiet Ende der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts publiziert wurden, hat sich die Anzahl an Publikation innerhalb der letzten 10 Jahre verdreifacht.¹³³ Vor allem die Arbeiten von M. Irie und B. L. Feringa waren dabei wegweisend in Bezug auf eine zukünftige Anwendung in modernen Quantencomputern.^{13,15}

Außer der bisher noch relativ geringen Belastbarkeit mangelt es an effizienten Syntheseverfahren für entsprechende photoschaltbare Moleküle. Die Entwicklung solcher Verfahren ist eines der Ziele dieser Dissertation.

Die im Arbeitskreis von L.F. Tietze entwickelte Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion unter Verwendung des Herrmann-Beller-Palladacyclus **144** wurde bereits erfolgreich zum Aufbau des racemischen Alken-Grundgerüsts (**186**, **187**) eingesetzt (s. Abb. 53).¹³⁴

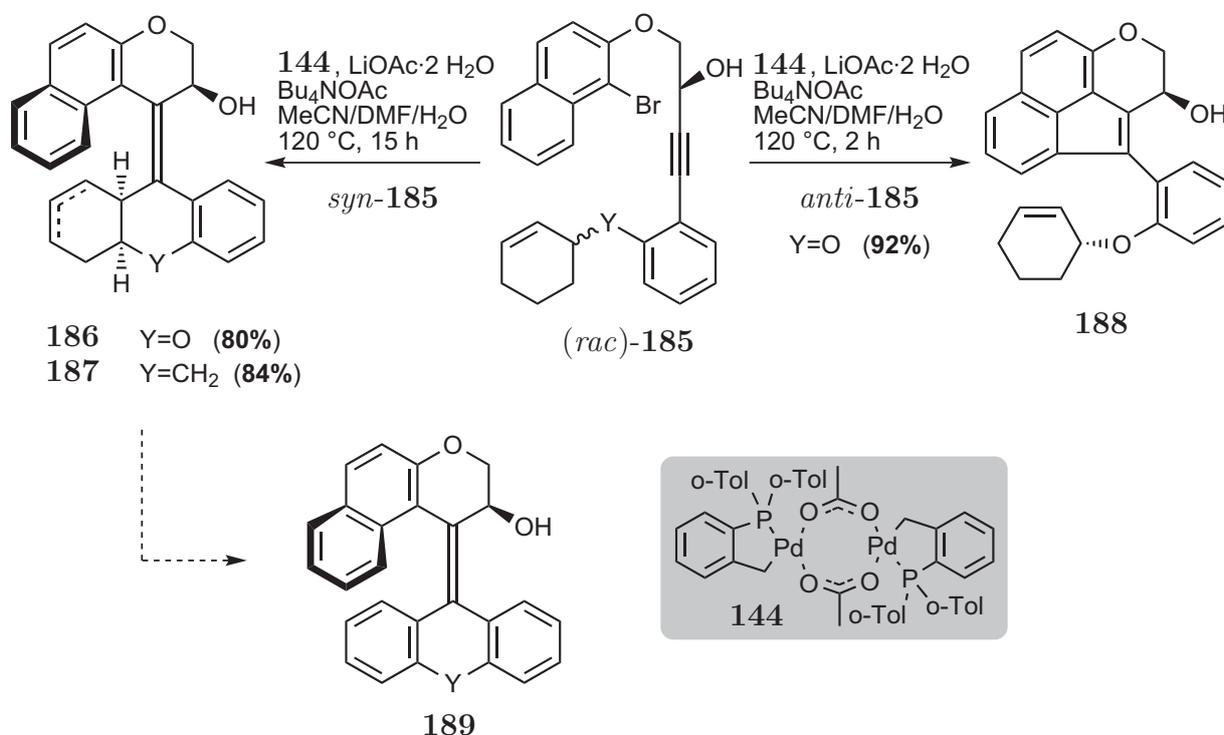


Abbildung 53: Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion zum racemischen Aufbau von tetrasubstituierten Alkenen.

Die Reaktion führte jedoch einerseits zu einem Gemisch von Doppelbindungsisomeren, zum anderen konnte aus diesen Cyclohexenyl-basierten Alkenen (Schalter des **Typs A**) nicht das aromatische System **189** (Schalter des **Typs B**) hergestellt werden, das bessere Schalteigenschaften aufweisen sollte. Bei der Umsetzung von **185** ließ sich allerdings zeigen, dass die Domino-Cyclisierung diastereoselektiv erfolgt. So wird aus *syn*-**185** nur das Diastereomer **186** bzw. **187** gebildet. Erwartungsgemäß bildet sich aus *trans*-**185** aus sterischen Gründen über eine CH-Aktivierung nur das Acenaphthylen **188**.

Für die Synthese von **189** oder in der allgemeinen Form **190** könnte daher entweder von einem Cyclohexen-Derivat ausgegangen werden, wobei die Aromatisierung über eine Eliminierung erfolgen sollte. Besonders elegant wäre auch die CH-Aktivierung des unteren Ringes in **191** ($M = H$) gewesen. Diese Reaktion führte jedoch ebenfalls zur Bildung der Acenaphthylene unter CH-Aktivierung des Naphthylringes (vgl. Abb. 43, S. 38).¹⁰¹ Es wurde deswegen im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung verschiedener Organometallspezies im abschließenden Kupplungsschritt unter Einsatz eines Substrats vom Typ **191** betrachtet. Dabei kommen vor allem Boronsäurederivate (Domino-Carbopalladierung/Suzuki-Reaktion) sowie Stannane (Domino-Carbopalladierung/Stille-Reaktion) in Betracht.

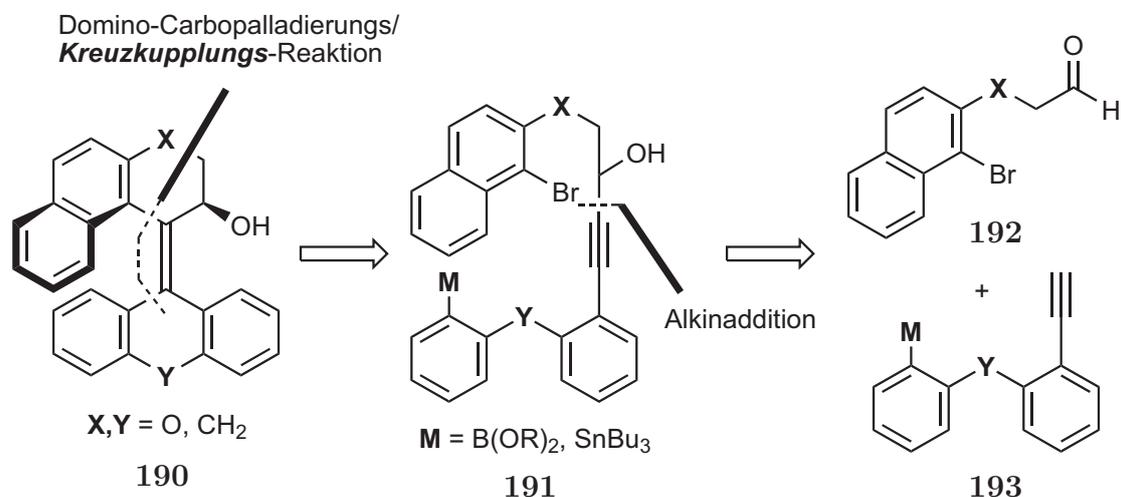


Abbildung 54: Alternativer retrosynthetischer Ansatz zum Aufbau von molekularen Schaltern.

Um den Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität, das Absorptionsspektrum und die Schalteigenschaften abzuschätzen, müssten zusätzlich zum unsubstituierten Grundgerüst auch donor- und akzeptorsubstituierte Analoga (**194**) dargestellt werden. Dabei könnten sich auch Pyridin-Derivate (**195**, Schalter des **Typs C**) wie auch Schalter des Lacton-Typs (**196**, Schalter des **Typs D**) als besonders vielversprechend erweisen (s. Abb. 55).

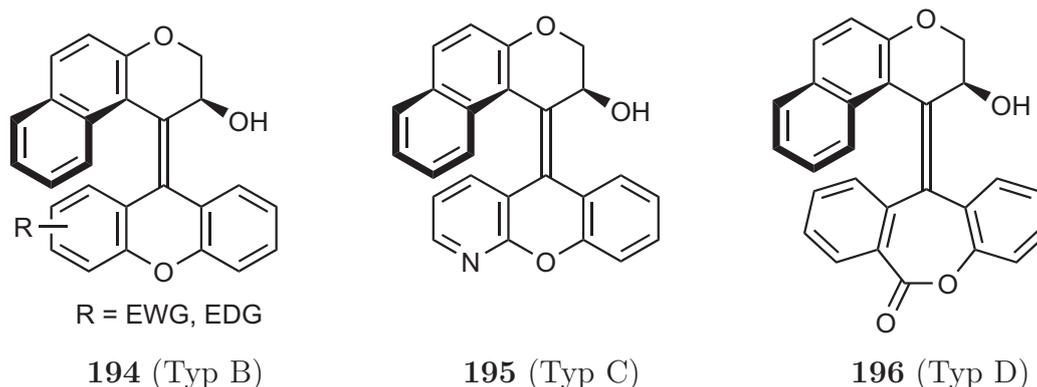


Abbildung 55: Substituierte molekulare Schalter sowie Schalter des Pyridin- und Lacton-Typs.

Um die technische Nutzbarkeit der molekularen Schalter zu gewährleisten, sollten diese in einem Polymergerüst verankert werden, wodurch die Schreib- und Leseprozesse in einer Art Rasterverfahren durchgeführt werden könnten. Dazu müsste das Alken über eine verbrückende Einheit (Spacer) an das Polymer gebunden werden. Abgesehen von der Beladung bereits funktionalisierter Polymere kann auch ein mit einem Schalter verknüpfter Monomerbaustein besonders interessant sein, da in diesem Fall eine exakte Steuerung der Beladungsdichte erreicht werden kann.

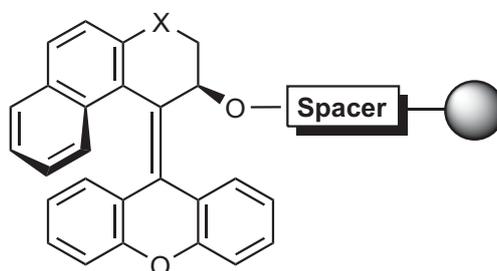


Abbildung 56: Polymergebundene helicale Alkene.

Damit ergaben sich folgende Aufgaben:

1. Synthese von molekularen Schaltern des **Typs B** mit einem aromatischen Grundgerüst (**190**) durch eine Pd-katalysierte Domino-Reaktion
 - (a) Untersuchung zur Synthese von **190** ausgehend von **186** und **187**
 - (b) Untersuchungen zur Synthese von **190** unter Verwendung von Stannanen und Boronsäure-Derivaten des Typs **191**
 - (c) Entwicklung einer enantioselektiven Synthese von **190**
2. Synthese substituierter aromatischer Schalter des **Typs B** (**194**)
 - (a) Synthese von Substraten mit Donor- und Akzeptorsubstituenten in **191**

- (b) Durchführung der Domino-Reaktion und Untersuchung der Substituenteneinflüsse auf die Reaktion
- 3. Untersuchungen zur Möglichkeit der Einführung von Heteroatomen in die Schalterstruktur
 - (a) Aufbau von Schaltern des Pyridin-Typs (**195**, **Typ C**)
 - (b) Aufbau von Schaltern des Lacton-Typs (**196**, **Typ D**)
- 4. Untersuchungen zum Aufbau von funktionalisierten Monomerbausteinen molekularer Schalter für den Einbau in Polymergerüststrukturen
- 5. Untersuchung der synthetisierten molekularen Schalter auf ihre photophysikalischen Eigenschaften
 - (a) Quantenmechanische Untersuchung der Stabilität der Isomere
 - (b) Bestimmung der statischen Photoeigenschaften
 - (c) Untersuchung der dynamischen Photoeigenschaften des Schaltprozesses

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

1 Untersuchungen zur Synthese aromatischer Schalter des Typs B

1.1 Synthese Cyclohexenyl-basierter Schalter des Typs A

Für die Synthese der tetrasubstituierten Alkene vom Typ **190** sollte eine Domino-Carbopalladierungs/Heck- bzw. Domino-Carbopalladierungs/Kreuzkupplungs-Reaktion eingesetzt werden. Da eine Aromatisierung zu **190** ausgehend von **186** oder **187** nicht erfolgreich war, sollte ein Substrat vom Typ **199** eingesetzt werden, das eine im sauren oder basischen Milieu abspaltbare Abgangsgruppe enthält. Dazu wurde das Dien **198** auf den Propargylalkohol **199** zurückgeführt, mit welchem eine Aromatisierung entweder durch Abspaltung einer Hydroxygruppe oder von Tosylaten bzw. Mesylaten erfolgen soll. **199** lässt sich in einer Addition des geschützten Alkins **201** an den Aldehyd **200** mit anschließender Entschützung der Hydroxygruppe aufbauen (s. Abb. 57).

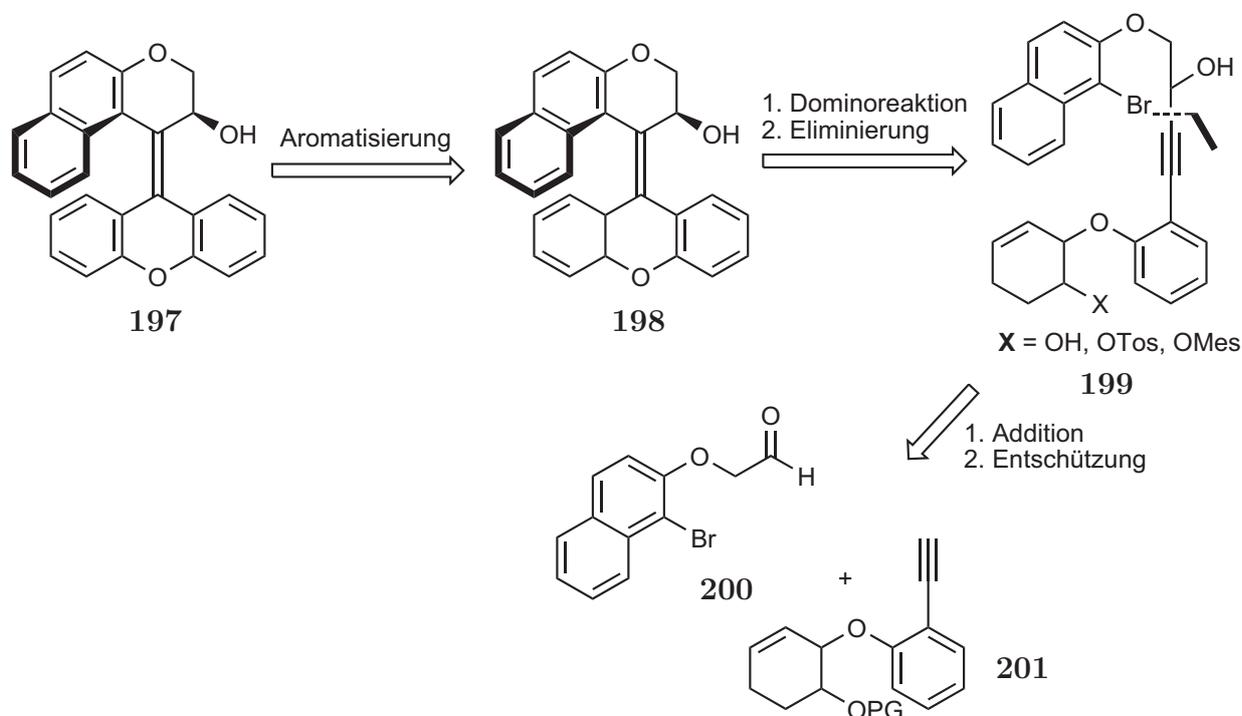


Abbildung 57: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von **197** über **199**.

1.1.1 Racemische Synthese der TBS-geschützten und freien Schalter des Typs A

Der Aufbau des Aldehyds **200** erfolgte in zwei Schritten ausgehend von 1-Brom-2-naphthol.¹⁰¹ Nach Verknüpfung mit 2-Bromethanol bei 50 °C und anschließender Oxidation der primären Alkoholfunktion mit dem Dess-Martin-Reagenz konnte Aldehyd **200** in 70% Ausbeute über zwei Schritte isoliert werden (s. Abb. 58).

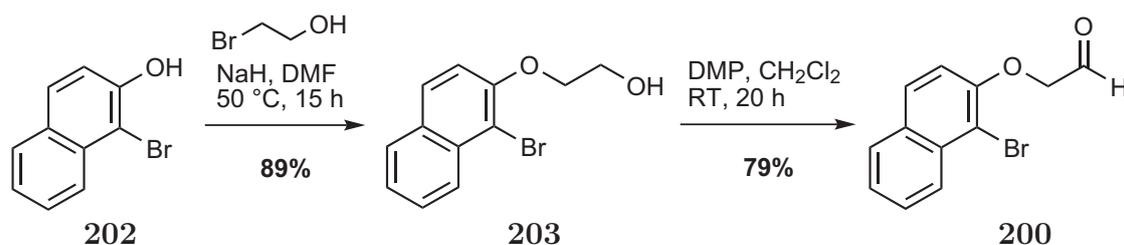


Abbildung 58: Synthese des Aldehyds **200**.

Der Aufbau des Alkins erfolgte ausgehend von 3,4-Cyclohexenepoxid. Dabei wurde 1,3-Cyclohexadien nach mehreren literaturbekannten Verfahren oxidiert, jedoch konnten vor allem die Ausbeuten der basenfreien Oxidation mit *m*CPBA nicht reproduziert werden (s. Tab. 3).



Bedingungen	Ausbeute [%]
1 <i>m</i> CPBA, CH ₂ Cl ₂ , 0 °C, 20 h	0-25
2 <i>m</i> CPBA, Na ₂ CO ₃ , CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O (1:1), RT, 30 min	60
3 DMDO (0.07 M), CH ₂ Cl ₂ , 0 °C	Spuren

Tabelle 3: Synthese von (*rac*)-3,4-Cyclohexenepoxid

Durch Zugabe der schwachen Base Na₂CO₃ zur Reaktionsmischung (Eintrag 2) konnte das gewünschte Produkt schließlich in guter Ausbeute von 60% erhalten werden. Die Oxidation mit DMDO wurde lediglich als Kontrollexperiment in kleinem Maßstab durchgeführt, die Reaktion wurde allerdings nicht aufgearbeitet.

Die nachfolgende Öffnung des Epoxids erfolgte durch *o*-Iodphenol bei erhöhten Temperaturen in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel. Sowohl DBU als auch K₂CO₃ wurden als nicht-nucleophile Basen getestet, da beide jedoch den sekundären Alkohol **206** mit 69% Ausbeute lieferten, wurde in anschließenden Umsetzungen nur noch K₂CO₃ verwendet (s. Abb. 59).

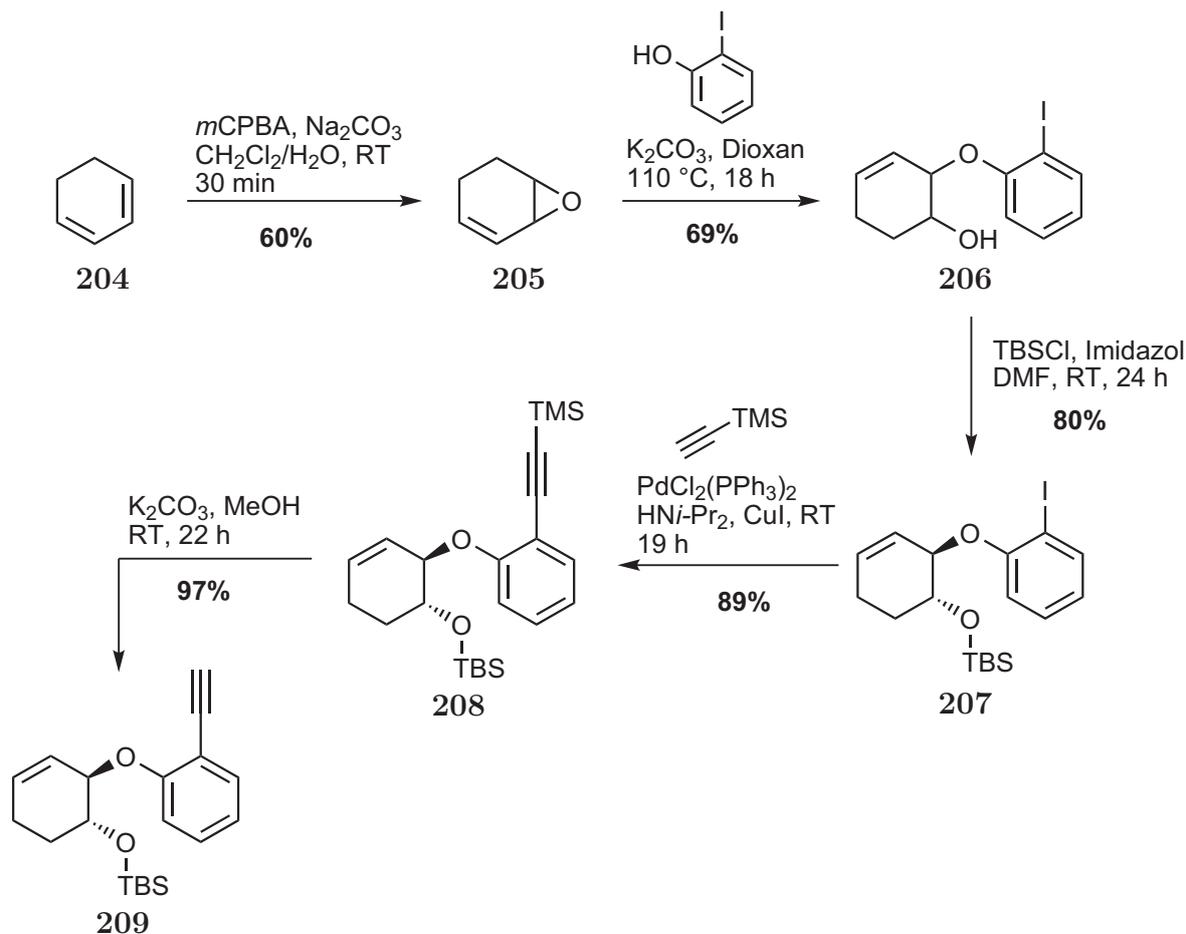


Abbildung 59: Synthese von (*rac*)-209.

Die Hydroxygruppe in **206** wurde durch Umsetzung mit TBSCl in den TBS-Ether **207** überführt, um einen negativen Einfluss der Hydroxygruppe auf die nachfolgenden Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen zu vermeiden.

Die Schützung von **206** erfolgte unter Standardbedingungen und lieferte den Silylether in 80% Ausbeute. Die nachfolgende Sonogashira-Reaktion von **207** zu **208** wurde in Gegenwart von 0.02 Mol% von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 0.04 Mol% CuI mit einem leichten Überschuss des Acetylen (1.10 Äq.) durchgeführt, **208** wurde in der anschließenden Desilylierung in basischem Methanol mit fast quantitativer Ausbeute zu **209** umgesetzt. Das Alkin **209** wurde so in 5 Schritten aus kommerziell erhältlichem 1,3-Cyclohexadien mit 29% Gesamtausbeute erhalten.

Zur Kupplung des Aldehyds **200** mit dem Alkin **209** wurde **209** mit $n\text{BuLi}$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ deprotoniert und nachfolgend **200** per Transferkanüle hinzugefügt. Es wurde eine 1:1-Mischung der *syn*- und *anti*-Diastereomere des Propargylalkohols **210** mit 87% Ausbeute zu erhalten. Da sich die Diastereomere nicht säulenchromatographisch trennen ließen, wurden beide in der anschließenden Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion

zu einer 1:1-Mischung der racemischen Doppelbindungsisomere **211** und **212** umgesetzt. Während der *syn*-konfigurierte Alkohol **210** das gewünschte Alken lieferte, reagierte das *anti*-Diastereomer in Gegenwart des Palladacyclus **144** wie erwartet zum Acenaphthylen **213**.

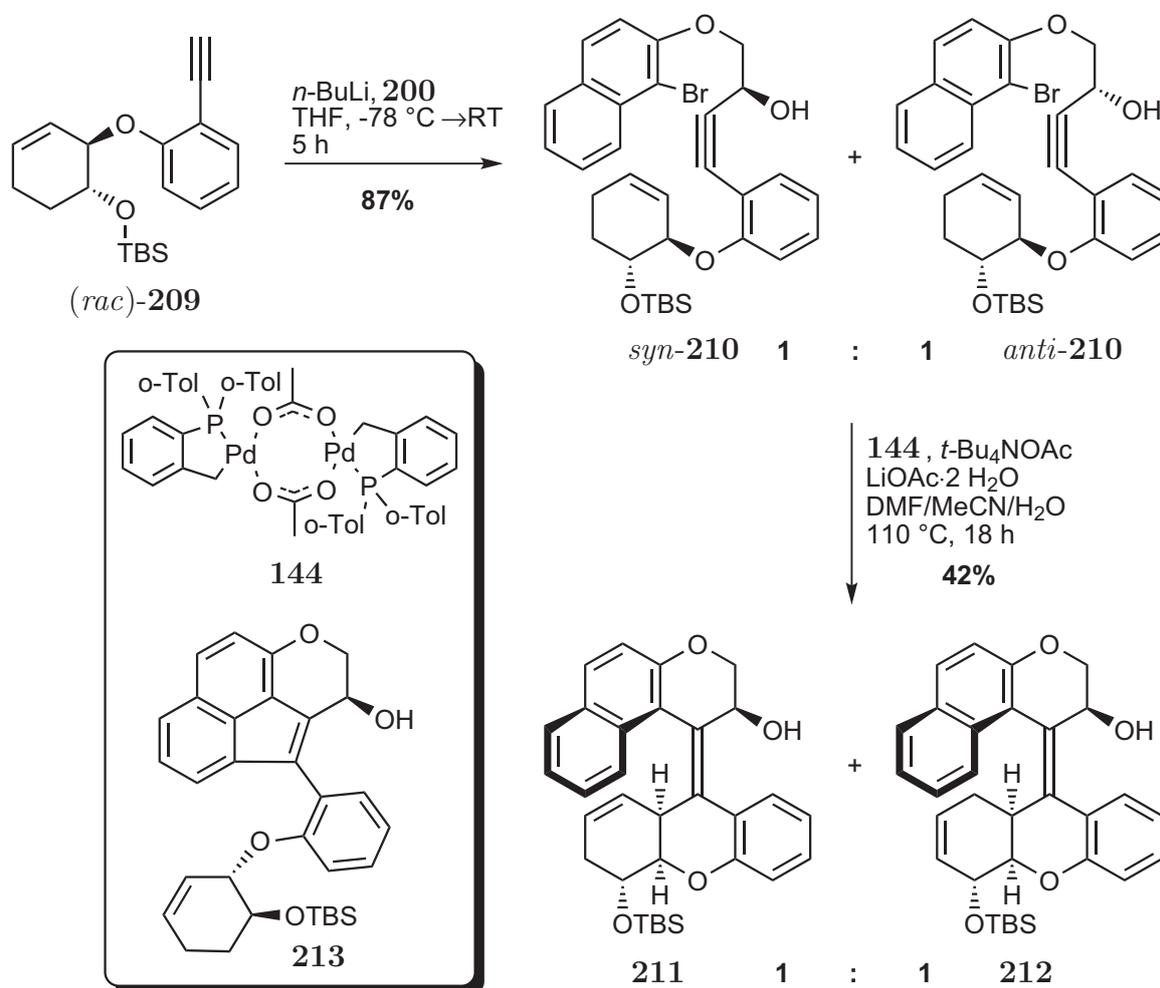
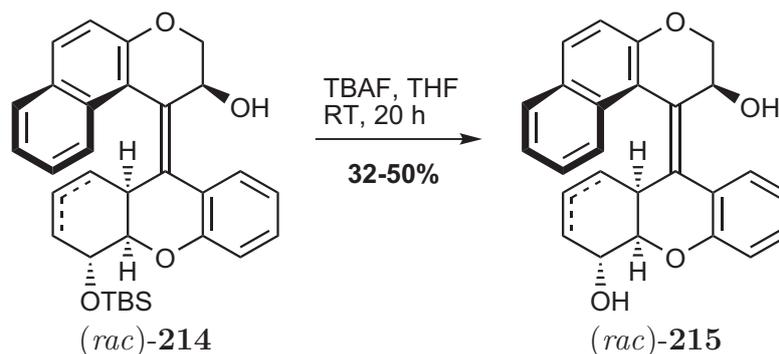


Abbildung 60: Synthese von *(rac)*-**211** und *(rac)*-**212**.

Die Doppelbindungsisomerisierung von **211** zu **212** kommt durch eine Hydropalladierungs-Dehydropalladierungs-Sequenz zustande (vgl. Abb. 40). Da in der anschließenden Aromatisierung beide Doppelbindungsisomere zum gleichen Produkt führen würden, wurde auf eine Trennung verzichtet. Beide Regioisomere wurden mit TBAF desilyliert, um den sekundären Alkohol **215** zu erhalten. Die Entschützung verlief im Maßstab von 30 mg mit mäßigen Ausbeuten von bis zu 50%, in größerem Maßstab (150 mg) konnten jedoch lediglich 32% des Produkts **215** erhalten werden.

Abbildung 61: Synthese von (*rac*)-215.

1.1.2 Untersuchungen zur enantioselektiven Synthese von 215

Da beim Aufbau von enantiomerenangereichertem Cyclohexenepoxid aufgrund der geringen Differenzierbarkeit der α -ständigen CH- bzw. CH_2 -Gruppe selbst mit nicht standardmäßig verwendeten Katalysatorsystemen lediglich bis zu 88% Enantiomerenüberschuss erreichbar sind,¹³⁵ wurde eine kinetische Racematspaltung durchgeführt.

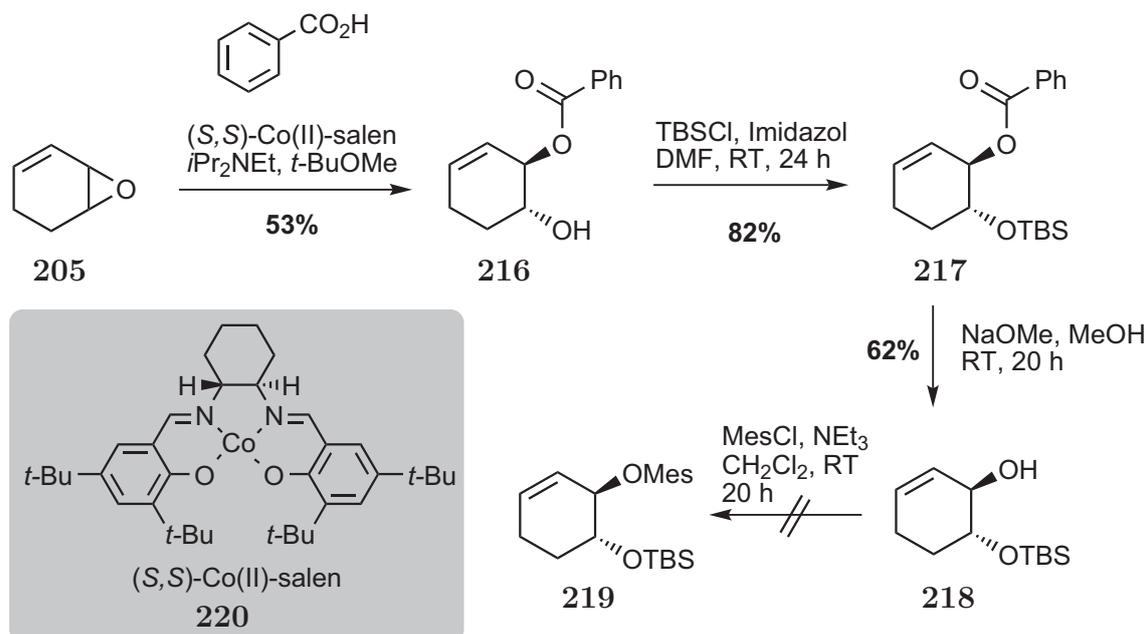


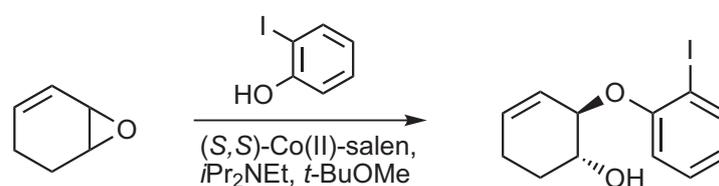
Abbildung 62: Untersuchungen zur Synthese von 219.

Die Umsetzung von (*rac*)-205 mit Benzoesäure in Gegenwart des Katalysators **220**¹³⁶ führte zur Bildung von **216** mit 53% Ausbeute. Es wurde versucht, den Enantiomerenüberschuss per analytischer HPLC zu bestimmen, allerdings wurde mit den zur Verfügung stehenden Säulen (Chiralcel OD, Chiralpak IA und IB) nur ein Signal erhalten.ⁱ Da bei einer kinetischen Racematspaltung die theoretische Ausbeute maximal

ⁱ216 ließ sich nicht racemisch durch Umsetzung von 205 mit Benzoesäure und K_2CO_3 isolieren, da

50% betragen kann, wurde beschlossen, **216** weiter umzusetzen und auf einer späteren Stufe den ee-Wert zu bestimmen. Analog zur racemischen Route wurde zuerst die freie OH-Gruppe TBS-geschützt und nachfolgend der Benzoessäureester in basischem Methanol zu **218** verseift. Eine anschließende Umsetzung mit Mesylchlorid führte zur Zersetzung des Edukts. Bei der Verwendung von Tosylchlorid konnte kein Umsatz beobachtet werden.

In der kinetischen Racematspaltung nach Jacobsen können lediglich CH-acide Verbindungen als Nucleophil eingesetzt werden.¹³⁷ Da neben Benzoessäure *o*-Iodphenol ebenfalls hinreichend acide ist, wurde eine direkte Umsetzung untersucht.



	Temperatur [° C]	t [h]	ee-Wert [%]
1	0	25	35
2	-30	10	35

Tabelle 4: Kinetische Racematspaltung von (*rac*)-**209**.

Bei 0 °C konnte nach 25 h nur ein Enantiomerenüberschuss von 35% erzielt werden. Ein Absenken der Reaktionstemperatur und eine ständige Überprüfung des ee-Wertes von Beginn der Reaktion an in einem Intervall von 30 Minuten zeigte ebenfalls nur einen maximalen Enantiomerenüberschuss von 35%.

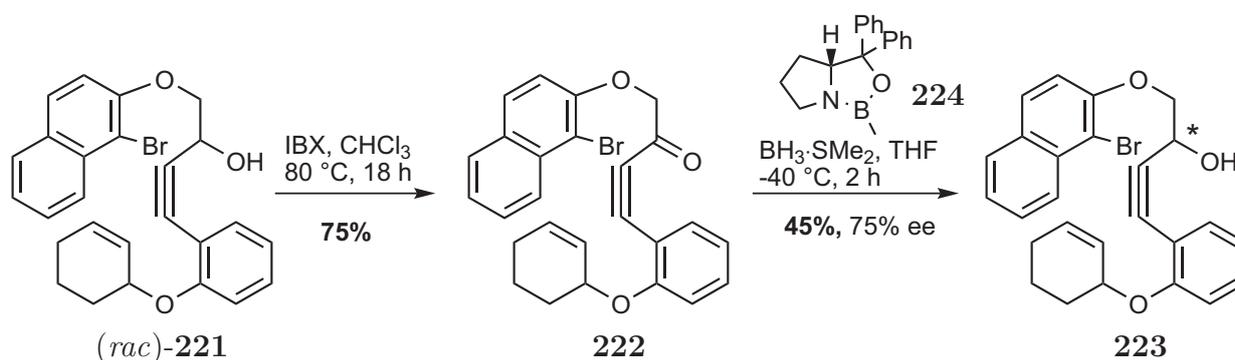


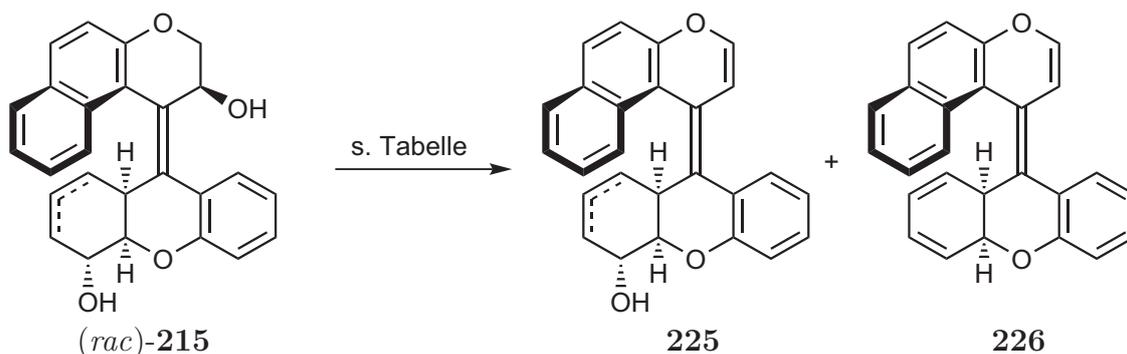
Abbildung 63: Untersuchungen der Modellverbindung **221**.

Da bei einer späteren Aromatisierung lediglich das Stereozentrum der oberen Hydroxygruppe erhalten bliebe, wurde die Machbarkeit eines selektiven Aufbaus über ein Primärprodukt polymerisierte. Eine Überprüfung der Trennbedingungen mit racemischen Material wäre mit erheblichem Aufwand verbunden gewesen.

ne Oxidations-Reduktionssequenz an der Modellverbindung **221** getestet. Das racemische Substrat (1:1-Mischung des *syn/anti*-Diastereomers) konnte durch IBX-vermittelte Oxidation zum Propargylketon in 75% Ausbeute umgesetzt und durch eine nachfolgende CBS-Reduktion mit 75% Enantiomerenüberschuss reduziert werden. Eine analoge Sequenz sollte mit **211** bzw. **212** im Anschluss an die Aromatisierung durchgeführt werden, diese gelang jedoch nicht (s.u.). Allerdings konnte dieser Ansatz später erfolgreich in der enantioselektiven Synthese von Schaltern des Typs B eingesetzt werden (vgl. Kap. 2).

1.1.3 Untersuchungen zur Aromatisierung von (*rac*)-**215**

Nachfolgend wurde (*rac*)-**215** mit verschiedenen Säuren umgesetzt, allerdings konnte massenspektrometrisch lediglich die Eliminierung einer Hydroxygruppe nachgewiesen werden.

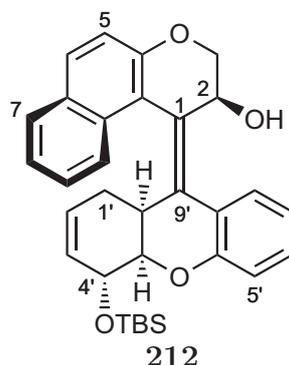


Bedingungen	Ausbeute [%]
1 <i>p</i> TSA·H ₂ O (0.10 Äq.), MeOH, 65 °C, 20 h	nur 225
2 <i>p</i> TSAA (0.10 Äq.), MeCN, 4Å MS, 100 °C, 3 d	nur 225
3 TFA (0.10 Äq.), MeCN, 100 °C, 2 d	nur 225
4 TFAA (0.10 Äq.), MeCN, 100 °C, 2 d	nur 225

Tabelle 5: Untersuchungen zur Eliminierung von (*rac*)-**215**.

Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit (Eintrag 2), noch die Zugabe von Molsieb zum Abfangen des gebildeten H₂O (Eintrag 2) noch der Einsatz stärkerer Säuren (Eintrag 3 & 4) führten zur Bildung von **226**. Da die Labilität der allylischen OH-Funktion im oberen Teil des Moleküls bekannt war,¹³⁴ wurde von dem Verlust dieser Hydroxylfunktion ausgegangen.ⁱⁱ

ⁱⁱWeitere Untersuchungen bestätigten später die Stabilität der unteren OH-Gruppe gegenüber Eliminierungsprozessen oder anderen Funktionalisierungen. **225** wurde nicht eindeutig nachgewiesen und stellt nur eine mögliche Struktur dar.

1.1.4 Diskussion der spektroskopischen Daten von **212**

Im Folgenden sollen die spektroskopischen Daten von **212** diskutiert werden.

Am stärksten ins Hochfeld verschoben sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale der beiden Methylgruppen der TBS-Schutzgruppe, die bei -0.32 und -0.17 ppm jeweils als Singulett zu sehen sind. Die *tert*-Butylgruppe resoniert als Singulett bei 0.30 ppm. Die OH-Gruppe ergibt ein breites Singulett bei 2.03 ppm. Die Signale der diastereotopen Protonen der beiden Methylgruppen an C-3 und C-1' erscheinen als Signale höherer Ordnung bei 1.83 und 2.31 ppm ($1'\text{-H}_A$ und $1'\text{-H}_B$) sowie bei 4.23 und 4.31 (3-H_A und 3-H_B). Dabei ist vor allem der große Abstand für die Signale der $1'\text{-CH}_2$ -Gruppe zu bemerken, die aufgrund des Ringstromeffektes des oberen Naphthalinringes deutlich unterschiedliche Verschiebungen aufweisen. Die restlichen Signale der Protonen des Cyclohexenylringes sind bei $\delta = 3.31$ (s, $9'\text{a}$), 3.93 (t, $J = 4.6$ Hz, $4'\text{a-CH}$), 4.03 (t, $J = 4.3$ Hz, $4'\text{-CH}$) sowie bei 5.57 (d, $J = 8.7$ Hz, $3'\text{-CH}$) und 5.67 ppm (d, $J = 11.0$ Hz,

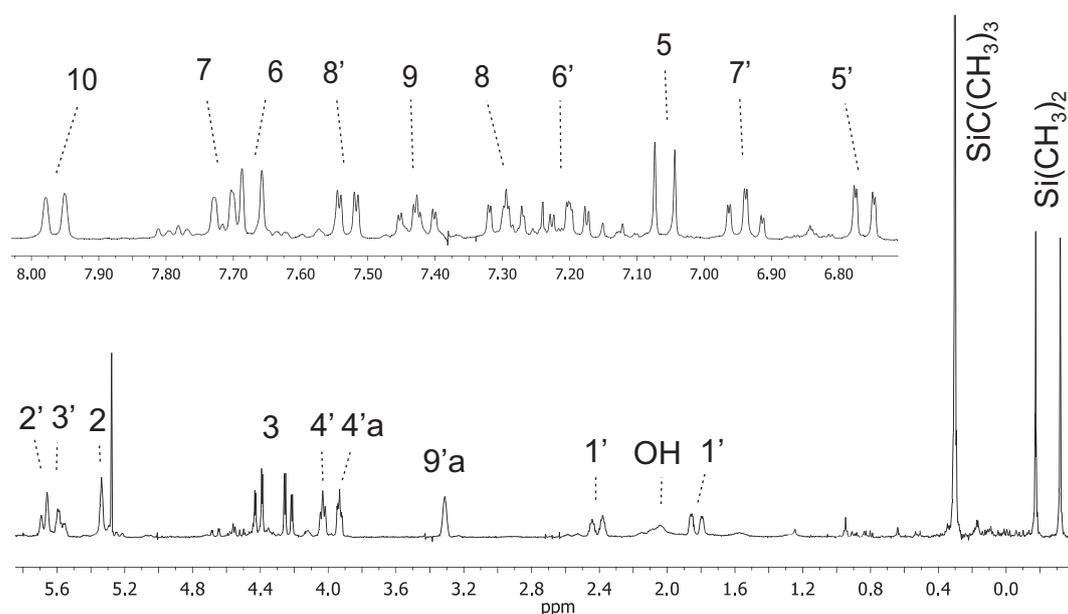


Abbildung 64: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **212**.

2'-CH) zu finden. Die CH-Gruppe an C-2 resoniert als breites Singulett bei 5.34 ppm. Die 10 aromatischen Protonen weisen Signale im Bereich von 6.76 bis 7.96 ppm auf. Am meisten ins Tieffeld verschoben lassen sich die Signale des Naphthalinringes beobachten: Das Proton an C-10 resoniert bei 7.96 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz. Darauf folgen die Signale der Protonen an C-7 bei 7.71 (d, $J = 7.6$ Hz) und C-6 bei 7.67 ppm (d, $J = 8.9$ Hz). Die restlichen Protonen des Naphthalins lassen sich bei 7.43 und 7.20 als Dublett vom Dublett vom Dublett ($J = 8.3, 6.8, 1.3$ Hz, 9-CH) bzw. ($J = 7.6, 6.8, 1.0$ Hz, 8-CH) sowie als breites Dublett bei 7.06 ($J = 8.9$ Hz, 5-CH) beobachten. Der *ortho*-disubstituierte Phenylring weist vier Protonen auf, deren Signale etwas weiter ins Hochfeld verschoben sind als die des Naphthalins. Das Proton an C-5' resoniert als Dublett vom Dublett bei 6.76 ppm mit Kopplungskonstanten von 8.2 und 1.3 Hz. 7'-CH resoniert bei 6.94 ppm (dt, $J = 7.4, 1.3$ Hz), 6'-CH und 8'-CH resonieren jeweils bei 7.20 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.6$ Hz) und 7.53 (dd, $J = 7.4, 1.6$ Hz).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **212** lässt sich in einen aliphatischen Bereich von -5 bis 77 und einen aromatischen Bereich von 110 bis 155 ppm aufteilen. Die elektronenreichsten Kohlenstoffatome sind der TBS-Schutzgruppe zuzuordnen; ihre Signale sind weit ins Hochfeld verschoben. Die beiden Methylgruppen resonieren bei -5.3 und -4.7 ppm. Die Signale der siliciumgebundenen *tert*-Butylgruppe sind bei 17.3 ppm für das

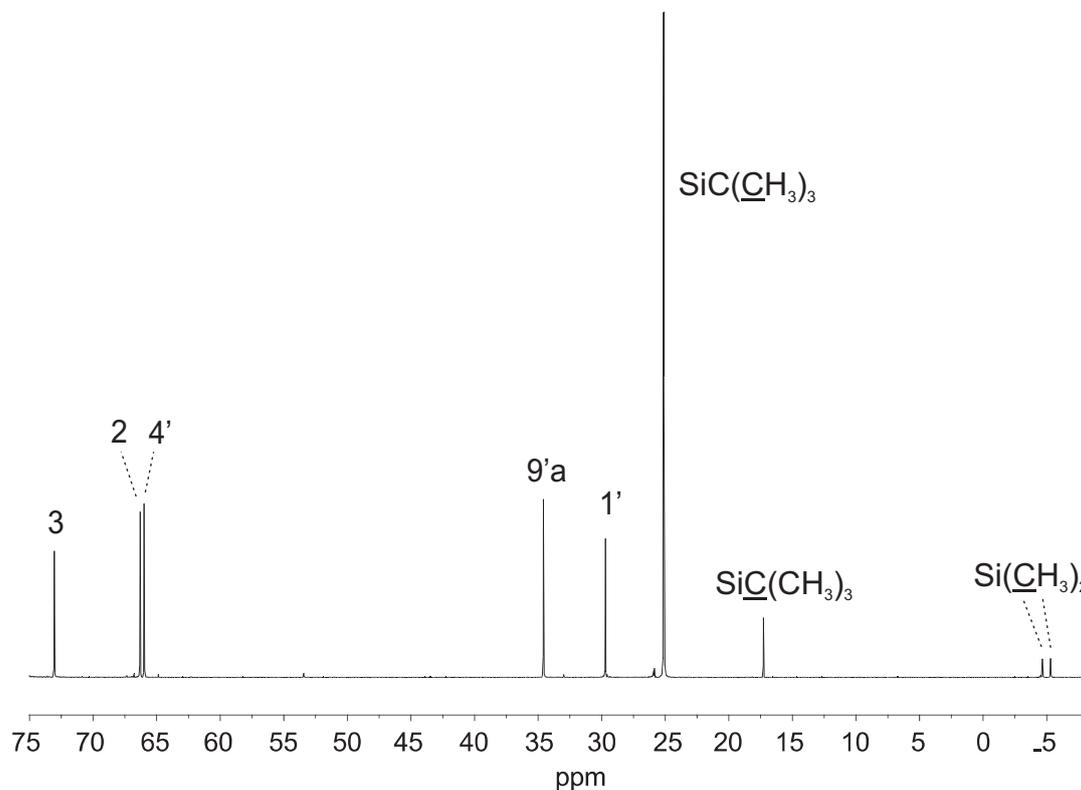


Abbildung 65: ^{13}C -NMR-Spektrum von **212** im Bereich -10 bis 75 ppm.

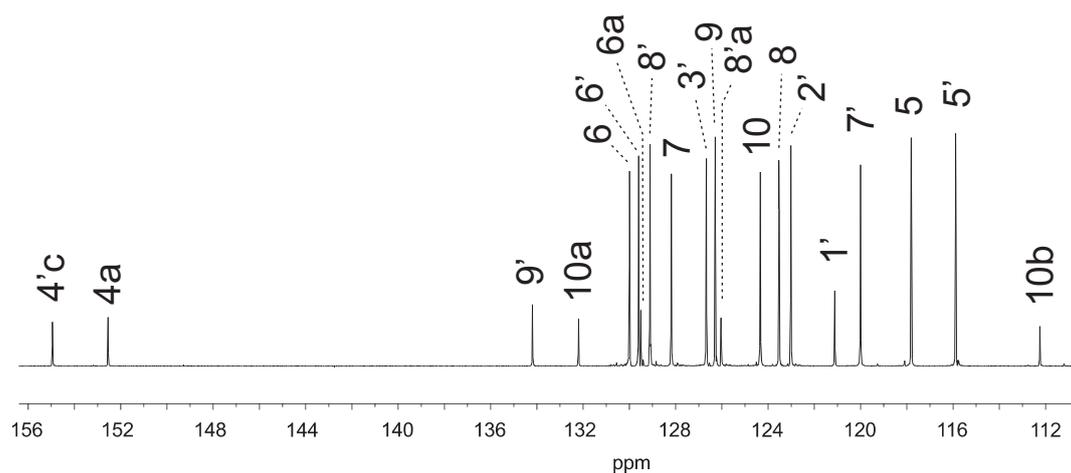


Abbildung 66: ^{13}C -NMR-Spektrum von **212** im Bereich 110 bis 156 ppm.

quartäre Kohlenstoffatom und 25.1 für die isochronen Methylgruppen zu finden. Die allylischen und homoallylischen Kohlenstoffatome des Alkens resonieren bei 29.7 (C-1'), 34.6 (C-9'a), 66.0 (C-4'), 66.3 (C-2) und 73.0 ppm (C-3). Das Signal des quartären C-4'a lässt sich kurz vor dem Signal des CDCl_3 , bei 76.6 ppm, beobachten. Der Schalter weist 12 sp^2 -hybridisierte C-Atome auf, die an ein Proton gebunden sind, sowie zusätzlich 8 quartäre $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Atome. Die Signale der O-gebundenen quartären C-Atome 4'c und 4a sind am meisten ins Tieffeld verschoben (155.0 und 152.6 ppm), gefolgt von den Signalen für C-9' (134.2) und C-10a (132.2 ppm). Das am meisten im Hochfeld resonierende $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Atom ist C-10b, welches eine chemische Verschiebung von 112.3 ppm zeigt. Die tertiären aromatischen C-Atome zeigen Signale, die von 115.9 (C-5') bis zu 130.0 (C-6) reichen. Dies sind in der Reihenfolge aufsteigender chemischer Verschiebung C-5' (115.9), C-5 (117.8), C-7' (120.0), C-8 (123.5), C-10 (124.1), C-7 (128.2), C-8' (129.1), C-6' (129.6) und C-6 (130.0). Die restlichen quartären aromatischen C-Atome resonieren bei 121.1 (C-1), 126.0 (C-8'a), 126.3 (C-9) und 129.5 ppm (C-6a). Die Signale der beiden Doppelbindungs-C-Atome lassen sich bei 123.0 ppm für C-2' und 126.7 ppm für C-3' beobachten.

1.2 Untersuchungen zur Domino-Carbopalladierungs/CH-Aktivierungs-Reaktion

Da die Aromatisierung von **215** nicht erfolgreich war, wurde entschieden den aromatischen Ring als Building Block einzuführen. Weil es bei der CH-Aktivierung von **227** ausschließlich zur Reaktion an C-8' des Naphthalinrings unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes kommt, sollte eine Dominoreaktion, die am unteren Ringsystem beginnt, dies umgehen. Ausgehend von **197** kann **228** in den Aldehyd **229** und das Alkin **230** zerlegt werden.

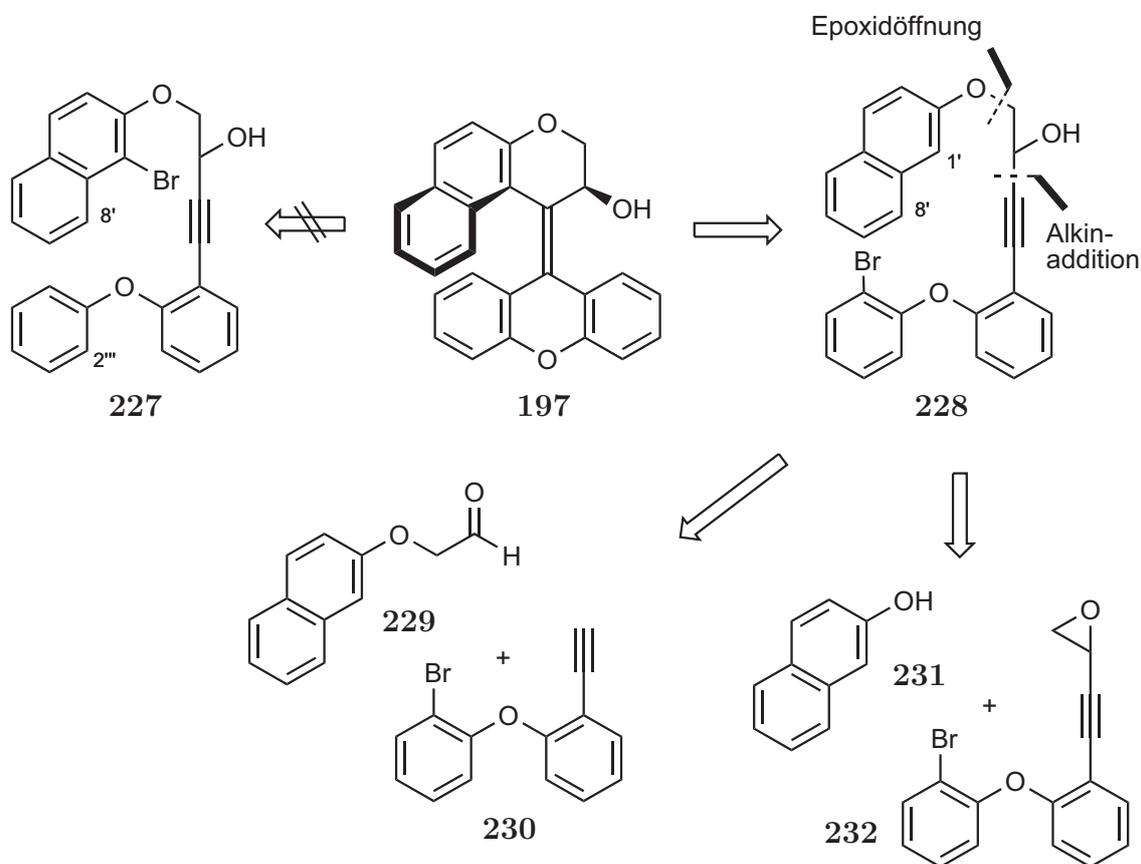
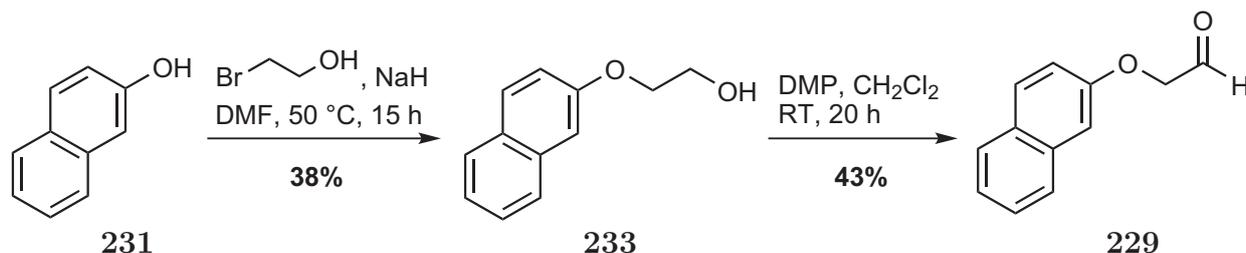


Abbildung 67: Zweiter retrosynthetischer Ansatz zum Aufbau von **197**.

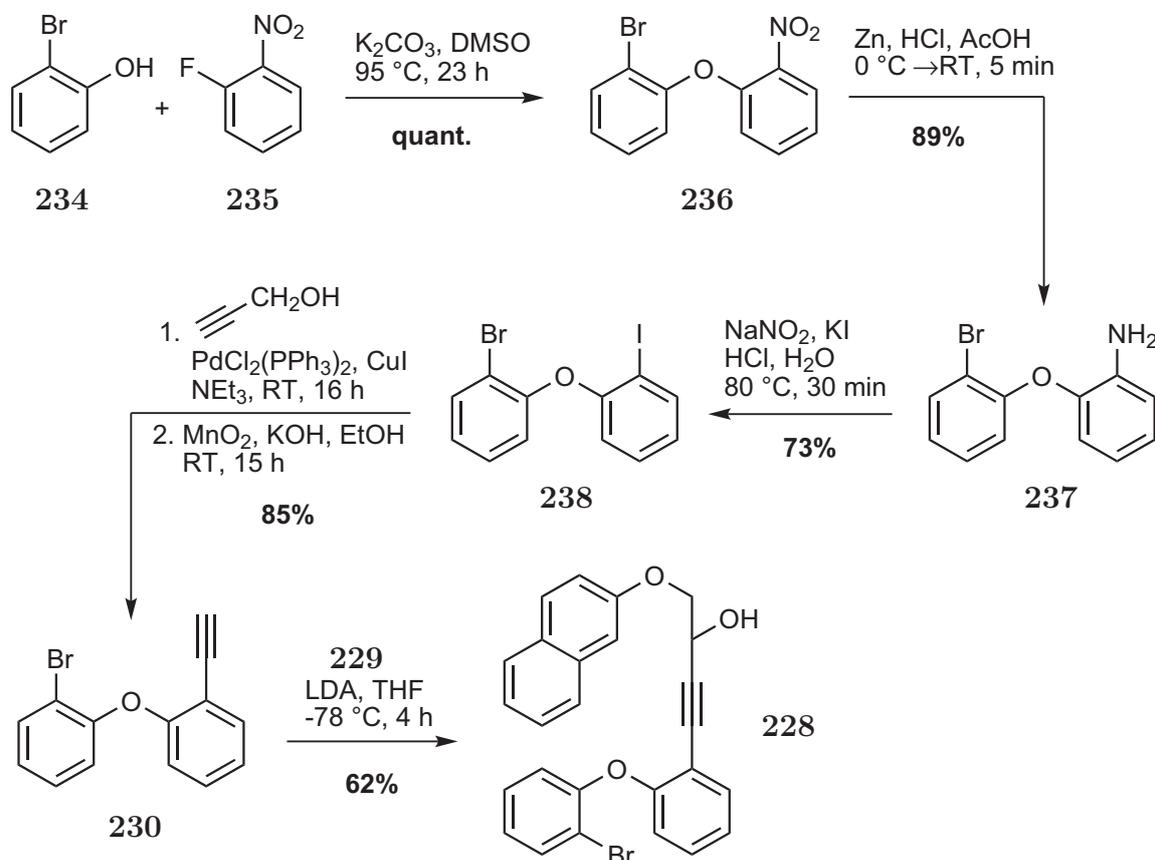
Die Dominoreaktion von **228** würde nach der Carbopalladierung der Dreifachbindung bei einer Aktivierung an C-8' zur Bildung eines hochgespannten achtgliedrigen Rings führen; bei Aktivierung an C-1' resultiert ein sechsgliedriger Ring, wodurch dieser Reaktionspfad stark begünstigt wäre. Alternativ kann statt der retrosynthetischen Zerlegung von **228** in den Aldehyd **229** und das Alkin **230** der Propargylalkohol **228** aus 2-Naphthol (**231**) und dem Epoxid **232** aufgebaut werden.

1.2.1 Synthese von **228** und Durchführung der Dominoreaktion

Die Synthese des Aldehyds **229** ging von 2-Naphthol aus und wurde analog zum Aufbau des entsprechenden Brom-substituierten Aldehyds **200** ausgeführt. Nach der Deprotonierung der Hydroxygruppe in **231** mit NaH erfolgte die Reaktion des gebildeten Naphtholats mit 2-Bromethanol bei 50 °C unter Bildung von **233**. Anschließend wurde die primäre Alkoholfunktion mit dem Dess-Martin-Periodinan zum Aldehyd oxidiert.

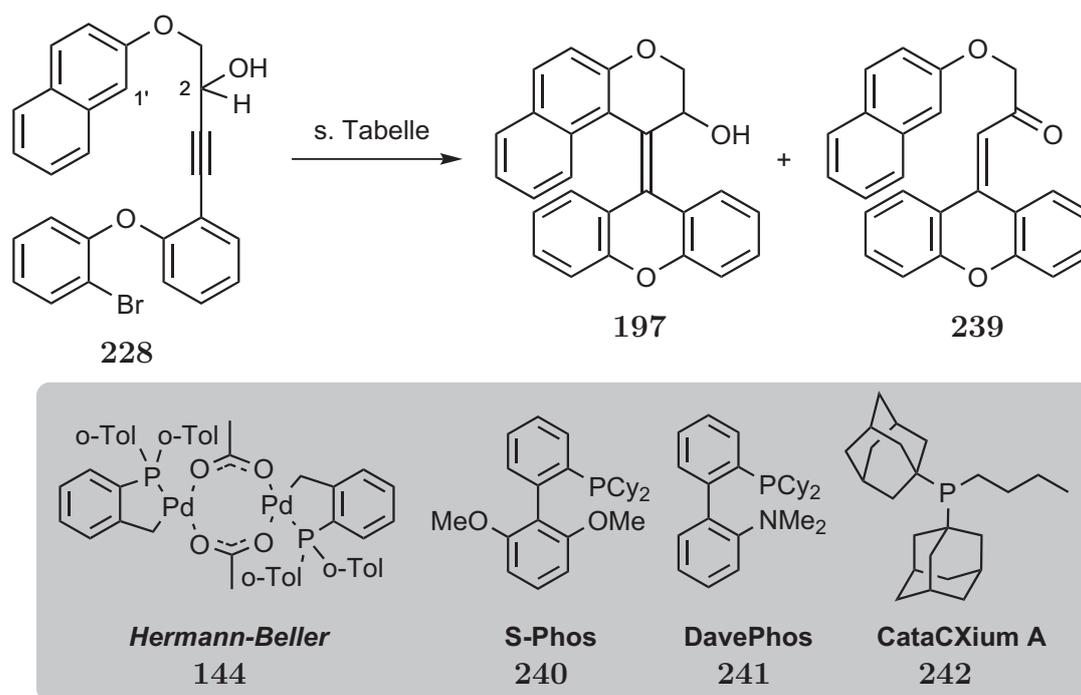
Abbildung 68: Synthese des Aldehyds **229**.

Die niedrigen Ausbeuten sind darauf zurückzuführen, dass die Reaktionen jeweils nur einmal durchgeführt und nicht optimiert wurden. Das Alkin **230** konnte nach der in Abbildung 69 dargestellten Sequenz synthetisiert werden.

Abbildung 69: Synthese von **230** und Kupplung zum Alkohol **228**.

Nach aromatischer nucleophiler Substitution von 2-Fluornitrobenzol mit *o*-Bromphenol wurde die Nitrofunktion von **236** in Gegenwart von 50 Äquivalenten Zinkpulver in saurer Lösung zum Amin **237** reduziert. Eine Cu-freie Sandmeyer-Reaktion von **237** führte mit 73% Ausbeute zum entsprechenden Aryliodid **238**, welches in einer Sonogashira-Reaktion mit Propargylalkohol unter PdCl₂(PPh₃)₂-Katalyse und anschließender oxidativer Decarboxylierung mit Mangan(IV)oxid und KOH mit 85% Ausbeute in das Alkin **230** überführt werden konnte. Die Kupplung der beiden Fragmente **229** und **230** zu **228** wurde zur Vermeidung eines Br/Li-Austauschs mit LDA statt *n*BuLi bei -78 °C durchgeführt.

Die Dominoreaktion des Propargylalkohols **228** unter Verwendung verschiedener Liganden (Palladacyclus **144**, PtBu₃·HBF₄,¹³⁸ S-Phos **240**,¹³⁹ DavePhos **241**¹⁴⁰ und CataCXium A **242**¹⁴¹) führte jedoch nicht wie erwartet zum tetrasubstituierten Alken **197**. Es bildete sich stattdessen das Keton **239**.



Bedingungen	Ausbeute von 239 [%]
1 <i>Herrmann-Beller</i> -Palladacyclus 144 , <i>t</i> Bu ₄ NOAc, LiOAc·2 H ₂ O, MeCN/DMF/H ₂ O, 120 °C, 18 h	kein Umsatz
2 Pd(OAc) ₂ , PtBu ₃ ·HBF ₄ , K ₂ CO ₃ , Toluol, 100 °C, 20 h	60
3 Pd(OAc) ₂ , S-Phos, K ₂ CO ₃ , Toluol, 100 °C, 20 h	35
4 Pd(OAc) ₂ , DavePhos, K ₂ CO ₃ , Toluol, 100 °C, 20 h	25
5 Pd(OAc) ₂ , CataCXium A, K ₂ CO ₃ , Toluol, 100 °C, 20 h	50

Tabelle 6: Dominoreaktion von **228**.

Da die CH-Aktivierung der CH-Bindung an C-1' gar nicht oder nicht schnell genug verlief, konnte stattdessen in einer konkurrierenden β -Hydrideliminierung von **243** ein β -ständiges Proton an C-2 unter Ausbildung des Allenols **244** eliminiert werden. Dieses tautomerisierte nachfolgend zum α, β -ungesättigten Keton **239**.

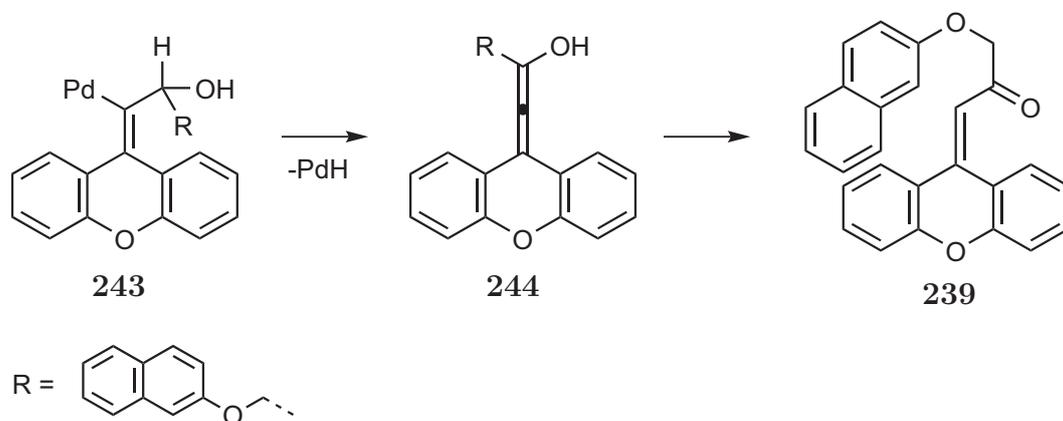


Abbildung 70: Mechanismus der Bildung von **239**. Die Liganden am Pd sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

1.2.2 Synthese von **232** und Untersuchung zur Epoxidöffnung

Für die Synthese des Epoxids **232** wurde **230** als Substrat verwendet. Nach der Sonogashira-Reaktion des Alkyls mit Vinylbromid in Gegenwart katalytischer Mengen von

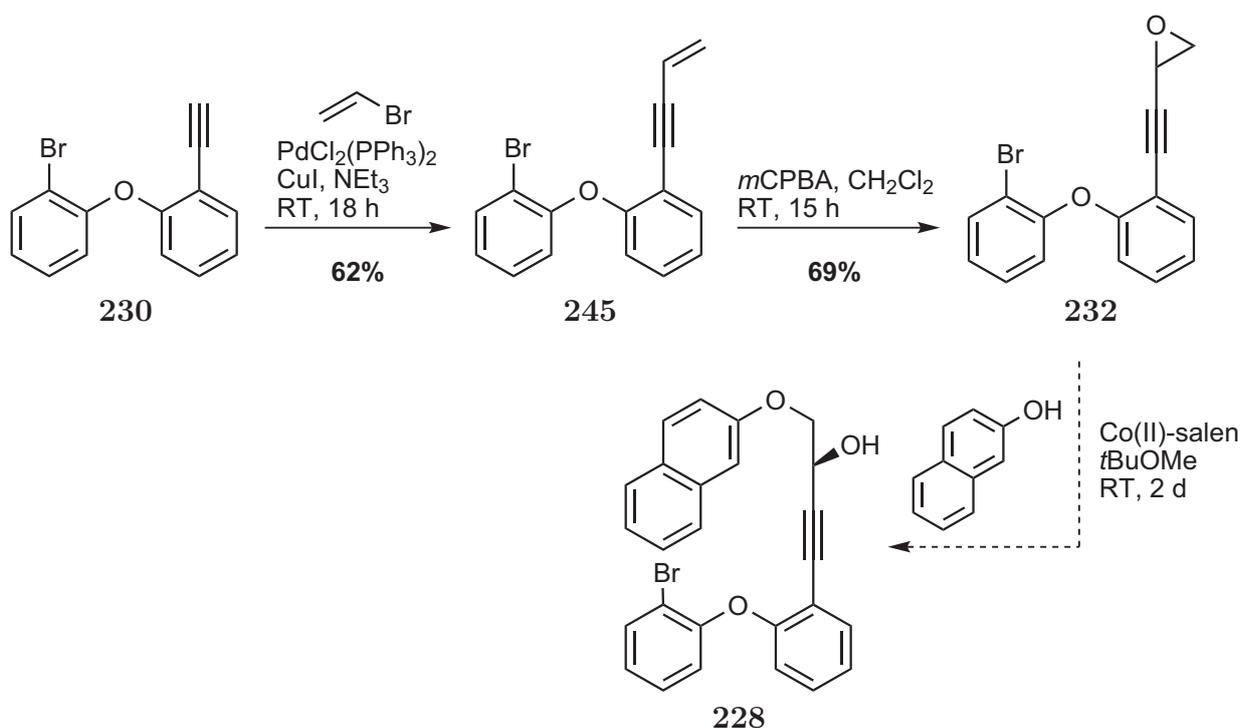


Abbildung 71: Synthese von **232** und versuchte Epoxidöffnung.

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI (0.02 und 0.04 Äq.) wurde das Enin **245** mit 62% Ausbeute isoliert. Die nachfolgende racemische Epoxidierung zu **232** mit *m*CPBA in CH_2Cl_2 verlief glatt mit einer guten Ausbeute von 69%.

Der enantioselektive Aufbau terminaler Epoxide stellt ein schwierig zu bewältigendes Problem dar, welches normalerweise durch kinetische Racematspaltung von racemischen Epoxiden gelöst wird.¹³⁷ Die enantioselektive Epoxidöffnung von **232** zu (*S*)-**228** unter Verwendung einer von Jacobsen und Mitarbeitern publizierten Methode gelang nicht.¹⁴² Da bisher keine Epoxidöffnungen, weder enantioselektiv noch racemisch, durch nicht-kohlenstoffbasierte Nucleophile von Propargylepoxiden bekannt sind, wurde dieser Ansatz verworfen.

2 Synthese aromatischer Schalter des Typs B

Aufgrund der Tatsache, dass die Synthese aromatischer Schalter des Typs B weder über eine späte Aromatisierung von **215** noch über eine Domino-Carbopalladierungs/CH-Aktivierungs-Reaktion ausgehend von **228** erfolgreich war, musste der synthetische Ansatz überarbeitet werden. Da eine späte Aromatisierung nicht erfolgsversprechend war, sollte der untere Baustein vor der Dominoreaktion bereits beide aromatischen Ringe enthalten. Statt einer CH-Aktivierung wurden eine Stille- sowie eine Suzuki-Reaktion als abschließender Schritt in Betracht gezogen.

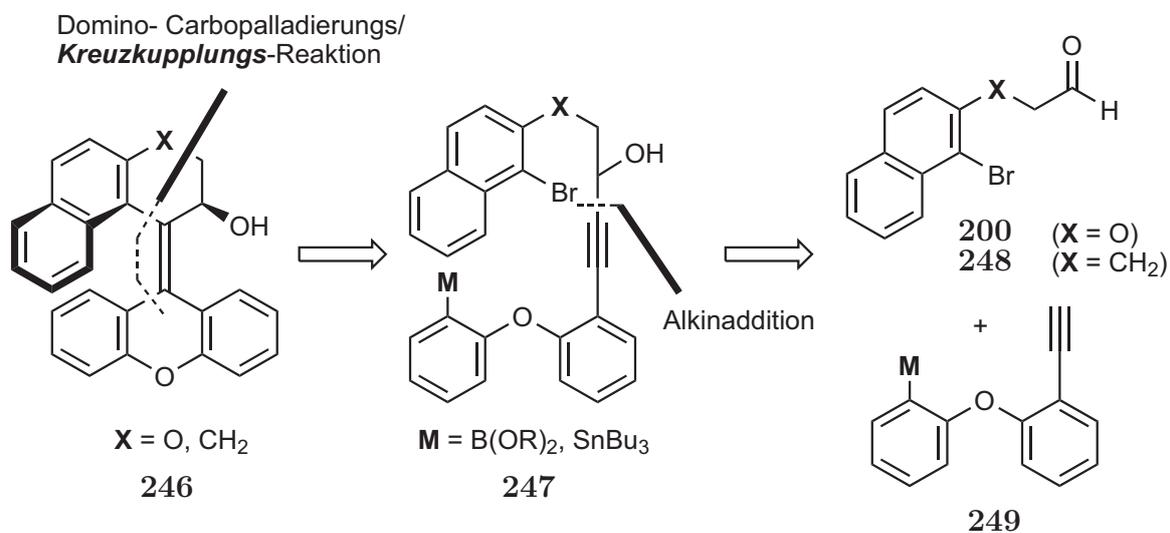


Abbildung 72: Dritter retrosynthetischer Ansatz.

Mit diesem Ansatz konnten in einer Domino-Carbopalladierungs/Stille-Reaktion die unsubstituierten und substituierten Schalter des Typs B erfolgreich synthetisiert werden.

2.1 Diastereoselektive Synthese

2.1.1 Synthese unter Verwendung von Arylstannanen

Der sauerstoffverbrückte Aldehyd **200** konnte bereits erfolgreich synthetisiert werden (s. Abb. 58). Das methylenverbrückte Analogon **248** wurde wie in Abbildung 73 dargestellt aufgebaut.

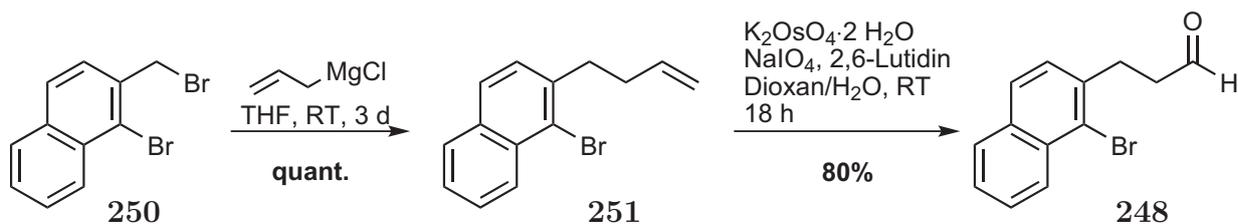


Abbildung 73: Synthese des Aldehyds **248**.

Die nucleophile Substitution des Naphthylbromids **250** mit einer frisch hergestellten Lösung des Grignard-Reagenzes Allylmagnesiumchlorid lieferte nach drei Tagen Reaktionszeit das Alken **251**. Ältere Grignard-Lösungen führten zu einer drastischen Senkung der Ausbeute. **251** konnte mittels einstufiger oxidativer Glykolspaltung nach der Methode von Jin¹⁴³ mit einer Ausbeute von 80% zu **248** umgesetzt werden.

Für die Synthese des Alkins **254** wurde das Aryliodid **238** (vgl. Abb. 69, S. 63)

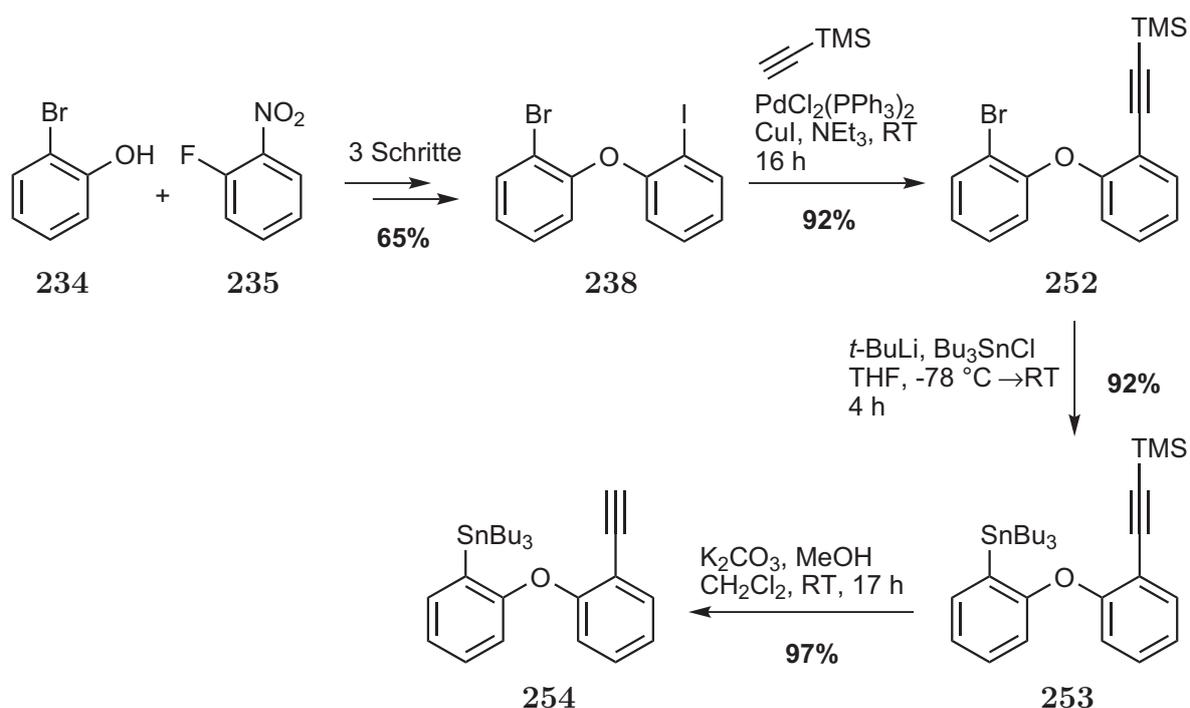
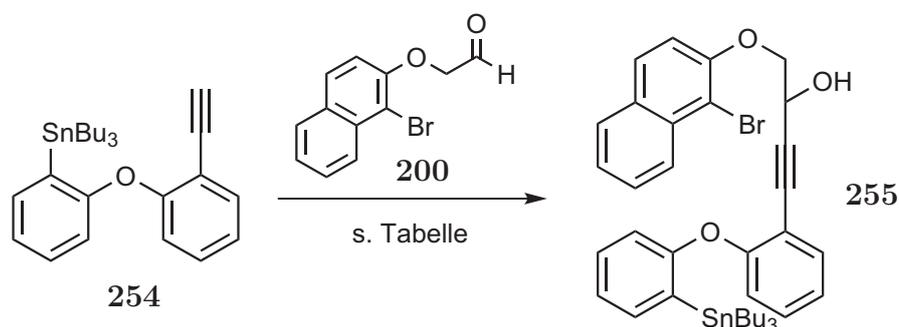


Abbildung 74: Synthese von **254**.

als Substrat verwendet. Ausgehend von **238** wurde in einer Sonogashira-Kupplung TMS-Acetylen in Gegenwart katalytischer Mengen von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI (0.02 und 0.04 Äq.) mit dem Aren mit exzellenter Ausbeute verknüpft. Danach wurde ein Brom/Lithium-Austausch durch Zugabe von 2.5 Äquivalentenⁱⁱⁱ $t\text{BuLi}$ bewirkt und das Lithiumaren mit Bu_3SnCl in das Stannan **253** überführt. Durch Desilylierung von **253** in einer Mischung von K_2CO_3 in $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) wurde das Alkin **254** mit 97% Ausbeute erhalten.

Die Addition des Alkins **254** an **200** und **248** führte jedoch unter Standardbedingungen nicht zum gewünschten Produkt **255**, weswegen die Reaktion optimiert wurde.



Eintrag	Base	Ausbeute [%]
1	LDA	-
2	LiHMDS	0–35
3	KHMDS	-
4	$n\text{BuLi}$	-

254 (1.5 Äq.), Base (1.5 Äq.), THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 30 Min; dann **200** (1.0 Äq.), $-78\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow\text{RT}$, 3 h; Zugabe von **200** per Transferkanüle oder Spritze in 5–10 Min.

Tabelle 7: Einfluss der Base auf die Bildung von **255**.

Eintrag	T [$^\circ\text{C}$]	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	-35	LiHMDS, THF, 18 h	- ^a
2	-50	LiHMDS, THF, 18 h	Spuren ^a
3	-78	LiHMDS, THF, 18 h	20–35 ^a
4	-78	LiHMDS, THF, 18 h	35 ^b

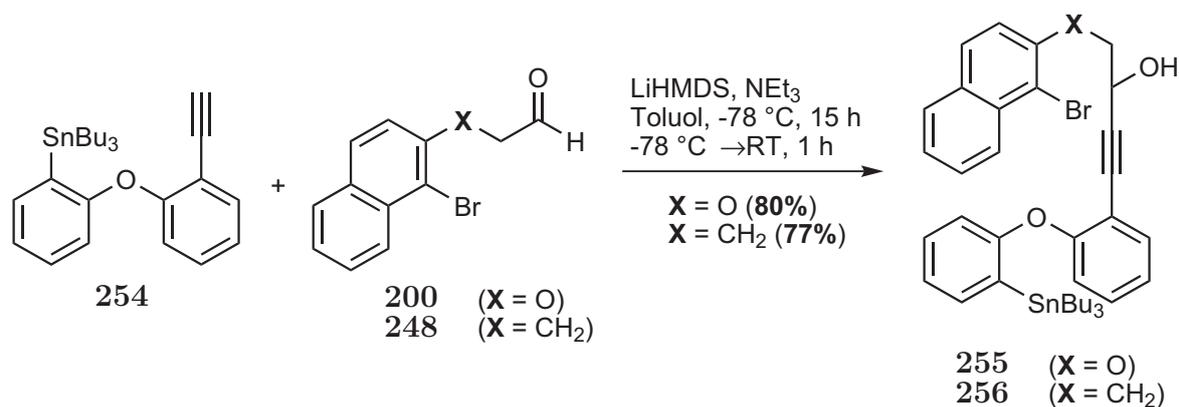
254 (1.5 Äq.), LiHMDS (1.5 Äq.), THF, 30 Min; dann **200** (1.0 Äq.); ^a Zugabe von **200** per Spritze in 5–10 Min; ^b Zugabe von **200** per Spritzenpumpe in ca. 6 h.

Tabelle 8: Einfluss der Temperatur und Zugabegeschwindigkeit von **200** auf die Bildung von **255**.

ⁱⁱⁱAufgrund der E_2 -Reaktion des gebildeten $t\text{Butylbromid}$ mit $t\text{BuLi}$ wurden mindestens 2.0 Äquivalente $t\text{BuLi}$ benötigt.

So konnte schließlich gezeigt werden, dass der Propargylalkohol **255** bei Verwendung von LiHMDS als Base, allerdings mit niedrigen Ausbeuten, erhalten werden konnte (Eintrag 2, Tab. 7), andere Basen führten nur zur Polymerisation des Aldehyds (Einträge 1, 3-4), das Alkin konnte in diesen Fällen komplett wiedergewonnen werden. Die Reaktionstemperatur spielt ebenso eine entscheidende Rolle (s. Tab. 8). Bei höheren Temperaturen als $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinkt die Menge an gebildetem Alkohol ebenfalls (Einträge 1,2). Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und schneller Zugabe des Aldehyds über 5-10 Min (Eintrag 3) schwankten die Ausbeuten zwischen 20-35%. Die Verwendung eines Perfusors zur Gewährleistung einer langen, gleichmäßigen Zugabe konnte die Ausbeute jedoch bei 35% stabilisieren und sie reproduzierbar machen (Eintrag 4).

Da bekannt ist, dass das Lösungsmittel bei Organolithiumverbindungen einen entscheidenden Einfluss auf das Aggregationsverhalten und die Reaktivität haben kann,¹⁴⁴ wurde als nächstes dessen Einfluss untersucht (Tabelle 9).



	Aldehyd	Bedingungen ^a	Additiv (Äq.)	Ausbeute [%]
1	200	LiHMDS (in THF), THF	-	35
2		LiHMDS (in THF), Toluol	-	45
3		LiHMDS (in Toluol), Toluol	-	22
4		LiHMDS (in Toluol), Toluol	THF (15.0)	62
5		LiHMDS (in Toluol), Toluol	NEt ₃ (15.0)	65 (80) ^b
6	248	LiHMDS (in Toluol), Toluol	NEt ₃ (15.0)	77

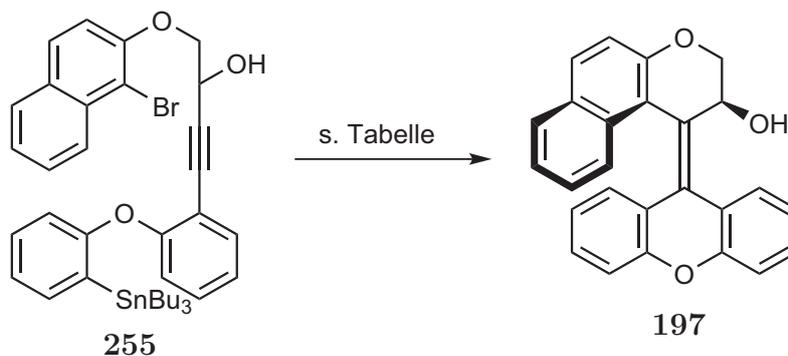
254 (1.5 Äq.), LiHMDS (1.5 Äq.), $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 2 h; dann bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ **200** oder **248** (1.0 Äq.), 18 h; ^a LiHMDS wurde als fertig gekaufte Lösung in dem in Klammern angegebenen LM eingesetzt; ^b Ausbeute bei 10-facher Ansatzgröße.

Tabelle 9: Einfluss des Lösungsmittelsystems auf die Bildung von **255** und **256**.

Die Verwendung von etwas unpolaren Bedingungen als reinem THF als Lösungsmittel führte zu vermehrter Produktbildung (Eintrag 2), ein komplett unpolares Solvenssystem senkte jedoch die Ausbeute (Eintrag 3). Der streng stöchiometrische Einsatz von polaren Solvensadditiven zu der unpolaren Reaktionslösung ergab schließlich den Propargylalkohol **255** mit reproduzierbaren und akzeptablen Ausbeuten von etwa 65%;

bei Erhöhung der Ansatzgröße wurde sogar noch eine weitere Steigerung der Ausbeute beobachtet und die Additionsprodukte **255** und **256** wurden mit jeweils 80 bzw. 77% Ausbeute erhalten (Eintrag 5,6).

Die Domino-Reaktion wurde mit **255** durchgeführt und der Einfluss des Katalysators sowie von Additiven und der Art der Erwärmung untersucht.



Bedingungen ^a	Ausbeute [%]
1 Pd(PPh ₃) ₄ , LiCl, DMF, 80 °C, 16 h	kein Umsatz
2 Pd(PPh ₃) ₄ , LiCl, DMF, MW, 120 °C, 30 min	kein Umsatz
3 PPd(PPh ₃) ₄ , LiCl, CsF, DMF, MW, 120 °C, 30 min	Zersetzung
4 Pd ₂ dba ₃ , P(<i>t</i> Bu) ₃ ·HBF ₄ , CsF, Dioxan, 80 °C, 18 h	70
5 Pd ₂ dba ₃ , P(<i>t</i> Bu) ₃ ·HBF ₄ , CsF, CuI, DMF, MW, 120 °C, 30 min	19
6 Pd ₂ dba ₃ , P(<i>t</i> Bu) ₃ ·HBF ₄ , CsF, CuI, DMF, 80 °C, 18 h	13

255 (1.0 Äq.), Pd-Katalysator (0.1 Äq.).

Tabelle 10: Optimierung der Dominoreaktion zur Bildung von **197**.

Pd(PPh₃)₄ führte in Gegenwart von LiCl (10.0 Äq.) sowohl bei konventioneller Erwärmung als auch bei Reaktion in der Mikrowelle zu keinem Umsatz, es schied sich lediglich elementares Palladium ("Palladium black") im Reaktionsgefäß ab (Einträge 1,2). Unter Zugabe von CsF zur Aktivierung des Stannans fand eine Zersetzung des Edukts statt (Eintrag 3). Die von Fu *et al.*⁷⁴ für Stille-Reaktionen publizierten Bedingungen lieferten das Alken **197** mit 70% Ausbeute. Die Zugabe von CuI⁷⁵ wirkte sich negativ auf die Ausbeute aus (Eintrag 5,6).

Beide tetrasubstituierten Alkene **197** und **257** wurden vollständig diastereoselektiv mit den optimierten Reaktionsbedingungen gebildet.

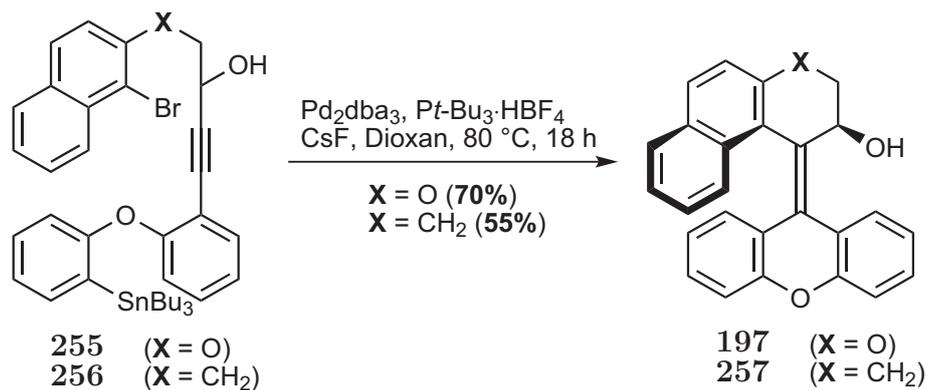


Abbildung 75: Synthese der unsubstituierten Alkene **197** und **257**.

Die Alkene konnten aus Et_2O durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert und ihre Struktur röntgenkristallographisch bestätigt werden (s. Abb. 76).¹⁴⁵

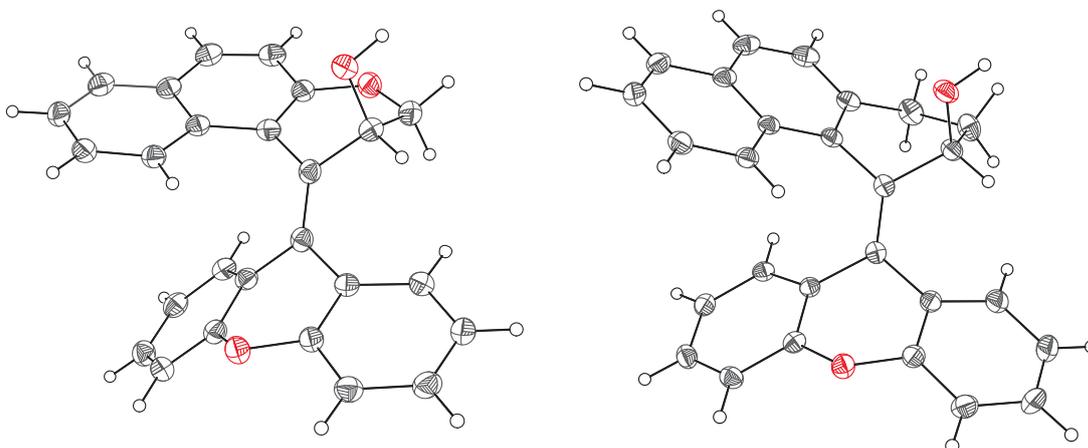


Abbildung 76: Röntgenkristallstrukturen der unsubstituierten Alkene **197** und **257**.

Beide Moleküle kristallisierten als racemische Mischung in der Raumgruppe $C2/c$. Aufgrund der Substitution des O (**197**) durch CH_2 (**257**) ist eine H-Brückenbindung zwischen der Hydroxyfunktion und dem Sauerstoff des Ethers in **197** nicht mehr möglich. Stattdessen werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen beiden Enantiomeren von **257** in der Elementarzelle ausgebildet. Das führt zu einer leicht veränderten Packung der Moleküle und anderen Gitterkonstanten. Die zentrale CC-Doppelbindung ist länger als erwartet (1.359 \AA für **197** und 1.351 \AA für **257**), was wahrscheinlich aus sterischen Effekten resultiert. Eine Überlagerung beider Strukturen zeigt, dass die Substitution von O durch CH_2 nur einen geringen Effekt auf die Molekülstruktur hat. Die Zellkonstanten und weitere Parameter sind im Anhang zu finden.

Der postulierte Mechanismus der Dominoreaktion verdeutlicht den Ursprung der Diastereoselektivität in der Bildung der Alkene **197** und **257**.

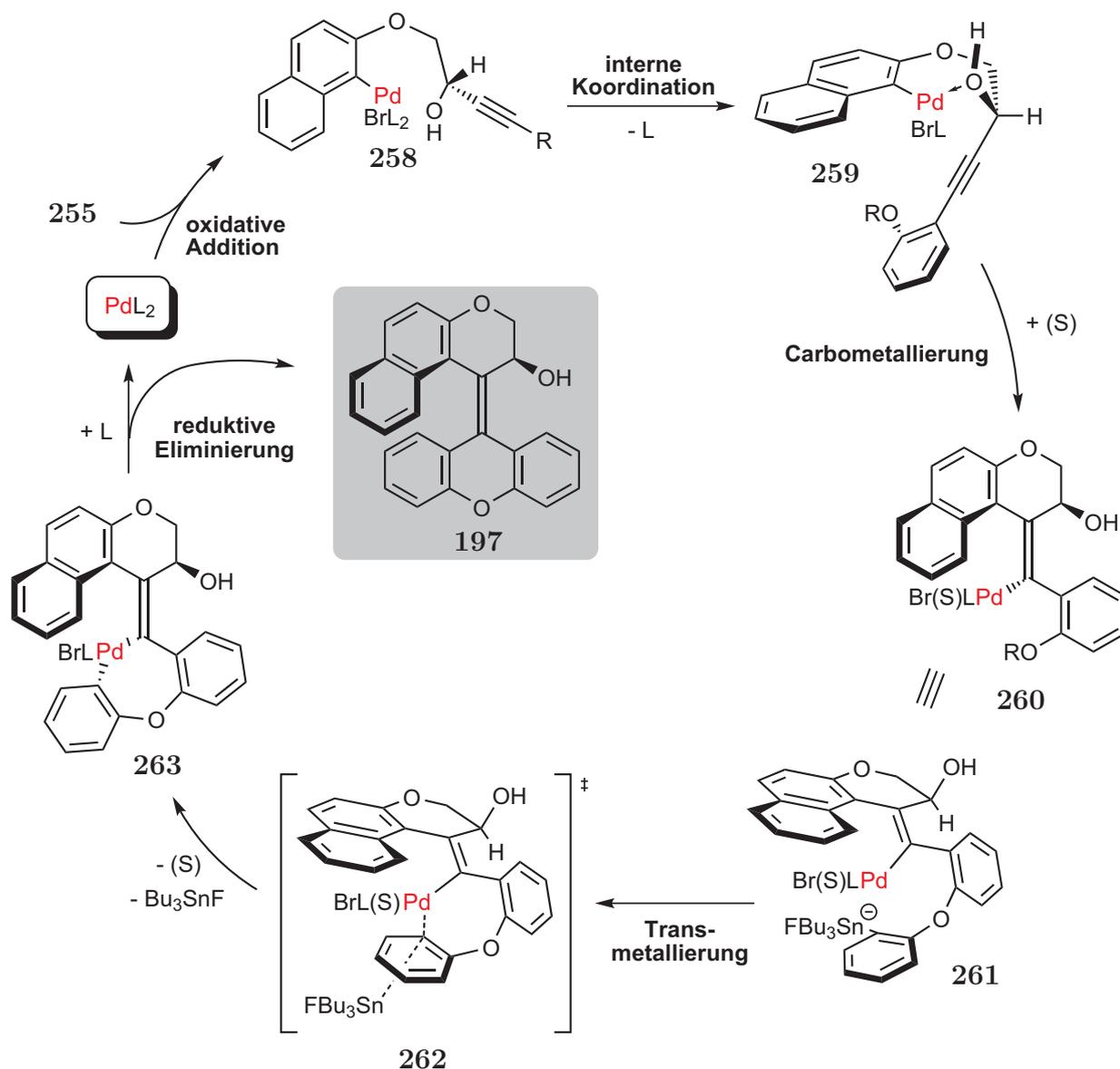


Abbildung 77: Postulierter Mechanismus der diastereoselektiven Dominoreaktion. L = Ligand (PtBu_3 oder IPr), (S) = Lösungsmittel.

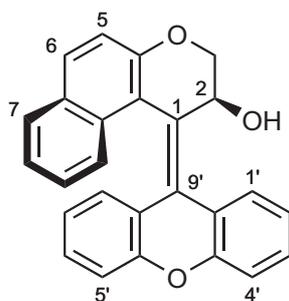
Nach der oxidativen Addition von **255** zu **258** findet eine Koordination der freien OH-Gruppe an das Palladium statt; alternativ kann auch bereits vor der oxidativen Addition die Substitution eines Liganden L durch die Hydroxyfunktion des Propargylalkohols erfolgen. Durch die Koordination wird der Alkinrest nach unten weggedreht, so dass er unter dem Naphthalinring zum Liegen kommt. Diese Konformation (**259**) ist der Ursprung der Stereospezifität der Reaktion. Im Carbometallierungsschritt wird unter Ausbildung der ersten CC-Bindung das Palladium *syn*-spezifisch auf das Alkin übertragen. Die Addition erfolgt, resultierend aus der Konformation von **259**, von der β -Seite des Alkins, so dass sich der Pd-Komplex nach der Carbopalladierung unter den Naphthalinrest befindet (**260**). Diese Anordnung **261** sollte bereits helical sein

und die im Produkt wiedergegebene Helicität (hier *P*) zeigen. Der Transmetallierungsschritt des durch das CsF/TBAF pentakoordinierten Zinns kann entweder einen S_E2 -cyclischen oder S_E2 -offenen Übergangszustand durchlaufen. Da der übertragene Rest $C(sp^2)$ -konfiguriert ist, kann keine definitive Aussage über den stereochemischen Verlauf und damit den Übergangszustand getroffen werden. Zwei Gründe sprechen jedoch für einen offenen Übergangszustand:

1. Cyclische ÜZ bedingen eine fünffache Koordination des Zinns. Dieses ist durch die Zugabe von Fluoriden jedoch bereits pentakoordiniert und eine Spaltung der stabilen Sn-Bu-Bindungen, geschweige denn der Sn-F-Bindung, ist eher unwahrscheinlich.
2. Ein cyclischer Übergangszustand führt zur Bildung des Intermediats **62** (vgl. Abb. 18, S. 17), bei dem der Tributylstannylrest zwischen dem Naphthalin- und dem unteren Phenylring zum Liegen käme. Aufgrund der engen, gestaffelten Struktur sollte dies aus sterischen Gründen nicht begünstigt sein.

Nach der Transmetallierung (**262**, hier als cyclischer ÜZ dargestellt) folgt die reduktive Eliminierung des Alkens **197** aus dem cyclischen Intermediat **263** unter Regeneration der Pd^0 -Spezies.

2.1.2 Diskussion der spektroskopischen Daten von **197**



197

Das 1H -NMR-Spektrum von **197** weist, im Gegensatz zu dem bereits diskutierten Spektrum von **212**, keine typischen chemischen Verschiebungen der aliphatischen Signale auf. Die diastereotopen Protonen der Methylengruppe (C-3) resonieren bei $\delta = 4.74$ ppm als Signal höherer Ordnung. Das Signal des anderen aliphatischen Protons an C-2 erscheint sehr weit tieffeldverschoben bei 5.83 ppm als nicht aufgelöstes Multiplett. Der Bereich von ca. 6.3 bis 7.8 enthält die Signale der 14 aromatischen Protonen. Am meisten tieffeldverschoben erscheinen wieder die Signale des Naphthalinringes: Die Protonen an C-6 und C-10 resonieren bei jeweils 7.71 (d, $J = 8.8$ Hz) und 7.64 (d, $J = 8.0$ Hz). Darauf

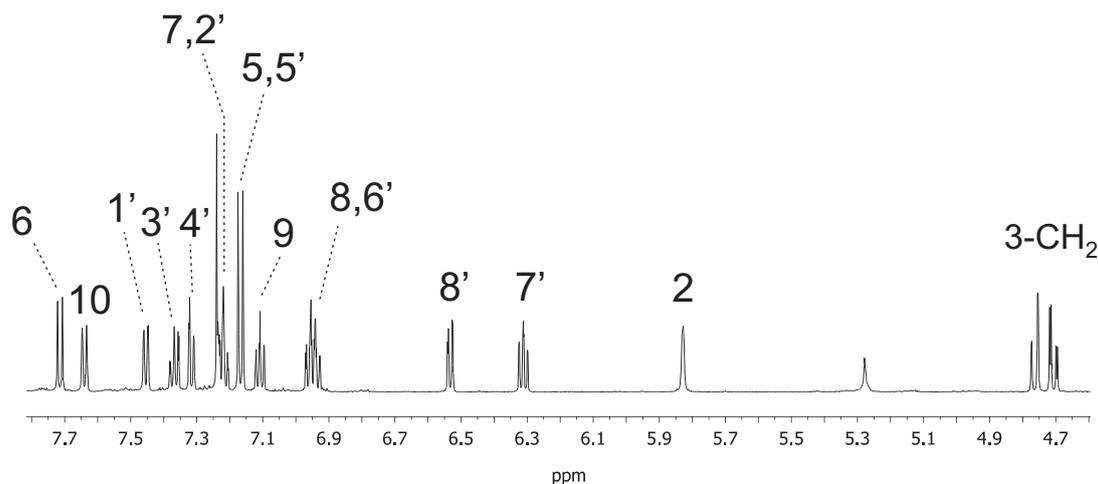


Abbildung 78: ^1H -NMR-Spektrum von **197**.

folgen die Signale der Protonen der unteren Phenylringe. Der rechte Ring ist stärker ins Tieffeld verschoben: Seine Protonen resonieren bei 7.45 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1'-CH), 7.37 (ddd, $J = 8.4, 7.1, 1.4$ Hz, 3'-CH) und 7.31 ppm (dd, $J = 7.1, 0.8$ Hz, 4'-CH). Das Multiplett bei $\delta = 7.20\text{--}7.26$ ppm enthält das Signal des verbliebenen Protons an C-2'. Der linke aromatische Ring des unteren Teils wird durch den Ringstromeffekt des überlappenden Naphthalins beeinflusst. Seine Signale sind die am weitesten hochfeldverschobenen aromatischen Signale: Die Protonen resonieren bei 6.31 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.2$ Hz, 7'-CH) und 6.53 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 8'-CH). In dem Dublett bei 7.17 findet sich das Signal eines weiteren Protons (5'-CH), und das letzte Proton an C-6' resoniert in dem Multiplett bei 6.95 ppm. Die restlichen Signale sind dem Naphthalin-gerüst zuzuordnen: 6.95 (m, 8-CH), 7.11 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.1$ Hz, 9-CH), 7.17 (d, $J = 8.9$ Hz, 5-CH) und 7.20-7.26 (m, 7-CH).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist, abgesehen von den Signalen für C-2 und C-3 bei 65.1 und 74.2 ppm, nur Signale im aromatischen Bereich von 113 bis 131 ppm auf. Weit tieffeldverschoben resonieren zusätzlich noch die sauerstoffgebundenen quartären C-Atome C-4a (153.2), C-4'c (154.2) und C-4'a (154.5). Der vergrößert dargestellte aromatische Bereich enthält die Signale der 14 tertiären und 7 quartären aromatischen C-Atome. Die Atome des Naphthalinrings resonieren dabei im tieffeldverschobenen Bereich des Spektrums: C-6a, C-6 und C-10a sind bei 130.6, 130.5 und 129.3 ppm zu beobachten. Die restlichen tertiären C-Atome weisen Signale bei 127.9 (C-10), 125.9 (C-8), 123.3 (C-9) und 123.2 ppm (C-7) auf. Die im aromatischen Bereich am meisten hochfeldverschobenen C-Atome des Naphthalins resonieren bei 113.9 (C-10b) und 116.5 ppm (C-5). Die beiden unteren Phenylringe unterscheiden sich durch den Einfluss des Ringstromeffektes des Naphthalins im ^{13}C -NMR- nicht so stark wie im ^1H -NMR-Spektrum. Der rechte Ring weist Signale bei 117.0 (C-4'), 124.3 (C-2'), 127.4 (C-1') und 128.8 ppm (C-3')

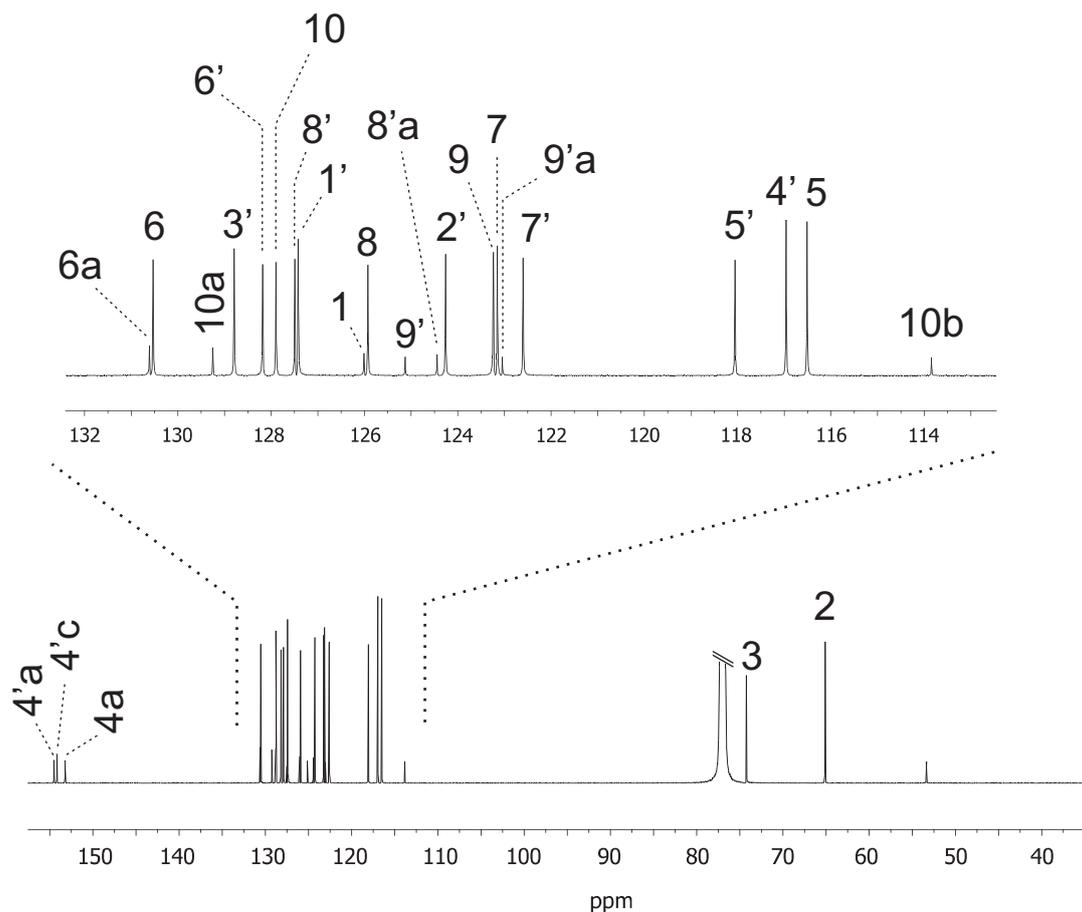


Abbildung 79: ^{13}C -NMR-Spektrum von **197**. Das Signal des CDCl_3 wurde zur besseren Übersicht gekürzt dargestellt.

auf. Das quartäre C-Atom an C-9'a resoniert bei 123.1 ppm. Die C-Atome des linken, in die helicale Struktur eingebundenen Phenylrings zeigen Signale bei 118.1 (C-5'), 122.6 (C-7'), 127.5 (C-8') und 128.2 ppm (C-6'). Das zur Doppelbindung α -ständige quartäre C-Atom an C-8'a resoniert bei 124.5. Die Signale der Doppelbindungs-C-Atome C-1 und C-9' liegen bei 125.1 (C-9') und 126.0 ppm (C-1).

2.1.3 Synthese von S-verbrückten Analoga

Zusätzlich zu den O-verknüpften tetrasubstituierten Alkenen vom Typ **197** sollten auch die entsprechenden S-verknüpften Verbindungen aufgebaut werden. Hierzu war es erforderlich, das Alkin **270** und nachfolgend die Substrate **271** und **272** für die Domino-Reaktion herzustellen. Das S-verknüpfte Alkin **270** konnte entsprechend Abbildung 80 in guten Ausbeuten aus **264** und **235** dargestellt werden.

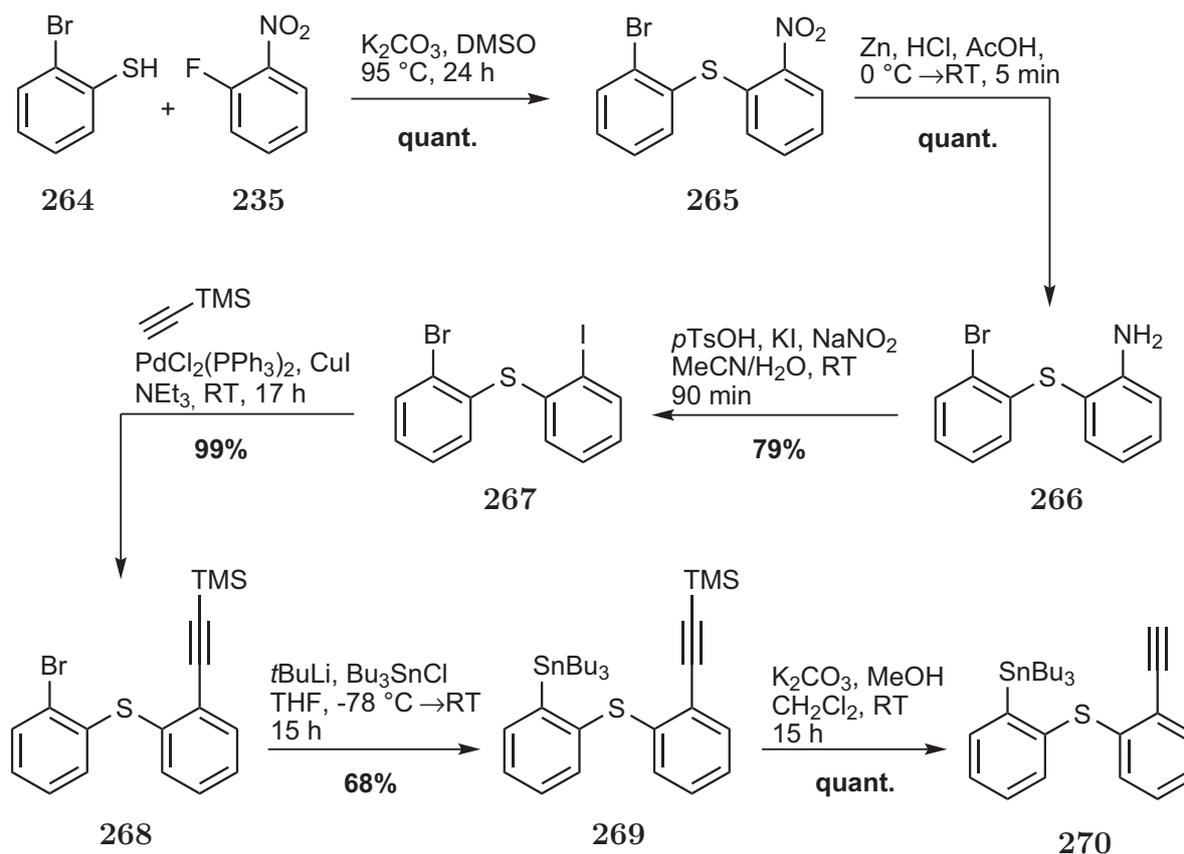


Abbildung 80: Synthese von **270**.

Nach der Ar-S_N -Reaktion des Thiophenols **264** mit 2-Fluornitrobenzol (**235**) wurde die Nitroverbindung in Gegenwart von Zinkpulver in stark saurem Medium zum Amin **266** reduziert. Bei Verwendung von 50.0 Äq. Zink wurde das Edukt nicht vollständig umgesetzt und eine nicht trennbare Mischung aus **265** und **266** erhalten. Durch Erhöhung der Äquivalente auf 60.0 konnte das Produkt aber in quantitativer Ausbeute ohne Spuren des Edukts isoliert werden. Die kupferfreie Sandmeyer-Reaktion wurde nach der Methode von Krasnokutskaya¹⁴⁶ durchgeführt.^{iv} Im Anschluss an die Sonogashira-Reaktion von **267** zu **268** unter Standardbedingungen folgte die Bildung des Stannans **269** durch Brom-Metall-Austausch mit $t\text{BuLi}$ und Abfangen des Lithiumorganyls mit Bu_3SnCl .

^{iv}In der Synthese der substituierten Schalter des Typs B hatte sich diese Methode als überlegen herausgestellt.

Die abschließende TMS-Entschützung von **269** lieferte das Alkin **270** in 6 Schritten mit einer Gesamtausbeute von 54%.

Die Kupplung von **270** mit den Aldehyden **200** (X=O) und **248** (X=CH₂) verlief glatt mit ähnlichen Ausbeuten wie die Reaktionen von **254**.

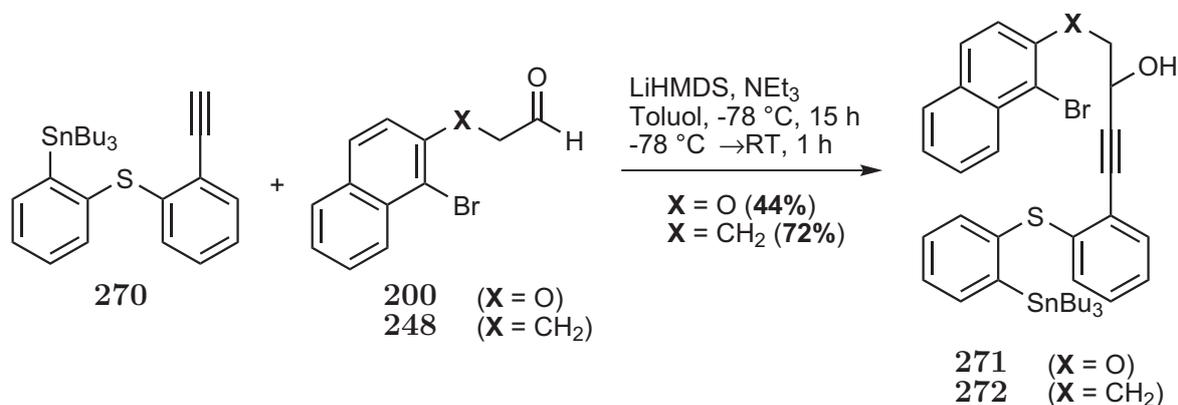
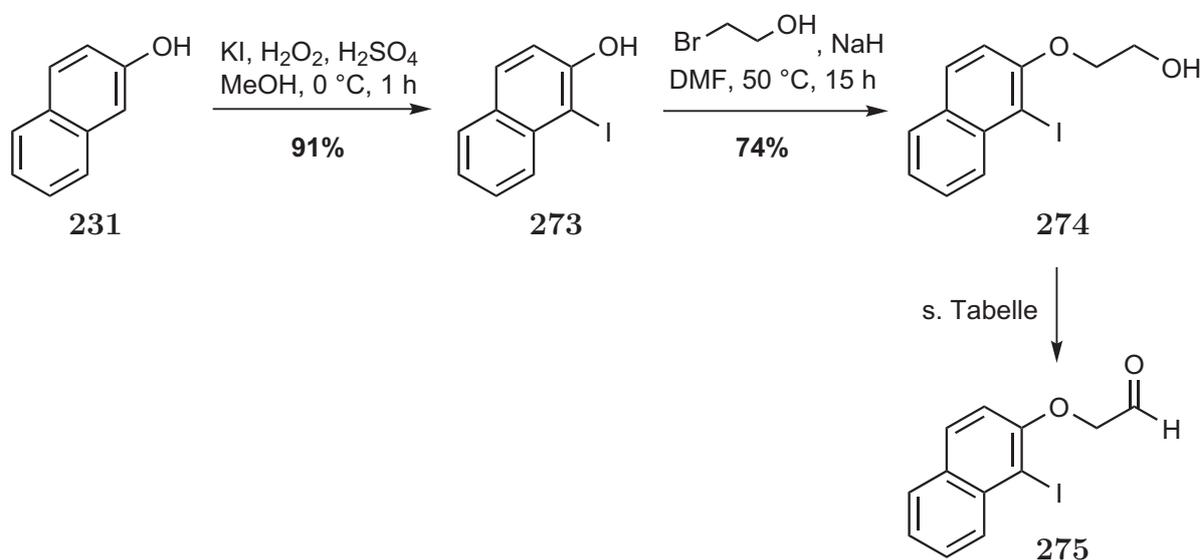


Abbildung 81: Synthese der Propargylalkohole **271** und **272**.

Zusätzlich zu dem Brom-substituierten Substraten für die Dominoreaktion wurde auch die entsprechende Iod-substituierte Verbindung **276** dargestellt.



Bedingungen	Ausbeute [%]
1 DMP, CH ₂ Cl ₂ , RT, 19 h	Zersetzung
2 TPAP, NMO, CH ₂ Cl ₂ , 4Å MS, RT, 30 min	Zersetzung
3 SO ₃ ·py, NEt ₃ , DMSO, RT, 40 min	83 (51) ^a

^a Ausbeute bei ca. 12-facher Ansatzgröße.

Tabelle 11: Optimierung der Oxidation von **274**.

Die selektive Iodierung von 2-Naphthol gelang nach der Methode von Iskra.¹⁴⁷ Anschließend wurde **273** nach Deprotonierung mit NaH in DMF mit Bromethanol zu **274** umgesetzt. Die Oxidation der primären OH-Funktion konnte allerdings nicht mit dem Dess-Martin-Reagenz durchgeführt werden, da das Iodatom äußerst oxidationsempfindlich war. Stattdessen wurde der Aldehyd **275** nach einer Parikh-Doering-Oxidation¹⁴⁸ mit bis zu 83% Ausbeute erhalten.

275 wurde anschließend ebenfalls mit dem Alkin **270** verknüpft und die Propargylalkohole **271**, **272** und **276** in der Domino-Reaktion eingesetzt.

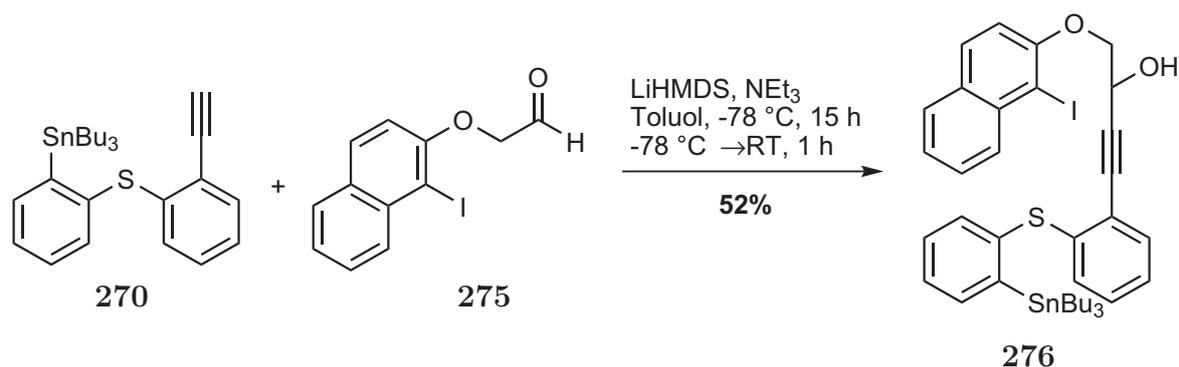
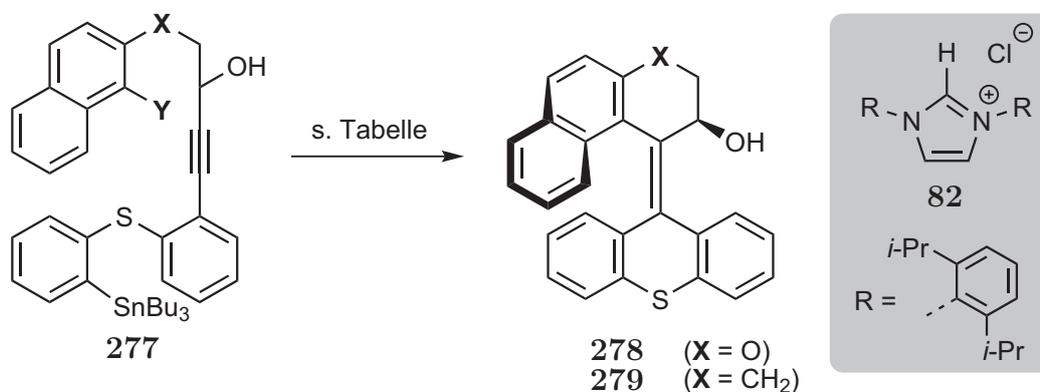


Abbildung 82: Synthese des Iod-substituierten Propargylalkohols **276**.



	Edukt (X,Y)	Bedingungen	Ausbeute (Produkt) [%]
1	271 (O,Br)	Pd ₂ dba ₃ , PtBu ₃ ·HBF ₄ , CsF, Dioxan, 80 °C, 2 d	Spuren (278) ^a
2	271 (O,Br)	Pd(OAc) ₂ , IPr·HCl, TBAF, Dioxan, 80 °C, 18 h	Spuren (278) ^a
3	276 (O,I)	Pd(OAc) ₂ , IPr·HCl, TBAF, Dioxan, 80 °C, 18 h, dann 100 °C, 18 h	<29 (278) ^b
4	272 (CH ₂ ,Br)	Pd(OAc) ₂ , IPr·HCl, TBAF, Dioxan, 100 °C, 38 h	<39 (279) ^b

^a Das Produkt wurde massenspektrometrisch nachgewiesen; ^b Das Produkt war nicht sauber isolierbar.

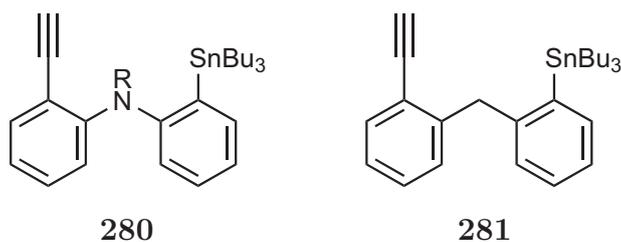
Tabelle 12: Domino-Reaktion der S-verbrückten Analoga **271**, **272** und **276**.

Die Dominoreaktion der S-basierten Analoga zeigen durchgängig niedrigere Ausbeuten als die entsprechenden O-verbrückten Propargylalkohole (s. Tabelle 12). Abgesehen

von $PtBu_3 \cdot HBF_4$ wurde das *N*-heterocyclische Carben $IPr \cdot HCl$ (**82**)^v als Ligand eingesetzt.⁷⁶ Dabei konnten auch für den Brom-substituierten Alkohol **271** mit keiner der beiden Methoden signifikante Mengen des Alkens **278** erhalten werden, das Produkt konnte jedoch massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Der iodierte Alkohol **276** sowie das methylenverbrückte Analogon **272** wurden erfolgreich zu den Alkenen **278** und **279** umgesetzt, allerdings war es in beiden Fällen nicht möglich, das Produkt sauber zu isolieren.

2.1.4 Untersuchungen zur Synthese von NR- und CH₂-verbrückten Analoga von **254** sowie zur Verwendung von Arylboronsäuren

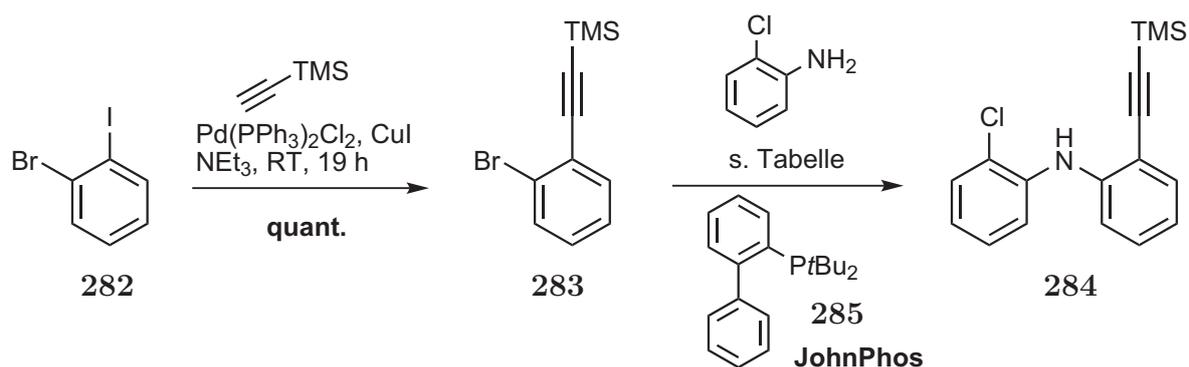
Um breitangelegte Studien der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen durchzuführen, vor allem im Hinblick auf die statischen und dynamischen photophysikalischen Eigenschaften, sollten außer dem S-verbrückten Alkin **270** auch die NR- und CH₂-verbrückten Analoga **280** und **281** synthetisiert werden.



Die Verknüpfung der beiden aromatischen Ringe in **280** sollte sich am einfachsten in einer Buchwald-Hartwig-Aminierung aufbauen lassen, wobei es retrosynthetisch keinen Unterschied macht, ob so die CN-Bindung des rechten oder linken Phenylringes gebildet wird. Somit lassen sich potentiell auf schnelle Weise unterschiedlich substituierte Diphenylamine aufbauen. Nach der Synthese der Vorstufen wurde die Aminierungsreaktion durchgeführt (s. Tab. 13).

Die Umsetzung wurde mit chlor- statt bromsubstituiertem Anilin durchgeführt, um Homokupplungen zu vermeiden, allerdings wurde selbst bei verlängerten Reaktionszeiten und erhöhten Temperaturen neben verschiedenen Zersetzungsprodukten nur das Edukt **283** gefunden. Der dazu spiegelbildliche Ansatz unter Aufbau der linken CN-Bindung durch eine Kupplungsreaktion konnte zwar mit Bromanilin, nicht jedoch mit dem TMS-Ethynyl-substituierten Derivat **290** durchgeführt werden. Interessanterweise konnte Anilin **289** in der Sonogashira-Reaktion sauber zu **290** umgesetzt werden, während die Reaktion unter identischen Reaktionsbedingungen mit **287** scheiterte. Da entweder die

^vIn der Synthese der substituierten Schalter des Typs B hatte sich diese Methode als überlegen herausgestellt.



Bedingungen	Ausbeute [%]
1 Pd ₂ dba ₃ , JohnPhos, NaOtBu, Toluol, 60 °C, 18 h	kein Umsatz
2 Pd ₂ dba ₃ , JohnPhos, NaOtBu, Toluol, 105 °C, 4 d	Edukt & Zersetzung

Tabelle 13: Versuche zur Buchwald-Hartwig-Aminierung von **283**.

Buchwald-Hartwig-Aminierung oder die anschließende Sonogashira-Reaktion nicht erfolgreich waren, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

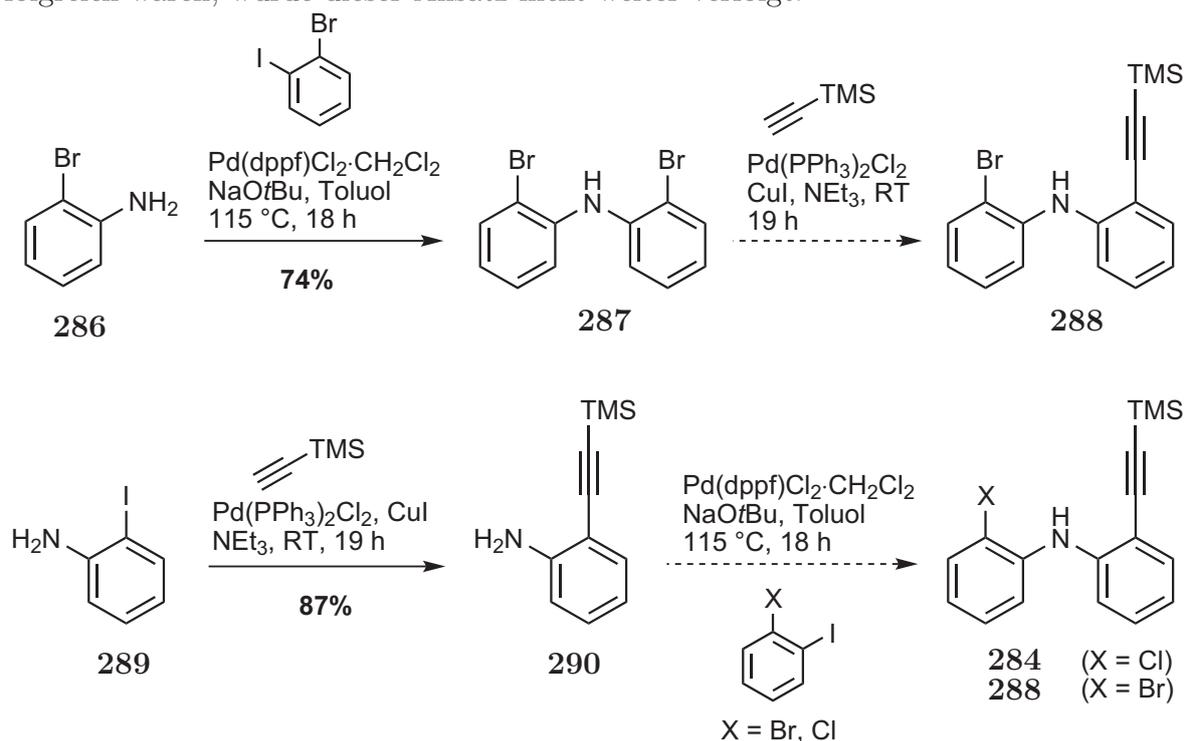


Abbildung 83: Versuche zur Darstellung von TMS-Ethynyl-substituierten Diphenylaminen.

Für die Darstellung von **281** wurde analog verfahren. Das in der Umsetzung von **283** mit dem aktivierten Grignard-Reagenz $i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$ nach Knochel¹⁴⁹ gebildete Magnesiumorganyl konnte jedoch nicht in die Aryl-Br-Bindung insertieren und die Kupplung

mit Benzylbromid **291** ermöglichen. Stattdessen wurde das Homokupplungsprodukt **293** erhalten (s. Abb. 84).

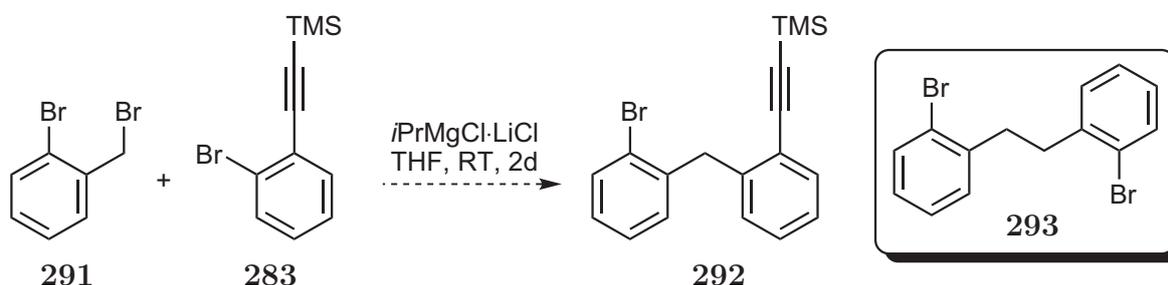
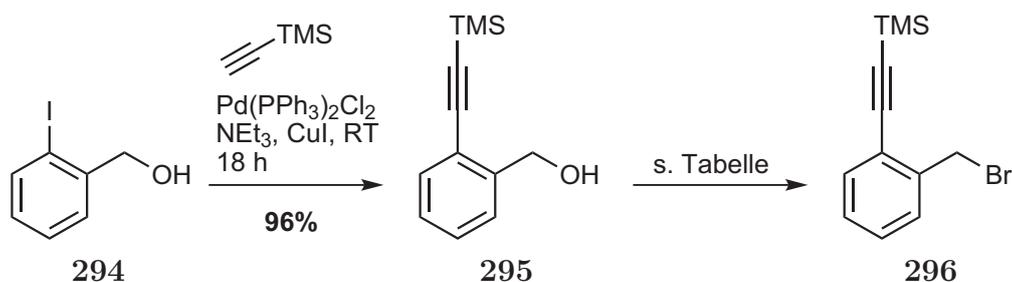


Abbildung 84: Versuchte Darstellung von **293**.

Bei retrosynthetischer Zerlegung von **281** kann wie bei **280** das CH₂-verbrückte Alkin durch Bindungsbildung sowohl mit dem rechten wie auch dem linken aromatischen Ring aufgebaut werden. Im zu **283** komplementären Ansatz wurde zuerst **296** synthetisiert.



Bedingungen	Ausbeute [%]
1 PPh ₃ , CBr ₄ , 2,6-Lutidin, CH ₂ Cl ₂ , 0 °C→RT, 15 h	2
2 PBr ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 0 °C, 1.5 h	24
3 PBr ₃ , Pyridin, CH ₂ Cl ₂ , 0 °C, 1.5 h	66

Tabelle 14: Optimierung der Synthese von **296**.

Das Benzylbromid **296** wurde anschließend nach einer Vorschrift von Knochel¹⁴⁹ mit dem *in situ* gebildeten Grignard-Reagenz **298** umgesetzt (s. Abb. 85). Nach der Transmetallierung zur Cupratspezies konnte bei der Umsetzung mit **296** allerdings nicht die Bildung von **292** beobachtet werden, stattdessen wurde **296** wieder zurückgewonnen. Dies kann entweder auf die zu geringe Reaktivität von **296**, eine nicht komplett erfolgte Insertion des Mg in die C-Br-Bindung von **297** oder die Bildung des Arins unter Eliminierung von MgBr₂ aus **298** zurückzuführen sein.

Da die Synthese von **292** nicht erfolgreich war, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt, sondern stattdessen eine effektivere Synthese von **197** und **257** unter Verwendung von Boronsäurederivaten untersucht.

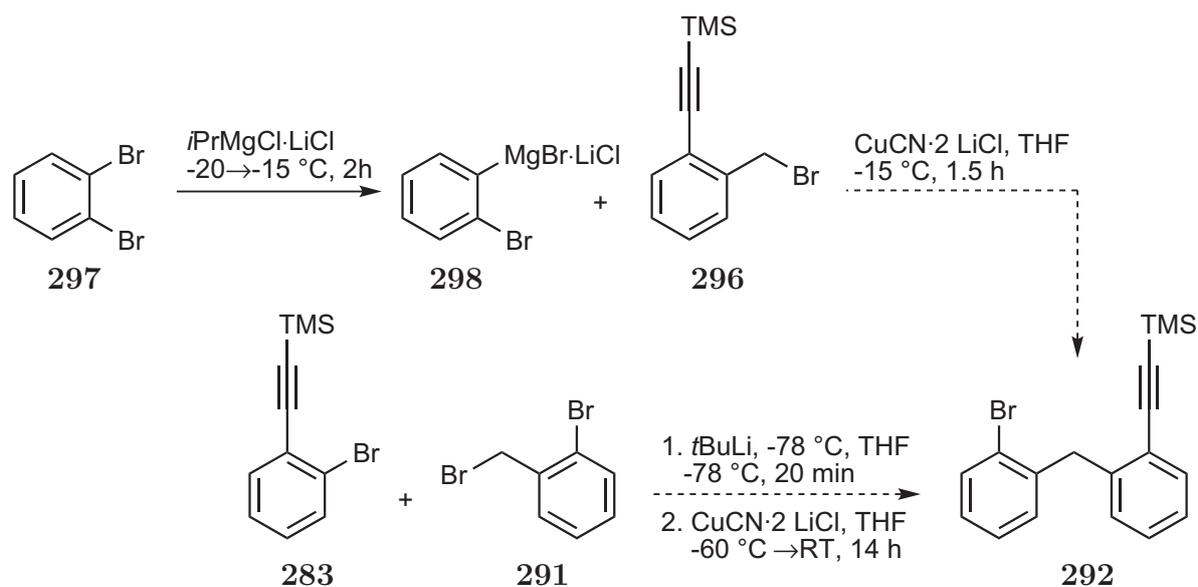


Abbildung 85: Versuche zur Darstellung von 292.

Der Nachteil der Stille-Reaktion liegt hauptsächlich in dem bei der Reaktion anfallenden Bu_3SnBr . Dieses ist sowohl säulenchromatographisch schwierig vom Produkt abzutrennen als auch toxisch. Die Verwendung von Fluoridquellen als Additive kann beide Probleme bewältigen, da Bu_3SnF als leicht abtrennbares Polymer anfällt. Allerdings ist eine Alternative zur abschließenden Stille-Reaktion sinnvoll, da oft noch Spuren der Stannylreste im Produkt enthalten sein können. Die beste Alternative dazu findet sich in der Verwendung von Boronsäuren als Organometallspezies.

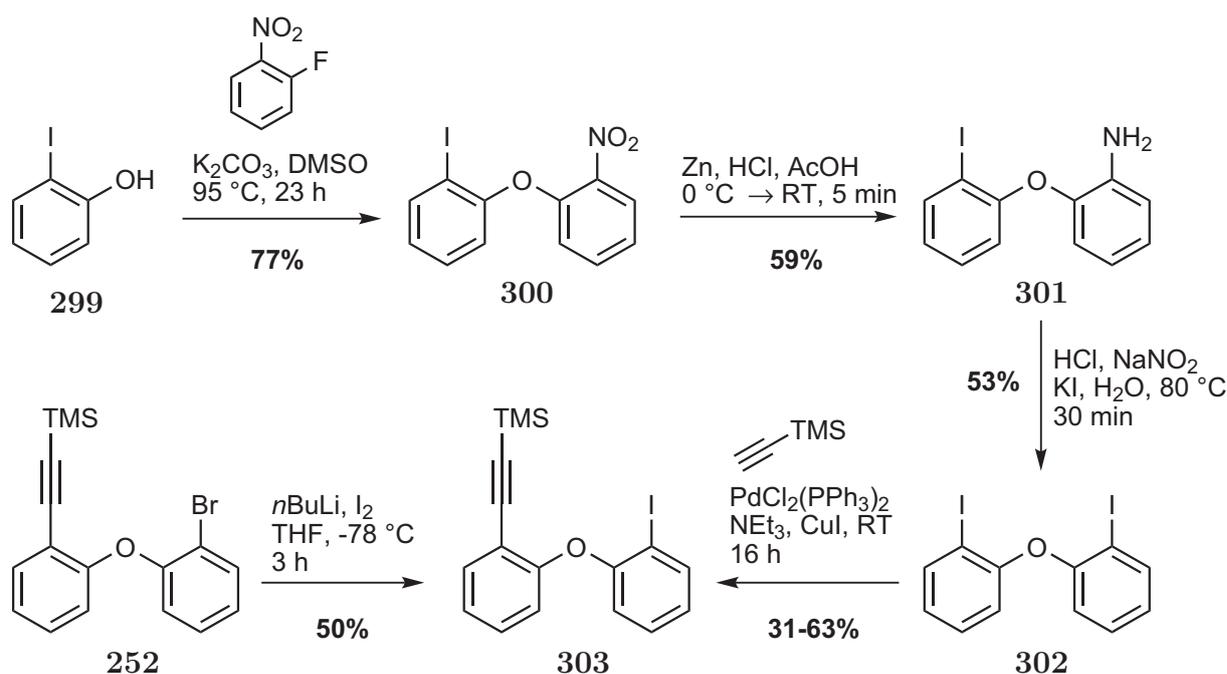
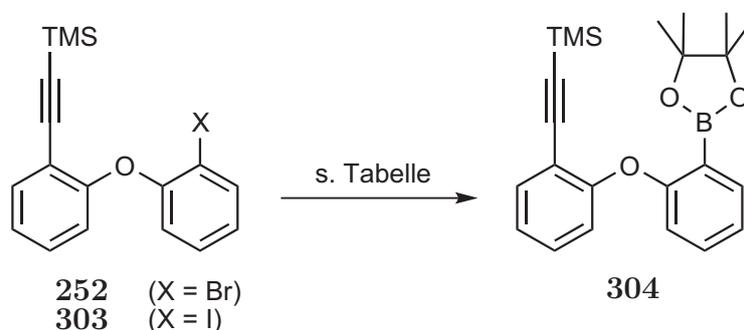


Abbildung 86: Darstellung von 303.

Hierzu wurde das Aryliodid **303** in Anlehnung an die Synthese des Arylbromids **252** dargestellt (s. Abb. 86). Nach der Verknüpfung der beiden aromatischen Ringe bei 95 °C in DMSO wurde **300** durch Zink-vermittelte Reduktion mit 59% Ausbeute in das Amin **301** überführt. Bis(*o*-Iodphenylether) **302** wurde durch eine kupferfreie Sandmeyer-Reaktion in stark saurem Medium dargestellt. Die Sonogashira-Reaktion von **302** lieferte unter Standardbedingungen das Aryliodid **303** jedoch nur mit mäßigen 31-63% Ausbeute. Alternativ konnte auch **252** durch Li/Br-Austausch, gefolgt von Reaktion des Lithiumarens mit elementarem Iod, zu **303** umgesetzt werden.

Es wurde anschließend versucht, sowohl **252** wie auch **303** in einer Miyaura-Borylierung¹⁵⁰ zum Pinacolboronat **304** umzusetzen.



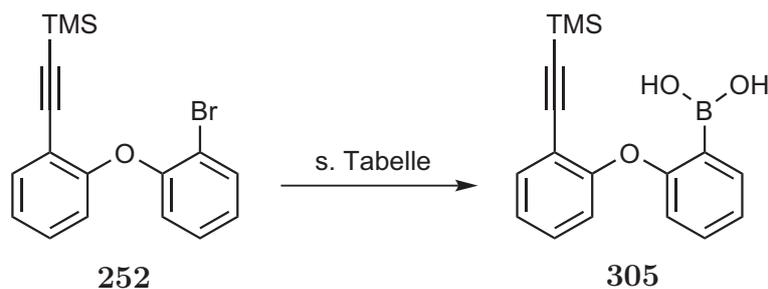
	Edukt	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	252	PdCl ₂ dppf·CH ₂ Cl ₂ , B ₂ pin ₂ , KOAc, DMSO, 90 °C, 15 h	kein Umsatz
2	252	Pd(OAc) ₂ , PtBu ₃ ·HBF ₄ , B ₂ pin ₂ , KOAc, DMSO, 90 °C, 16 h	Zersetzung
3	303	PdCl ₂ dppf·CH ₂ Cl ₂ , B ₂ pin ₂ , KOAc, DMSO, 90 °C, 15 h	-

Tabelle 15: Untersuchung der Darstellung von **304** über eine Miyaura-Borylierung.

Während das Bromid **252** unter Standardbedingungen (PdCl₂dppf·CH₂Cl₂, B₂pin₂, KOAc, DMSO, Δ) nicht reaktiv war, wurde das Aryliodid zwar umgesetzt, jedoch konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Die Verwendung von PtBu₃·HBF₄ als Ligand führte lediglich zur Zersetzung von **252**.

Statt einer Übergangsmetallvermittelten Einführung des Boronsäureesters wurde ebenfalls die Synthese des Boronsäurederivats nach Lithiierung des Arylbromids **252** untersucht (s. Tabelle 16).

Im Gegensatz zu vorherigen Beobachtungen konnte nach der Zugabe von *n*BuLi zu **252**, sowohl ohne als auch mit TMEDA zur Aktivierung, nur das Edukt zurückgewonnen werden. Bei Lithiierung mit *t*BuLi wurde allerdings lediglich eine komplexe



Bedingungen	Ausbeute [%]
1 <i>n</i> BuLi, B(OMe) ₃ , THF, -78 °C→RT	kein Umsatz
2 <i>n</i> BuLi, TMEDA, B(OMe) ₃ , THF, -78 °C→RT	kein Umsatz
3 <i>t</i> BuLi, B(OMe) ₃ , THF, -78 °C→RT	-

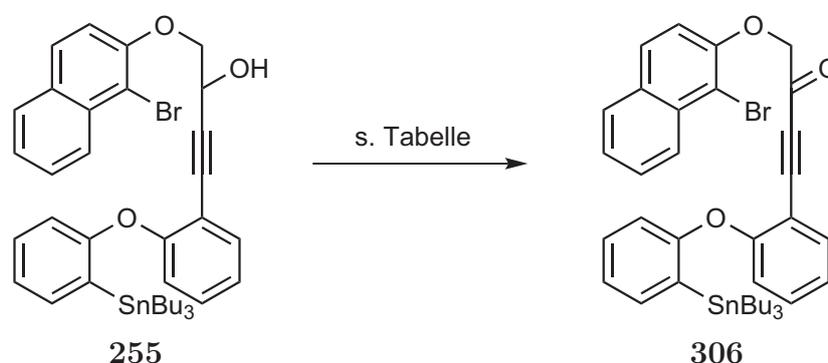
Tabelle 16: Versuchte Darstellung von **304** über eine Lithiierung.

Produktmischung erhalten, in der die Arylboronsäure **305** nicht nachgewiesen werden konnte.

Da die Versuche zur Synthese von Boronsäurederivaten nicht erfolgreich waren und die Dominoprodukte **197** und **257** effizient über eine Domino-Carbopalladierungs/Stille-Reaktion synthetisiert werden konnten, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurde die enantioselektive Synthese der beiden Schalter erfolgreich untersucht.

2.2 Enantioselektive Synthese

Basierend auf dem in Kapitel II.1.1.2 bereits erfolgreich an einer Modellverbindung getesteten Ansatz sollte das stereogene Zentrum in **197** und **257** durch eine enantioselektive Reduktion des Ketons zum Propargylalkohol aufgebaut werden. Auf diese Weise wäre ein enantioselektiver Zugang zu den helicalen Alkenen möglich, da das stereogene Zentrum im Substrat bei der Reaktion nicht verändert wird. Das Keton konnte auf mehreren Routen synthetisiert werden: 1. Oxidation des Propargylalkohols **255** und 2. Kupplung des Alkins **254** mit einem Weinreb-Amid statt des bisher verwendeten Aldehyds. Zuerst wurde die Oxidation des Propargylalkohols untersucht.



Bedingungen	Ausbeute [%]
1 IBX, CHCl ₃ , 80 °C, 18 h	16 & Edukt
2 IBX, DMSO, RT, 18 h	kein Umsatz
3 (COCl) ₂ , DMSO, NEt ₃ , CH ₂ Cl ₂ , -78 °C, 10 min	<29 ^a
4 py-SO ₃ , DMSO, NEt ₃ , CH ₂ Cl ₂ , RT, 3 d	kein Umsatz
5 MnO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , RT, 5 d	14 & Edukt
6 DMP (1.50 Äq.), Pyridin, CH ₂ Cl ₂ , RT, 18 h	30-60
7 DMP (2.50 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , RT, 18 h	50

^a Das Produkt war nicht sauber isolierbar.

Tabelle 17: Optimierung der Oxidation von **255**.

Eine IBX-vermittelte Oxidation, welche im Fall der Modellverbindung **221** mit 75% Ausbeute zum Keton führte, lieferte mit **255** nur 16% des Ketons **306**, wobei noch signifikante Mengen des Edukts vorhanden waren. Um eventuelle Löslichkeitsprobleme des IBX zu umgehen wurde die Reaktion auch in DMSO durchgeführt, allerdings erfolgte keine Umsetzung. Ähnliches wurde für die Parikh-Doering-Oxidation beobachtet (Eintrag 4). Eine Swern-Oxidation lieferte das Produkt, das Keton war jedoch verunreinigt (Eintrag 3). Die Oxidation von Propargylalkoholen kann unter besonders milden Bedingungen mit MnO₂ erreicht werden, es wurde allerdings, wie bei der Reaktion mit IBX, selbst nach 5 Tagen und bei deutlichem Überschuss des MnO₂ (20.0 Äq.)

kein vollständiger Umsatz beobachtet. Eine Dess-Martin-Oxidation mit leichtem Überschuss der Periodinans führte zu schwankenden Ausbeuten, der Einsatz eines deutlichen Überschusses lieferte **306** allerdings zuverlässig mit 50%.

Um das für die Kupplung mit dem Alkin **254** benötigte Weinreb-Amid zu synthetisieren, wurde wie in Abbildung 87 verfahren.

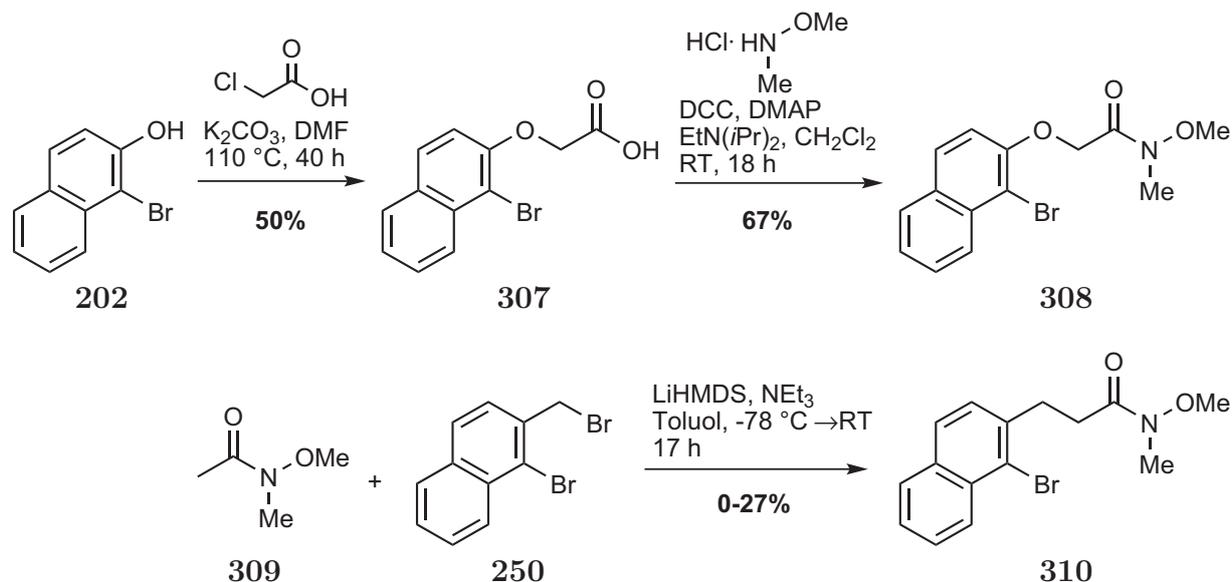
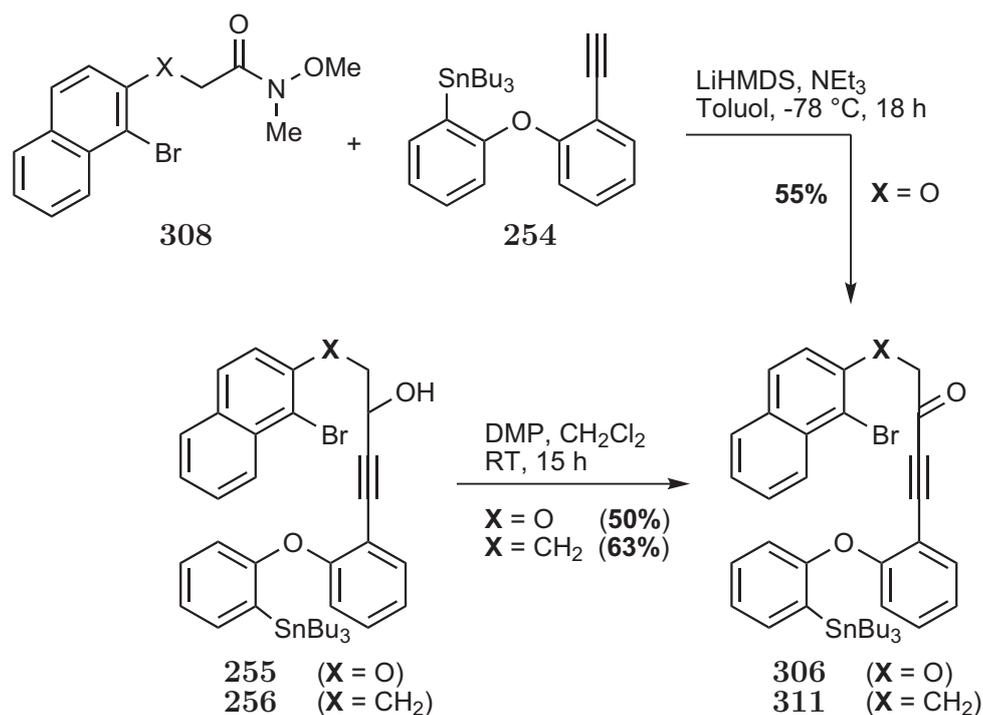
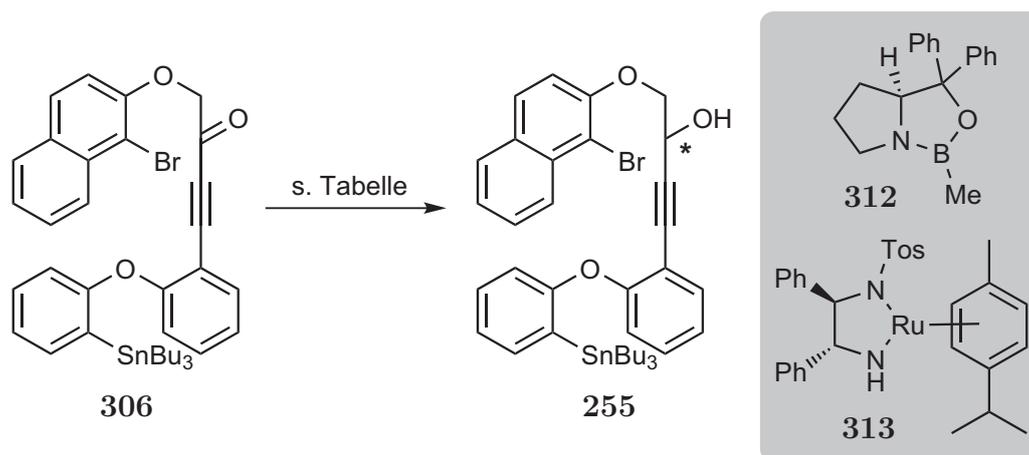


Abbildung 87: Darstellung des Weinreb-Amids **308**.

Chloressigsäure wurde mit 1-Brom-2-naphthol zu **307** umgesetzt, welches durch Aktivierung der Carbonsäure mit DCC und DMAP mit 67% Ausbeute in das Weinreb-Amid **308** überführt werden konnte. Die Synthese des methylenverbrückten Analogons **310** gelang nicht reproduzierbar, so dass keine Kupplung mit dem Alkin **254** untersucht werden konnte.

Die Darstellung beider Ketone wurde nach den am Anfang des Kapitels beschriebenen Routen durchgeführt (s. Abb. 88). Die Kupplung von **254** mit dem Weinreb-Amid **308** gelang unter den optimierten Bedingungen der Alkinaddition mit 55% Ausbeute. Ausgehend von den Propargylalkoholen **255** und **256** wurden mittels Dess-Martin-Oxidation mit 2.5 Äquivalenten des Periodinans die Ketone **306** und **311** mit 50% bzw. 63% Ausbeute erhalten.

Mit dem synthetisierten Keton **306** wurde nachfolgend die Enantioselektivität verschiedener Reduktionsmethoden zum entsprechenden Alkohol untersucht, um zu dem enantiomerenangereicherten Domino-Vorläufer **255** zu gelangen (s. Tabelle 18).

Abbildung 88: Synthese von **306** und **311**.

Bedingungen	Ausbeute [%]	ee [%]
1 (+)-DIP-Cl, THF, $-35\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h, dann $-35\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 0\text{ }^\circ\text{C}$, 18 h	Destannylierung & Zersetzung	-
2 Oxazaborolidin 312 , $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, THF, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h	50 (67 brsm)	40
3 Noyori-Kat. 313 , CH_2Cl_2 , HCO_2H , NEt_3 , RT, 18 h	Zersetzung	-
4 Noyori-Kat. 313 , <i>i</i> PrOH, RT, 7 d	19 ^a (29 brsm)	90
5 Noyori-Kat. 313 , <i>i</i> PrOH, MeCN, RT, 12 h	95 ^b	90

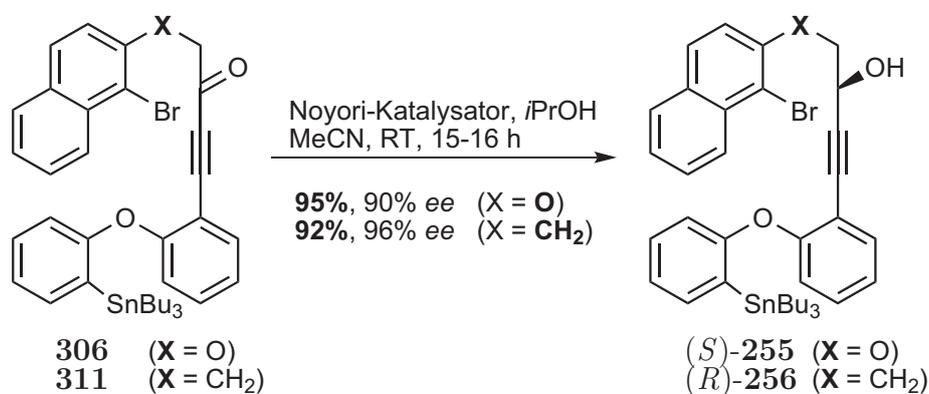
^a Eine frisch hergestellte Charge des Katalysators wurde verwendet; ^b Man liess den Katalysator vor Benutzung 2-7 Tage in einer Luftatmosphäre altern.

Tabelle 18: Optimierung der enantioselektiven Reduktion von **306**.

Die Verwendung des von Campher abgeleiteten (+)-DIP-Chlorids führte nur zur Destannylierung und Zersetzung des Edukts. Eine CBS-Reduktion konnte den enantiomerenangereicherten Alkohol **255** mit 50% Ausbeute (67% bezogen auf wiedergewonnenes

Edukt), jedoch nur mit 40% ee liefern (Eintrag 2). Eine Transferhydrierung mit Noyoris Ruthenium-basiertem Katalysator **313** war allerdings erfolgreich. Bei Benutzung von Ameisensäure als Hydridquelle zersetzte sich das Edukt (Eintrag 3), die Reaktion in *i*PrOH war hingegen sehr schnell, sauber und effektiv. Interessanterweise musste der Katalysator erst mindestens 1-2 und maximal 7 Tage in einer Luftatmosphäre altern, um die Reaktion effizient katalysieren zu können. Andernfalls war die Reduktion sehr langsam und führte selbst bei langen Reaktionszeiten zur Bildung erheblicher Mengen an ungewünschten Produkten (Eintrag 4).

Mit dieser Methode wurden die Dominovorläufer (*S*)-**255** und (*R*)-**256** durch Hydrierung von der α -Seite des Ketons dargestellt.¹⁵¹



Die beiden enantiomerenangereicherten Alkohole konnten anschließend in der Domino-Reaktion zu den Schaltern (*P,S*)-**197** und (*P,R*)-**257** ohne Verlust des Enantiomerenüberschusses umgesetzt werden.

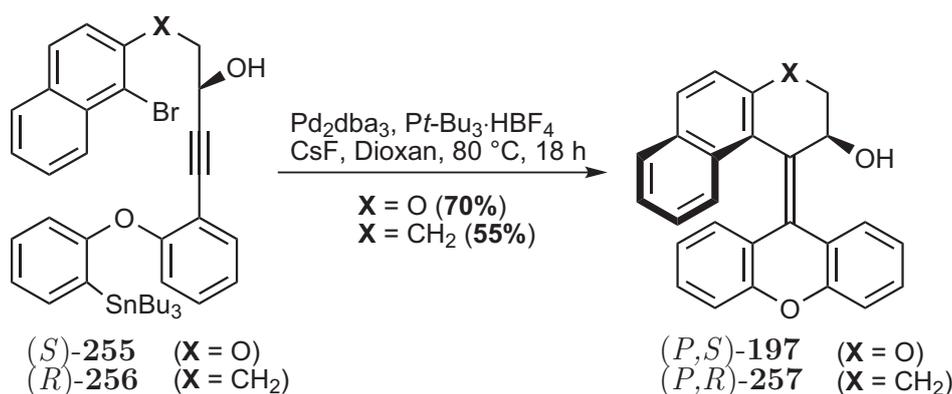


Abbildung 89: Synthese der unsubstituierten Alkene **197** und **257**.

3 Synthese substituierter Schalter des Typs B

Um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Schalter des Typs B zu untersuchen, vor allem im Hinblick auf die statischen und dynamischen photophysikalischen Eigenschaften, sollten sowohl donor- als auch akzeptorsubstituierte Alkene mit der erfolgreich eingesetzten Domino-Carbopalladierungs/Stille-Reaktion dargestellt werden.

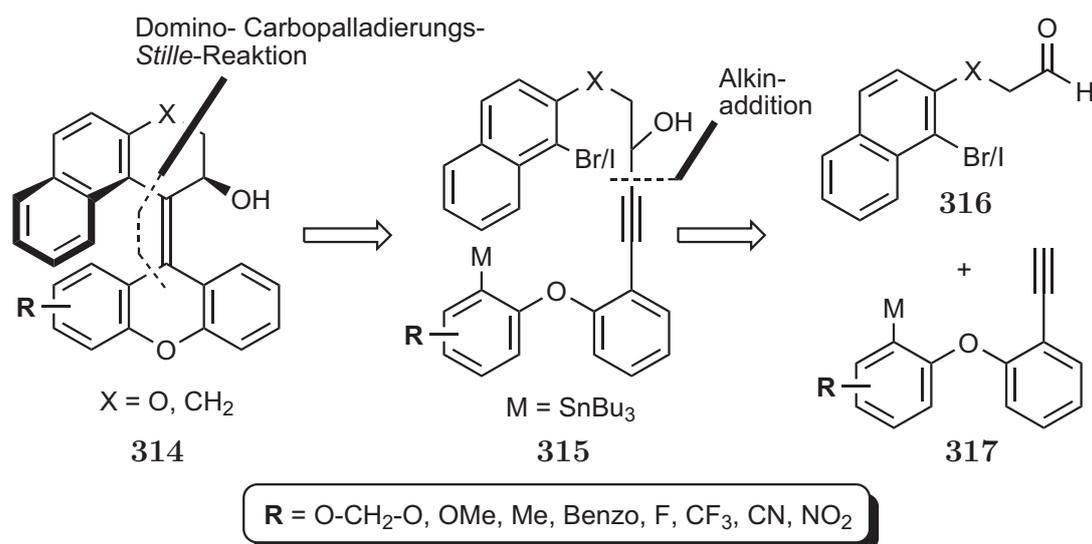


Abbildung 90: Retrosynthetischer Ansatz der substituierten Schalter des Typs B.

3.1 Darstellung der substituierten Alkine 317

Die Reaktionsreihenfolge zum Aufbau von **317** beruht für jedes Alkin auf dem gleichen Prinzip (s. Abb. 91).

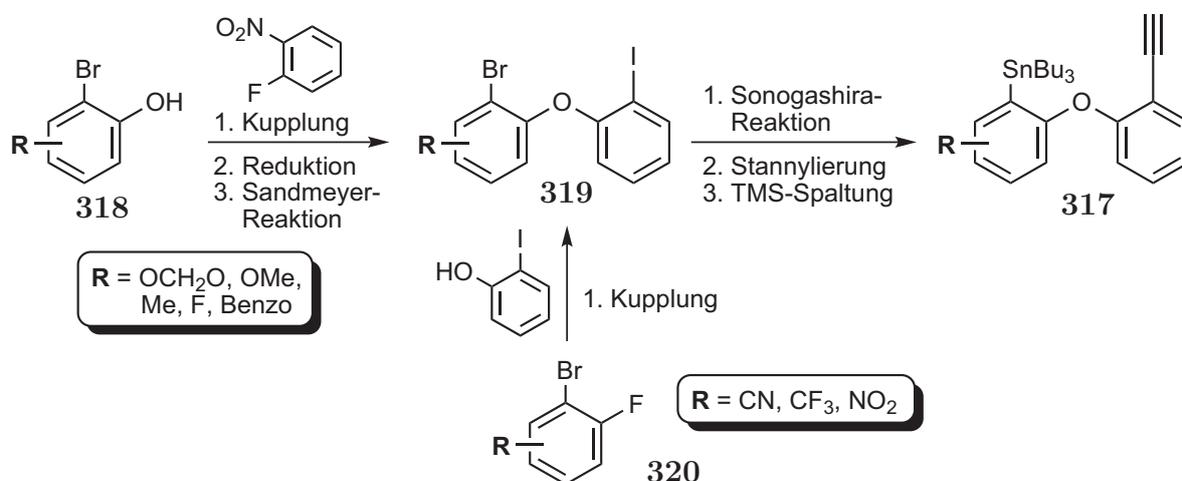


Abbildung 91: Syntheseschritte zur Darstellung der Alkine **317**.

Abhängig vom Rest **R** besteht die Syntheseroute dabei aus 6 (**Route I**) oder 4 Schritten (**Route II**).^{vi} Bei elektronenziehenden Substituenten muss nicht umständlich mit Fluornitrobenzol gekuppelt, zum Amin reduziert und in der Sandmeyer-Reaktion umgesetzt werden. Die akzeptorsubstituierten Bausteine **320** sind hinreichend elektronenarm, um direkt eine nucleophile aromatische Substitution einzugehen. Die einzige Ausnahme besteht beim Nitro-substituierten System. Hier wurde das iodidierte Analogon von **320** eingesetzt, die Schrittfolgenfolge und -anzahl bleibt jedoch bestehen. Das fluorsubstituierte System **318** musste ebenfalls über die Dreistufensequenz zu **319** umgesetzt werden, da aufgrund einer zweifachen Fluorsubstitution in **320** Selektivitätsprobleme auftraten. Es sollen zuerst die Reaktionen der donorsubstituierten Systeme **318** besprochen werden (**Route I**).

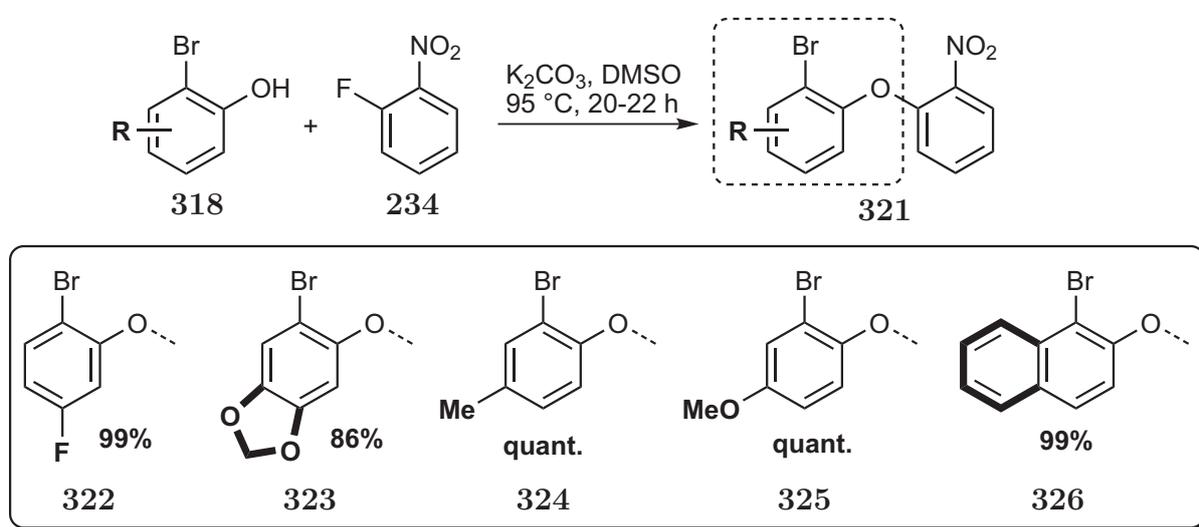


Abbildung 92: Kupplungsreaktion der substituierten Phenole **318** mit **234** zu den substituierten Diphenylethern (**322-326**). Die gestrichelte Bindung entspricht der CO-Bindung zum rechten aromatischen Ring. Der Rest **R** in **322-326** ist fett markiert.

Die nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen verliefen glatt und mit hohen Ausbeuten von mindestens 86%. Die Edukte der Methylendioxy- und Methoxy-substituierten Diphenylether **321** (6-Brombenzo[*d*][1,3]dioxol-5-ol und 2-Brom-4-methoxyphenol)^{vii} wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert (s. Exp. Teil).

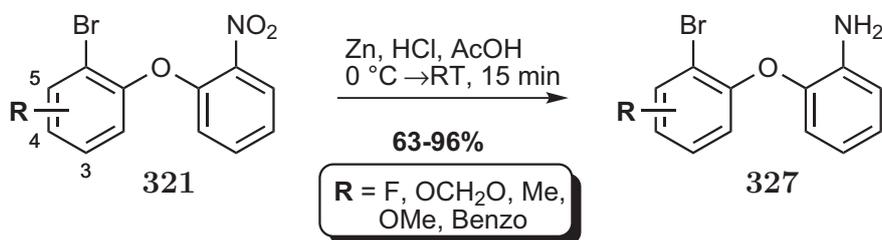
Die anschließende Reduktion der Nitroverbindungen **322-326** zu den jeweiligen Aminen^{viii} wurde für alle Substrate in stark saurer Lösung (AcOH/konz. HCl/EtOAc 3:3:1)

^{vi}Beim als *Benzo* bezeichneten Substituent wird statt eines Phenyl- ein Naphthylsystem eingesetzt.

^{vii}Das käufliche 2-Brom-4-methoxyphenol wurde wegen zu langer Bezugszeiten selbst hergestellt.

^{viii}Die im Laufe des Kapitels verwendete Nummerierung des Arylrestes entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur. Aufgrund eines auftretenden Prioritätenwechsels bei Betrachtung der verschiedenen Substituenten wird die angegebene Nummerierung jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit im weiteren

durch portionsweise Zugabe von Zinkpulver (60.0 Äquivalente) und anschließende Erwärmung auf RT durchgeführt.



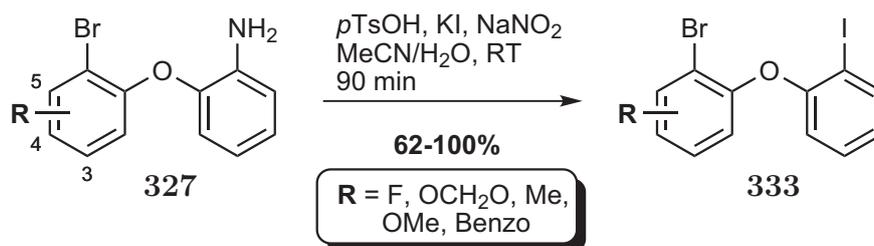
Eintrag	R ^a (Edukt)	Ausbeute [%] (Produkt)
1	3-F (322)	<95 ^b (328)
2	3/4-Methylenedioxy- (323)	<91 ^b (329)
3	4-Me (324)	96 (330)
4	4-OMe (325)	95 (331)
5	4/5-Benzo- (326)	63 (332)

^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben; ^b Das Produkt wurde als Mischung des Amins mit dem Edukt isoliert.

Tabelle 19: Reduktion der substituierten Diphenylether **322-326** zu den Aminen **328-332**.

Die Reduktion zu den Aminen **328-332** verlief, abgesehen von dem Naphthalinderivat **326**, mit Ausbeuten von über 90%. Bei dem Fluor- (**322**) und Methylenedioxy-substituierten Substrat (**323**) wurde trotz des großen Überschusses von Zink kein vollständiger Umsatz erreicht. Es wurden Mischungen von Edukt und Produkt (ca. 5-10% Substrat) erhalten, welche sich säulenchromatographisch nicht trennen ließen. Die Substanzen wurden daher im folgenden Schritt als Mischungen eingesetzt.

Der Amino-Iod-Austausch wurde nach dem modifizierten Sandmeyer-Protokoll von Krasnokutskaya¹⁴⁶ durchgeführt, da im Fall des Naphthylderivats **332** die Standardbedingungen (konz. HCl, 1.04 Äq. NaNO₂, 1.04 Äq. KI, H₂O, 0 °C → 80 °C, 30 min) lediglich 23% Ausbeute lieferten. Mit der verbesserten Methode (3.0 Äq. pTsOH·H₂O, MeCN, dann 2.0 Äq. NaNO₂, 2.5 Äq. KI, H₂O, RT, 90 min) konnten dagegen 62% des gewünschten Produkts erhalten werden. Die als Mischung eingesetzten Amine **328** und **329** lieferten nach der Aufarbeitung das saubere Aryliodid (vgl. Tabelle 20).



Eintrag	R ^a (Edukt)	Ausbeute [%] (Produkt)
1	3-F (328)	82 (334)
2	3/4-Methylenedioxy- (329)	78 (335)
3	4-Me (330)	77 (336)
4	4-OMe (331)	quant. (337)
5	4/5-Benzo- (332)	62 (338)

^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben.

Tabelle 20: Modifizierte Sandmeyer-Reaktion der substituierten Amine 328-332 zu den Aryliodiden 334-338.

Nachdem die Iodide 334-338 vorlagen, wurden die akzeptorsubstituierten Aryliodide 341-343 synthetisiert. Für die nucleophile aromatische Substitution wurden die gleichen Bedingungen eingesetzt, welche bereits erfolgreich in der Reaktion der Phenole 318 verwendet worden waren (s. Abb. 93).

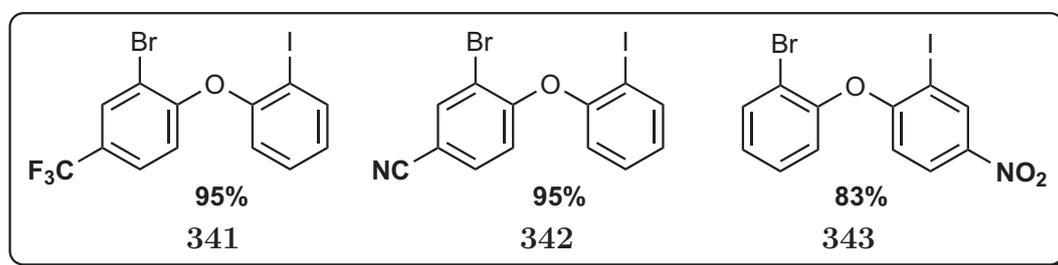
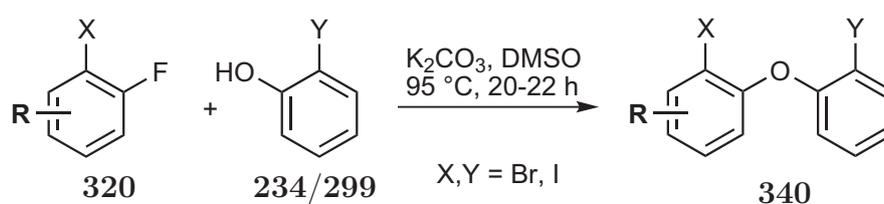
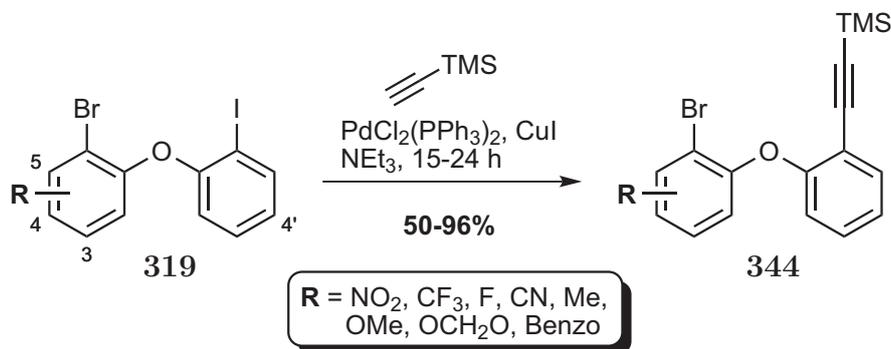


Abbildung 93: Kupplungsreaktion der substituierten Fluorphenyle 320 zu den akzeptorsubstituierten Aryliodiden (341-343). Der Rest R in 341-343 ist fett markiert.

Da nun sowohl über Route I wie auch Route II die Aryliodide 334-338 und 341-343 verfügbar waren, konnten die letzten Schritte der Reaktionssequenz zur Synthese der

Alkine **317** (Sonogashira-Reaktion, Stannylierung und TMS-Entschützung) für alle acht Substrate durchgeführt werden.



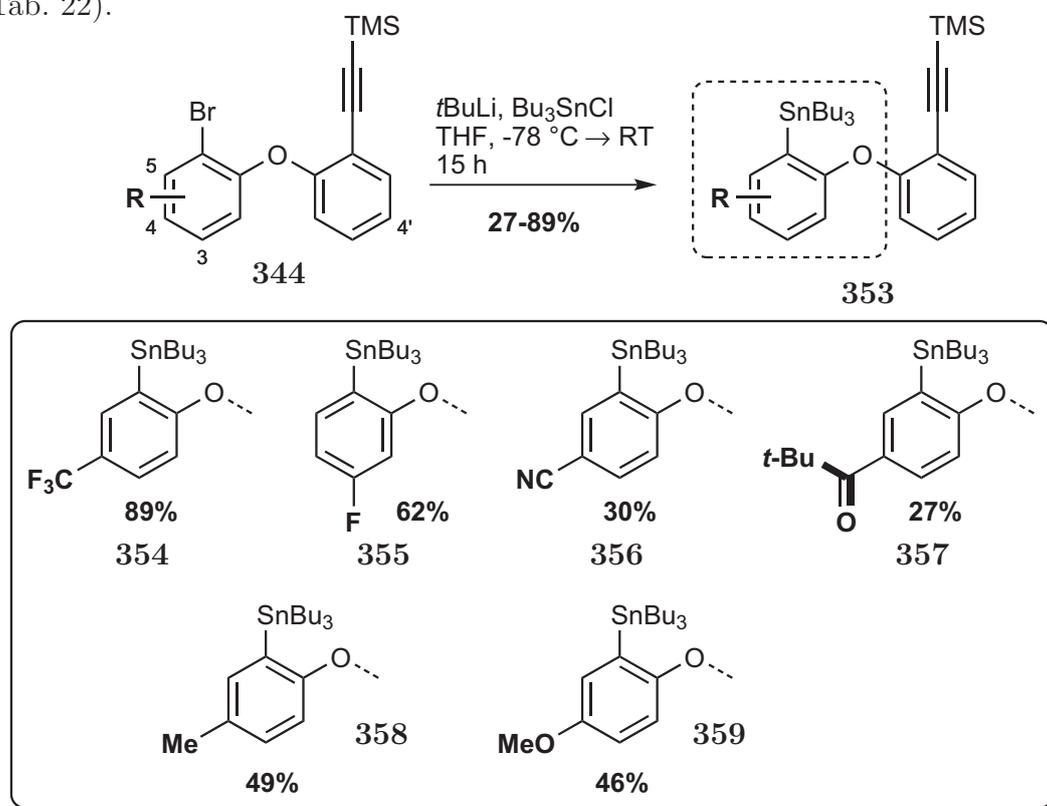
Eintrag	R ^a (Edukt)	T [°C]	Ausbeute [%] (Produkt)
1	4'-NO ₂ (343)	RT	93 (345)
2	4-CF ₃ (341)	RT	96 (346)
3	3-F (334)	RT	83 (347)
4	4-CN (342)	RT	83 (348)
5	4-Me (336)	55	88 (349)
6	4-OMe (337)	70 ^b	94 (350)
7	3/4-Methylenedioxy- (335)	70 ^b	50 (351)
8	4/5-Benzo- (338)	RT	87 (352)

319 (1.0 Äq.), Alkin (1.1 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.02 Äq.), CuI (0.04 Äq.), NEt₃, 15-24 h; ^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben; ^b Die Reaktion wurde in NEt₃/DMF (1:1) durchgeführt.

Tabelle 21: Sonogashira-Reaktion der Aryliodide **334-338** und **341-343**.

Die Sonogashira-Reaktionen der akzeptorsubstituierten Diphenylether **334**, **341-343** sowie des Naphthalinderivats **338** erfolgten unter Standardbedingungen bei RT (s. Tab. 21). Bei erhöhten Temperaturen und einem Wechsel des Lösungsmittels von reinem NEt₃ zu einer NEt₃/DMF-Mischung (1:1) konnten die donorsubstituierten Produkte **349-351** in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Interessanterweise waren die Reaktionen der Aryliodide **336**, **337** und **338** bei RT äußerst langsam, und selbst nach 24 h wurde eine Mischung aus Edukt und Produkt isoliert. Offensichtlich hat der Substituent R auf der anderen Seite der Etherbindung immer noch einen ausgeprägten Effekt auf die elektronischen Eigenschaften des Iodarens. Die niedrige Ausbeute des Methylenedioxy-substituierten Substrats **335** kommt durch Verluste während der Aufarbeitung zustande. Die Phasentrennung der NEt₃/DMF-Mischung bei wässriger Aufarbeitung war niemals vollständig zu erreichen, und so konnte nicht das gesamte Produkt extrahiert werden.

Im anschließenden Stannylierungsschritt wurden die TMS-geschützten Alkine **345-352** durch Behandlung mit *t*BuLi (2.5 Äq.) für 30-40 min bei -78 °C und Abfangen des intermediär gebildeten Lithiumorganyls mit Bu₃SnCl in die jeweiligen Stannane überführt (s. Tab. 22).



Eintrag	R ^a (Edukt)	Ausbeute [%] (Produkt)
1	4'-NO ₂ (345)	Zersetzung
2	4-CF ₃ (346)	89 (354)
3	3-F (347)	62 (355)
4	4-CN (348)	30 (356)
		27 (357)
5	4-Me (349)	49 (358)
6	4-OMe (350)	46 (359)
7	3/4-Methyldioxy- (351)	Zersetzung
8	4/5-Benzo- (352)	Zersetzung

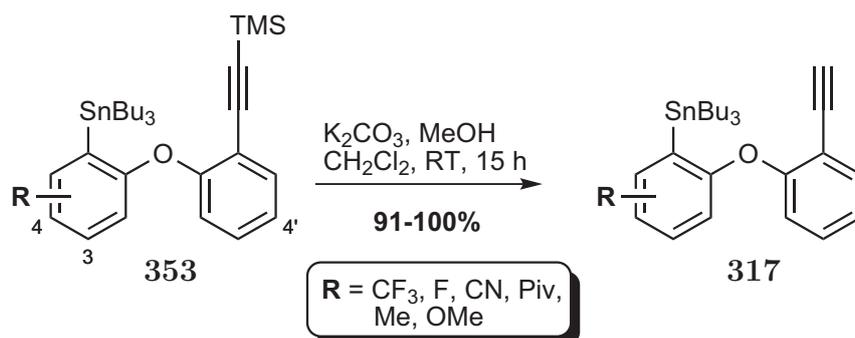
^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben.

Tabelle 22: Stannylierung der TMS-geschützten Alkine **345-352**. Es sind nur die Produkte der erfolgreichen Umsetzungen dargestellt. Die gestrichelte Bindung entspricht der CO-Bindung zum rechten aromatischen Ring.

Der Stannylierungsschritt stellte, entgegen der Erwartung, neben der Dominoreaktion den zweiten schwierigen Schritt in der Synthese der substituierten Schalteranaloge dar. Die Produkte wurden durchschnittlich nur in Ausbeuten im mittleren Bereich um 50%

gebildet, bei mehreren Substraten fand zusätzlich eine Zersetzung des Edukts statt. Das nitrosubstituierte Substrat **345** wurde an der Etherbindung gespalten, da bei Bruch der CO-Bindung zum linken Ring ein durch die Nitrogruppe stabilisiertes Phenolat gebildet werden kann. Die Labilität von Methylendioxyverbindungen gegenüber Metallorganen ist bei vielen Substraten bekannt. Hier folgte wahrscheinlich eine Spaltung des Dioxols. Das Cyanoderivat **348** wurde teils durch Angriff des *t*Butylanions als Nucleophil an die Nitrilfunktion nach wässriger Aufarbeitung in das Pivaloyl-substituierte Alkin **357** überführt. Dadurch erhielt man jedoch in einer Reaktion zwei Alkine, welche anschließend weiter umgesetzt werden konnten. Das cyanosubstituierte Derivat **356** musste von **357** und das Methoxyderivat **358** von einem Nebenprodukt durch präparative HPLC-Reinigung getrennt werden (s. Exp. Teil).

Die abschließende Reaktion der Sequenz war die TMS-Entschützung des Alkins, welche in basischem Methanol mit CH_2Cl_2 als Cosolvens bei RT erfolgte und die Alkine **317** in exzellenten Ausbeuten lieferte.



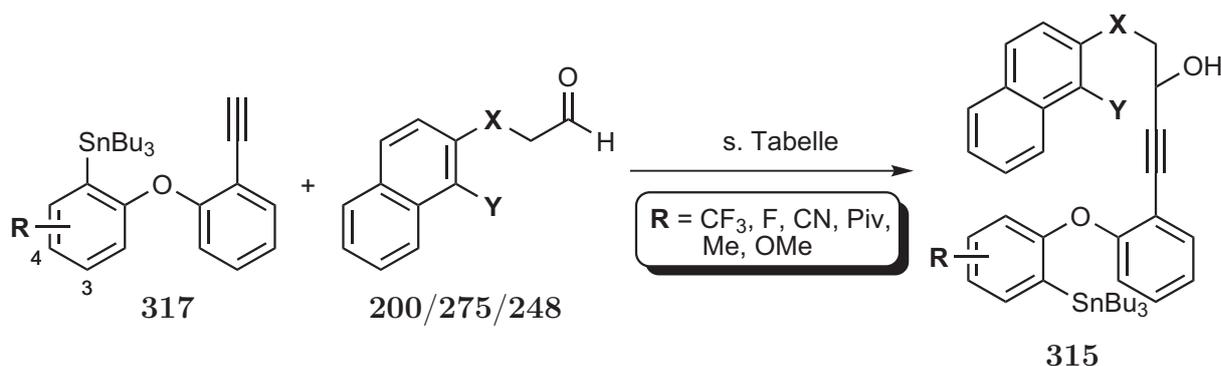
Eintrag	R ^a (Edukt)	Ausbeute [%] (Produkt)
1	4-CF ₃ (354)	91 (360)
2	3-F (355)	97 (361)
3	4-CN (356)	quant. (362)
4	4-Piv (357)	91 (363)
5	4-Me (358)	97 (364)
6	4-OMe (359)	95 (365)

^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben.

Tabelle 23: Basische Desilylierung der gezeigten Alkine **354-359**.

3.2 Kupplung der Alkine und Domino-Reaktion der substituierten Alkohole 315

Die Alkine **354-359** wurden unter den optimierten Bedingungen jeweils mit den O- oder CH₂-verbrückten Aldehyden **200** (O,Br), **275** (O,I) und **248** (CH₂,Br) umgesetzt, um die Vorläufer der Dominoreaktion zu erhalten (s. Tab. 24).



Eintrag	R ^a (Edukt)	Aldehyd (X,Y)	Ausbeute [%] (Produkt)
1	4-CF ₃ (360)	200 (O,Br)	66 (366)
2		275 (O,I)	77 (367)
3		248 (CH ₂ ,Br)	24 (368)
4	3-F (361)	200 (O,Br)	64 (369)
5		275 (O,I)	61 (370)
6		248 (CH ₂ ,Br)	77 (371)
7	4-CN (362)	200 (O,Br)	38 ^{b,c} (372)
8		275 (O,I)	82 ^c (373)
9		248 (CH ₂ ,Br)	63 ^c (374)
10	4-Piv (363)	200 (O,Br)	Produktmischung ^{b,c}
11	4-Me (364)	200 (O,Br)	71 (375)
12		275 (O,I)	65 (376)
13		248 (CH ₂ ,Br)	63 (377)
14	4-OMe (365)	275 (O,I)	56 (378)
15		248 (CH ₂ ,Br)	58 (379)

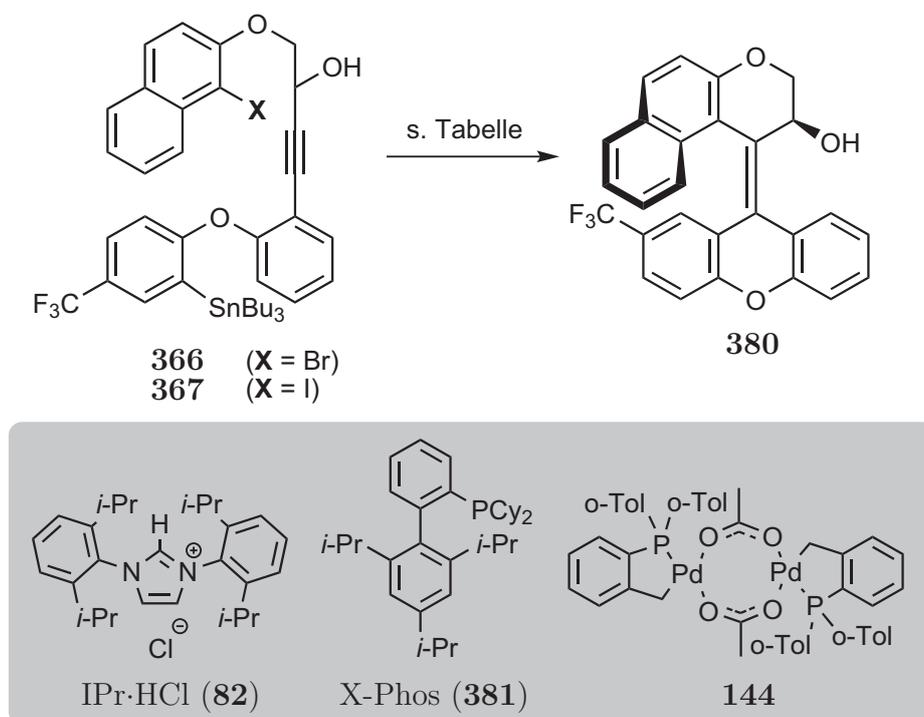
Alkin (1.5 Äq.), LiHMDS (1.5 Äq.), -78 °C → RT, 2 h; dann bei -78 °C Aldehyd (1.0 Äq.), 15 h; ^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben; ^b Alkin (1.0 Äq.), LiHMDS (1.0 Äq.), Aldehyd (1.0 Äq.); ^c Die Reaktion erfolgte während der gesamten Dauer bei -78 °C.

Tabelle 24: Addition der Alkine **354-359** an die Aldehyde **200**, **275** und **248**.

Die Ausbeuten der Kupplungsreaktion waren größtenteils gut bis sehr gut. Die Ansatzgrößen bewegten sich normalerweise im Bereich von 0.05-0.15 mmol des Alkins. Da bei den unsubstituierten Systemen eine Zunahme der Ausbeute mit steigender Ansatzgröße beobachtet werden konnte, lassen sich die Ausbeuten durch einen größeren Maß-

stab evtl. noch verbessern. Eine Ausnahme stellte die Reaktion des CF₃-substituierten Alkins mit **248** dar, die mit nur 24% Ausbeute abläuft. Die Ursache der niedrigen Ausbeute bei der Reaktion von **360** ist jedoch unbekannt. Die cyano- und pivaloyl-substituierten Alkine **362** und **363** wurden im ersten Reaktionsansatz äquimolar zum Aldehyd eingesetzt, zusätzlich wurde die Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer auf -78 °C gehalten, um Reaktionen des lithiierten Alkins mit den elektrophilen Resten zu vermeiden. Das Selbstkupplungsprodukt konnte bei **362** nicht beobachtet werden, weswegen in folgenden Umsetzungen das übliche Stoffmengenverhältnis verwendet wurde. Bei **363** führten jedoch selbst die milderen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung zu einer Produktmischung.

Da die Vorläufer der Domino-Reaktion vorlagen, konnte diese durchgeführt und ihre Bedingungen optimiert werden (s. Tabelle 25).



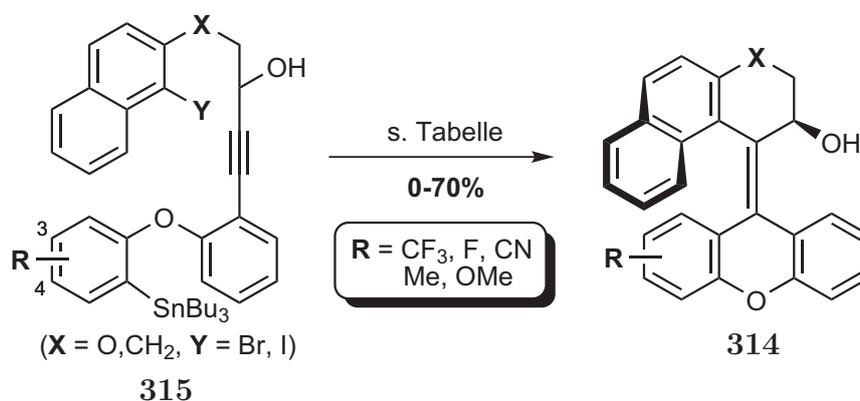
Edukt	Bedingungen	Ausbeute [%]
1 366 (Br)	Pd ₂ dba ₃ , PtBu ₃ ·HBF ₄ , CsF, Dioxan, 80 °C, 18 h	Zersetzung
2 366 (Br)	Palladacyclus 144 , TBAF, Toluol, 80 °C, 18 h	Zersetzung
3 366 (Br)	Pd(OAc) ₂ , X-Phos (381), CsF, DME, 80 °C, 20 h	~10
4 366 (Br)	Pd(OAc) ₂ , IPr·HCl, TBAF, Dioxan, 100 °C, 38 h	10-20
5 367 (I)	Pd ₂ dba ₃ , PtBu ₃ ·HBF ₄ , CsF, Dioxan, 80 °C, 18 h	Spuren ^a
6 367 (I)	Pd(OAc) ₂ , IPr·HCl, TBAF, Dioxan, 100 °C, 38 h	30

^a Das Produkt wurde massenspektrometrisch nachgewiesen.

Tabelle 25: Optimierung der Domino-Reaktion der CF₃-substituierten Propargylalkohole **366** und **367**.

Die trifluormethylsubstituierten Alkohole **366** und **367** waren zuerst synthetisiert worden, so dass die Optimierungsstudien an diesen unternommen wurden. Die für Stille-Reaktionen optimierten Bedingungen nach Buchwald⁷⁷ (Pd(OAc)₂, X-Phos (**381**), CsF, DME, 80 °C, 20 h) und Nolan⁷⁶ (Pd(OAc)₂, IPr·HCl (**82**), TBAF, Dioxan, 100 °C, 38 h) lieferten das gewünschte Alken **380**, wengleich nur mit vergleichsweise geringen Ausbeuten von maximal 20%. Bei Wechsel des Edukts vom brom- zum iodsubstituierten Alkohol **367** konnte die Ausbeute auf 30% gesteigert werden (Eintrag 6). Erstaunlicherweise ergab die Reaktion unter den bisher verwendeten Bedingungen (vgl. Tabelle 9, S. 70) lediglich eine Zersetzung des Edukts (Eintrag 1). Der Einsatz des Herrmann-Beller-Katalysators **144** führte ebenfalls zur Zersetzung des Substrats (Eintrag 2). Bei Umsetzung von **367** unter den Fu-Bedingungen wurde zwar auch das Produkt isoliert, allerdings waren noch starke Verunreinigungen in der Substanz enthalten, die nicht entfernt werden konnten (Eintrag 5). Prinzipiell liefern diese Bedingungen jedoch ebenfalls das Alken **380**.

Die Dominoreaktionen der Propargylalkohole **367-379** ergaben insgesamt sieben verschiedene substituierte Schalter (s. Tab. 26, 27).



Eintrag	R ^a (Edukt)	X	Y	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	4-CF ₃ (367)	O	I	A	30
2	4-CF ₃ (368)	CH ₂	Br	A	29 ^b
3	3-F (369)	O	Br	B	Zersetzung
4	3-F (370)	O	I	A	33 ^b
5	3-F (371)	CH ₂	Br	A	– ^c
6	4-CN (372)	O	Br	A	24
7	4-CN (373)	O	I	A	55

Methode A: Pd(OAc)₂ (0.1 Äq.), IPr·HCl (0.1 Äq.), TBAF (2.1 Äq.), Dioxan, 100 °C, 38 h; **Methode B:** Pd₂dba₃ (0.05 Äq.), PtBu₃·HBF₄ (0.1 Äq.), CsF (2.2 Äq.), Dioxan, 80 °C, 18 h; ^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben; ^b Das Produkt wurde als *E/Z*-Mischung erhalten; ^c Destannylierung und nicht umgesetztes Substrat.

Tabelle 26: Domino-Reaktionen der substituierten Propargylalkohole **367-373**.

Eintrag	R ^a (Edukt)	X	Y	Bedingungen	Ausbeute [%]
8	4-CN (374)	CH ₂	Br	A	19
9	4-Me (375)	O	Br	A	<10 ^c
10	4-Me (375)	O	Br	B	<10 ^c
11	4-Me (376)	O	I	B	67 ^b
12	4-Me (377)	CH ₂	Br	A	Zersetzung
13	4-OMe (378)	O	I	A	Spuren ^c
14	4-OMe (378)	O	I	B	47 ^b
15	4-OMe (379)	CH ₂	Br	A	Spuren ^c

Methode A: Pd(OAc)₂ (0.1 Äq.), IPr·HCl (0.1 Äq.), TBAF (2.1 Äq.), Dioxan, 100 °C, 38 h; **Methode B:** Pd₂dba₃ (0.05 Äq.), PtBu₃·HBF₄ (0.1 Äq.), CsF (2.2 Äq.), Dioxan, 80 °C, 18 h; ^a Die Position der Substituenten ist nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben; ^b Das Produkt wurde als *E/Z*-Mischung erhalten; ^c Das Produkt war stark verunreinigt, wurde aber massenspektrometrisch nachgewiesen.

Tabelle 27: Domino-Reaktionen der substituierten Propargylalkohole **374-379**.

Somit erhielt man die in Abbildung 94 dargestellten Schalter mit den dort angegebenen *E/Z*-Mischungsverhältnissen.

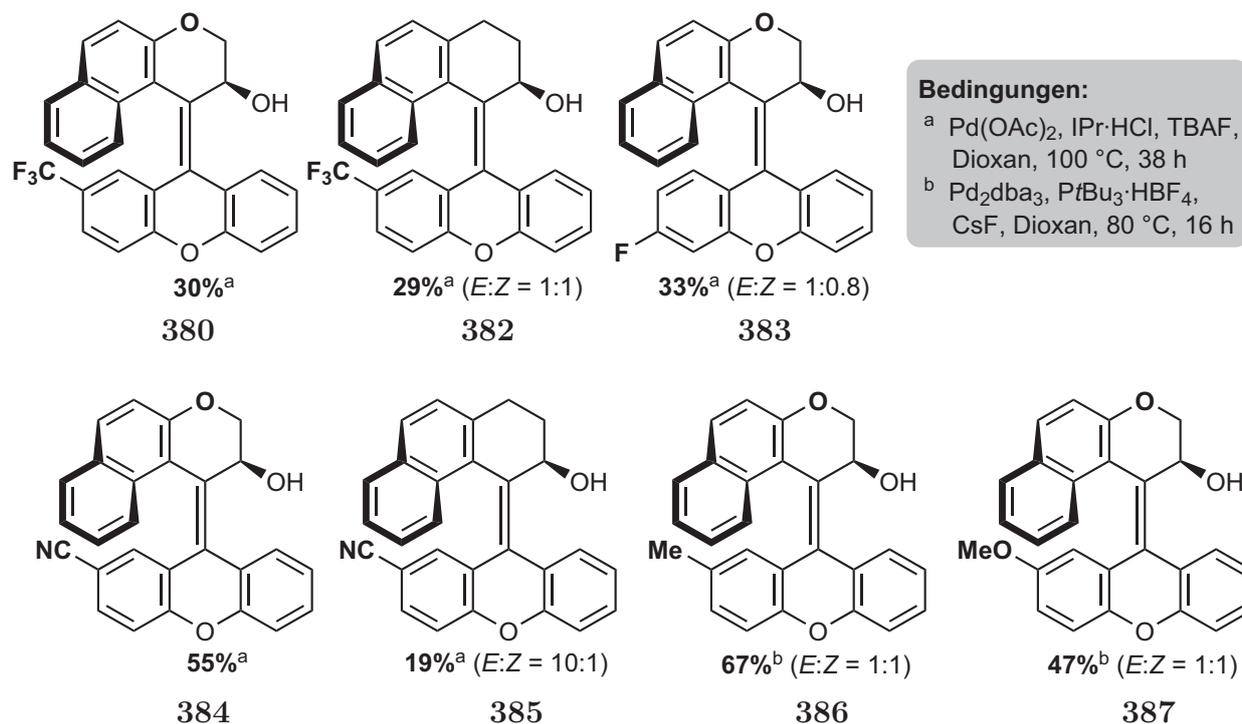


Abbildung 94: Synthetisierte substituierte Schalter des Typs B.

Manche der Alkene (**382**, **383**, **386**, **387**) ließen sich nur als 1:1- bzw. 1:0.8-Mischung des *E*- und *Z*-Diastereomers isolieren, bei **385** waren Spuren des *Z*-Diastereomers enthalten. Das *E/Z*-Verhältnis ließ sich mittels ¹H-NMR-Spektroskopie auf ca. 10:1 bestimmen. Die Ursache hierfür ist **nicht** die thermische Isomerisierung der zentra-

len Doppelbindung während der Reaktion. Sterische Faktoren können dieses Verhalten (Hinderung der Rotation) nicht erklären (CF_3 vs. CN). Eine "Labilisierung" der Doppelbindung durch elektronische Faktoren erklärt ebenfalls nicht hinreichend diesen Umstand, da sowohl bei donor- (Me , OMe) wie auch akzeptorsubstituierten Alkenen (CF_3 , F , CN) eine Mischung der Diastereomere erhalten wurde. Das Mischungsverhältnis entspricht, abgesehen von dem Fluor-substituierten Alken **383**, nicht dem Verhältnis der berechneten Grundzustandsenergien der beiden Formen (s. Kapitel II.6.2.1). Eine Gleichgewichtsreaktion der Grundzustände ist somit unwahrscheinlich. Wie sich in späteren Schaltexperimenten herausstellte, unterliefen besagte Systeme selbst bei geringster photochemischer Anregung eine *cis/trans*-Isomerisierung. Der Einfluss der Substituenten bzw. deren Auswirkung auf das Vorliegen einer Diastereomerenmischung ist somit auf die dynamischen photophysikalischen Eigenschaften der Alkene zurückzuführen.

Folgende Trends bezüglich der Reaktivität der substituierten Propargylalkohole **366-379** wurden festgestellt.

1. Die substituierten Substrate sind im Vergleich zu den unsubstituierten Substraten, soweit untersucht, weniger reaktiv.
2. Die iodierten Substrate liefern höhere Ausbeuten als die entsprechenden bromierten Systeme.
3. Akzeptorsubstituierte Substrate lassen sich am besten nach den Bedingungen von Nolan mit $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$ als Ligand und TBAF als F^- -Quelle umsetzen.
4. Elektronenreiche Substrate ergeben unter den Bedingungen nach Fu mit $\text{PtBu}_3\cdot\text{HBF}_4$ als Ligand und CsF als F^- -Quelle die besten Ausbeuten.

Bei der Verwendung der substituierten Substrate wurden weder dehalogeniertes Edukt (**388**), noch Produkte einer Carbometallierung (**389**) noch Produkte einer Stille-Reaktion von zwei Eduktmolekülen (**390**) erhalten (s. Abb. 95). Eine Destannylierung war nur in einem Fall zu beobachten (Eintrag 5, Tab. 26).

Dies deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die oxidative Addition und nicht die Carbopalladierung der Dreifachbindung bzw. die Stille-Kreuzkupplung ist. Die Ursache für den Reaktivitätsabfall bei den akzeptorsubstituierten Propargylalkoholen ist nicht klar, da zwischen dem Naphthalinring, an dem die oxidative Addition stattfindet, und dem substituierten Phenylring kein konjugiertes π -System vorliegt. Eine elektronische Beeinflussung kann eventuell durch π/π -Wechselwirkung der beiden aromatischen Systeme verursacht werden. Dies kann hier aber weder bestätigt

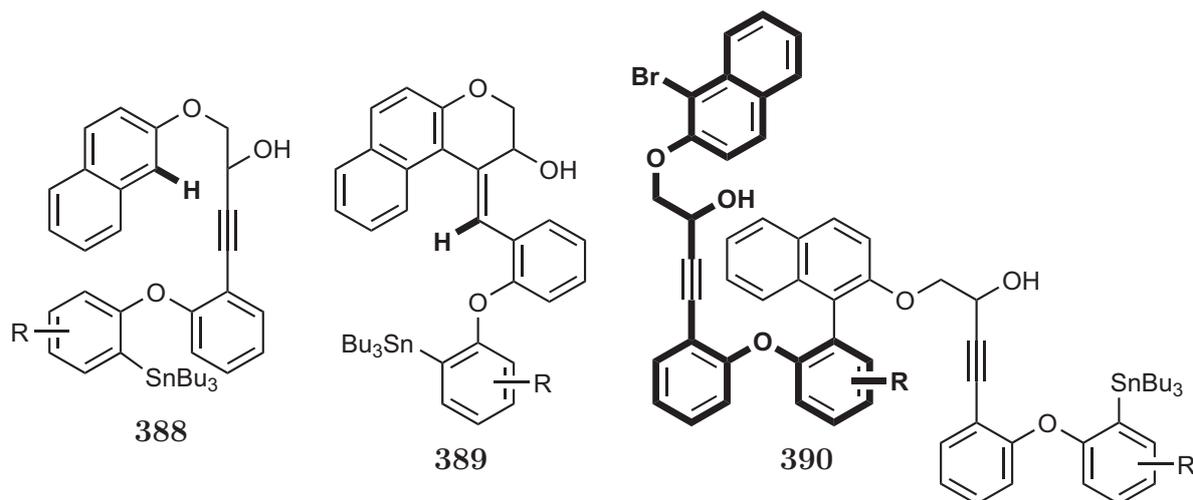


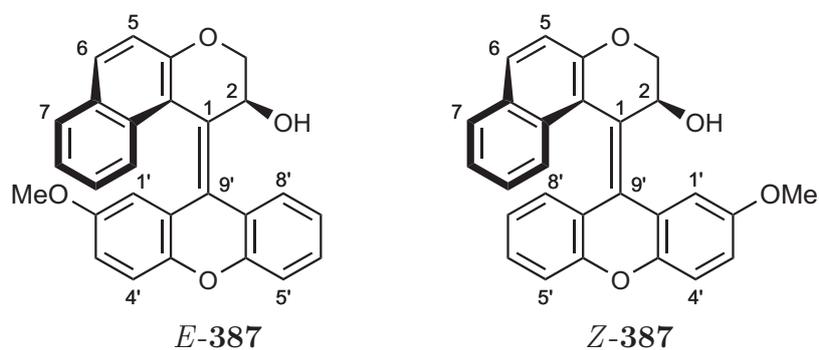
Abbildung 95: Mögliche Nebenprodukte der Dominoreaktion.

noch widerlegt werden.

Interessanterweise sind die substituierten Schalter des Typs B - im Gegensatz zu den unsubstituierten Systemen - selten Feststoffe, sondern häufig Harze. Dies hängt mit Spuren restlichen Lösungsmittels in der Probe zusammen, welche sich selbst im Hochvakuum nur vereinzelt vollständig entfernen ließen.

Die erfolgreich synthetisierten donor- und akzeptorsubstituierten Schalter des Typs B wurden anschließend auf ihre statischen und dynamischen photophysikalischen Eigenschaften untersucht.

3.2.1 Diskussion ausgewählter spektroskopischen Daten von 387



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind vergleichbar mit denen des unsubstituierten Schalters **197**. Allerdings kann vor allem anhand des ^1H -NMR-Spektrums der Einfluss des Ringstromeffektes durch den Naphthalinring beobachtet werden, da der Schalter in einer 1:1-Mischung der diastereomeren *E*- und *Z*-Form vorliegt. Die Zuordnung erfolgte

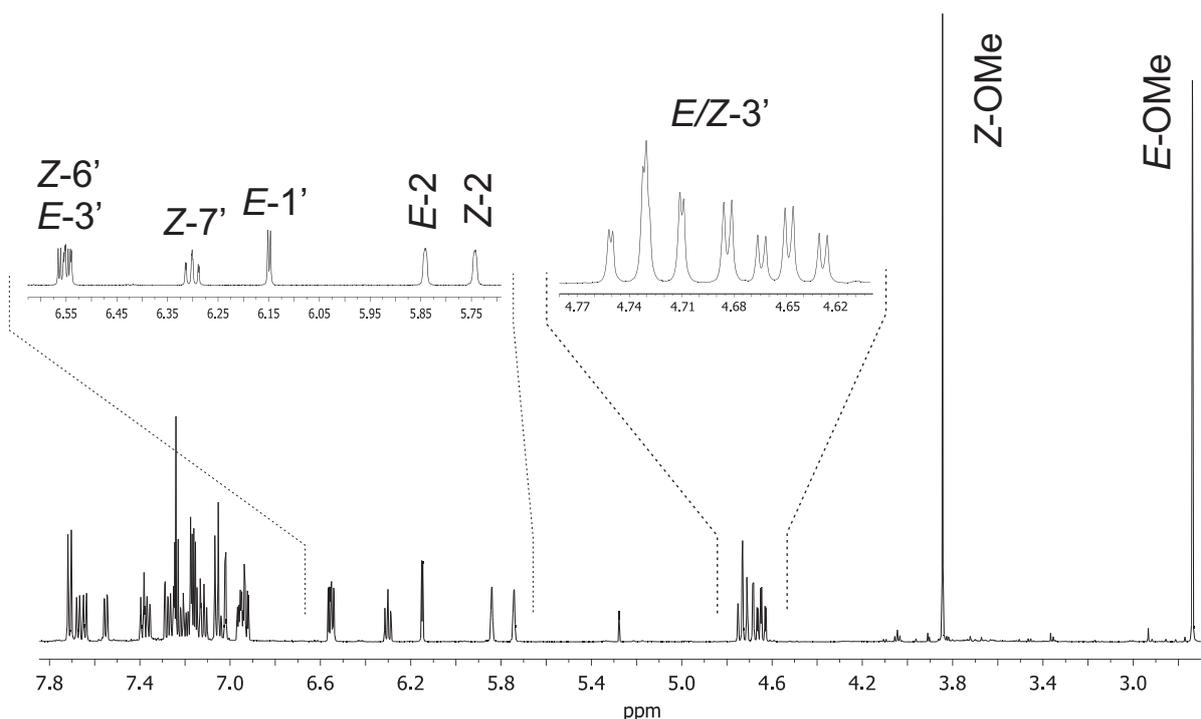


Abbildung 96: ^1H -NMR-Spektrum von **387**.

durch 1D-NOE-, 2D-TOCSY- und 2D-COSY-NMR-Spektren sowie den Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des unsubstituierten Systems.

Die Methoxygruppe der *Z*-Form, welche nicht durch den Ringstromeffekt beeinflusst wird, zeigt ein Signal mit der typischen chemischen Verschiebung bei $\delta = 3.84$ ppm. Die OMe-Gruppe des *E*-Diastereomers resoniert jedoch als Singulett bei 2.74 ppm. Die diastereotopen Protonen der Methylengruppe an C-3 zeigen ein komplexes, überlagertes Multiplett bei etwa 4.7 ppm. Die CH-Gruppe an C-2 resoniert bei beiden Formen deutlich unterschiedlich. Die entsprechenden Signale finden sich bei 5.74 (*Z*) und 5.84 ppm (*E*). Das nächste Signal bei 6.15 ppm lässt sich aufgrund der Multiplizität (Dublett) und der geringen Kopplungskonstante von 2.8 Hz nur einem Proton an C-1' zuordnen. Um zu bestimmen, welche Signale zu welchem Diastereomer gehören und um die beiden Isomere als *E*- und *Z*-Diastereomere zu identifizieren, wurden 1D-NOE- ^1H -Experimente vorgenommen. Die am einfachsten dafür zu verwendenden Signale gehören zu den Methoxygruppen. Bei einer Anregung bei 2.74 ppm wurden Verstärkungen der Signale bei 6.15 (1'-CH), 6.56 (3'-CH), 7.17 (8-CH), 7.67 (7-CH) und 7.71 (6-CH) ppm beobachtet, womit die Signale Protonen der *E*-Form zuzuschreiben sind, da sich zusätzlich zu NOEs innerhalb des unteren Ringsystems noch Wechselwirkungen mit dem Naphthalinring ergeben.

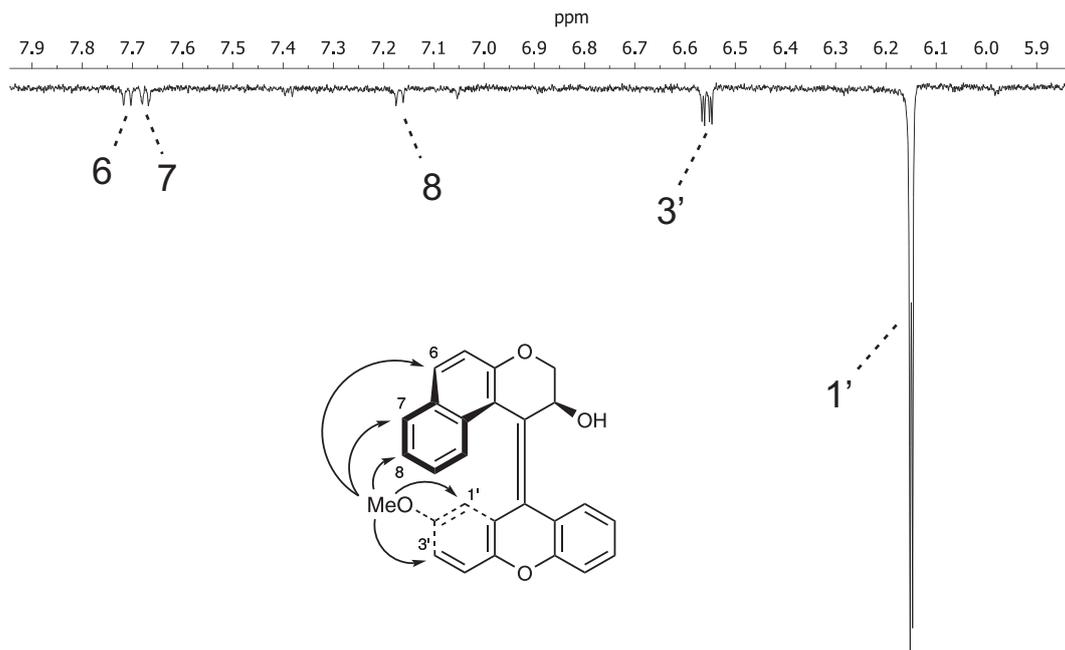


Abbildung 97: 1D-NOE-¹H-NMR-Spektrum von **387**. Die Anregung erfolgte bei $\delta = 2.74$ ppm.

Betrachtet man das entsprechende 1D-NOE-¹H-NMR-Spektrum, bei welchem eine Anregung bei 3.85 ppm erfolgt, sieht man lediglich die Wechselwirkung mit den benachbarten Protonen des unteren Rings an C-1' und C-3'. Dies bestätigt, in Verbindung mit theoretischen Rechnungen zu den Grundzustandsenergien der möglichen stabilen Formen, die Hypothese, dass es sich bei den Isomeren um das *E*- und *Z*-Diastereomer handelt. Ein erhoffter NOE zum Proton an C-2 ließ sich bei Anregung der OMe-Gruppe der *Z*-Form jedoch nicht beobachten.

Die restlichen in Abbildung 96 dargestellten Signale bei 6.30 und 6.55 ppm lassen sich jeweils den Protonen an *Z*-7' und *Z*-6' zuordnen. Ein nähere Betrachtung des komplexen

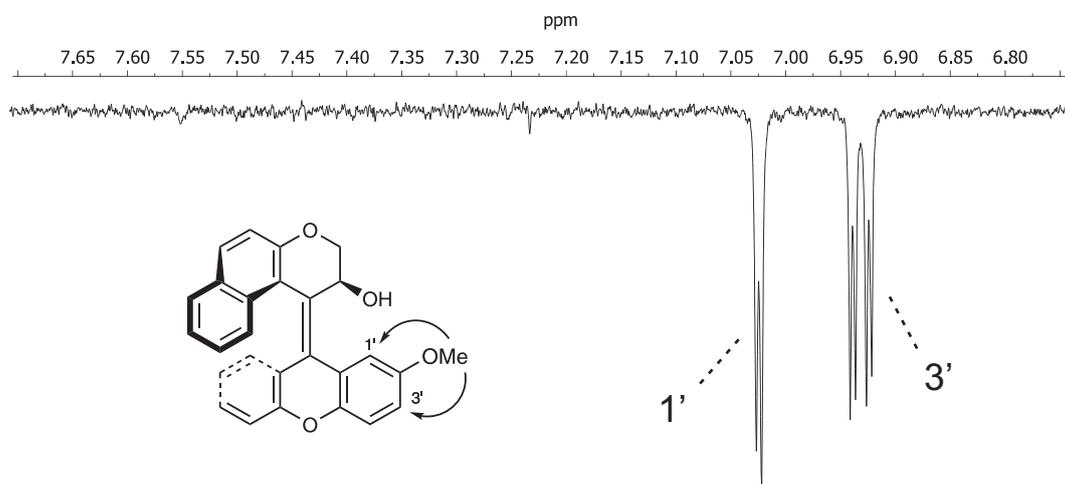


Abbildung 98: 1D-NOE-¹H-NMR-Spektrum von **387**. Die Anregung erfolgte bei $\delta = 3.85$ ppm.

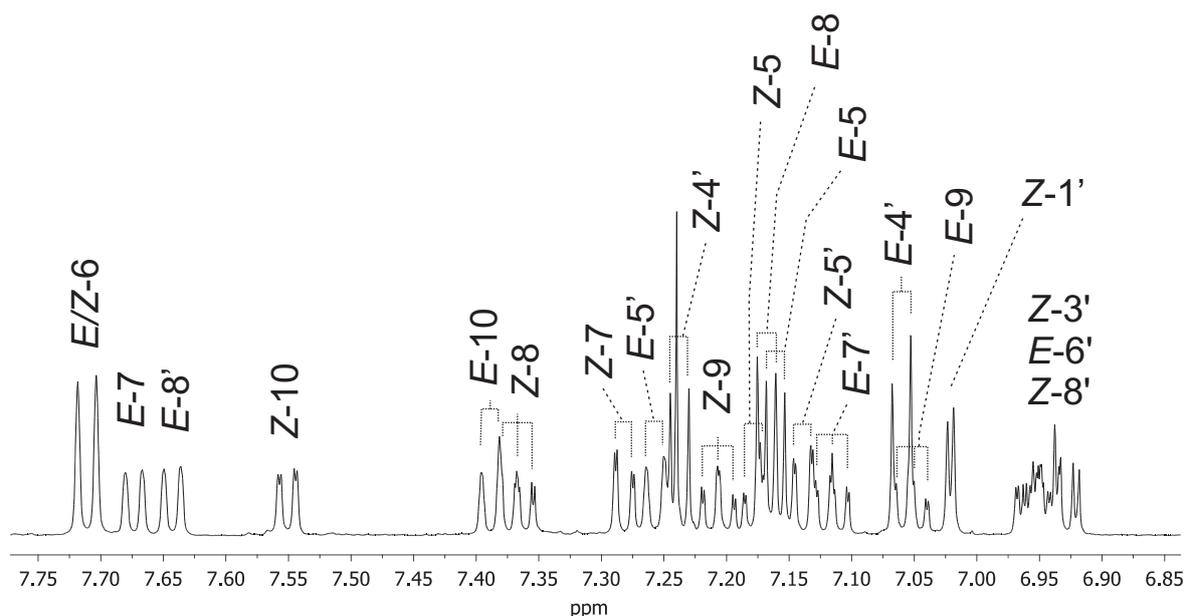


Abbildung 99: ^1H -NMR-Spektrum von **387** im Bereich 6.85-7.75 ppm. Zusammengehörende Signaleile werden angedeutet.

aromatischen Bereichs (s. Abb. 99) lässt viele sich überlagernde Signale sichtbar werden, wobei abgesehen von dem Multiplett bei 6.91-6.98 ppm die einzelnen Peak-Strukturen auflösbar waren (s. Abb. 99). Die Signale der zu C-6 gehörenden Protonen unterscheiden sich für die *E*- und *Z*-Form nicht. Sie resonieren als ein Dublett bei 7.71 ppm. Die größten Unterschiede sind in den aromatischen Protonen des unteren Ringsystems zu beobachten. Da der unsubstituierte Ring (5'-8') einmal unter dem Naphthalinring und bei der *E*-Form frei vorliegt, ergeben sich dort die größten Unterschiede. Analog zum Trend bei C-1' resoniert das Proton an C-8' der *Z*-Form bei 6.95 ppm und das Proton der *E*-Form bei 7.64 ppm. Die anderen Signale der Protonen dieses Rings liegen für das *E*-Diastereomer bei 6.91-6.98 (m, 6'-CH), 7.12 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.1$ Hz, 7'-CH) und 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 5'-CH); das verbleibende, noch nicht erwähnte Proton der *Z*-Form an C-5' resoniert bei 7.14 als Dublett vom Dublett ($J = 8.2, 1.0$ Hz). Die Protonen des Naphthalinrings zeigen ebenfalls eine überraschend starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung ihrer Signale von der Natur des darunter befindlichen Rings. Der elektronenreiche, methoxysubstituierte Ring der *E*-Form verschiebt den Großteil der Signale in den Hochfeldbereich. Ein Vergleich zeigt, dass dies überwiegend konsistent geschieht.

Position	δ_E	δ_Z
C-7	7.67	7.28
C-8	7.17	7.37
C-9	7.05	7.21
C-10	7.39	7.55

Die Abweichung an C-7 lässt sich dadurch erklären, dass das Proton, im Gegensatz zu den anderen betrachteten, nicht direkt oberhalb, sondern weiter seitlich vom aromatischen Ring liegt. Das durch den Ringstrom induzierte sekundäre Magnetfeld kann somit anders wirken als bei den Protonen an C-8/9/10.

Da das ^{13}C -NMR-Spektrum der Diastereomerenmischung zu komplex für eine einfache Darstellung ist, wird an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet.

4 Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Pyridin- und Lacton-Typs

4.1 Versuchte Darstellung von Pyridin-basierten Schaltern des Typs C

Um den Einfluss der unteren aromatischen Ringe und eine mögliche Differenzierung des *E*- und *Z*-Diastereomers anhand ihrer UV/VIS-Spektren zu ermöglichen, sollten neben den substituierten Schaltern, in denen die Substituenten auch einen sterischen Einfluss haben können, rein elektronische Effekte untersucht werden. Dazu sollte ein Pyridinrest eingeführt werden, um im unteren Ringsystem einen elektronenarmen Aromaten und einen mit "normalen" elektronischen Eigenschaften zu erhalten. Der retrosynthetische Ansatz entspricht dem Syntheseweg für die unsubstituierten bzw. substituierten Schalter des Typs B.

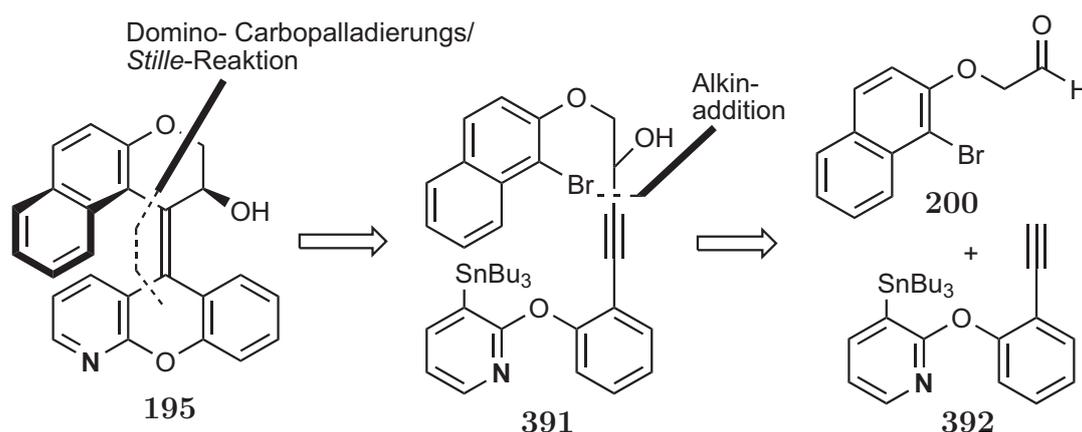


Abbildung 100: Retrosynthese der Schalter des Typs C.

Der Vorteil von Pyridin-basierten Bausteinen liegt in der elektronenarmen Natur. So können funktionalisierte 2-Fluorpyridine analog zu 2-Fluornitrobenzol in nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen eingesetzt werden. Zuerst wurden die literaturbekannten 3-halogensubstituierten 2-Fluorpyridine **394** und **395** dargestellt.¹⁵²

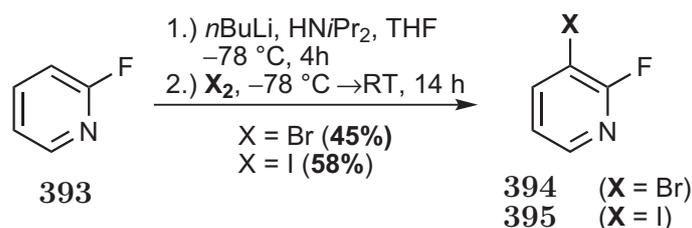


Abbildung 101: Synthese substituierter Pyridine.

Diese wurden anschließend mit den brom- bzw. iodsubstituierten Phenolen **234** und **299** in DMSO in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu den Diarylethern umgesetzt, welche nachfolgend in einer Sonogashira-Reaktion die TMS-geschützten Alkine **398**, **399** und **401** lieferten.

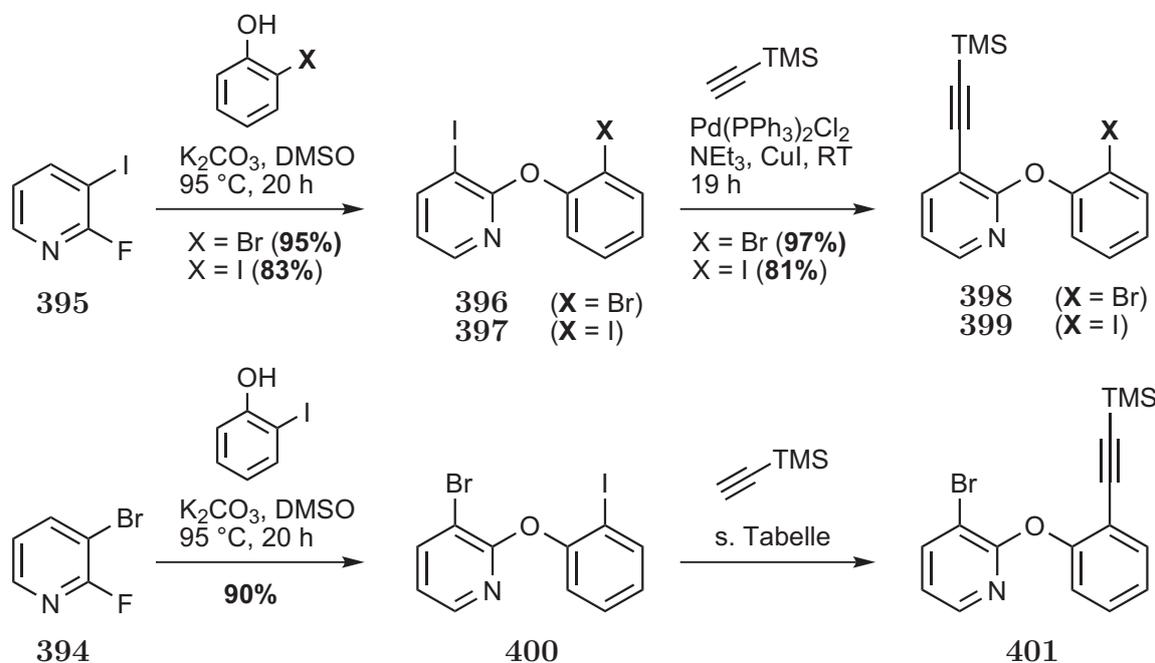


Abbildung 102: Synthese der Diarylether.

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute [%]	Verhältnis 401:400
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , NEt ₃ , RT, 20 h	48	1:1
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , NEt ₃ , RT, 3 d	49	2:1
3	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , NEt ₃ , DMF, 55 °C, 20 h	62	3:1
4	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , NEt ₃ , DMF, 80 °C, 20 h	66	5:1
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , NEt ₃ , DMF, 80 °C, 2 d	50	9:1
6	PdCl ₂ (MeCN) ₂ , X-Phos (381), Cs ₂ CO ₃ , MeCN, 60 °C, 15 h	32	-

Tabelle 28: Sonogashira-Reaktion des Aryliodids **400**.

Die Synthese von **398** und **399** verlief in zwei Stufen mit guten bis exzellenten Ausbeuten. Die geringere Ausbeute der Sonogashira-Reaktion von **397** lässt sich auf die anteilige Kreuzkupplung des TMS-Acetylen an beiden Ringen zurückführen. Aufgrund der elektronenarmen Natur des Heteroaromaten entsteht bei der Kupplung mit dem Alkin der Ether **399** als Hauptprodukt. Bei der Synthese von **401** wurde selbst bei längeren Reaktionszeiten immer noch ein erheblicher Anteil an Edukt gefunden. Aufgrund von identischen R_f-Werten konnte keine säulenchromatographische Trennung durchgeführt

werden. Stattdessen wurden die Reaktionsbedingungen optimiert, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen (s. Tabelle 28). Als die Sonogashira-Reaktion von **400** später noch einmal mit einer anderen Charge von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ wiederholt wurde, konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Eintrag 5) jedoch fast ausschließlich das doppelt alkylierte Produkt isoliert werden. Der mangelnde Umsatz bei der Reaktion von **400** kann somit evtl. auf die Katalysatorcharge zurückgeführt werden. Die anschließende Stannylierung der TMS-geschützten Alkine **398**, **399** und **401** führte nur beim Lithium/Halogen austausch am Heteroaromaten in **401** zur Bildung des Stannans. In den anderen Edukten wurde durch Spaltung der Etherbindung das stabilisierte Anion **403** gebildet.

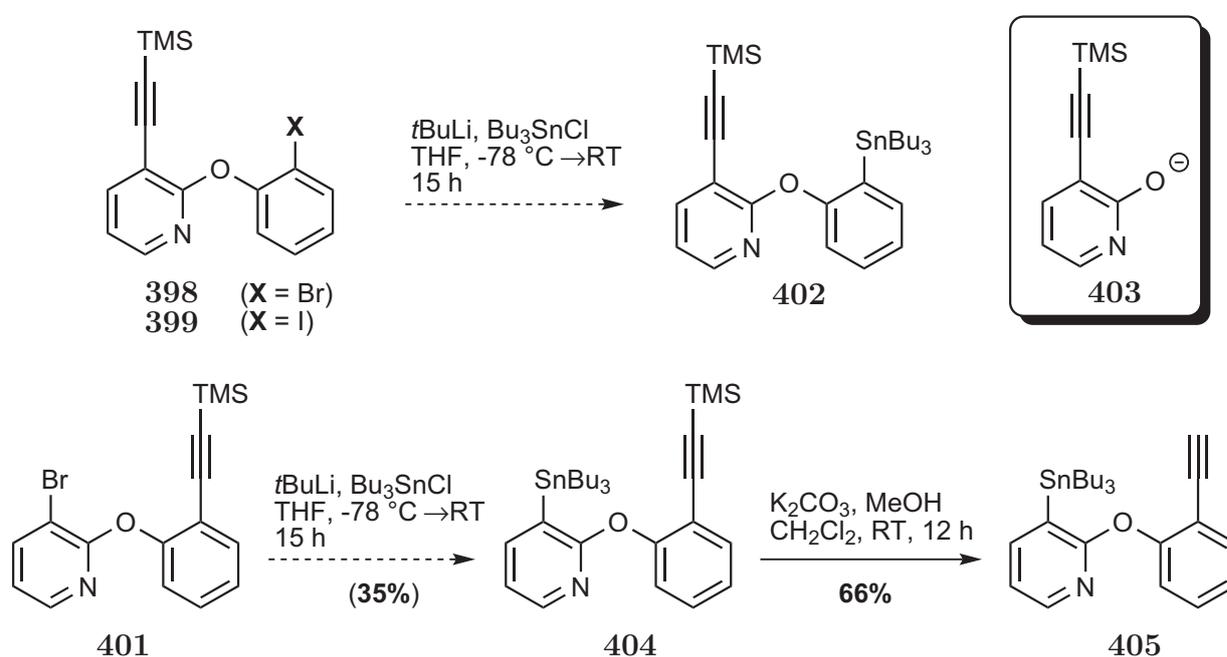


Abbildung 103: Versuchte Darstellung der Stannane **402** und **405**. Die in Klammern angegebene Ausbeute konnte nicht reproduziert werden.

Obwohl die Reaktion von **401** zu **404** und die anschließende Desilylierung zu **405** beim ersten Versuch erfolgreich waren, wenngleich mit einer geringen Ausbeute im Stannylierungsschritt, konnte die Umsetzung von **401** bei einem zweiten Versuch nicht wiederholt werden. Da die anschließende Addition von **405** mit dem Aldehyd **200** nicht zur Bildung des Propargylalkohols **391** führte, wurde diese Route aus Zeitgründen nicht weiter untersucht (s. Abb. 104).

Aufgrund der Tatsache, dass die Einführung der Stannylgruppe bei vielen Substraten problematisch war, wurde eine Änderung der Syntheseroute von einer Domino-Carbopalladierungs/Stille-Reaktion zu einer Domino-Stannylierungs/Carbopalladierungs/Stille-Reaktion betrachtet (s. Abb. 105). Die Vorteile dieser Strategie liegen in

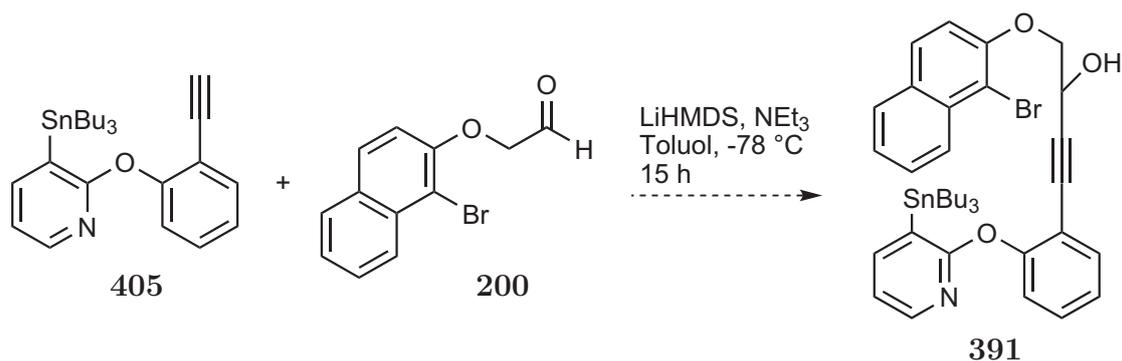


Abbildung 104: Versuchte Darstellung des Propargylalkohols **391**.

1. der Umgehung des kritischen Stannylierungsschrittes, 2. der Verkürzung der Route um eine Stufe und 3. der Vermeidung der Einführung und nachfolgender Abspaltung der Tributylstannylgruppe, was deutlich atomökonomischer ist.

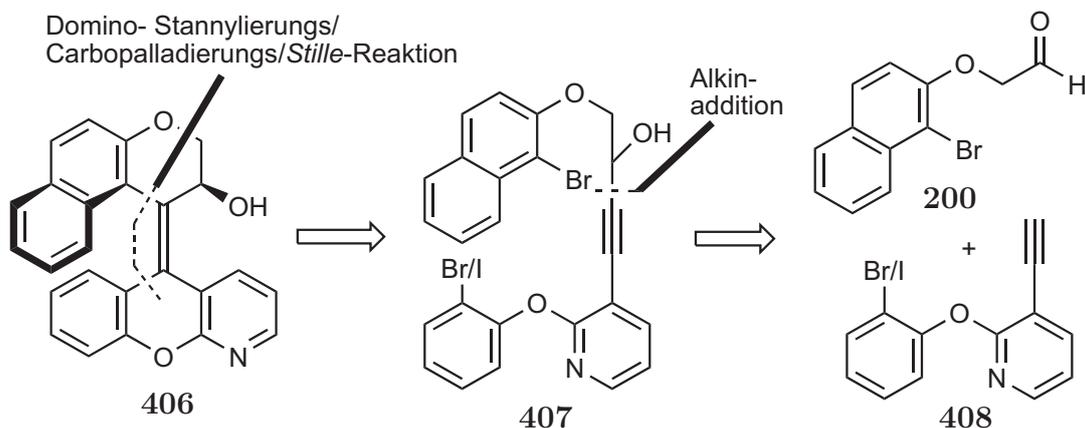


Abbildung 105: Alternative Retrosynthese der Schalter des Typs C.

Die brom- bzw. iodsubstituierten Alkine sind von **398** oder **399** ausgehend leicht zugänglich (s. Abb. 106).

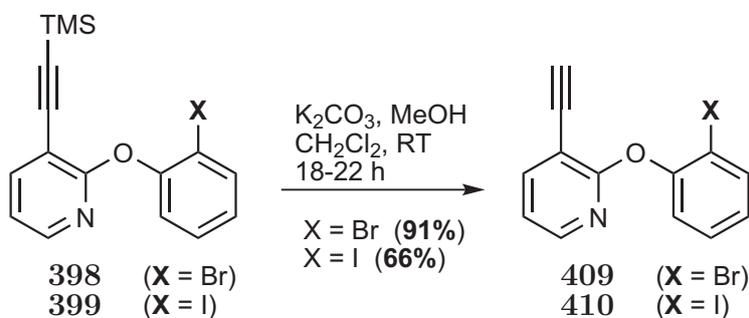


Abbildung 106: Desilylierung von **398** und **399**.

Die Desilylierung in basischem Methanol lieferte die terminalen Alkine **409** und **410** mit 91 bzw. 66% Ausbeute. Leider gelang die Addition der Alkine an den Aldehyd **200**

unter den optimierten Reaktionsbedingungen nicht (s. Abb. 107). Weil sich damit der Propargylalkohol **407** nicht darstellen liess, konnte die Synthese des Pyridin-basierten Schalter **406** aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt werden.

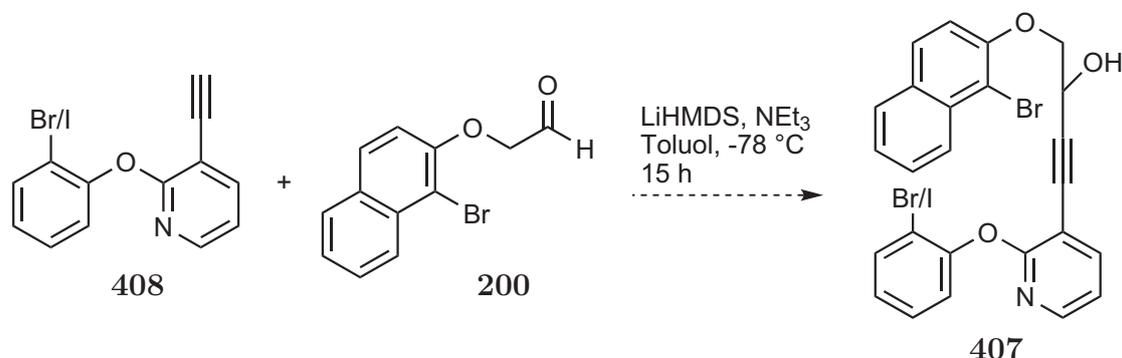


Abbildung 107: Versuchte Darstellung des Propargylalkohols **407**.

4.2 Versuchte Darstellung von Lacton-basierten Schaltern des Typs D

Die Untersuchungen zur Synthese der Lacton-basierten Schalter des Typs D beruhen, analog zu den Schaltern des Typs C, auf einer Desymmetrisierung des unteren Teils des Molekülgerüsts (s. Abb. 108).

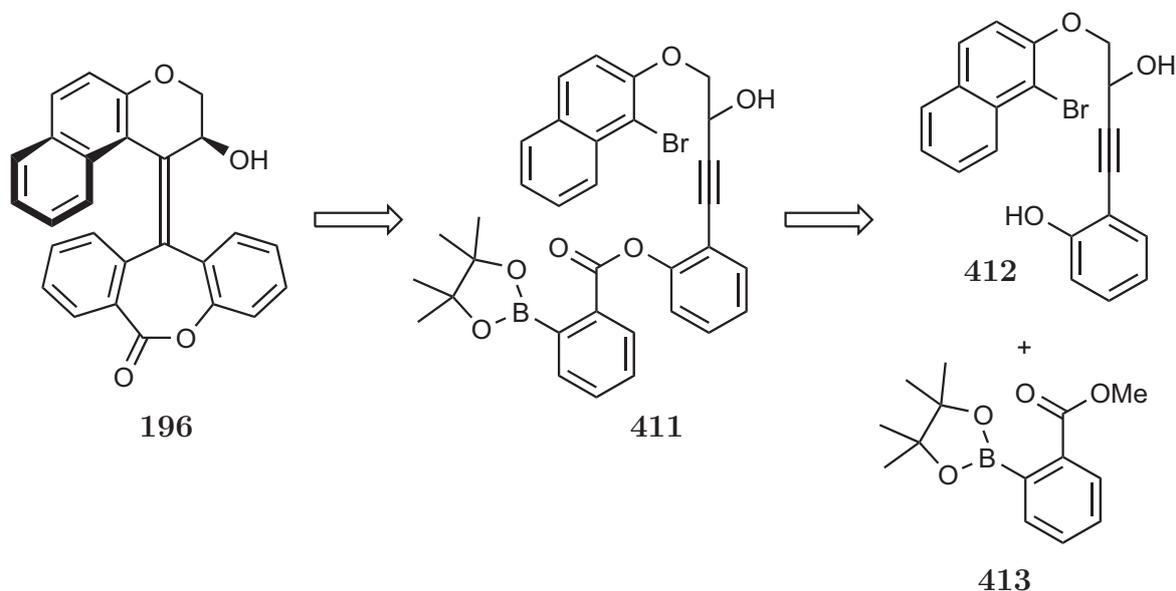


Abbildung 108: Retrosynthese der Schalter des Typs D.

Statt wie bei den Pyridinen nur einen der aromatischen Ringe zu verändern, wäre bei der Einführung des Esters eine Modifikation beider Ringe möglich. Zusätzlich könnte durch Aufweitung des Bindungswinkels am unteren Kohlenstoffatom der zentralen

Doppelbindung die thermische Isomerisierung unter Umständen erschwert und damit verlangsamt werden. Der Pinakolboronsäureester **413** ist kommerziell erhältlich, die Synthese des Alkohols **412** erfolgte in Anlehnung an die bereits durchgeführten Synthesen anderer Propargylalkohole.

Nach der Bildung des TMS-geschützten Alkins **414** aus *o*-Iodphenol mit 82% Ausbeute und anschließender TMS-Abspaltung in basischem Methanol mit 3.0 Äquivalenten K_2CO_3 wurde das Alkin mit dem Aldehyd **200** umgesetzt.

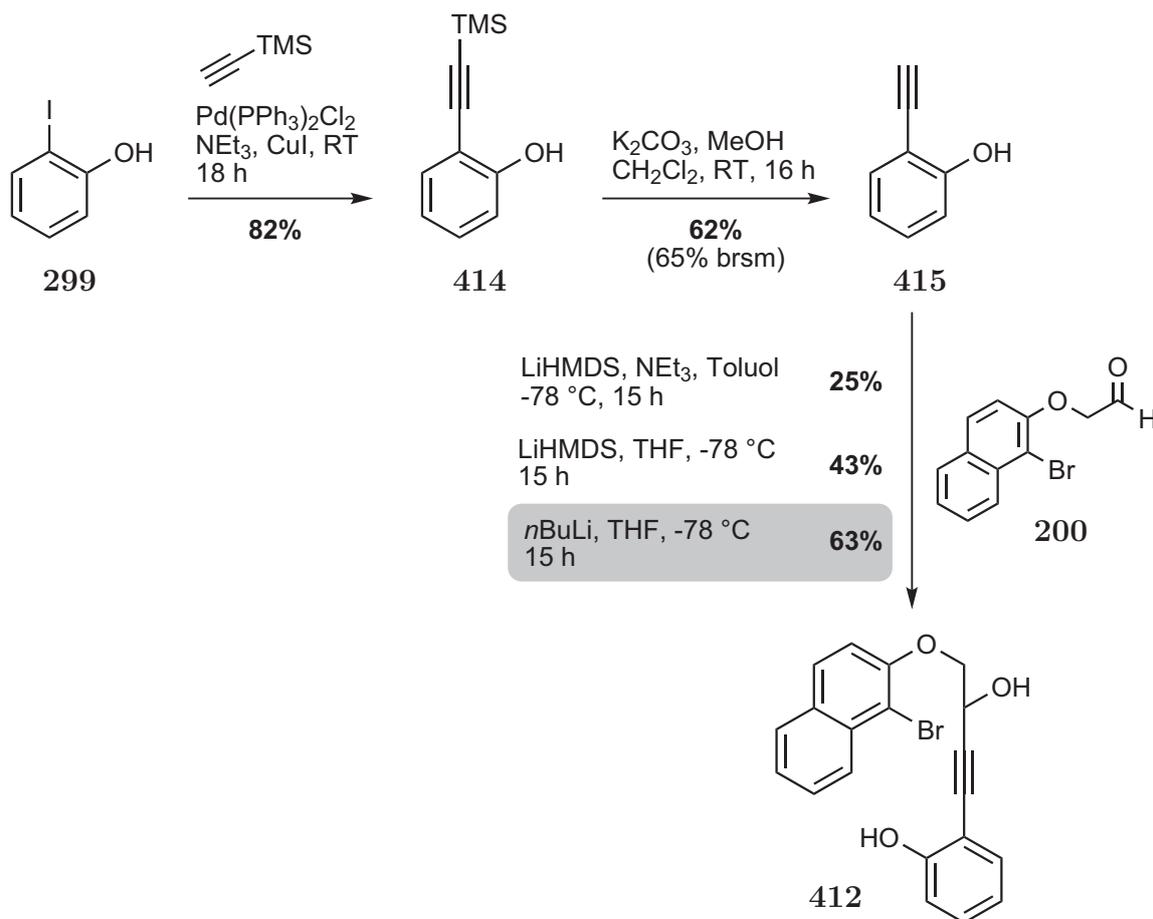
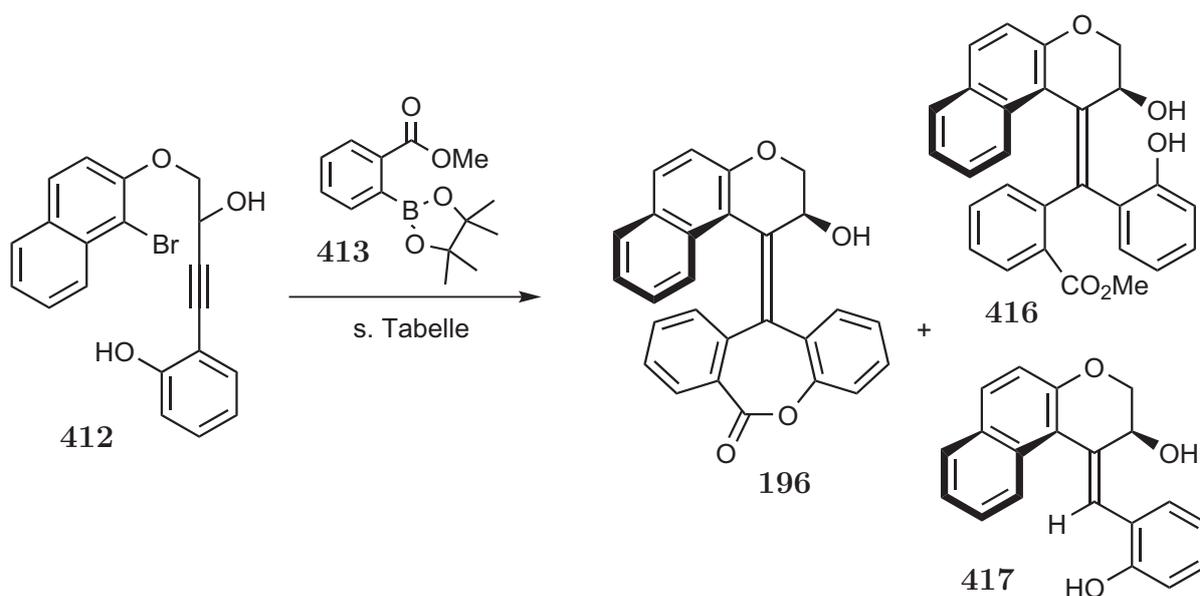


Abbildung 109: Synthese des Propargylalkohols **412**.

Bei der Reaktion von **415** mit **200** wurden mehrere Bedingungen für die Kupplung untersucht. Da **415** zwei acide Protonen (Phenol-OH und Alkin-CH) aufweist, wurden in der Umsetzung 3.5 Äquivalente der Base, 1.5 Äquivalente des Alkins und 1.0 Äquivalente des Aldehyds eingesetzt. Aufgrund der höheren Nucleophilie des Acetylids wurde **412** stets als Hauptprodukt gebildet. Erstaunlicherweise konnte mit den optimierten Reaktionsbedingungen (LiHMDS, NEt_3 als Additiv, Toluol als Lösungsmittel) nur 25% des gewünschten Produkts erhalten werden. Da nach der Deprotonierung das Dianion von **415** entstehen sollte, wurde THF als polareres Lösungsmittel zur Stabilisierung des polaren Nucleophils eingesetzt und eine Steigerung der Ausbeute auf 43% beobachtet.

Weil **415** keine sensitiven funktionellen Gruppen enthält, konnte die Umsetzung auch mit *n*BuLi durchgeführt werden, welches letztendlich den Propargylalkohol **412** mit 63% Ausbeute lieferte.

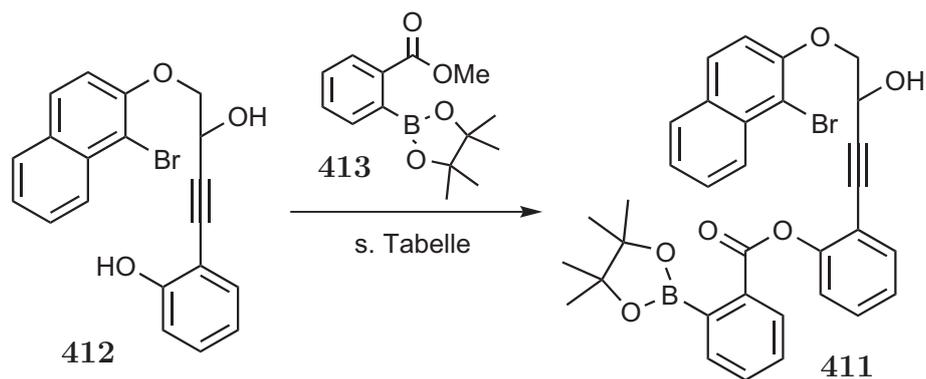
Aufgrund der aciden phenolischen Hydroxygruppe konnten viele der Standardliganden für Kreuzkupplungen nicht eingesetzt werden, da eine Koordination der OH-Funktion am Palladium als Konkurrenzreaktion auftreten kann. Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen von Phenolen sind vereinzelt bekannt,¹⁵³ wenn auch eine Umsetzung nur mit speziellen Liganden zum Kupplungsprodukt führt.



Eintrag	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	Pd ₂ dba ₃ , PtBu ₃ ·HBF ₄ , K ₃ PO ₄ , Toluol/MeOH (10:1), 75 °C, 18 h	Edukt & Zersetzung
2	Pd(OAc) ₂ , DavePhos (241), K ₃ PO ₄ , THF, 65 °C, 18 h	417 & Zersetzung

Tabelle 29: Untersuchungen zur Dominoreaktion von **412** mit **413**.

Idealerweise sollte auf die Kreuzkupplungsreaktion direkt die intramolekulare Lactonbildung zu **196** unter Abspaltung von Methanol folgen (s. Tab. 29). Alternativ könnte bei Bildung von **416** nachfolgend die Umesterung unter verschiedenen Bedingungen getestet werden. Leider konnten mit den untersuchten Reaktionsbedingungen weder **196** noch **416** gebildet werden. Stattdessen wurde das Produkt der Carbopalladierungsreaktion **417** isoliert. Dies deutete darauf hin, dass nur eine intra- und keine intermolekulare Umesterung erfolgreich sein würde. Daher wurde der Alkohol **412** direkt mit **413** umgesetzt, es konnte unter den verwendeten Bedingungen allerdings keine Umsetzung des Edukts beobachtet werden (s. Tab. 30).



Eintrag	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	K ₂ CO ₃ , DMF, 95 °C, 20 h	kein Umsatz
2	K ₂ CO ₃ , DMF, 4Å MS, 150 °C, 19 h	kein Umsatz

Tabelle 30: Untersuchungen zur Umesterung von **413**.

Da bisher keine Verknüpfung der beiden Bausteine **412** und **413** gelang und *ortho*-substituierte Boronsäurederivate zum Screening weiterer möglicher Edukte nur in ausgewählten Fällen kommerziell erhältlich sind, wurde die Synthese von molekularen Schaltern des Lacton-Typs aus Zeitgründen nicht weitergeführt.

5 Untersuchungen zur Synthese funktionalisierter Monomerbausteine

Um die synthetisierten molekularen Schalter in der Zukunft technisch nutzbar zu machen, muss eine einmal gespeicherte Information stets erneut abrufbar sein. Aufgrund der theoretisch extrem hohen Speicherkapazität solcher Medien benötigen diese Komponenten eine räumlich exakt festgelegte Platzierung innerhalb eines dreidimensionalen Gitters oder Gerüsts. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, besteht in der Verankerung der Schalter in einem Polymergerüst, wodurch die Schreib- und Leseprozesse in einer Art Rasterverfahren durchgeführt werden könnten. Aufgrund der funktionellen Gruppen, die in den tetrasubstituierten Alkenen vorliegen können, lässt sich die Hydroxylgruppe am einfachsten zur Verknüpfung nutzen. Eine der gängigsten Monomerklassen beruht auf acrylatbasierten Bausteinen, die angestrebte Derivatisierung besteht somit in der Verknüpfung eines Spacers mit der OH-Funktionalität, welcher dann zum Acrylsäureester **418** umgesetzt werden kann. Idealerweise sollte sich das Alken **257** direkt funktionalisieren lassen, alternativ kann allerdings auch eine Verknüpfung mit der OH-Gruppe von **256** vor der Domino-Reaktion stattfinden (s. Abb. 110).

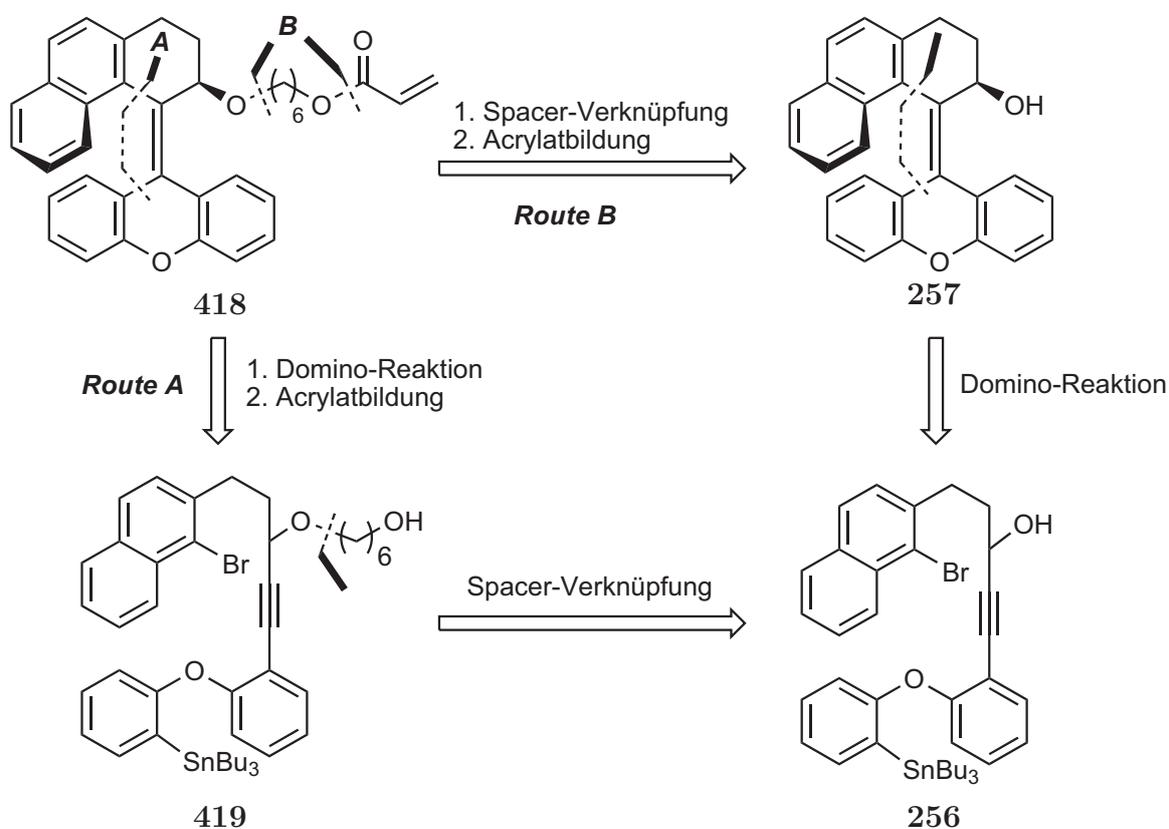


Abbildung 110: Mögliche Retrosyntheserouten von funktionalisierten Monomerbausteinen der molekularen Schalter des Typs B.

5.1 Versuchte Synthese des Acrylsäureesters 418

Zuerst musste der C₆-Spacer dargestellt werden. Dazu wurde 1,6-Hexandiol in siedendem Toluol mit Bromwasserstoff umgesetzt.¹⁵⁴ Zusätzlich wurde die primäre OH-Funktion THP-geschützt,¹⁵⁵ um bei einer nucleophilen Substitution in basischem Medium die Deprotonierung der OH-Gruppe und evtl. folgende unerwünschte Nebenreaktionen verhindern zu können (s. Abb. 111).

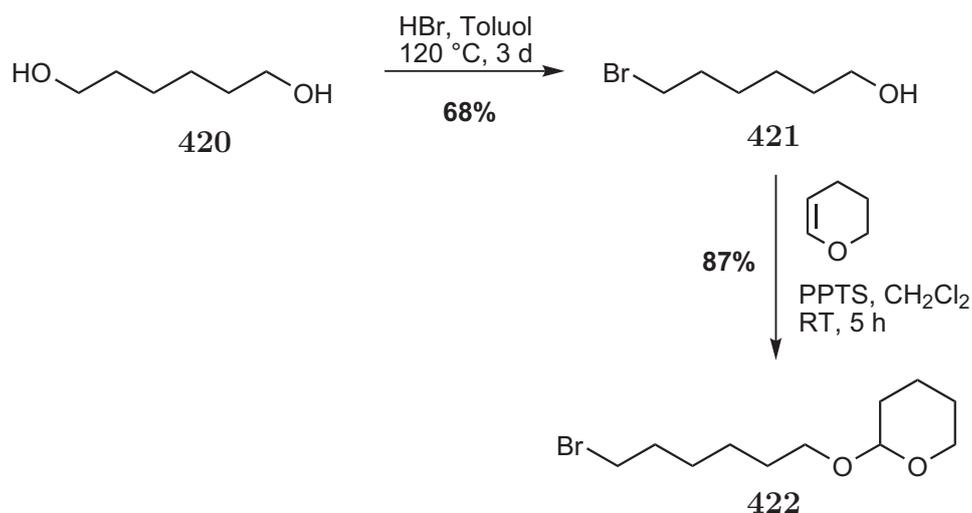
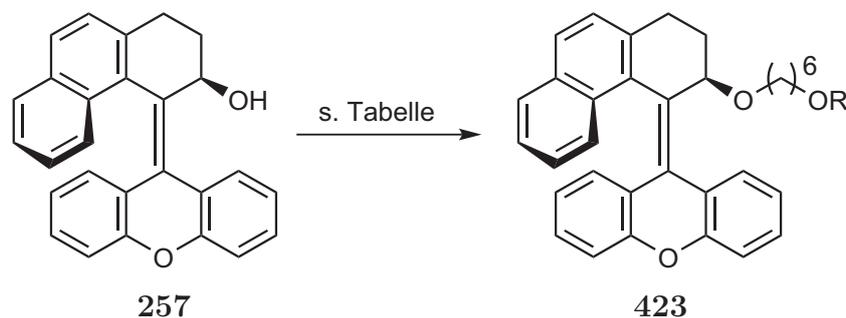


Abbildung 111: Synthese des Spacer-Bausteins 422.

Nach der Darstellung des Spacer-Bausteins folgte die Untersuchung einer direkten Verknüpfung mit dem tetrasubstituierten Alken 257, dies war jedoch leider nicht erfolgreich (s. Tab. 31).



Eintrag	Bedingungen	R	Ausbeute [%]
1	NaH, DMF, 0 °C, 1 h, dann 421	H	kein Umsatz
2	NaH, DMF, 0 °C, 1 h, dann 422	THP	kein Umsatz
2	422, DBU, DMF, 80 °C, 2 d	THP	kein Umsatz

Tabelle 31: Untersuchungen zur Derivatisierung von 257.

Zusätzlich wurde eine Oxidation des Alkens **257** untersucht, um anschließend die Keto-funktion mit verschiedenen Substraten, z.B. Aminen, umsetzen zu können. Hier konnte jedoch ebenfalls nicht das gewünschte Produkt isoliert werden (s. Abb. 112).

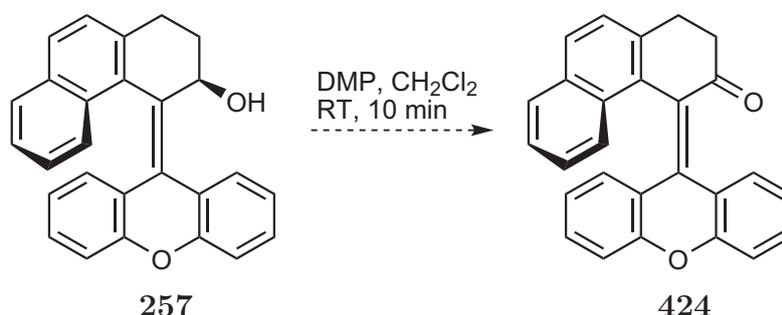


Abbildung 112: Versuchte Oxidation von **257**.

Da die Hydroxygruppe in **257** offensichtlich zu unreaktiv für eine direkte Derivatisierung war, wurde stattdessen eine Synthese des Monomerbausteins **418** über die andere Route angestrebt. Das THP-geschützte Bromhexanol konnte nach Deprotonierung von **410** mit NaH mit **422** zu **425** umgesetzt werden. Danach wurde die Schutzgruppe in siedendem Ethanol in Gegenwart katalytischer Mengen von PPTS (30 Mol%) entfernt (s. Abb. 113).

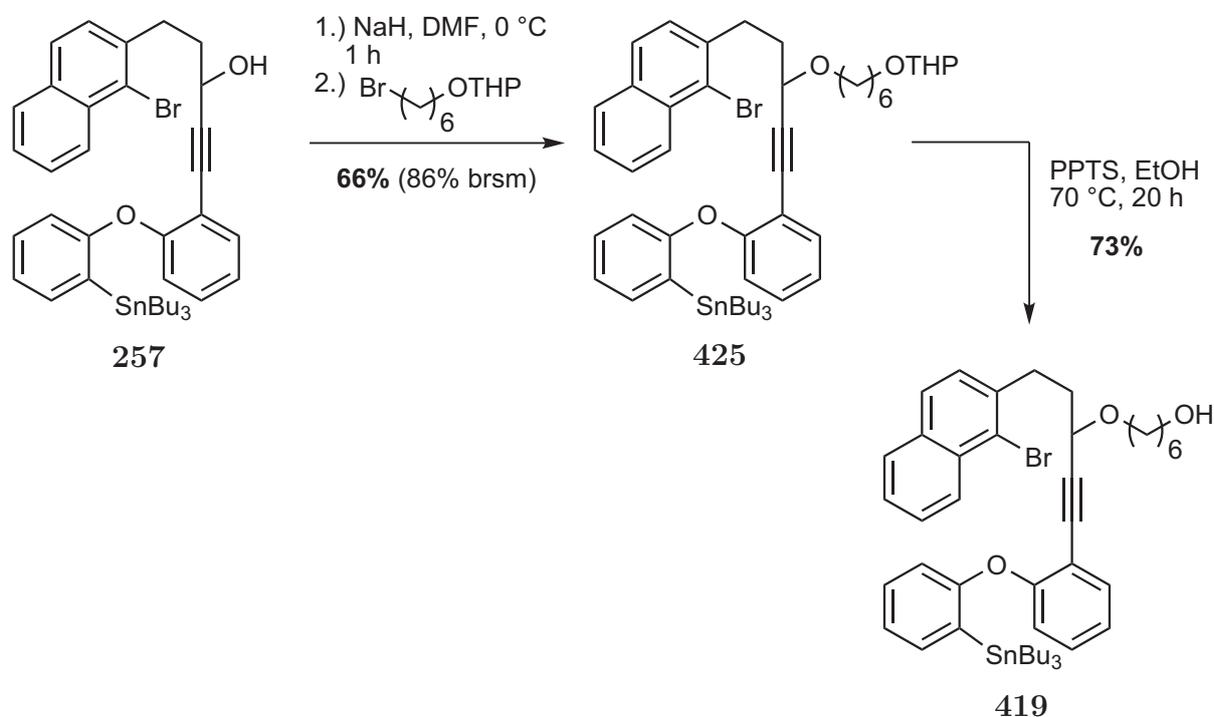
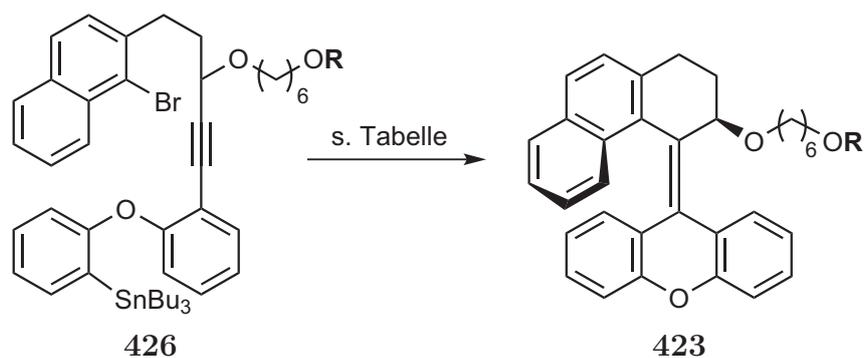


Abbildung 113: Synthese von **419**.

Die Verknüpfung mit der Spacer-Kette gelang mit 66% Ausbeute, wobei jedoch noch Edukt zurückgewonnen werden konnte. Die THP-Abspaltung wurde nach Standard-

bedingungen zuerst mit einer geringeren Menge an PPTS und bei RT durchgeführt. Da sich jedoch noch beträchtliche Mengen des Edukts nachweisen liessen, wurden die Menge an Säure und die Temperatur erhöht. Diese Bedingungen führten in 73% zur Bildung des entschützten Domino-Vorläufers **419**. Nachfolgend wurde die Dominoreaktion sowohl mit dem THP-geschützten (**425**) als auch dem ungeschützten Substrat (**419**) untersucht, allerdings wurde kein Umsatz festgestellt (s. Tab. 32).



Eintrag	Edukt (R)	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	H (419)	Pd ₂ dba ₃ , <i>Pt</i> Bu ₃ ·HBF ₄ , CsF, Dioxan, 80 °C, 18 h	kein Umsatz
2	THP (425)	Pd ₂ dba ₃ , <i>Pt</i> Bu ₃ ·HBF ₄ , CsF, Dioxan, 80 °C, 18 h	kein Umsatz
3	THP (425)	Pd(OAc) ₂ , IPr·HCl, TBAF, Dioxan, 100 °C, 39 h	kein Umsatz

Tabelle 32: Domino-Reaktion von **426**.

Da sowohl Route A (Funktionalisierung des Propargylalkohols **257**, anschließend Dominoreaktion) als auch Route B (direkte Funktionalisierung von **256**) nicht erfolgreich waren, wurde dieses Thema aus Zeitgründen nicht weiter bearbeitet.

6 Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften

6.1 Grundlagen des Schaltprozesses

6.1.1 *E/Z*-Isomerisierung von Stilben

Um die theoretischen und experimentellen Untersuchungen in den richtigen Kontext setzen zu können, soll zunächst der Schaltprozess noch einmal im Detail beleuchtet werden. Das Modellsystem sowohl für unimolekulare Reaktionen an sich als auch für photoinduzierte *E/Z*-Umwandlungen ist Stilben. Die Photoisomerisierungsreaktionen von *cis*- und *trans*-Stilben wurden intensiv sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht.^{156–158} Die drei in Photoreaktionen möglichen Zustände des Stilbens sind die *trans*-Form **427**, das *cis*-Isomer **5** und das Produkt der Elektrocyclisierung (**6**).

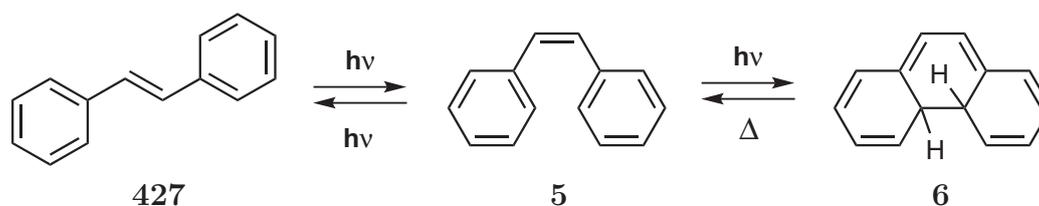


Abbildung 114: *E/Z*-Isomerisierung und Elektrocyclisierung von Stilben.

Der Mechanismus der photophysikalischen *E/Z*-Isomerisierung ist relativ gut verstanden. Drei generelle Mechanismen sind denkbar:

1. Interne Konversion des ersten angeregten Zustands in einen hochangeregten Schwingungszustand des Grundzustands, in welchem die Isomerisierung auftritt.
2. Intersystem Crossing des S_1 in einen Triplettzustand, gefolgt von einer Torsion auf der Triplett-Potentialfläche, welche den Singulett-Grundzustand bei etwa 90° kreuzt oder fast kreuzt. Dort findet die Isomerisierung statt.
3. Torsion um die zentrale Doppelbindung im ersten angeregten Zustand bis zum Erreichen einer vermiedenen Kreuzung bei ungefähr 90° .

Der erste Mechanismus kann vernachlässigt werden, der zweite ist manchmal bei substituierten Stilbenen wichtig; der letzte Mechanismus gilt jedoch als allgemein akzeptiert. Er lässt sich anhand der schematischen Darstellung der Potentialflächen erklären (s. Abbildung 115).

Nach einer elektronischen Anregung der *trans*-Form **427** wird ein angeregter Singulett-Zustand erreicht. In Lösung mit normaler Viskosität können ca. 5% der angeregten

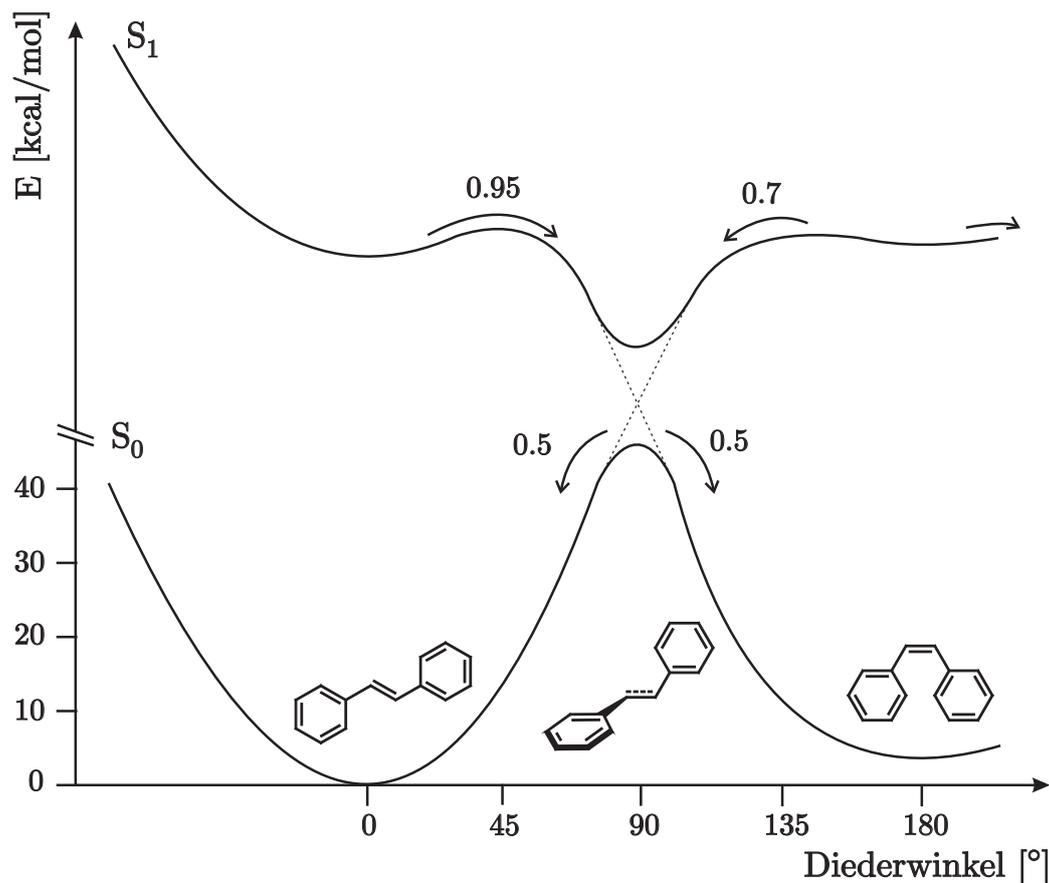


Abbildung 115: Schematische Darstellung der Potentialflächen der S_1 -photochemischen Reaktionen von Stilben. Für die wichtigen Prozesse wurden die gerundeten Werte der Quantenausbeuten und Verzweigungsraten f dargestellt.

Moleküle durch Fluoreszenz wieder in den Grundzustand übergehen. Die Überquerung einer niedrigen Barriere durch den Großteil der angeregten Stilbenmoleküle ($f=0.95$), welche einer Drehung um die zentrale CC-Bindung entspricht, führt zum Erreichen eines Potentialminimums bei einem Torsionswinkel um 90° . Dieser "Phantomzustand" kommt durch eine vermiedene Kreuzung von zwei Zuständen zustande (wahrscheinlich ein S_2/S_1 -Mischzustand und der Singulett-Grundzustand S_0). Die Relaxation in den Grundzustand erfolgt durch innere Konversion (IC) aus dem angeregten Singulettzustand, allerdings werden jeweils nur 50% der Moleküle in die *cis*-Form **5** überführt. Der Rest geht wieder in die *trans*-Form über. Die genaue Natur des Übergangs wird noch diskutiert, wobei sowohl nicht-adiabatische wie auch adiabatische Übergänge zur Beschreibung vorgeschlagen wurden.¹⁵⁹ Wird *cis*-Stilben in Lösung angeregt, kann über den S_1 -Zustand sowohl der Phantomzustand ($f=0.70$) wie auch die Elektrocyclisierungsreaktion ($f=0.30$) durchlaufen werden. Entgegen der Erwartung wird somit kein Triplettzustand zum Bruch der CC-Doppelbindung benötigt, stattdessen erfolgt dies aus dem elektronisch angeregten Singulettzustand.

6.1.2 *E/Z*-Isomerisierung der molekularen Schalter des Typs B

Für substituierte Systeme (**380**, **382-387**) durchläuft der Schaltprozess **vier** verschiedene Formen. Bei unsubstituierten Systemen (**197**, **257**) ist keine Unterscheidung der *E*- und *Z*-Formen möglich. Somit existieren formell nur **zwei** Zustände. Aus diesem Grund findet bei der photochemischen Anregung des unsubstituierten **197** lediglich eine photochemische *P*-zu-*M*-Umwandlung statt, wobei die *M*-Form langsam thermisch wieder zurückisomerisiert.

Im ersten Schritt findet die lichtinduzierte *E/Z*-Isomerisierung von (*P,E*)-**428** zu (*M,Z*)-**428** unter gleichzeitiger *P/M*-Isomerisierung statt, bei der die axiale Hydroxygruppe in der *M*-Form in die äquatoriale Position gezwungen wird. Wie in der Halbsesseldarstellung ersichtlich entsteht dadurch eine ungünstige 1,3-Allylspannung, der das System durch eine thermische *P/M*-Isomerisierung zu (*P,Z*)-**428** ausweicht. Von dort wird lichtinduziert wieder eine *E/Z*-Isomerisierung, gefolgt von einer thermischen Umlagerung, vollführt, um zum Ausgangspunkt zu kommen. Da die thermischen Schritte keine Gleichgewichtsreaktionen darstellen, ist der gesamte Cyclus unidirektional (s. Abb. 116).

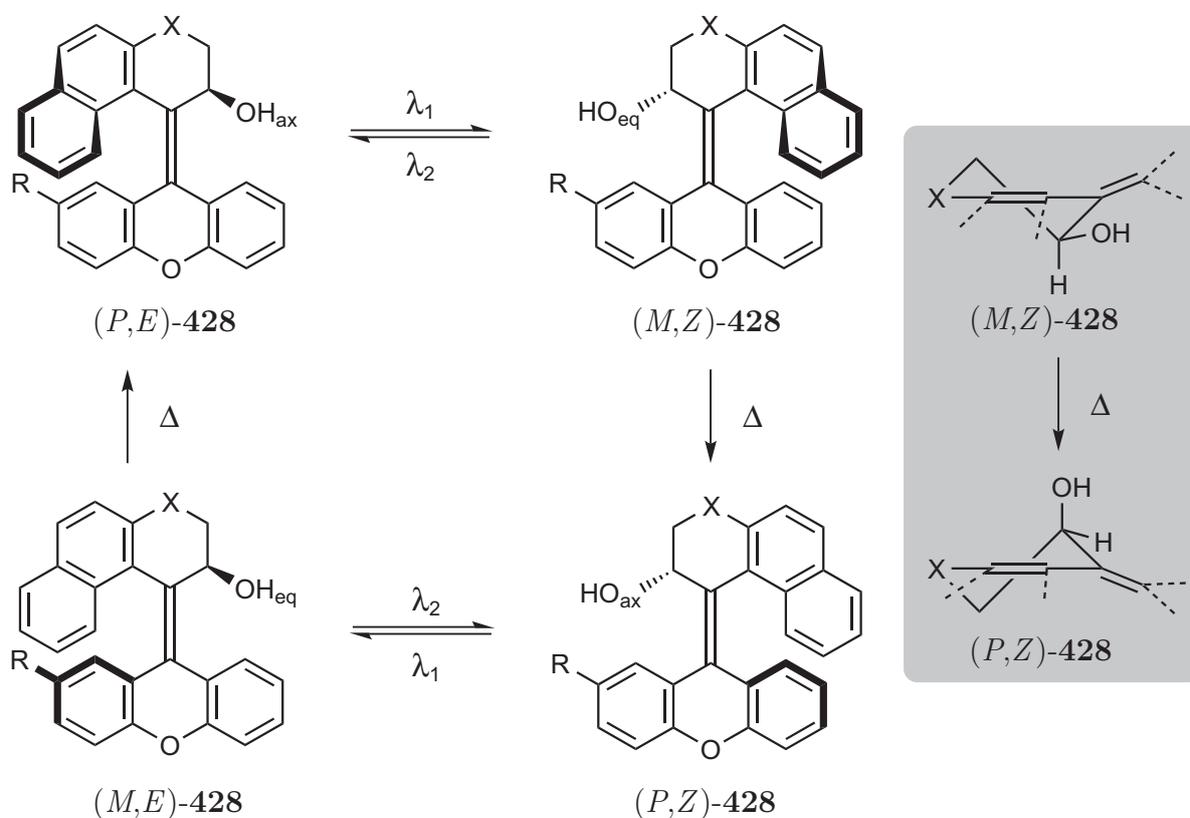


Abbildung 116: Schrittweiser Mechanismus des Schaltprozesses substituierten Schalter des Typs B. Zusätzliche Halbsessel-Darstellung von (*M,Z*)-**428** und (*P,Z*)-**428** zur Verdeutlichung der thermischen Isomerisierung.

Als Minimalmechanismus kann folgende Abfolge postuliert werden: Die photochemische Anregung mit der längsten Wellenlänge λ findet im größten konjugierten π -System statt, welches in diesem Fall der Naphthalinrest ist. Vor dort findet die intramolekulare Energieumverteilung (IVR, *intramolecular vibrational redistribution*) statt. Dieser in der Größenordnung von Picosekunden ablaufender Prozess kann nicht durch eine klassische Geschwindigkeitskonstante charakterisiert werden. Beim IVR wird die zunächst im Franck-Condon-Zentrum (Naphthalinring) lokalisierte Schwingungsenergie über das gesamte Molekül verteilt. Anschließend kann die Verdrillung der zentralen Bindung als statistischer unimolekularer Prozess mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_v(E)$ angesehen werden, da der Torsionsprozess wahrscheinlich eine Energiebarriere aufweist. Bereits vor der Verdrillung muss das SOMO der Doppelbindung einen antibindenden Charakter erhalten und die freie Drehbarkeit um die zentrale Bindung gewährleistet sein. Die Verdrillung und anschließende *cis/trans*-Isomerisierung kann sowohl aus einem Triplettzustand, gebildet durch intersystem crossing des angeregten Singulettzustandes, als auch in einem direkten Übergang aus dem elektronisch angeregten Singulettzustand S_n^* erfolgen. Nach der Drehung um die Bindung (k_{iso}) findet eine abschließende Energieumverteilung im Molekül statt (k_{end}), wobei die Art der Umverteilung und Relaxation in

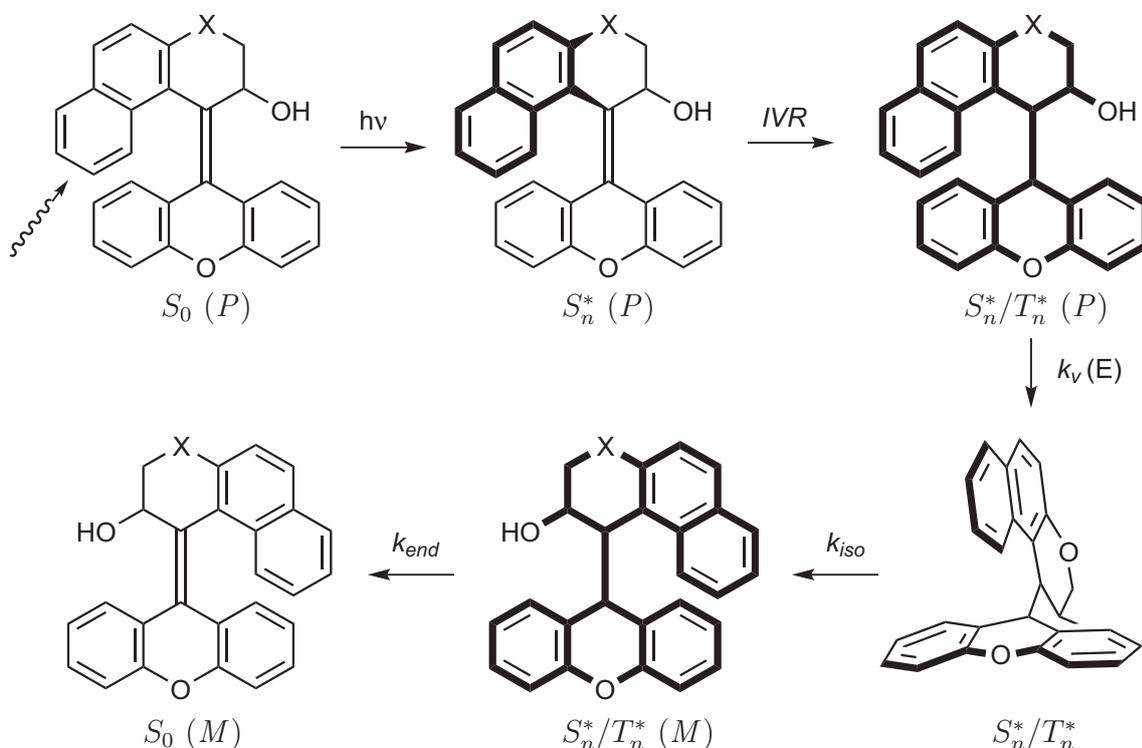


Abbildung 117: Postulierte primäre photophysikalische Prozesse der Isomerisierung. Die fett dargestellten Bindungen sind energetisch angeregt. Die OH-Gruppe im verdrehten Isomer wurde aufgrund der Verdeckung durch den Phenylring nicht dargestellt.

den Grundzustand für den Schaltprozess selber unerheblich ist (ISC, IC, Fluoreszenz, Stoßprozesse). Alternativ kann sich das Molekül schon in einem hoch schwingungsangeregten Zustand des S_0 -Zustand befinden (analog zu Stilben).

In dem in Abbildung 117 dargestellten Minimalmechanismus wird von 100% Quantenausbeute ($\Phi = 1$) beim Isomerisierungsschritt ausgegangen. Tatsächlich sind die Schritte teilweise reversibel und es können auf jeder Stufe des Prozesses Konkurrenzkanäle eingeschlagen werden, wodurch die Isomerisierung verhindert werden kann:

- Fluoreszenz
- innere Konversion vor der Drehung
- intermolekulare Stoßprozesse
- Relaxation des angeregten Zustandes zurück zur E -Form analog zur Stilben-Isomerisierung (vgl. Abb. 115)
- Rückkonvertierung des angeregten Triplettzustandes in einen Singulettzustand ($T_n^*(P) \rightarrow S_n^*(P)$), falls die Isomerisierung aus dem T_n^* -Zustand erfolgt
- Triplett-Löschung durch im Lösungsmittel befindliches O_2 .

Solange die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten ($k_v(E)$, k_{iso}) größer als die der Konkurrenzprozesse sind, lässt sich anteilig eine Umwandlung beobachten ($\Phi < 1$). Sobald alternative Pfade jedoch dominant werden, kann eine Isomerisierung kaum oder evtl. gar nicht mehr auftreten ($\Phi \ll 1$).

Wie aus diesen Ausführungen deutlich wird, handelt es sich bei einer "einfachen" E/Z -Isomerisierung um einen hochkomplexen physikalischen Prozess, der in allen seinen Einzelheiten bei komplexen Systemen wahrscheinlich nicht vollständig verstanden werden kann. Wenngleich gut untersuchte Modellsysteme wie z.B. Stilben existieren, bedeutet dies nicht zwangsläufig eine Übertragbarkeit auf die hier vorgestellten Schalter.

6.2 Statische Absorptionsspektren

6.2.1 Quantenmechanische Berechnungen der Grundzustandsenergien von Schaltern des Typs B

Die Geometrien aller Systeme wurden mittels semiempirischer Methoden voroptimiert (PM3).¹⁶⁰ Als Rechenmethode zur Bestimmung der Grundzustände wurde die Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des Drei-Parameter-Hybrid-Funktional nach Becke¹⁶¹ und des Gradienten-korrigierten Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und

Parr¹⁶² (B3LYP) mit verschiedenen Popleschen Basissätzen verwendet, implementiert in Gaussian 03.¹⁶³ Alle Geometrien wurden mittels 6-31G(d) verfeinert. Die Natur der gefundenen stationären Punkte wurde durch Frequenzrechnungen auf dem Niveau der Optimierung ermittelt und die Nullpunktsenergien bestimmt. Bei allen angegebenen Energien sind die Nullpunktskorrekturen berücksichtigt worden. Lösungsmittel-effekte wurden durch *single point*-Rechnungen in Acetonitril ermittelt, dabei wurde die SCRF-Theorie (*self consistent reaction field*) unter der Verwendung des PCM-Topologie-Modells (*united atom topology model*, UAHF, radii of interlocking spheres),¹⁶⁴ benutzt, um die direkte Solvens-Hülle mittels angepasster Funktionen und die weiter entfernten Lösungsmittelmoleküle als gemittelttes Feld der Dielektrizitätskonstante ϵ zu simulieren. Simulationen der Absorptionsspektren wurden durch TD-DFT-Rechnungen vorgenommen. Dabei wurden die ersten 12 Übergänge sowohl in Triplett- wie auch Singulett-Zustände berücksichtigt (*nstates=12, 50-50*).

Um die Grundzustandsenergien der einzelnen Diastereomere und Konformere der substituierten und unsubstituierten Schalter des Typs B abschätzen zu können, wurden die Grundzustandsenergien der (*P*)- und (*M*)-Formen der *E/Z*-Diastereomere von **197**, **257**, **380**, sowie **382-387** berechnet.

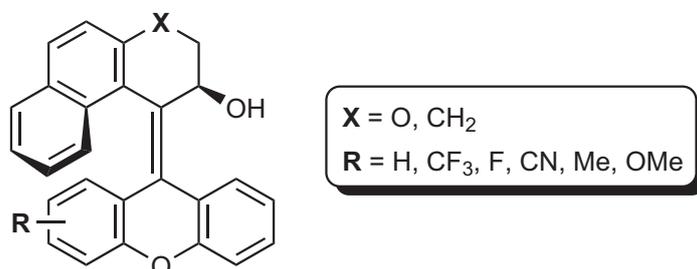


Abbildung 118: Mittels *ab-initio*-Methoden untersuchte Systeme.

Für jedes System wurden die Strukturen der vier möglichen Grundzustände (*P,E*; *P,Z*; *M,E*; *M,Z*) bestimmt und ihre Energien im Lösungsmittel berechnet. Die Energiedifferenz der *P*-Formen des *E*- und *Z*-Diastereomers wurde bestimmt und das Verhältnis der beiden Formen über den Boltzmann-Ausdruck

$$E/Z = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (3)$$

mit $T = 300$ K bestimmt. Zusätzlich wurden die experimentell bestimmten Verhältnisse der isolierten molekularen Schalter, soweit ihre Synthese gelang, angegeben (s. Tabelle 33).

Alle in der Gasphase berechneten Systeme konvergierten, und die Natur des Minimums wurde mittels Frequenzrechnungen bestätigt (NImag=0). Für drei Systeme ergaben die

Schalter	X	R	Energie [kJ/mol]				$\Delta E_{E,Z}$ [kJ/mol]	E/Z_{ber}	E/Z_{exp}
			P,E	M,E	P,Z	M,Z			
1 (197)	O	H	0.0	17.2	–	–	–	–	
2 (257)	CH ₂	H	0.0	21.1	–	–	–	–	
3 (380)	O	4-CF ₃	0.0	16.6 ^a	2.0	16.1	2.0	1 : 0.46	
4 (382)	CH ₂	4-CF ₃	0.0 ^a	21.0	1.7	21.4	1.7	1 : 0.51	
5 (383)	O	3-F	0.0	17.3	0.0	16.2	0.9	1 : 0.69	
6 (–)	CH ₂	3-F	0.0	21.1	0.4	21.2	0.4	1 : 0.85	
7 (384)	O	4-CN	0.0	16.2 ^a	2.4	16.0	2.4	1 : 0.39	
8 (385)	CH ₂	4-CN	0.0	21.1	2.2	21.2	2.2	1 : 0.41	
9 (386)	O	4-Me	0.0	17.6	0.2	17.3	0.2	1 : 0.94	
10 (–)	CH ₂	4-Me	0.0	21.5	0.1	21.4	0.1	1 : 0.97	
11 (387)	O	4-OMe	0.8	18.4	0.0	19.5	-0.8	0.73 : 1	
12 (–)	CH ₂	4-OMe	0.8	22.2	0.0	23.0	-0.8	0.72 : 1	

^a Die *single-point*-Rechnung ergab eine imaginäre Frequenz (NImag=1).

Tabelle 33: Mit B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)(Acetonitril) berechnete Grundzustandsenergien der molekularen Schalter des Typs B.

single-point-Rechnungen in Acetonitril eine imaginäre Frequenz (NImag=1).

Aus den erhaltenen Daten ist ersichtlich, dass für alle Schalter, abgesehen von den OMe-substituierten Systemen 11 & 12, der P,E -Zustand der energetisch günstigste ist. Die M -Form liegt bei den O-verbrückten Systemen energetisch 16.0-17.6 kJ/mol über der P -Form, sowohl bei den E - wie auch Z -Diastereomeren. Die Systeme 11 & 12 zeigen eine leicht erhöhte Differenz der P - zur M -Form. Die methylenverbrückten Schalter zei-

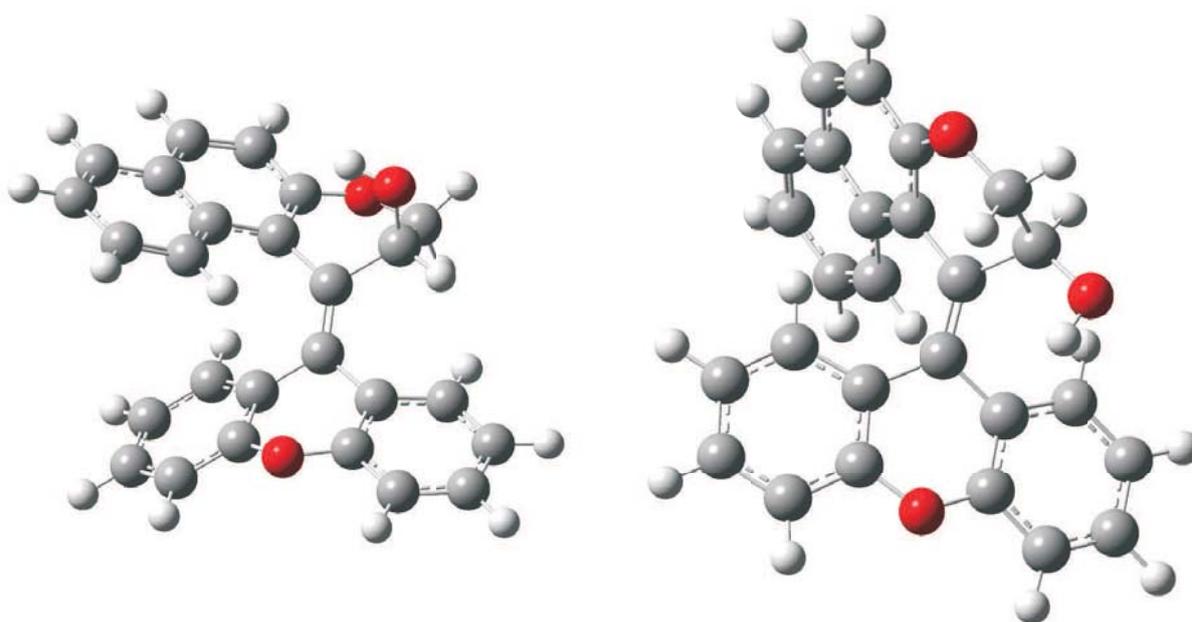


Abbildung 119: Berechnete Strukturen des P - und M -Diastereomers von **197**.

gen die gleichen Tendenzen, die Energiedifferenz zur *M*-Form beträgt 21.0-23.0 kJ/mol. Betrachtet man die Energiedifferenz der *P,E*- zur *P,Z*-Form, so bewegen sich die $\Delta E_{E,Z}$ -Werte im Bereich 0.1-2.4 kJ/mol. Korreliert man die Energiewerte mit dem relativen sterischen Anspruch der untersuchten Reste, so fällt auf, dass das berechnete *E/Z*-Verhältnis wahrscheinlich nicht sterischen Ursprungs ist. Ein Vergleich des theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Diastereomerenverhältnis zeigt keine gute Übereinstimmung. Dies deutet auf einen anderen Ursprung der Isomerisierung als durch eine thermische Gleichgewichtsreaktion. Die berechneten Energiedifferenzen sind allerdings sehr gering und demzufolge, bei Annahme einer Ungenauigkeit von mindestens 1 kJ/mol, nicht zweifelsfrei aussagekräftig.

6.2.2 UV/VIS-Absorptionsspektren

In den folgenden Kapiteln erfolgt zur Vereinfachung die Benennung der optischen Schalter des Typs B nach dem oberen Brückenelement, gefolgt von dem Substituenten R. Zusätzlich werden sie analog zur Tabelle 33 als OS-X (Optischer Schalter Nummer X) benannt. Der unsubstituierte aromatische Schalter **197** wäre demnach O-H (OS-1). Die Schalter des Typs A erhalten die Nummern 13-15. Die globalen Absorptionsmaxima im Bereich 320-380 nm aller dargestellten Spektren wurden auf 1.0 normiert.

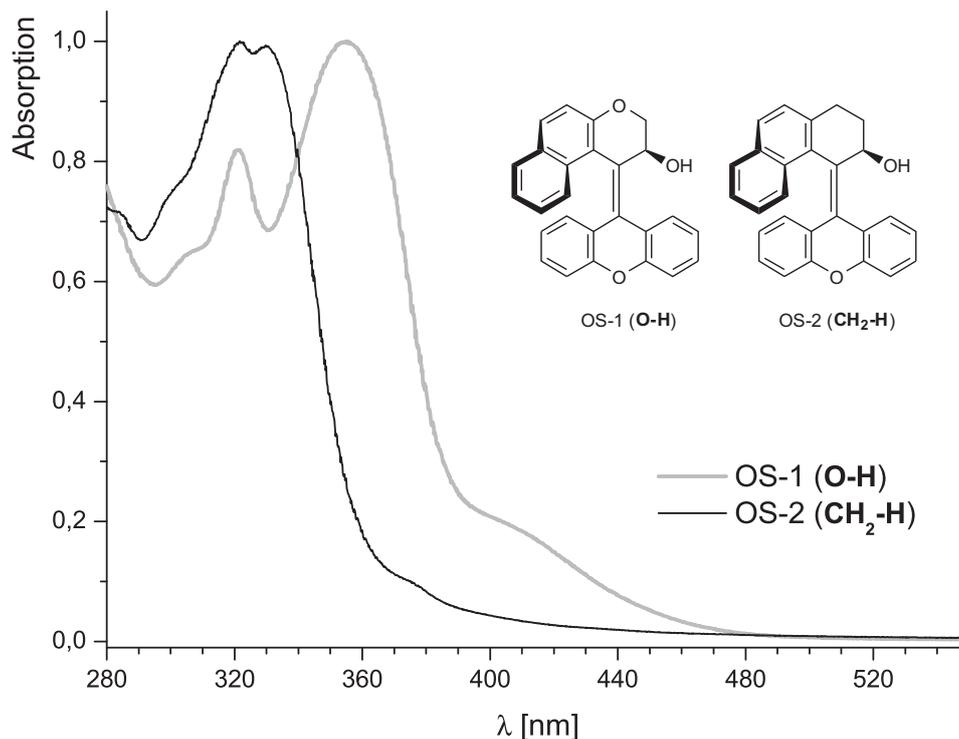


Abbildung 120: UV/VIS-Absorptionsspektrum von OS-1 und OS-2.

Die UV-Spektren der unsubstituierten Schalter OS-1 und OS-2 sind in Abbildung 120 dargestellt.

Wie deutlich zu erkennen ist, hat das Brückenelement X einen ausgeprägten Einfluss auf das Absorptionsmaximum. Da der Naphthalinring den langwelligsten Bereich des statischen Absorptionsspektrums bestimmt, findet bei donorsubstituiertem Naphthalin ($X = O$) eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen hin statt. Ein Vergleich der Spektren von im unteren Teil substituierten Schaltern des Typs B ergibt, dass das Substitutionsmuster einen schwächeren Einfluss auf die Absorptionsmaxima der stationären UV/VIS-Spektren hat (s. Abb. 121 und 122).

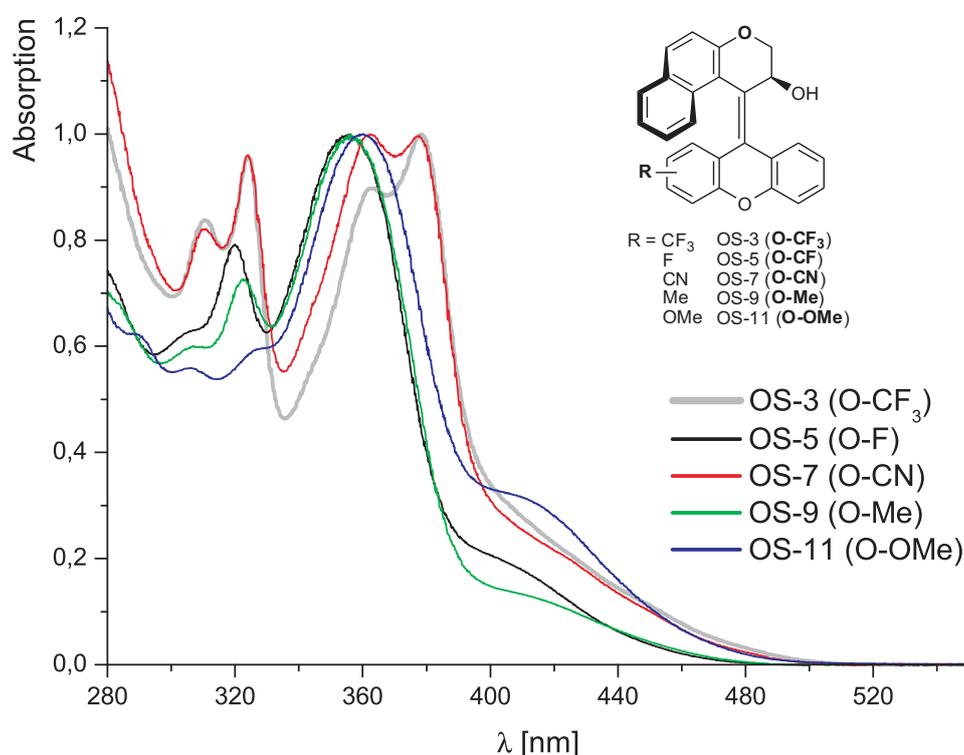


Abbildung 121: UV/VIS-Absorptionsspektrum von OS-3, OS-5, OS-7, OS-9 und OS-11.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum der Schalter des Typs B mit den Cyclohexenyl-basierten Schaltern des Typs A, so fällt auf, dass im Gegensatz zu den aromatischen Systemen (B) die Spektren des Typs A einen abrupten Anstieg der Absorption, ohne vorheriges Plateau bei 430 nm, verzeichnen. Die Position der Doppelbindung hat ebenfalls nur einen geringen Einfluss, wie aus dem Vergleich von OS-13 und OS-14 sichtbar wird (s. Abb. 123).

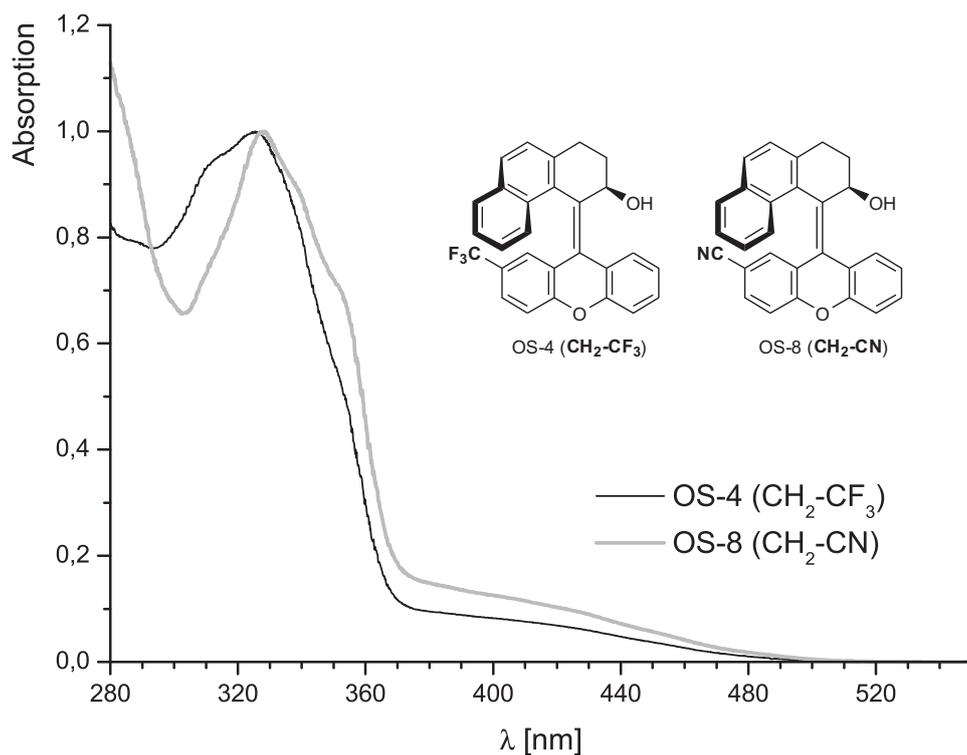


Abbildung 122: UV/VIS-Absorptionsspektrum von OS-4 und OS-8.

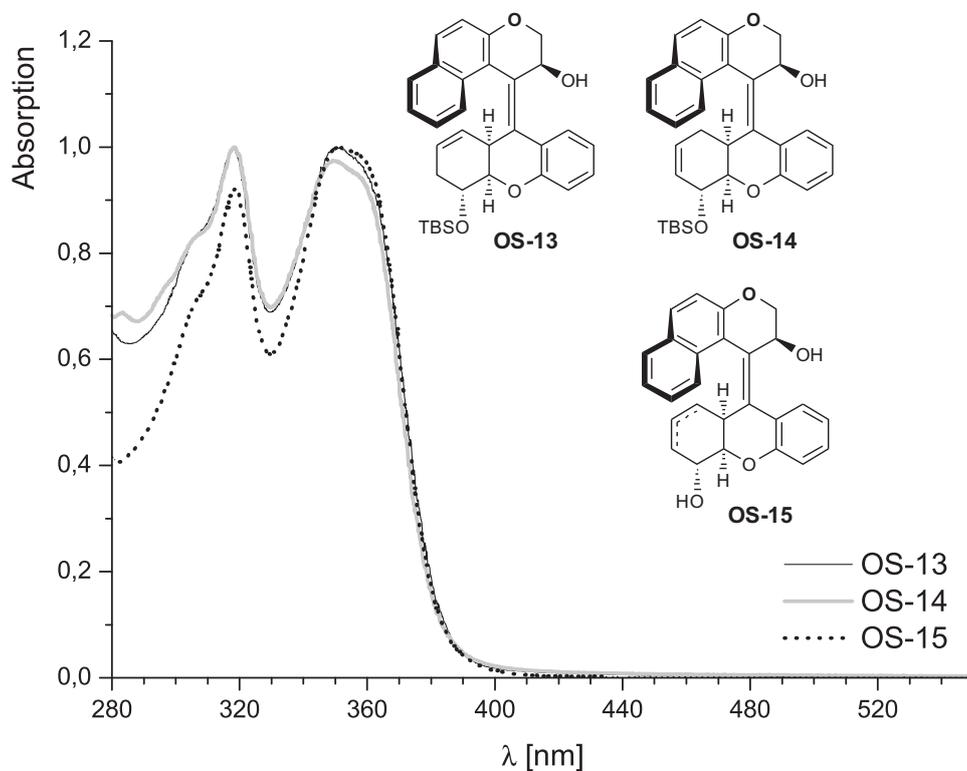


Abbildung 123: UV/VIS-Absorptionsspektrum von OS-13, OS-14 und OS-15.

Die Maxima der in Abb. 121-123 dargestellten statischen Absorptionsspektren sind in Tabelle 34 aufgelistet.

OS	Schalter		Absorptionsmaxima ^a			
	Typ	R,X	λ_1	λ_2 (rel. Int.)	λ_3 (rel. Int.)	λ_4 (rel. Int.)
OS-1	B	H,O (197)	355.5	321.4 (0.82)	–	–
OS-2	B	H,CH ₂ (257)	330.0	321.7 (1.01)	–	–
OS-3	B	CF ₃ ,O (380)	378.6	363.6 (0.90)	324.5 (0.96)	310.1 (0.84)
OS-4	B	CF ₃ ,CH ₂ (382)	325.4	–	–	–
OS-5	B	F,O (383)	356.1	319.8 (0.79)	–	–
OS-7	B	CN,O (384)	377.9	362.3 (1.00)	323.9 (0.96)	310.0 (0.82)
OS-8	B	CN,CH ₂ (385)	327.9	–	–	–
OS-9	B	Me,O (386)	355.8	322.5 (0.73)	–	–
OS-11	B	OMe,O (387)	360.2	–	–	–
OS-13	A	OTBS,O (211)	349.9	317.9 (1.00)	–	–
OS-14	A	OTBS,O (212) ^b	349.1	318.3 (1.03)	–	–
OS-15	A	OH,O (215)	352.2	318.4 (0.92)	–	–

^a λ_1 wurde auf 1.0 normiert; ^b OS-14 ist das 1*H*-Doppelbindungsisomer von OS-13.

Tabelle 34: Gemessene Absorptionsmaxima der untersuchten helicalen Alkene. λ_{max} wurde jeweils fett dargestellt.

Anhand der dargestellten Daten lassen sich folgende Trends bzw. Gemeinsamkeiten ableiten:

- Die CH₂-verbrückten Schalter des Typs B (OS-2/4/8) zeigen Absorptionsmaxima bei kürzeren Wellenlängen um 320-330 nm.
- Die O-verbrückten Schalter des Typs B (OS-1/3/5/7/9/11) zeigen eine deutliche Rotverschiebung gegenüber den CH₂-verbrückten Schaltern. Diese Schalter lassen sich in zwei Gruppen anhand der strukturellen Ähnlichkeiten der Absorptionsspektren einteilen:
 1. OS-1, OS-5, OS-9 und OS-11 (ein globales Maximum bei 355-360 nm, evtl. ein lokales Maximum bei ungefähr 320 nm)
 2. OS-3 und OS-7 (insgesamt vier Maxima bei ungefähr 378, 363, 324 und 310 nm)
- Das Substitutionsmuster von Schaltern des Typs B zeigt keinen offensichtlichen Einfluss auf die Anzahl und Verteilung der Absorptionsmaxima.
- Die Position der Doppelbindung in Schaltern des Typs A hat keinen Einfluss auf die beiden Absorptionsmaxima. Die Abspaltung der TBS-Schutzgruppe führt zu einem Abfall der Absorption im Bereich 280-345 nm.
- Die Absorptionsmaxima von Schaltern des Typs A liegen bei 350 und 318 nm. Ihre relative Absorption ist in etwa gleich groß.

6.3 Transiente Absorptionsspektren

6.3.1 Apparativer Aufbau

Die Probe wurde in einer 1 cm dicken Quartzküvette in Acetonitril vermessen. Die Absorption wurde während der Messungen mit einem Cary 5E oder Cary 50 Bio-Photospektrometer der Firma *Varian* aufgenommen. Die Anregung der molekularen Schalter wurde mit einer 200 W Hg/Xe-Lampe erreicht. Als Filter dienten für den Bereich 310-365 nm eine Kombination von einem UG11 (1 mm)- und einem WG320 (2 mm)-Filter der Firma *Schott*. Die Einstrahlung im Bereich 400-445 nm wurde durch einen GG400-Filter (1 mm) der Firma *Schott* erreicht. Die Proben wiesen eine optische Dichte von 0.9-1.5, bezogen auf die *P*-Form, auf.

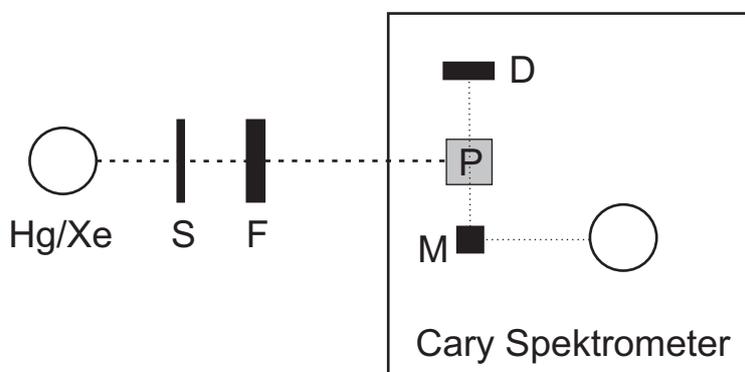


Abbildung 124: Schematischer experimenteller Aufbau der mit einer Hg/Xe-Lampe durchgeführten Schaltexperimente. S = Mechanischer Verschluss, F = Filter, P = Probe, M = Monochromator, D = Detektor.

Alternativ konnten die Moleküle ebenfalls durch alternierende Laserbestrahlung bei einer Wellenlänge von 308 und 390 nm mit einer Repetitionsrate von 1 Hz angeregt werden. Die *P/M*-Konversion wurde durch einen Excimer-Laser (308 nm, 15 ns Pulslänge, $37 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Puls}^{-1}$), die Rückreaktion durch einen Excimer-gepumpten Farbstofflaser (390 nm, 15 ns Pulslänge, $4.6 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Puls}^{-1}$) erreicht. Die Laserstrahlen wurden in einer 1 cm dicken Quartzküvette überlappt, in welcher die Probe mit einer optischen Dichte von 0.6, bezogen auf die reine *P*-Form, vorlag. Ein transientes Breitbandabsorptionsspektrum wurde im Bereich 314-377 nm durch eine Hochdruck Hg/Xe-Lampe mit einem Faser-gekoppelten Spektrographen samt ICCD-Kamera aufgenommen. Die Detektion wurde $1 \mu\text{s}$ nach der Anregung für $200 \mu\text{s}$ lang durchgeführt und die Signale integriert. Das erste Experiment enthielt die reine *P*-Form. Vor nachfolgenden Untersuchungen wurde die Probe mit einer Blaulicht-LED ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$, 200 mW) bestrahlt, um vor der Untersuchung die reine *P*-Form vorliegen zu haben.¹⁶⁵

6.3.2 Änderung der Absorptionsspektren bei *P/M*-Konversion

Eine wichtige Eigenschaft helicaler Alkene ist aufgrund des helicalen Chromophors ein starkes CD-Signal der enantiomerenreinen Form. Obwohl in der Vergangenheit die Detektion der möglichen Konformere mittels CD-Spektroskopie durchgeführt wurde, ist für eine technische Nutzung die Unterscheidung der Schaltzustände mittels normaler UV/VIS-Spektroskopie praktikabler, einfacher und somit die bevorzugte Methode. Aus diesem Grund wurde die Möglichkeit des Einsatzes "klassischer" UV/VIS-Spektroskopie untersucht.

Zuerst wurde die Stabilität der Probe unter Bestrahlung des UV/VIS-Spektrometers untersucht. Dazu wurde wiederholt das Spektrum einer Probe in verschiedenen Intervallen aufgenommen. Fand eine Änderung der Spektrens statt, war anzunehmen, dass die Probe bereits durch das Spektrometer verändert werden konnte.

Die in Abbildungen 125 und 126 exemplarisch dargestellten Intervallmessungen wurden mit OS-5 in einem Cary-Spektrometer aufgenommen. Zum besseren Vergleich wurde der dargestellte, vergrößerte Ausschnitt für beide Abbildungen gleich gewählt. Der unterschiedliche Abfall in der Absorption kommt durch eine photochemische Anregung und *P/M*-Konversion und einer anschließenden thermischen *M/P*-Relaxation zustande. In Abhängigkeit vom gewählten Intervall kann mehr oder weniger der *M*- in die *P*-Form

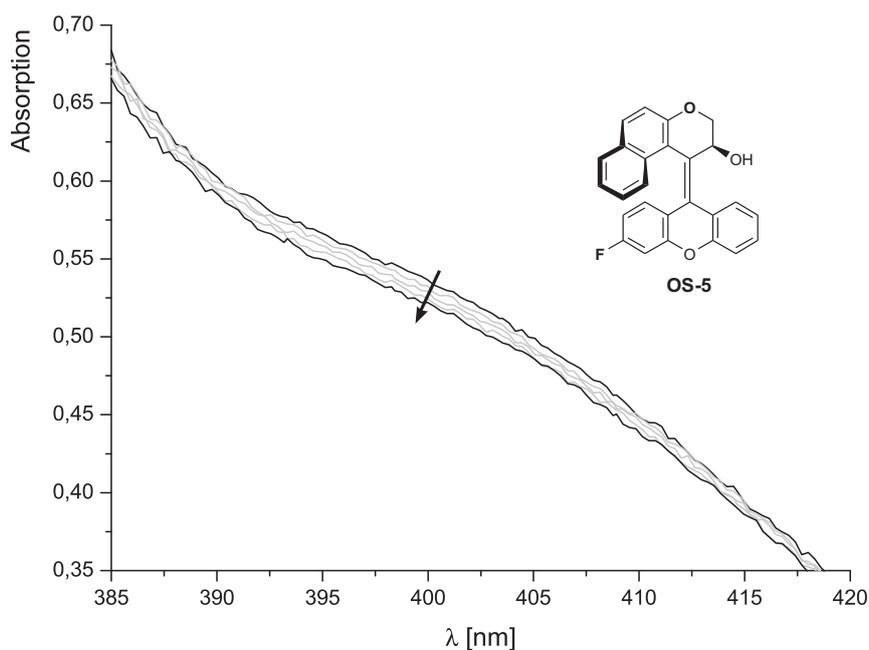


Abbildung 125: Ausschnitt des UV-Spektrums von OS-5 (O-F). Intervallmessung mit jeweils 1 Minute Abstand. Der Pfeil gibt die zeitliche Änderungsrichtung an.

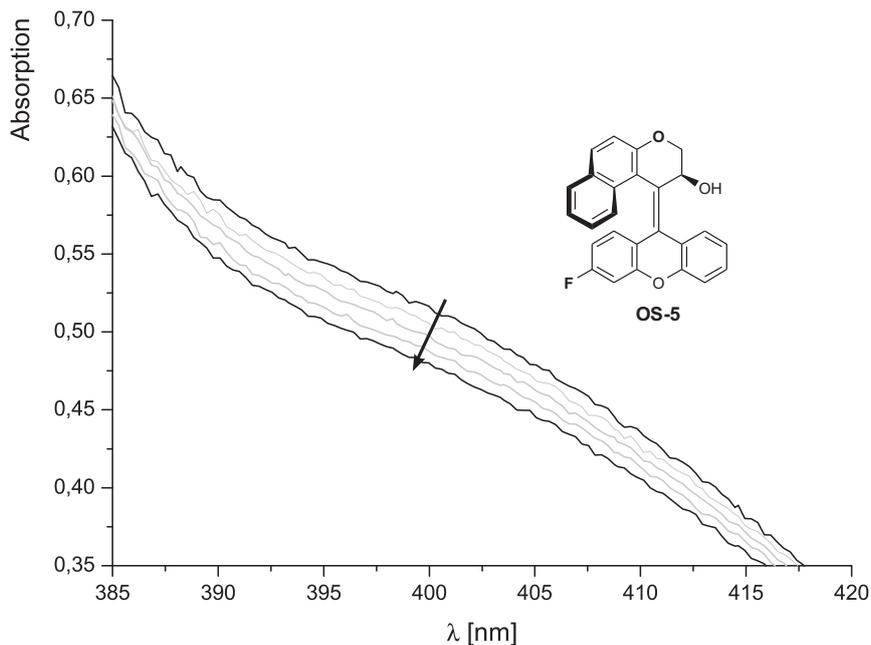


Abbildung 126: Ausschnitt des UV-Spektrums von OS-5 (**O-F**). Intervallmessung mit jeweils 3 Minuten Abstand. Der Pfeil gibt die zeitliche Änderungsrichtung an.

zurückkehren. Zusätzlich, falls die thermische Relaxation sehr langsam ist, kann der Abfall der Absorption aus diffusionskontrollierten Mischungsprozessen der angeregten Moleküle mit anderen, nicht angeregten Schaltern in der Messküvette resultieren. Da der Messstrahl stark fokussiert ist, wird nur ein kleiner Teil der Probe angeregt. Aus diesen Gründen sind bei einem größer gewählten Intervall die Unterschiede deutlicher zu erkennen.

Bei den Kontrollmessungen wurden OS-2, OS-5, OS-7, OS-9 und OS-11 getestet. Es stellte sich heraus, dass OS-5 (O-F), OS-9 (O-Me) und OS-11 (O-OMe) im Cary-Spektrometer bereits angeregt werden konnten, OS-2 (CH₂,H) und OS-7 (O-CN) wurden nicht beeinflusst. Bedenkt man, dass die Intensität der Messstrahlen des Geräts extrem gering ist lässt sich erklären, warum die nur als *E/Z*-Mischung isolierten Schalter (OS-4, OS-5, OS-8, OS-9, OS-11) sich nicht diastereomerenrein darstellen ließen. Dies liegt wahrscheinlich nicht an einer thermischen, sondern tatsächlich an einer photoinduzierten Isomerisierung während der Aufreinigung und Lagerung durch das ins Labor einfallende Tageslicht. Eine Bestätigung dieser Hypothese durch eine Reaktionsführung unter Lichtausschluss konnte aus Zeitgründen jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

Anschließend wurden die Proben mit der Hg/Xe-Lampe bestrahlt und die zeitliche Änderung der UV/VIS-Spektren aufgenommen (s. Abb. 127). Die im weiteren Verlauf besprochenen und nicht dargestellten Spektren sind im Appendix, S. 289ff., abgebildet.

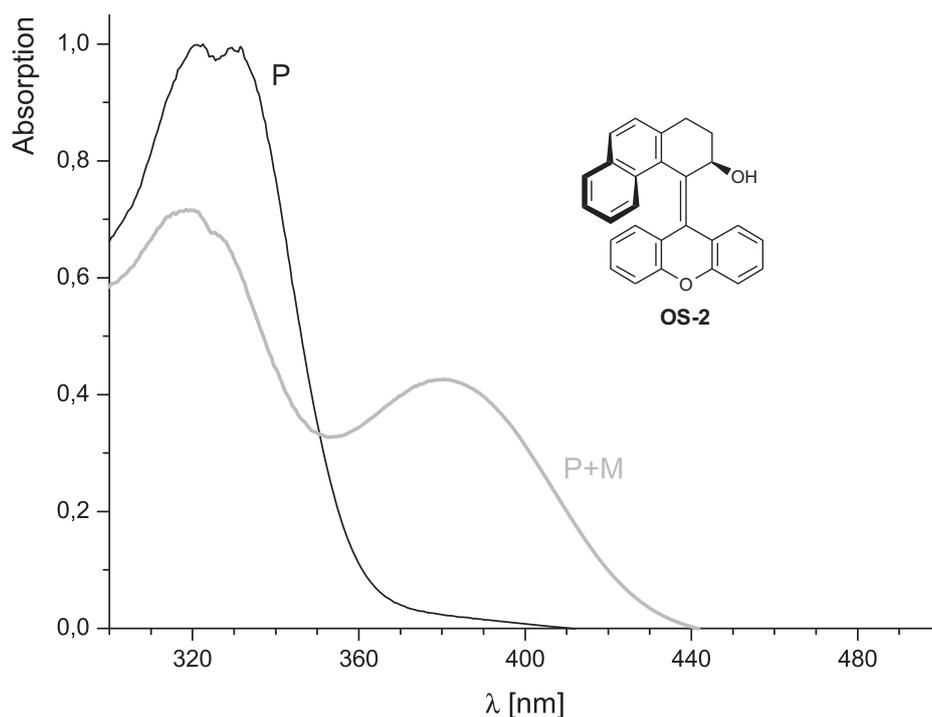


Abbildung 127: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-2 unter Bestrahlung.¹⁶⁵

Von OS-1 und OS-2 konnten durch analytische HPLC die UV/VIS-Spektren der reinen *P*- und *M*-Form aufgenommen werden. Zusätzlich wurden die ersten langwelligsten Banden der Absorptionsspektren mittels DFT-Rechnungen simuliert (B3LYP/6-31G(d)// B3LYP/6-31G(d)(Acetonitril)) und den experimentell aufgenommenen Daten gegenübergestellt. Wie ein Vergleich der berechneten Übergänge und der experimentell aufgenommenen Spektren zeigt, werden die ersten Banden der *P*-Form gut wiedergegeben. Die Amplituden wurden auf die berechneten Oszillatorstärken skaliert und in der Höhe den normierten Absorptionsspektren angeglichen. Bei den Berechnungen zur *M*-Form lassen sich jedoch große Unterschiede von bis zu 50 nm beobachten. Dies kann entweder an einer durch das gewählte Funktional nicht korrekt wiedergegebenen elektronischen Struktur des *M*-Diastereomers liegen. Da, im Gegensatz zur *P*-Form, keine Röntgenkristallstruktur zur Modellierung vorlag, ist es andererseits auch möglich, dass die berechnete Minimumsgeometrie nicht der tatsächlichen entspricht (vgl. Abb. 128).

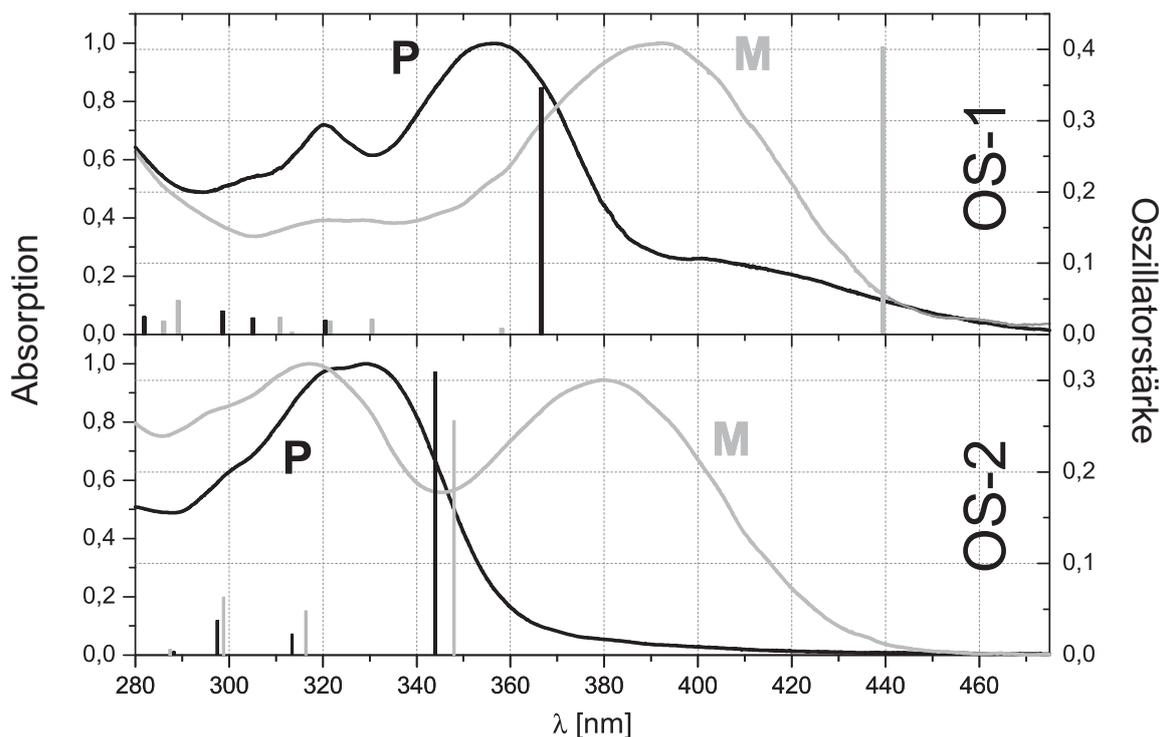


Abbildung 128: UV/VIS-Absorptionsspektren der reinen *P*- und *M*-Form von OS-1 und OS-2. Die mittels TD-DFT berechneten Übergänge sind als Balken dargestellt und farblich dem jeweiligen Diastereomer zugeordnet.

Betrachtet man die Absorptionsspektren der reinen Diastereomere und die im photochemischen Gleichgewicht aufgenommene Absorption, so lassen sich die beobachteten Banden durch Kombination der *P*- und *M*-Form konstruieren. Da die absolute Extinktion nur von der *P*-Form ermittelt werden konnte und sich die *P*- und *M*-Diastereomere drastisch in ihren Absorptionsspektren unterscheiden, war eine genaue Bestimmung der *P*/*M*-Verhältnisse mittels analytischer HPLC nicht möglich; es kann aber in etwa von einem 3:1→1:3-Verhältnis ausgegangen werden. Besonders die starke Veränderung bei Schalter OS-2 ist im Hinblick auf eine technische Anwendbarkeit interessant. So kann eine selektive Anregung der *M*-Form im Bereich ≥ 370 nm unter *M*/*P*-Konversion erfolgen (s. nächstes Kapitel).

Abgesehen von den unsubstituierten Systemen wurden auch die funktionalisierten Schalter des Typs B auf die zeitliche Änderung ihrer Absorptionsspektren untersucht. Alle im folgenden besprochenen Schalter wurden durch Bestrahlung mit einer 200 W Hg/Xe-Lampe und in Intervallen von 0.4 Minuten im Bereich 300-500 nm gemessen. OS-3 (**O-CF₃**) zeigte selbst bei Vergrößerung der Spektralbereiche um 350 und 400 nm keinerlei Änderung durch die Bestrahlung. OS-4 (**CH₂-CF₃**) zeigt lediglich eine minimale Änderung im Bereich 300-350 nm. Die Differenz ist zwar relativ gering, wird aber bei Vergrößerung im Wellenlängenintervall 300-340 nm deutlich. OS-5 (**O-F**) zeigt ein Ver-

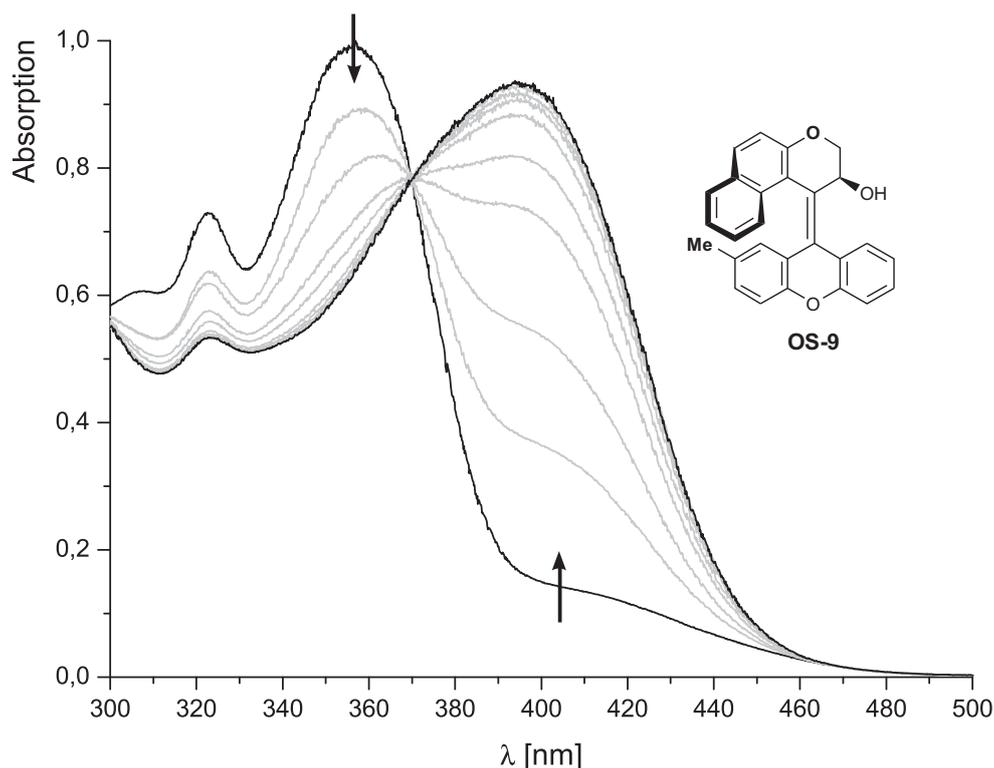


Abbildung 129: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-9 unter Bestrahlung.

halten analog zu OS-1 und OS-2 (Abnahme des Maximums bei 355 nm, Zunahme bei 400 nm). Die Änderungen in OS-5 waren sehr groß und der photostationäre Zustand wurde schnell erreicht. Bei OS-7 (**O-CN**) waren die Differenzen nicht so ausgeprägt und der Schalter lief erst nach ca. 4 Minuten in den photostationären Zustand, bei OS-8 (**CH₂-CN**) war eine Änderung kaum messbar. Bei OS-9 (**O-Me**) fand eine drastische Änderung unter Rotverschiebung des Absorptionsmaximums zu 400 nm statt (s. Abb. 149). Dies konnte ebenfalls für den zweiten donorsubstituierten Schalter OS-11 (**O-OMe**) gemessen werden, allerdings vollzog sich der Schaltprozess geringfügig schneller.

Die Cyclohexenyl-basierten Schalter des Typs A zeigten untereinander ein sehr ähnliches Verhalten in der Änderung ihrer Absorptionsspektren. Trotzdem ist vor allem im Bereich 380-420 nm eine deutliche Abweichung, sowohl was die maximale Änderung als auch die Geschwindigkeit des Schaltens angeht, zu beobachten.

Die Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen an den Schaltern des Typs B und A sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Dabei wurden der Spektralbereich grob in drei charakteristische Segmente aufgeteilt: Bereich 1 um 320 nm, Bereich 2 um 355 nm und Bereich 3 um 395 nm. Besonders signifikante Änderungen wurden hervorgehoben.

Schalter	Absorptionsänderung ^a					
	λ_1 [nm]	Δ_{Abs}	λ_2 [nm]	Δ_{Abs}	λ_3 [nm]	Δ_{Abs}
OS-1 (O-H)	320.0	-0.234	354.0	-0.342	392.3	+0.754
OS-2 (CH ₂ -H)	320.0	-0.280	–	–	380.5	+0.404
	329.5	-0.352				
OS-3 (O-CF ₃)	–	–	–	–	–	–
OS-4 (CH ₂ -CF ₃)	325.9	-0.132	–	–	–	–
OS-5 (O-F)	320.4	-0.209	355.8	-0.277	389.3	+0.748
OS-7 (O-CN)	324.2	-0.033	362.8	-0.059	378.5	+0.061
					406.9	+0.171
OS-8 (CH ₂ -CN)	327.8	-0.021	350.0	-0.015	380.0	+0.013
OS-9 (O-Me)	322.6	-0.194	356.1	-0.364	394.3	+0.764
OS-11 (O-OMe)	–	–	359.2	-0.374	400.3	+0.770
OS-13 (O-OTBS)	318.4	-0.235	351.3	-0.193	389.9	+0.270
OS-14 (O-OTBS) ^b	318.4	-0.190	351.3	-0.148	389.9	+0.118
OS-15 (O-OH) ^c	318.3	-0.275	351.1	-0.250	389.9	+0.219

^a Die Absorption der reinen *P*-Form wurde auf 1.0 normiert; Es wurde jeweils bis zum Erreichen des photostationären Zustands mit der Hg/Xe-Lampe bestrahlt; ^b OS-14 ist das 1*H*-Doppelbindungsisomer von OS-13; ^c OS-15 ist eine 1:1-Mischung der 1*H*- und 3*H*-Doppelbindungsisomere.

Tabelle 35: Ergebnisse der Schaltuntersuchungen der synthetisierten helicalen Alkene.

Vor allem die Schalter OS-1, OS-2, OS-5, OS-9 und OS-11 eignen sich, rein basierend auf den Differenzen ihrer Absorptionsspektren, besonders für eine technische Anwendung, da die Differenzen im rotverschobenen Bereich um 400 nm besonders stark ausgeprägt sind. Bei OS-2 findet sich zusätzlich noch ein großer Unterschied in der Absorption um 325 nm.

6.3.3 Kinetik des Schaltprozesses und thermische Stabilitätsstudien

Die reine Betrachtung der *P/M*-Absorptionsdifferenzen kann alleine keine Aussage über die Güte eines molekularen Schalters geben. Abgesehen von einer rein qualitativen Betrachtung der Schaltgeschwindigkeit der untersuchten molekularen Schalter musste auch eine quantitative Untersuchung zur Bestimmung der Schalthalbwertszeiten erfolgen. Zusätzlich musste die thermische Stabilität der *M*-Form untersucht werden.

Unter der Annahme einer unimolekularen Reaktion gilt das Geschwindigkeitsgesetz der Konzentration des optischen Schalter in der jeweiligen *P*-Form zu Beginn der Bestrahlung:

$$\frac{d[\text{OS}]_P}{dt} = -k[\text{OS}]_P \quad (4)$$

In Wirklichkeit ist die kinetische Situation durchaus komplexer, da die Konzentration der P -Form abnimmt, gleichzeitig die der M -Form jedoch zunimmt, welche wieder zur P -Form zurückisomerisieren kann.



Dadurch verändert sich das Geschwindigkeitsgesetz zu

$$\frac{d[\text{OS}]_P}{dt} = -\frac{d[\text{OS}]_M}{dt} = -k_1[\text{OS}]_P + k_{-1}[\text{OS}]_M \quad (6)$$

Zusätzlich setzt sich die Rückreaktion zur thermisch stabilen P -Form aus einer thermischen und kinetischen Reaktion zusammen, womit die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} der Rückreaktion lautet:

$$k_{-1} = k_T + k_{h\nu} \quad (7)$$

Damit lautet die Gesamtreaktionsgleichung

$$\frac{d[\text{OS}]_P}{dt} = -\frac{d[\text{OS}]_M}{dt} = -k_1[\text{OS}]_P + (k_T + k_{h\nu})[\text{OS}]_M \quad (8)$$

Die Observable der Messungen ist jeweils die Absorption $-\log(I/I_0)$. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz kann diese wie folgt berechnet werden.

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon [\text{OS}] d \quad (9)$$

Die Zusammensetzung der Probe kann bei Messung der Gesamtabsorption durch lineare Kombination der beiden Extinktionskoeffizienten bestimmt werden.

$$\epsilon_{ges} [\text{OS}]_{ges} = \epsilon_P [\text{OS}]_P + \epsilon_M [\text{OS}]_M \quad (10)$$

wobei mit $[\text{OS}]_P + [\text{OS}]_M = 1$ folgt

$$\epsilon_{ges} [\text{OS}]_{ges} = \epsilon_P [\text{OS}]_P + \epsilon_M (1 - [\text{OS}]_P) \quad (11)$$

Leider ist eine Bestimmung der Konzentrationen der P - oder M -Form nicht möglich, da der Extinktionskoeffizient von M nicht bekannt ist. Zusätzlich ist der Extinktionskoeffizient eine Funktion der Wellenlänge und nur für OS-1 und OS-2 konnten die Absorptionsspektren der reinen M -Form mittels analytischer HPLC gemessen werden.

Wie aus den obigen Ausführungen deutlich wird, kann die Kinetik des photoinduzierten Schaltprozesses und der thermischen Rückreaktion in Ermangelung der Bestimmbarkeit der Probenzusammensetzung nicht berechnet werden.

Darum sollen im folgenden lediglich die Zeiten bis zum Erreichen des photostationären Gleichgewichts und dem Ende der thermischen Isomerisierung angegeben und diskutiert werden. Die Ergebnisse der Schaltuntersuchungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Schalter	λ^a [nm]	t [min] (P→M)	Verlauf
OS-1 (O-H)	380	5.3	normaler Verlauf ^b
OS-2 (CH ₂ -H)	400	6.0	normaler Verlauf ^b
OS-3 (O-CF ₃)	-	-	schaltet nicht
OS-4 (CH ₂ -CF ₃)	325	3.6	normaler Verlauf ^b
OS-5 (O-F)	389	1.9	normaler Verlauf beim Schalten, ^b keine komplette thermische Rückkehr zur P-Form
OS-7 (O-CN)	410	3.2	keine komplette photochemische & thermische Rückkehr zur P-Form
OS-8 (CH ₂ -CN)	328	2.8	keine komplette thermische Rückkehr zur P-Form
OS-9 (O-Me)	394	ca. 8	keine komplette photochemische & thermische Rückkehr zur P-Form
OS-11 (O-OMe)	400	3.6	keine komplette photochemische & thermische Rückkehr zur P-Form
OS-13 (O-OTBS)	390	1.6	normaler Verlauf ^b
OS-14 (O-OTBS)	351	>3.2	(normaler Verlauf) ^c
OS-15 (O-OH)	355	>2.5	(normaler Verlauf) ^c

^a Zur Beobachtung des Schaltprozesses gewählte Wellenlänge; ^b Es konnte unter alternierender Bestrahlung eine vollständige reversible Umwandlung von P⇌P/M erreicht werden; ^c Es wurden zu wenig Datenpunkte für eine vergleichbare Bewertung des Schaltverlaufs aufgenommen.

Tabelle 36: Ergebnisse der Schaltuntersuchungen der synthetisierten molekularen Schalter.

Um den relativen Verlauf der Absorption betrachten zu können, wurde das statische UV-Spektrum der reinen P-Form, welches zu Beginn jeder Schaltmessung erstellt wurde, normiert und aller nachfolgenden Werte um diese Normierungskonstante korrigiert. Der höchste Peak im Bereich 300-500 nm diente dabei als Referenz (vgl. Anhang, Kap. IV.3.1).

Häufig wurde bei den untersuchten Systemen ein langlebiger Zwischenzustand beobachtet (OS-5/7/8/9/11). Dieser Zustand konnte in vielen Fällen auch nicht durch photochemische Anregung wieder in die P-Form zurück überführt werden. Die Natur dieser

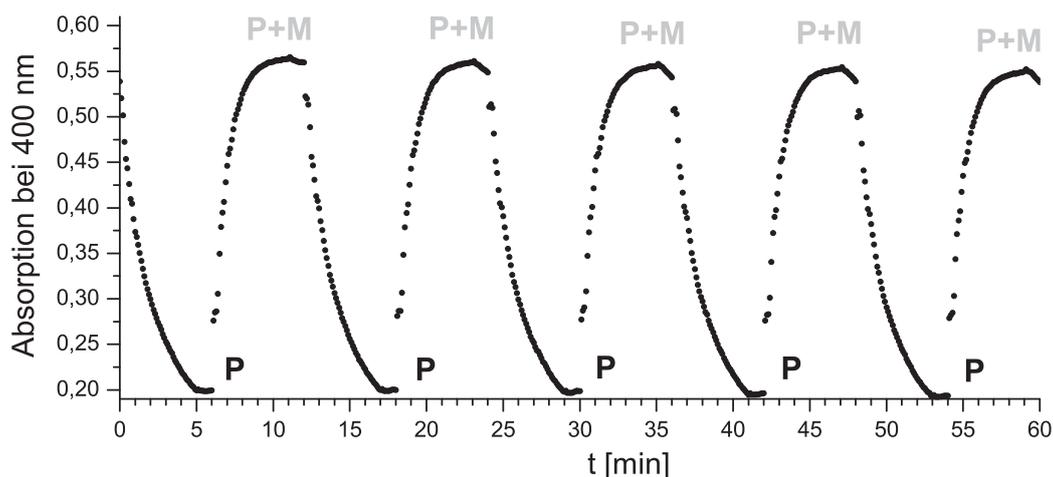


Abbildung 130: Schaltvorgang von OS-2 unter Bestrahlung.¹⁶⁵

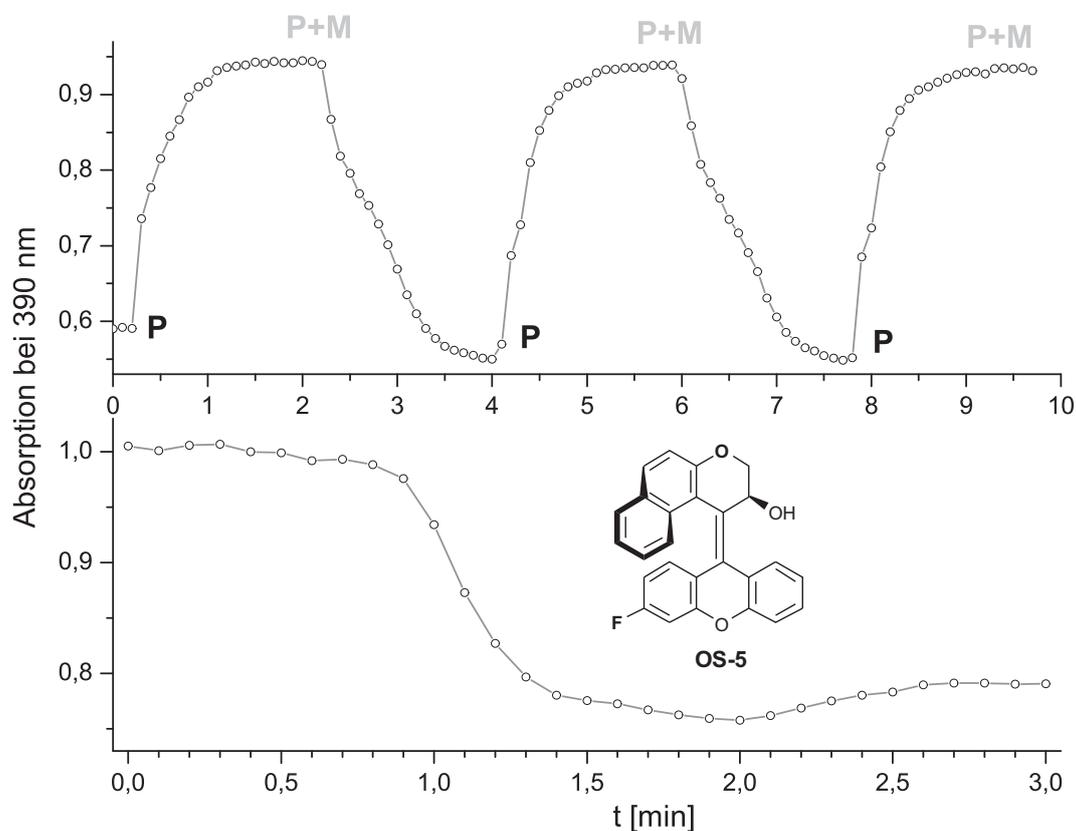


Abbildung 131: Schaltvorgang von OS-5 unter Bestrahlung. Unten wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt. Keine vollständige thermische Rückkehr zur *P*-Form.

Zwischenstufe ist jedoch unbekannt. Es kann sich sowohl um einen angeregten Zustand handeln, auch wenn solche Prozesse normalerweise nur auf kürzeren Zeitskalen zu beobachten sind. Da es sich bei den helicalen Alkenen um erstaunlich flexible Systeme handelt, ist die Umwandlung in ein anderes, metastabiles Konformer im angeregten Zustand denkbar. Eine Klärung dieser Fragestellung erfordert jedoch weitere photochemische Untersuchungen auf verschiedenen Zeitskalen.

Die Schalter des Typs A (OS-13/14/15) zeigten einen "normalen" Verlauf. Bei einer photochemischen wie auch thermischen Rückreaktion konnte dabei eine Verschiebung des isosbestischen Punktes beobachtet werden, was der Equilibrierung von zu Beginn reinem *Z*-Diastereomer zu einer *E/Z*-Mischung entspricht. Dies konnte im Gegensatz dazu bei den Schaltern des Typs B, falls sie diastereomerenrein vorlagen, nicht beobachtet werden. Das bedeutet, dass die *E*- und *Z*-Form der Schalter des Typs B nahezu identische Absorptionsspektren aufweisen.

In allen Fällen, außer beim unsubstituierten methylenverbrückten System OS-2, war die thermische *P/M*-Isomerisierung sehr schnell und lag in der Größenordnung von 2-6 Minuten. Nach dieser Zeit wurde entweder eine vollständige Rückkehr zur reinen *P*-Form oder das Erreichen eines stationären Zwischenzustands beobachtet. Nach dem Ende der photochemischen Anregung wurden die Proben über 12 h bei RT stehen gelassen, dann erneut das UV/VIS-Spektrum aufgenommen und mit den ursprünglichen Absorptionsspektren verglichen. Dabei zeigte sich, dass die beiden Absorptionsspektren der Proben fast identisch waren. Ein genauer Vergleich der beiden Absorptionmessungen zeigte,

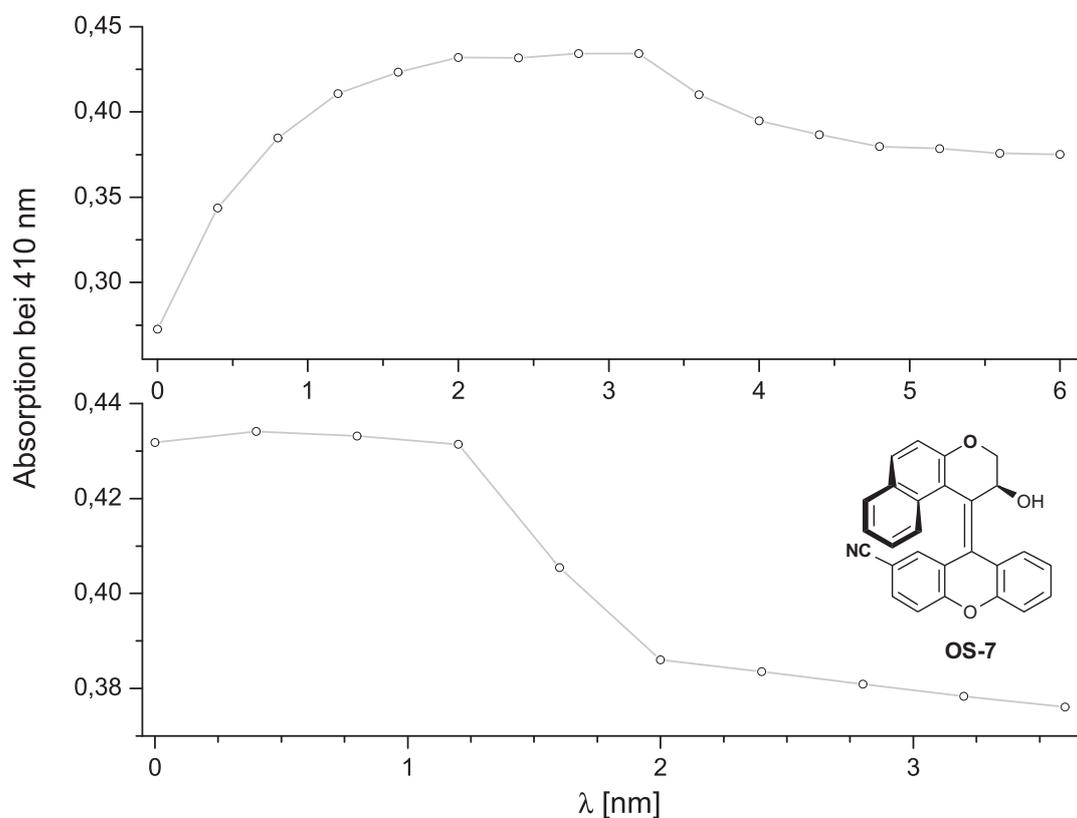


Abbildung 132: Schaltvorgang von OS-7 unter Bestrahlung. Unten wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt. Keine vollständige photochemische und thermische Rückkehr zur *P*-Form.

dass die Ursache der beobachteten Differenzen vermutlich eine Probenzusammensetzung war, die nicht vollständig reines *P*-Diastereomer enthielt. Da die Änderungen exakt den beobachteten Änderungen bei photochemischer Anregung entsprachen, ist eine nicht diastereomerenreine Probe die wahrscheinlichste Ursache. Ob dies an einer Anregung durch das UV-Spektrometer oder nicht vollständiger thermischer *P/M*-Isomerisierung aus dem Zwischenzustand liegt, konnte aber nicht geklärt werden. Das bedeutet, dass die in vielen Fällen beobachtete Zwischenstufe wahrscheinlich nicht eine Zersetzung des Schalters bedeutet, sondern es sich stattdessen um ein metastabiles Intermediat (angeregter Zustand oder Konformer) handelt. Die genaue Ursache oder der Mechanismus bleiben jedoch noch ungeklärt.

Abgesehen von einer Bestrahlung der Proben mit einer Hg/Xe-Lampe als Photonenquelle wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis T. Lenzer und K. Oum auch eine Untersuchung von OS-2 durch alternierende Laserbestrahlung bei einer Wellenlänge von 308 und 390 nm durchgeführt.

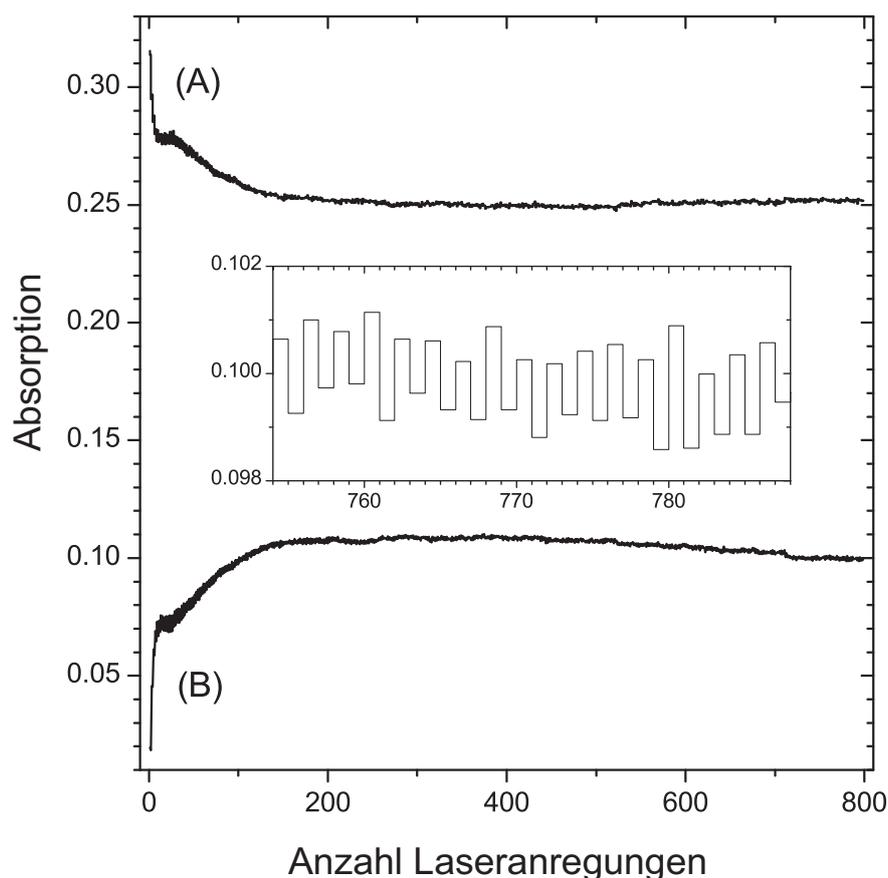


Abbildung 133: Photochemisches Schaltexperiment von OS-2 unter Verwendung alternierender Laseranregungen. Kurve (A) entspricht dem Anteil an *P*-Diastereomer, Kurve (B) dem Anteil an *M*-Form. Die Vergrößerung zeigt einen Ausschnitt aus dem späten Teil von (B) nach Erreichen des photostationären Gleichgewichts.

Die kompletten UV/VIS-Spektren wurden nach jedem Laserschuss aufgenommen, normiert und in den Regionen 314-340 nm (A) and 360-377 nm (B) integriert. Kurve (A) entspricht dem Anteil an *P*-Diastereomer, Kurve (B) dem Anteil an *M*-Form. Nach Anregung der reinen *P*-Form wurde nach ca. 150 Laserpulsen ein photostationäres Gleichgewicht unter den gewählten Bedingungen erreicht. Die Konzentration der *P*-Form nimmt ab (A) unter Zunahme der Menge des *M*-Diastereomers (B). Eine Vergößerung zeigt ein charakteristisches Stufenmuster, welches mit einem reversiblen Schaltvorgang $P \rightarrow M$, induziert durch die alternierende Laserbestrahlung, übereinstimmt. Es konnten so bis zu 3000 Schaltvorgänge ohne Ermüdung des Schalters erreicht werden (in Abb. 133 sind nur 800 Schaltvorgänge dargestellt). Der Grund für das verzögerte Erreichen des photostationären Gleichgewichts ist wahrscheinlich hauptsächlich auf die unterschiedlichen Energien der beiden Lasersysteme zurückzuführen.

Das im Nanosekundenbereich ablaufende Schaltexperiment zeigt, dass der photoinduzierte Umwandlungsprozess zwischen den diastereomeren Formen instantan und reversibel ist. Die charakteristische Absorptionsdifferenz der beiden Isomere erlaubt einen guten Kontrast und ausreichende Sensitivität für eine Beobachtung des Schaltvorgangs.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass lediglich OS-2 potentiell eine technische Anwendung als molekularer Schalter finden kann, da bei den anderen synthetisierten Schaltern des Typs B und A die thermische *P/M*-Isomerisierung zu schnell verläuft. Die Photochemie der untersuchten Systeme ist jedoch hochkomplex, was sich besonders in dem interessanten Auftreten einer Zwischenstufe beobachten ließ. Da keine vergleichbaren Prozesse beim Stilben als Modellsystem bekannt sind, kann der Mechanismus der photochemischen *E/Z*-Isomerisierung unter Umständen über komplett andere Zustände verlaufen. Die bereits durch das UV/VIS-Spektrometer beeinflussten molekularen Schalter weisen sehr hohe Quantenausbeuten Φ des Schaltprozesses auf, was eine wünschenswerte Eigenschaft für eine technische Anwendung ist. Die Tatsache, dass diese Systeme im langwelligen UV-Bereich absorbieren, ist jedoch noch ein Nachteil, da so das Tageslicht zu einer Isomerisierung führen kann. Dies kann durch weitere Studien zum Einfluss von Substituenten auf das Absorptionsspektrum jedoch eventuell noch unterbunden werden. Der CF_3 -substituierte Schalter OS-3 wies keinerlei Schalteigenschaften auf, auch zeigten manche Systeme nur eine geringe Veränderung ihres transienten Absorptionsspektrums unter Lichteinwirkung. Aufgrund der zu Beginn dieses Kapitels ausführlich diskutierten Konkurrenzprozesse wird die Quantenausbeute bei diesen Systemen so weit gesenkt, dass nur ein Bruchteil der angeregten Moleküle tatsächlich eine *E/Z*-Isomerisierung durchläuft. Die Substituenteneffekte sind bei den statischen Absorptionsspektren sehr gering ausgeprägt. Die transienten Absorptionsspektren zeigten jedoch drastische Un-

terschiede bei den verschieden substituierten molekularen Schaltern. Auch wenn sich noch keine Möglichkeit zur genauen Vorhersage der Schalteigenschaften unterschiedlich substituierter Systeme zeigt, scheinen vor allem donorsubstituierte Alkene die größten Effekte unter Lichteinfluss zu zeigen.

7 Zusammenfassung

Molekulare Schalter sind ein vielversprechender Ansatz für die zukünftige Datenspeicherung, vor allem wenn man den Aspekt des ständigen Fortschreitens der Miniaturisierung berücksichtigt. Zusätzlich zu der noch relativ geringen photochemischen Belastbarkeit mangelt es an effizienten Syntheseverfahren für entsprechende photoschaltbare Moleküle. Die Entwicklung eines effizienten synthetischen Zugangs zu diesen Verbindungen war eines der Ziele dieser Dissertation. Es konnten sowohl Cyclohexenyl-basierte helicale Alkene (Schalter des Typs A) als auch komplett aromatische Systeme erfolgreich synthetisiert werden (Schalter des Typs B). Neben den unsubstituierten Systemen gelang zusätzlich die Einführung von Elektronendonator- wie auch -akzeptorsubstituenten in die untere Ringstruktur.

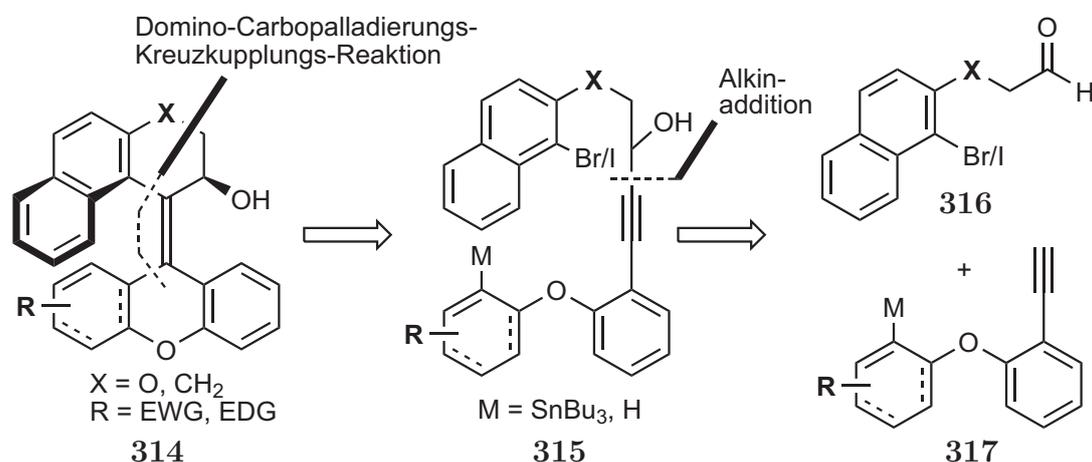


Abbildung 134: Retrosynthetischer Ansatz der Schalter des Typs A und B.

Mit den synthetisierten Molekülen wurden Studien der photophysikalischen Eigenschaften durchgeführt. Dazu wurden UV/VIS-Absorptionsspektren aufgenommen und deren Entwicklung bzw. Änderungen unter Anregung mit verschiedenen Lichtquellen untersucht.

7.1 Synthese von Schaltern des Typs A

Die Synthese der Cyclohexenyl-abgeleiteten Schalter des Typs A basierte auf einer im Arbeitskreis von L.F. Tietze entwickelten Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion, welche bereits erfolgreich zum Aufbau des racemischen Alken-Grundgerüsts eingesetzt wurde (s. Abb. 53, S. 48).¹³⁴

Der Aufbau der für die Verknüpfungen benötigten oberen Bausteine **200**, **308**, **248** und **275** gelang in zwei bis drei Schritten, ausgehend von den kommerziell erhältlichen

Naphthylderivaten **202**, **250** und **231**, mit mäßigen bis guten Ausbeuten von 34-80%.

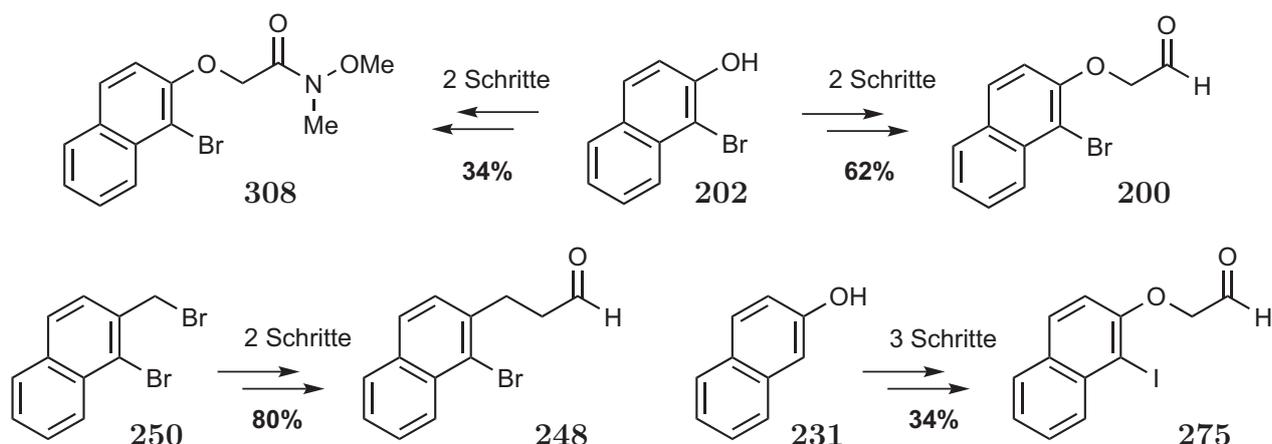


Abbildung 135: Synthese der oberen Bausteine.

Das Alkin **209** wurde über die in Abbildung 136 angegebene Route synthetisiert. Nach der Oxidation von 1,3-Cyclohexadien mit *m*CPBA wurde das Epoxid mit *o*-Iodphenol in basischem Medium geöffnet. Anschließend folgte eine TBS-Schätzung der freien OH-

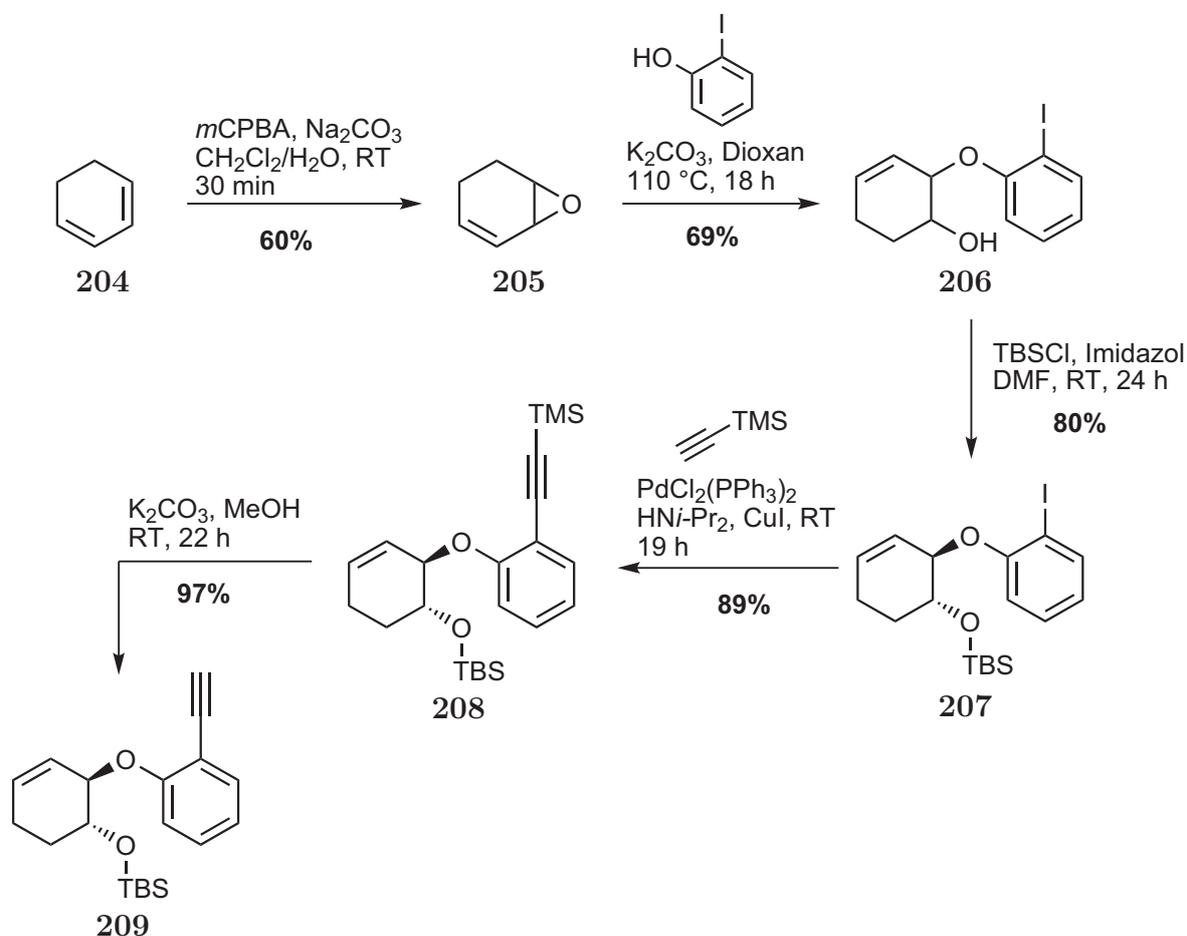


Abbildung 136: Synthese von (*rac*)-**209**.

Gruppe, eine Sonogashira-Reaktion zur Verknüpfung des geschützten Alkins und die Desilylierung von **208**, um (*rac*)-**209** mit 29% Gesamtausbeute über 5 Stufen zu erhalten. Die Kupplung des Aldehyds **200** mit dem Alkin **209** erfolgte nach Deprotonierung des aciden Alkinprotons unter Bildung einer 1:1-Mischung der *syn*- und *anti*-Diastereomere des Propargylalkohols **210** in 87% Ausbeute. Die anschließende Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion der Diastereomerenmischung führte zu den racemischen Doppelbindungsisomere **211** und **212** als 1:1-Mischung sowie dem Acenaphthylen **213**. Hierbei liefert der *syn*-konfigurierte Alkohol **210** das gewünschte Alken, während das *anti*-Diastereomer zum Acenaphthylen **213** abreagierte. Als Katalysator wurde der Palladacyclus **144** verwendet.

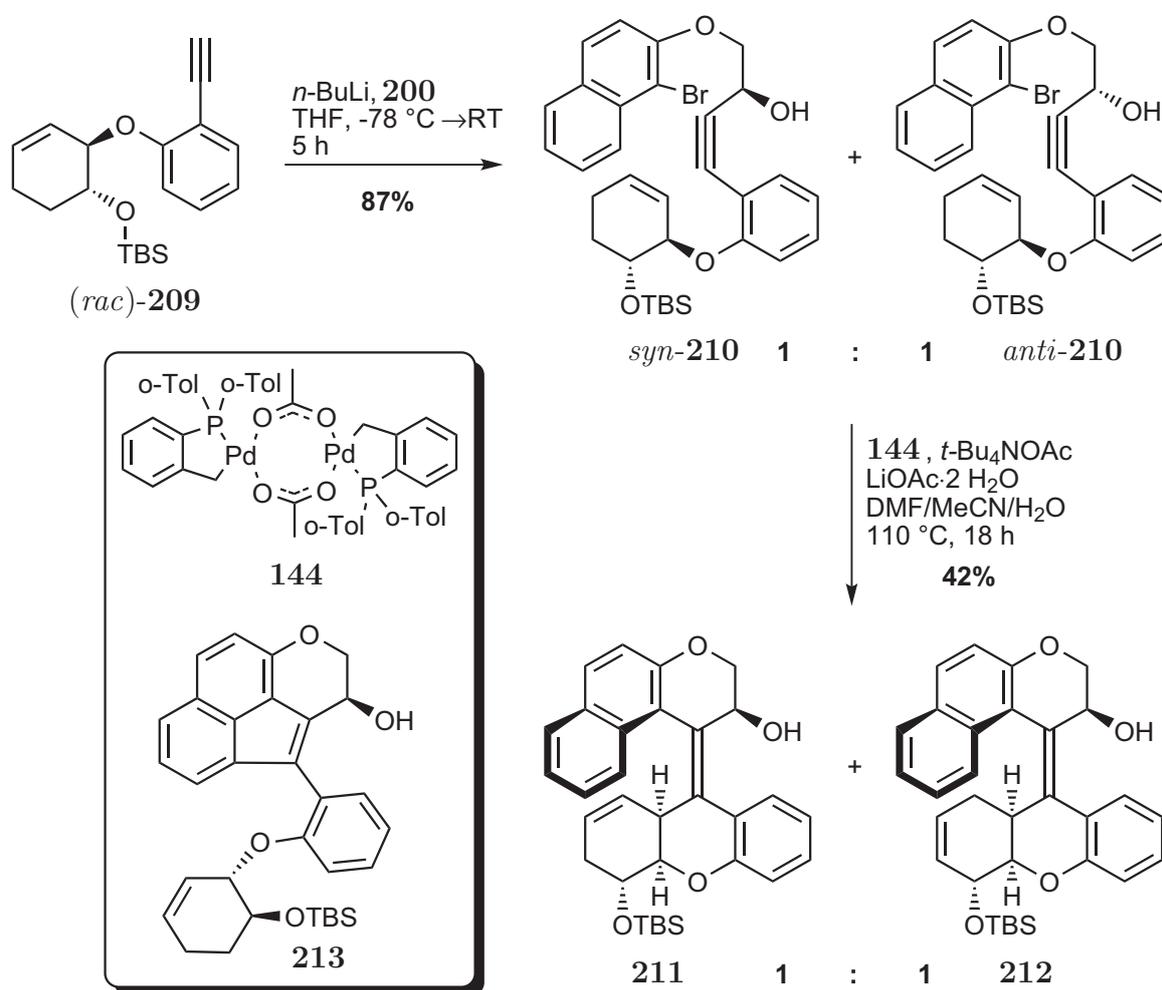


Abbildung 137: Synthese von (*rac*)-**211** und (*rac*)-**212**.

Versuche zu einer enantioselektive Synthese von **211/212** waren weniger erfolgreich und erlaubten nur einen Enantiomerenüberschuss von 35%. Die silylgeschützten Alkene (*rac*)-**211** und (*rac*)-**212** wurden mit TBAF entschützt und die Alkene (*rac*)-**215** erhalten.

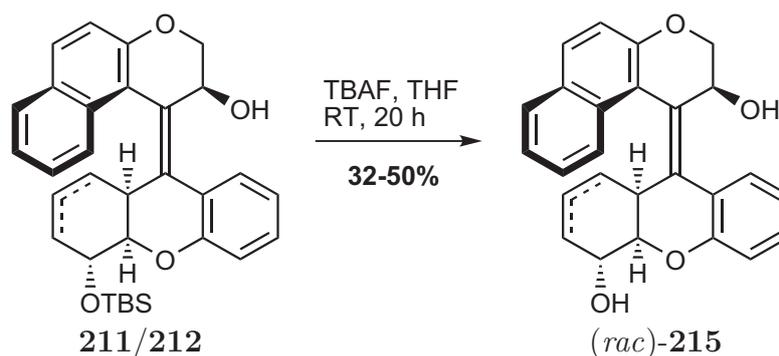


Abbildung 138: Synthese von (rac)-215.

7.2 Synthese von Schaltern des Typs B

Die Synthese der aromatischen Schalter des Typs B basierte auf einer Domino-Carbopalladierung/Stille-Reaktion als Schlüsselschritt. Das für die Kupplung mit den Aldehyden **200** und **248** sowie dem Weinreb-Amid **308** benötigte Alkin **254** wurde in 6 Schritten, ausgehend von 2-Bromphenol und 2-Fluornitrobenzol dargestellt.

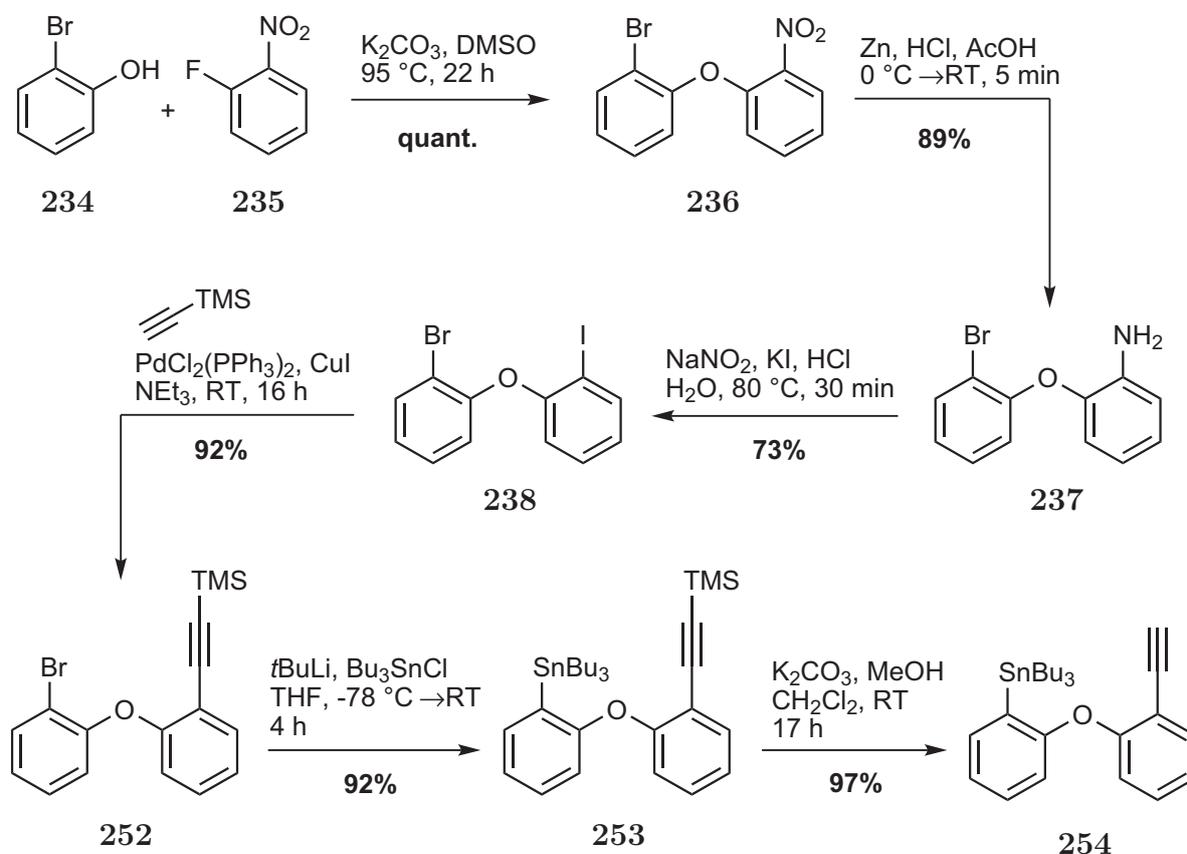


Abbildung 139: Synthese von 254.

Die enantioselective Synthese der unsubstituierten Propargylalkohole (*S*)-**255** und (*R*)-**256** erfolgte über zwei Routen. Entweder fand eine Kupplung des Alkins **254** mit dem methylen- oder O-verbrückten Aldehyd **248** bzw. **200** und anschließende Dess-Martin-Oxidation zu den Ketonen **306** und **311** statt. Alternativ konnte **306** auch durch direkte Verknüpfung mit dem Weinreb-Amid **308** dargestellt werden. Nachfolgend wurde die Ketofunktion mit dem Ru-basierten Noyori-Katalysator **313** in einer Transferhydrierung zu den enantiomerenangereicherten Alkoholen **255** und **256** umgesetzt.

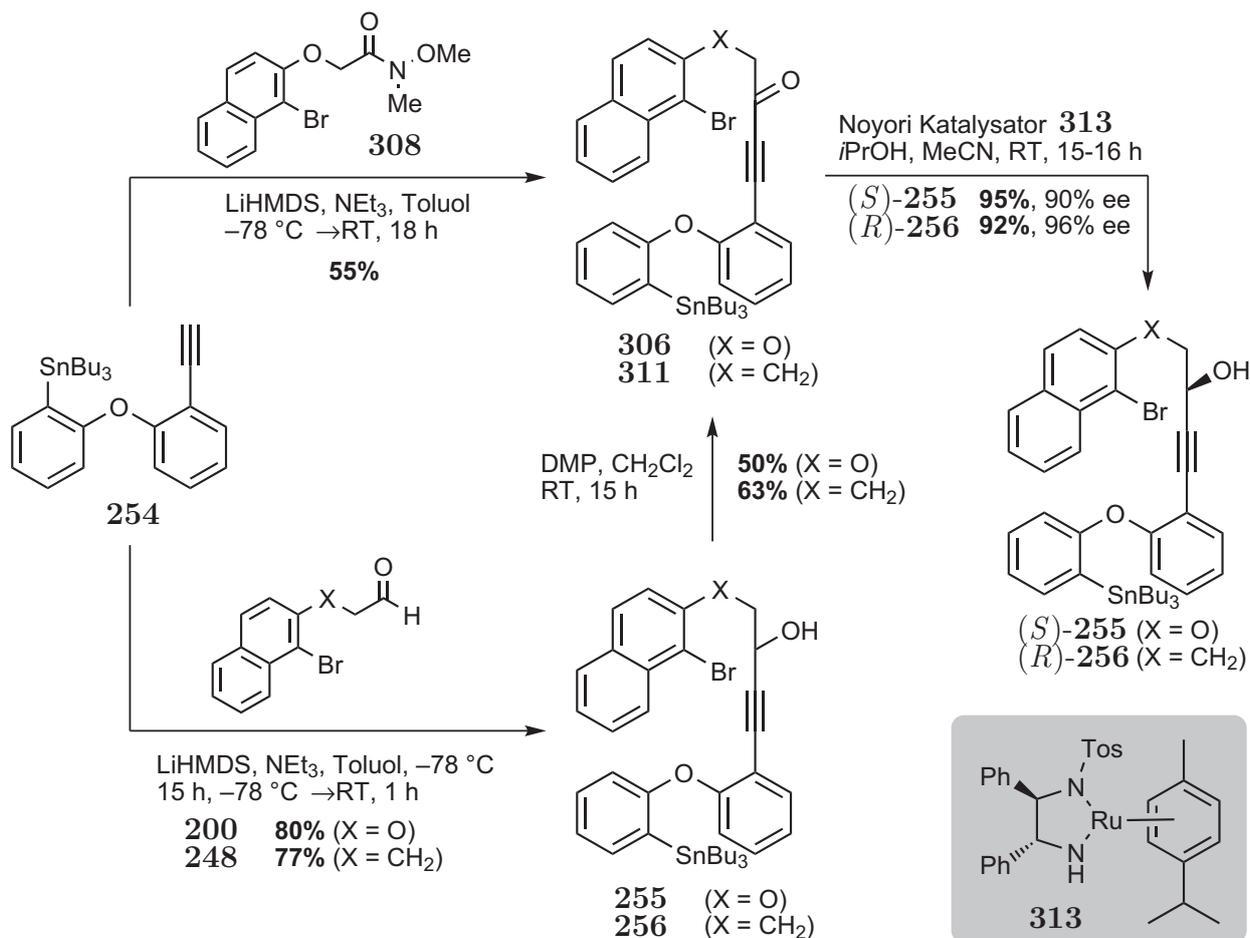


Abbildung 140: Enantioselective Synthese von (*S*)-**255** und (*R*)-**256**.

Die Propargylalkohole wurden ohne Verlust des Enantiomerentüberschusses in einer Domino-Carbopalladierungs/Stille-Reaktion nachfolgend in die helicalen, tetrasubstituierten Alkene (*P,S*)-**197** und (*P,R*)-**257** überführt. Die Dominoreaktion ist vollständig diastereoselektiv. Vermutlich ist dies auf eine Koordination der freien OH-Gruppe an das Metallzentrum des durch oxidative Addition intermediär gebildeten Pd-Komplexes zurückzuführen (vgl. Abb. 77, S. 73). Das Stereozentrum im Substrat diktiert somit die räumliche Orientierung des Komplexes und ermöglicht die diastereoselektive Reaktionsführung in der Carbopalladierung und der abschließenden Stille-Reaktion.

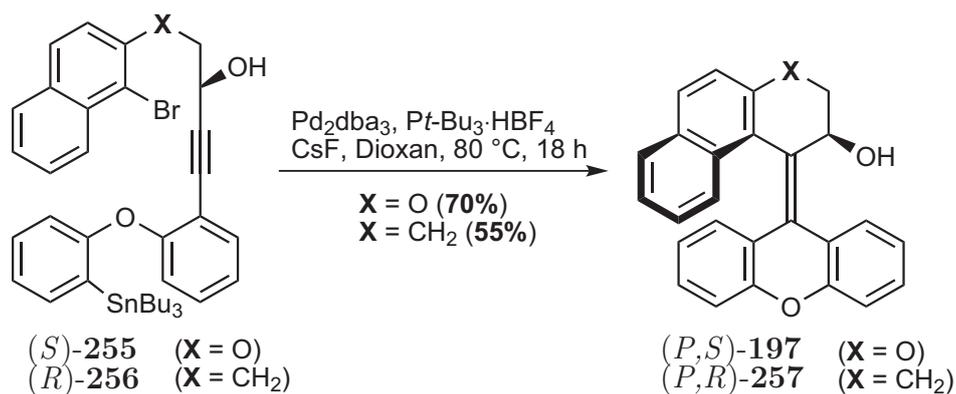
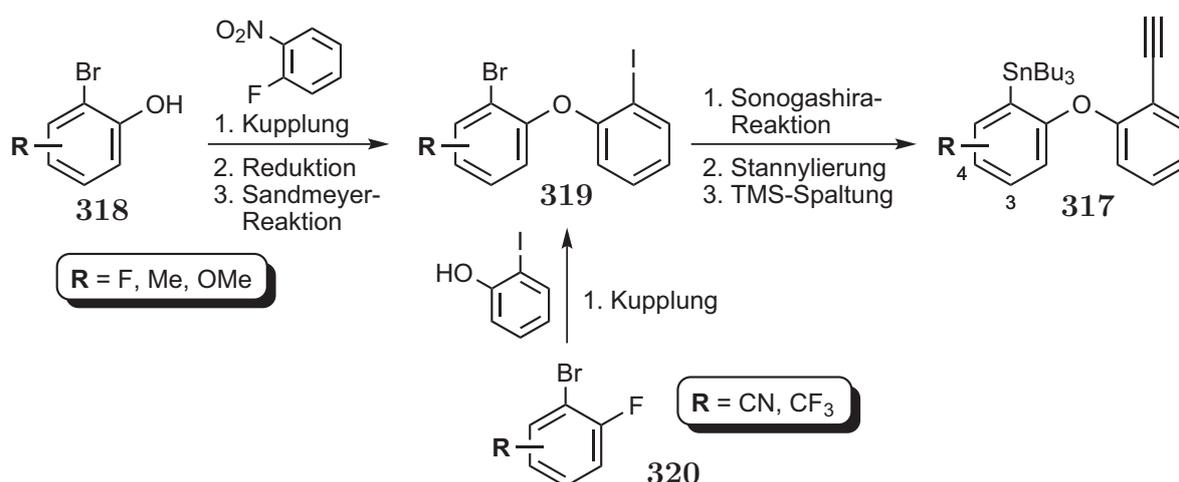


Abbildung 141: Synthese der am Aromaten unsubstituierten Alkene **197** und **257**.

Um den Einfluss elektronischer Effekte auf die Schalteigenschaften zu untersuchen, wurden auch substituierte Schalter des Typs B synthetisiert. Die Reaktionsfolge zum Aufbau der Alkine **317** beruht auf dem für **254** beschriebenen Prinzip (s. Tabelle 37).



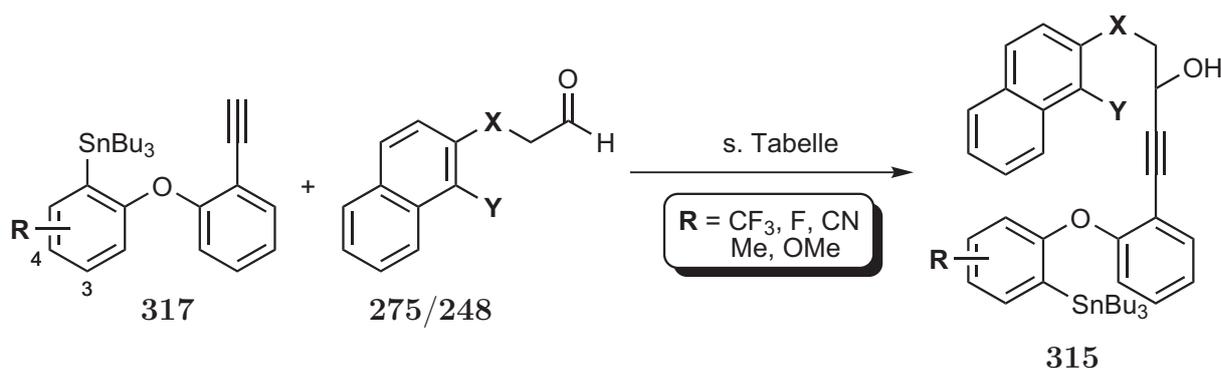
Eintrag	R ^a	Gesamtausbeute [%] (4/6 Schritte)
1	4-CF ₃	74 (360)
2	3-F	39 (361)
3	4-CN	26 (362)
4	4-Me	30 (364)
5	4-OMe	39 (365)

^a Die Position der Substituenten wird nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben.

Tabelle 37: Darstellung der Alkine **360-365**.

Abhängig vom Rest **R** besteht die Syntheseroute dabei aus 6 oder 4 Schritten. Bei Elektronendonoren-Substituenten wird das entsprechende Bromphenol mit Fluornitrobenzol gekuppelt, zum Amin reduziert und in einer Sandmeyer-Reaktion umgesetzt. Die

akzeptorsubstituierten Bausteine **320** sind dagegen elektronenarm genug, um direkt eine nucleophile aromatische Substitution zu ermöglichen. Das fluorsubstituierte System **318** musste ebenfalls über die Dreistufensequenz zu **319** umgesetzt werden, da aufgrund einer zweifachen Fluorsubstitution in **320** Selektivitätsprobleme auftraten. Die Alkine wurden zur Bildung der Substrate für die Domino-Reaktion mit dem iodsubstituierten Aldehyd **275** bzw. dem methylenverbückten Naphthylderivat **248** gekuppelt.



Eintrag	R ^a	Aldehyd (X,Y)	Produkt	Ausbeute [%]
1	4-CF ₃	275 (O,I)	367	77
2		248 (CH ₂ ,Br)	368	24
3	3-F	275 (O,I)	370	61
4		248 (CH ₂ ,Br)	371	77
5	4-CN	275 (O,I)	373	82 ^b
6		248 (CH ₂ ,Br)	374	63 ^b
7	4-Me	275 (O,I)	376	65
8		248 (CH ₂ ,Br)	377	63
9	4-OMe	275 (O,I)	378	56
10		248 (CH ₂ ,Br)	379	58

Alkin (1.5 Äq.), LiHMDS (1.5 Äq.), -78 °C→RT, 2 h; dann bei -78 °C Aldehyd (1.0 Äq.), 15 h; ^a Die Position der Substituenten wird nach der in der Abbildung gezeigten Nummerierung angegeben; ^b Die Reaktion wurde während der gesamten Dauer auf -78 °C gehalten.

Tabelle 38: Addition der Alkine **317** an die Aldehyde **275** und **248**.

Anschließend wurden die Verbindungen **367-379** in der Domino-Reaktion zu den jeweiligen tetrasubstituierten Alkenen **380** und **382-387** umgesetzt. Die für unsubstituierte Systeme erfolgreich etablierten Bedingungen lieferten nur bei den donorsubstituierten Alkoholen **376-379** die entsprechenden Produkte in guten Ausbeuten. Für die akzeptorsubstituierten Dominovorstufen wurde das *N*-heterocyclische Carben IPr·HCl (**82**) als Ligand eingesetzt, um zu den helicalen Alkenen zu gelangen. Manche der Alkene wurden als *E/Z*-Mischung erhalten, was an einer schnell ablaufenden photoinduzierten *E/Z*-Isomerisierung während der Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte liegt. Die methylenverbückten Substrate **371**, **377** und **379** zersetzten sich unter den verwendeten

Reaktionsbedingungen und lieferten nicht die helicalen Alkene. Somit erhielt man die in Abbildung 142 dargestellten Schalter mit den dort angegebenen *E/Z*-Mischungsverhältnissen.

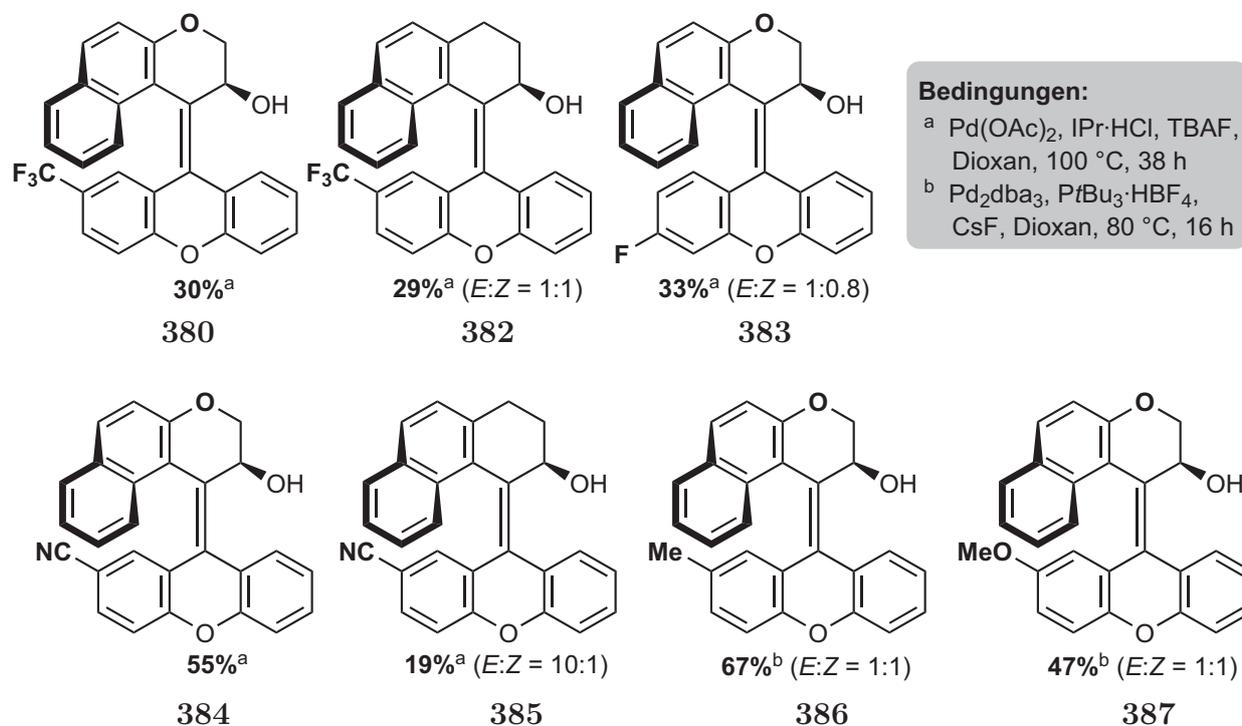


Abbildung 142: Synthetisierte substituierte Schalter des Typs B.

Zusätzlich sollten Pyridin- und Lacton-basierte molekulare Schalter synthetisiert werden. Bei den pyridinhaltigen Systemen gelang jedoch die Synthese der Alkine nicht. Der Lacton-basierte Propargylalkohol konnte in der Domino-Reaktion nicht zum gewünschten Schalter umgesetzt werden. Eine zusätzliche Funktionalisierung der unsubstituierten Systeme durch Anbringung einer Spacer-Einheit an der freien OH-Gruppe gelang zwar, der synthetisierte Ether reagierte aber nicht zum helicalen Alken. Eine direkte Verknüpfung mit der OH-Gruppe des helicalen Alkens war erstaunlicherweise nicht möglich.

7.3 Photophysikalische Untersuchungen

Alle synthetisierten Schalter des Typs A und B wurden auf ihre statischen und dynamischen photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Substitutionsmuster von Schaltern des Typs B keinen offensichtlichen Einfluss auf die Anzahl und Verteilung der Absorptionsmaxima hat. Den größten Einfluss auf die UV/VIS-Spektren hat die Brückeneinheit X. Die O-verbrückten Systeme zeigen deutlich rotver-

schobene Absorptionsmaxima um 350-380 nm im Vergleich zu den CH₂-verbrückten Alkenen, welche eher im kurzwelligen Bereich absorbieren (320-330 nm).

Abhängig von den Substituenten wurden die Schalteigenschaften der synthetisierten Systeme untersucht (siehe Tabelle 39).

Schalter ^a	λ^b [nm]	t [min] (P→M)	Verlauf
OS-1 (O-H)	380	5.3	normaler Verlauf ^c
OS-2 (CH ₂ -H)	400	6.0	normaler Verlauf ^c
OS-3 (O-CF ₃)	-	-	schaltet nicht
OS-4 (CH ₂ -CF ₃)	325	3.6	normaler Verlauf ^c
OS-5 (O-F)	389	1.9	normaler Verlauf beim Schalten, ^c keine komplette thermische Rückkehr zur <i>P</i> -Form
OS-7 (O-CN)	410	3.2	keine komplette photochemische & thermische Rückkehr zur <i>P</i> -Form
OS-8 (CH ₂ -CN)	328	2.8	keine komplette thermische Rückkehr zur <i>P</i> -Form
OS-9 (O-Me)	394	ca. 8	keine komplette photochemische & thermische Rückkehr zur <i>P</i> -Form
OS-11 (O-OMe)	400	3.6	keine komplette photochemische & thermische Rückkehr zur <i>P</i> -Form
OS-13 (O-OTBS)	390	1.6	normaler Verlauf ^c
OS-14 (O-OTBS)	351	>3.2	(normaler Verlauf) ^d
OS-15 (O-OH)	355	>2.5	(normaler Verlauf) ^d

^a Zur Nomenklatur, s. S. 126; ^b Zur Beobachtung des Schaltprozesses gewählte Wellenlänge; ^c Es konnte unter alternierender Bestrahlung eine vollständige reversible Umwandlung von P⇌P/M erreicht werden; ^d Es wurden zu wenig Datenpunkte für eine vergleichbare Bewertung des Schaltverlaufs aufgenommen.

Tabelle 39: Ergebnisse der Schaltuntersuchungen der synthetisierten molekularen Schalter.

Dabei zeigte sich, dass lediglich das unsubstituierte, methylenverbrückte System OS-2 (**257**) potentiell eine technische Anwendung als molekularer Schalter finden kann, da bei den anderen synthetisierten Schaltern des Typs B und A die thermische *P*/*M*-Isomerisierung zu schnell verläuft. Die Photochemie der untersuchten Systeme ist jedoch hochkomplex, was sich besonders in dem interessanten Auftreten einer Zwischenstufe beobachten ließ. Da keine vergleichbaren Prozesse beim Stilben als Modellsystem bekannt sind, kann der Mechanismus der photochemischen *E*/*Z*-Isomerisierung unter Umständen über komplett andere Zustände verlaufen. Die bereits durch das UV/VIS-Spektrometer beeinflussten molekularen Schalter weisen sehr hohe Quantenausbeuten Φ des Schaltprozesses auf, was eine wünschenswerte Eigenschaft für eine technische

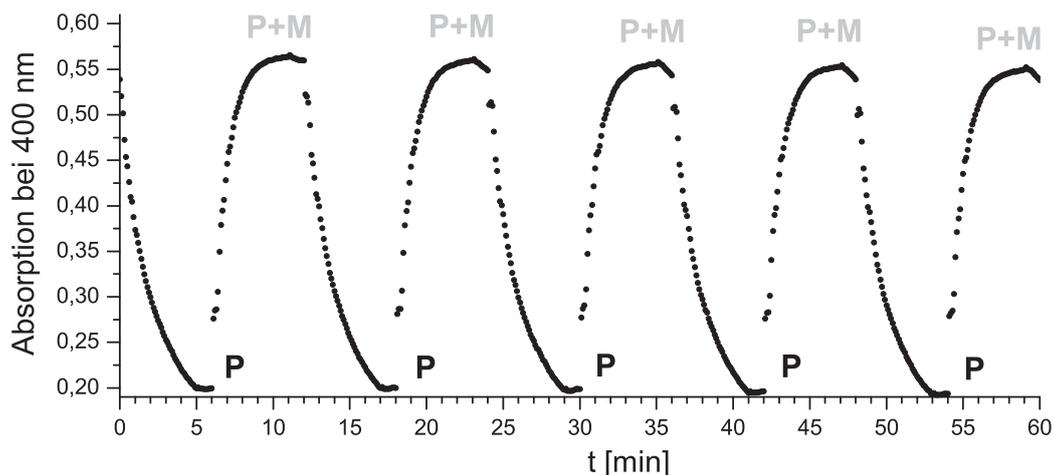


Abbildung 143: Schaltvorgang von OS-2 unter Bestrahlung.¹⁶⁵

Anwendung ist. Die Tatsache, dass diese Systeme im langwelligen UV-Bereich absorbieren, ist jedoch ein Nachteil, da so das Tageslicht zu einer Isomerisierung führen kann. Dies kann durch weitere Studien zum Einfluss von Substituenten auf das Absorptionsspektrum eventuell unterbunden werden. Der CF_3 -substituierte Schalter OS-3 (**380**) wies keinerlei Schalteigenschaften auf, auch zeigten manche Systeme nur eine geringe Veränderung ihres Absorptionsspektrums unter Lichteinwirkung. Aufgrund verschiedener Konkurrenzprozesse (Fluoreszenz, innere Konversion, intersystem crossing, intermolekulare Stoßprozesse) wird die Quantenausbeute bei diesen Systemen so weit gesenkt, dass nur ein Bruchteil der angeregten Moleküle tatsächlich eine *E/Z*-Isomerisierung durchläuft. Die Substituenteneffekte sind bei den statischen Absorptionsspektren sehr gering ausgeprägt. Die transienten Absorptionsspektren zeigten jedoch drastische Unterschiede bei den verschiedenen substituierten molekularen Schaltern. Vor allem donor-substituierte Alkene ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$) zeigen unter Lichteinfluss ein deutlich verändertes Verhalten.

Teil III

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Methoden

Die Umsetzungen wurden in ausgeheizten Glasapparaturen in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Laboratoriumsmethoden getrocknet und destilliert.¹⁶⁶ Käufliche Produkte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Metallorganische Reagenzien wurden mit Diphenyllessigsäure oder Menthol/1,10-Phenanthrolin bis zum Umschlagpunkt titriert, um die Metallionenkonzentration zu bestimmen. Das Entgasen von Lösungsmitteln geschah durch min. 10-minütiges Einleiten von Argon-Gas in die Lösung. Die Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen erfolgte unter Verwendung eines Kryostaten (*Haake* F90) oder üblichen Kühlmischungen (Trockeneis/Aceton).

Instrumentelle Analytik

¹H-NMR-Spektren: Modelle Mercury-300 (300 MHz), Unity-300 (300 MHz), Inova-500 (500 MHz) oder Inova-600 (600 MHz) der Firma *Varian*. Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ -Skala angegeben. Tetramethylsilan ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm) oder die angegebenen Lösungsmittel dienten als interner Standard. Zur Kennzeichnung der Multiplizitäten der Signale werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett) oder m_c (symmetrisches Multipllett). Verbreiterte Signale sind durch den Zusatz br gekennzeichnet. Die Spektren wurden erster Ordnung entsprechend interpretiert. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben.

¹³C-NMR-Spektren: Modelle Mercury-300 (75 MHz), Unity-300 (75 MHz) oder Inova-500 (125 MHz) der Firma *Varian*. Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ -Skala angegeben. Als interner Standard dienten Tetramethylsilan ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm) oder die angegebenen Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen sind den ¹H-breitbandentkoppelten Spektren entnommen. Falls die ¹³C-Signale andere Multiplizitäten als ein Singulett aufwiesen, wurden für die Multiplizitäten der Signale die folgenden Abkürzungen verwendet: d (Dublett), q (Quartett). Referenziert wurde auf charakteristische Signale des jeweiligen Lösungsmittels.

Drehwerte: Drehwerte wurden in einem Polarimeter Modell 241 der Firma *Perkin-Elmer* gemessen.

Massenspektren: Zur Aufnahme der EI-Spektren diente ein doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer MAT 95 der Firma *Finnigan*. ESI-Spektren wurden in einem Triplett-Quadrupol-Instrument TSQ 7000 der Firma *Finnigan*, einem Ion-Trap-Massenspektrometer LCQ der Firma *Finnigan* oder einem Time-of-Flight (micrOTOF)-Massenspektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Angegeben werden die Quotienten aus Masse zu Ladung, sowie in Klammern die relativen Intensitäten bezogen auf den Basispeak ($I = 100$). Die Messung der HRMS-Spektren erfolgte an einem 7 Tesla - Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR)-Massenspektrometer (EI/ESI-HRMS) oder einem Time-of-Flight (micrOTOF)-Massenspektrometer (ESI-HRMS) der Firma *Bruker*. Zur Aufnahme und Auswertung der Spektren diente das Programm XMASS.

Infrarotspektren: Die Infrarotspektren wurden mit dem Gerät Vector 22 der Firma *Bruker* aufgenommen. Flüssige Substanzen wurden als Film zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Presslinge gemessen. Zur Kalibrierung diente die Polystyrolbande bei 1601 cm^{-1} .

UV/VIS-Spektren: Die Aufnahmen der UV-Spektren erfolgte mit dem Gerät Lambda 2 der Firma *Perkin-Elmer*.

Mikrowellenreaktor: Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung wurden in einem SmithCreator Mikrowellenreaktor der Firma *Personal Chemistry* durchgeführt.

Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie: Zur dünnenschichtchromatographischen Reaktionskontrolle wurden DC-Fertigfolien der Firma *Merck* mit einer Schichtdicke von 0.25 mm Kieselgel verwendet. Angegeben sind R_f -Werte (Laufhöhe Substanz/Laufhöhe Lösungsmittelfront). Neben der UV-Detektion diente Vanillin-Schwefelsäure-Lösung (900 mL MeOH, 100 mL Essigsäure, 30 mL konz. H_2SO_4 und 5 g Vanillin) als Anfärbereagenz. Abkürzungen der Laufmittel sind PE (Pentan), PET (Petrolether, 30-70 °C Fraktion) sowie EtOAc (Ethylacetat).

Säulenchromatographie: Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden unter erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie bei Drücken von 100 - 500 kPa) wurden mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0.040–0.063 mm) der Firma *Merck* durchgeführt.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie: Die analytischen Experimente erfolgten auf einer HPLC-Anlage der Firma *Jasco* bestehend aus einem Vierkanalentgaser DG

1580-54, einer Vierkanalgradientenmischkammer LG-1590-04, einer Lösungsmittelpumpe PU-2080, einem Multiwellenlangendetektor MD-2010 Plus und einer Steuerung LC-Net II/ADC. Zusätzlich war ein automatischer Probenwechsler AS-2055 derselben Firma verbaut. Zur Bedienung, Datenerfassung und Datenauswertung wurden die Computerprogramme Borwin PDA, HSS 2000 und Borwin Chromatography der Firma *Jasco* eingesetzt. Für analytische Messungen zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen an chiralen Normalphasen wurden die Fertigsäulen Chiralcel OD-H und Chiralpak IB (jeweils 250 x 4.6 mm, 5 μm) der Firma *Daicel* verwendet.

Für präparative HPLC-Trennungen wurde ebenfalls eine Anlage der Firma *Jasco* verwendet. Diese bestand aus zwei Lösungsmittelpumpen PU-2087 PLUS, einer Mischkammer (Normalphase 1000 μl , Umkehrphase 5000 μL), einer Steuereinheit LC-Net II/ADC und einem UV-Detektor UV-2075 PLUS. Zur Steuerung und Auswertung wurden die Computerprogramme Borwin Chromatography und HSS-2000 verwendet. Für die Trennung von Enantiomeren an chiraler Normalphase wurde die Fertigsäule Chiralpak IA (250 x 20 mm, 5 μm) von *Daicel* eingesetzt. Zur Trennung von Substanzgemischen und Diastereomeren wurde als achirale Umkehrphase eine Kromasil 100 C-18 (250 x 20 mm, 7 μm) der Firma *Jasco* verwendet.

2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV1: Addition des Alkins an den Aldehyd - Bedingungen I

NEt₃ (10.00-15.00 Äq.) wurde zu einer LiHMDS-Lösung (1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) gegeben und auf -78 °C gekühlt, anschließend wurde eine Lösung des Alkins (1.50 Äq.) in Toluol (25-50 mL/mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde bei -78°C (15 min) und -60 °C (15 min) gerührt, man liess über 30 min auf RT erwärmen und für 1 h auf RT rühren. Nachdem die Lösung erneut auf -78 °C gekühlt wurde, fügte man eine Lösung des Aldehyds (1.00 Äq.) in Toluol (20-80 mL/mmol) mittels Spritzenpumpe langsam über ca. 10 h hinzu. Nachdem man für 5 h auf dieser Temperatur rührte, liess man die Lösung über 3 h auf RT erwärmen und stoppte die Reaktion durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung (~70 mL/mmol) und H₂O (~70 mL/mmol). Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 140 mL/mmol) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc, 20:1) ergab das Produkt.

AAV2: Addition des Alkins an den Aldehyd - Bedingungen II

NEt₃ (10.00 Äq.) wurde zu einer LiHMDS-Lösung (1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) gegeben und auf -78 °C gekühlt, anschließend wurde eine Lösung des Alkins (1.50 Äq.) in Toluol (25-50 mL/mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde für 2 h bei -78°C gerührt. Danach fügte man eine Lösung des Aldehyds (1.00 Äq.) in Toluol (20-80 mL/mmol) mittels Spritzenpumpe langsam über ca. 10 h hinzu. Nachdem man für 5 h auf dieser Temperatur rührte, liess man die Lösung über 3 h auf RT erwärmen und stoppte die Reaktion durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung (~70 mL/mmol) und H₂O (~70 mL/mmol). Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 140 mL/mmol) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc, 20:1) ergab das Produkt.

AAV3: Pd-katalysierte Domino-Reaktion - Methode nach Fu

Eine Mischung von Pd₂dba₃ (0.05 Äq.), PtBu₃·HBF₄ (0.10 Äq.) und CsF (2.20 Äq.) in Dioxan (0.2 mL) wurde für 5 min bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Stannans (1.00 Äq.) in Dioxan (30 mL/mmol) hinzugefügt und in einem vorgeheizten Ölbad für 18-20 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden ges. NH₄Cl-Lösung (~70 mL/mmol) und H₂O (~70 mL/mmol) hinzugegeben, die Mischung mit

EtOAc (3 x 140 mL/mmol) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , PE/EtOAc 8:1), um das Alken zu isolieren.

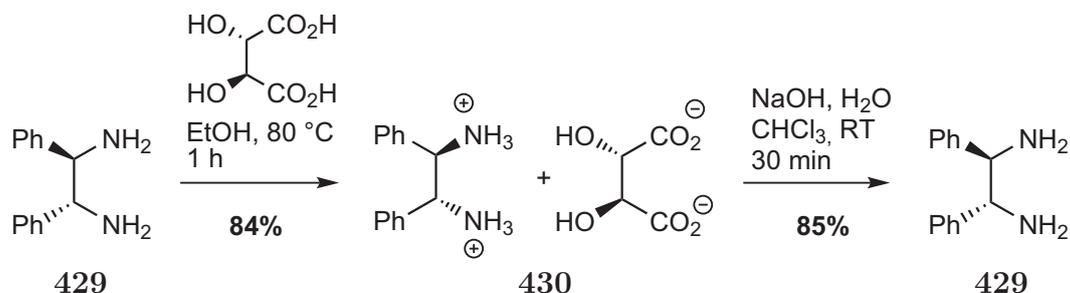
AAV4: Pd-katalysierte Domino-Reaktion - Methode nach Nolan

Ein Schlenkfinger wurde mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.10 Äq.), $\text{IPr}\cdot\text{HCl}^{167}$ (**82**, 0.10 Äq.) sowie einer Lösung des Stannans (1.00 Äq.) in Dioxan (30 mL/mmol) befüllt. Nach Zugabe einer Lösung von TBAF (2.10 Äq., 1.00 M in THF) wurde die Lösung für 36-38 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde auf RT gekühlt und nach Zugabe einer 2 M KF-Lösung (1 mL) und EtOAc (1 mL) für 1-3 h gerührt. NH_4Cl -Lösung (~70 mL/mmol) und H_2O (~70 mL/mmol) wurden hinzugefügt, die Mischung mit EtOAc (3 x 140 mL/mmol) extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , PE/EtOAc 8:1), um das Alken zu erhalten.

3 Synthese verwendeter Reagenzien

3.1 Noyori-Katalysator

3.1.1 (*R,R*)-1,2-Diphenylethylamin



Eine Mischung von enantiomerenangereichertem *trans*-Diphenylamin (4.00 g, 8.84 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH (21.5 mL) wurde bis zum vollständigen Lösen des Edukts bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von D-(–)-Weinsäure (2.83 g, 18.84 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH (21.5 mL) via Transferkanüle ließ man die Mischung auf RT abkühlen. Die Mischung wurde filtriert und der Filterkuchen mit EtOH (2 x 6 mL) gewaschen, restliches Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Zur Umkristallisation wurde der Feststoff in siedendem Wasser (22 mL) gelöst, EtOH (22 mL) hinzugegeben und das Produkt nach Kühlen auf RT in Form von farblosen Kristallen erhalten. Die Umkristallisation wurde insgesamt drei Mal durchgeführt, um das kristalline Salz in 84% Ausbeute zu liefern (5.72 g, 15.79 mmol).

Zur Freisetzung des Amins wurde das Aminsalt (5.72 g, 15.79 mmol, 1.00 Äq.) in H₂O (70 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 50%iger NaOH-Lösung (5.5 mL) versetzt. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ (40 mL) wurde das Zweiphasengemisch für 30 Minuten gerührt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Hexan wurde das Produkt in Form von farblosen Kristallen (2.86 g, 13.49 mmol, 85%) erhalten.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 103.1^\circ$ (MeOH, $c = 3.00$).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} [ppm] = 1.54 (s, 4H, 1-NH₂, 2-NH₂), 4.07 (s, 2 H, 1-CH, 2-CH), 7.09-7.31 (m, 10H, Ar-CH).

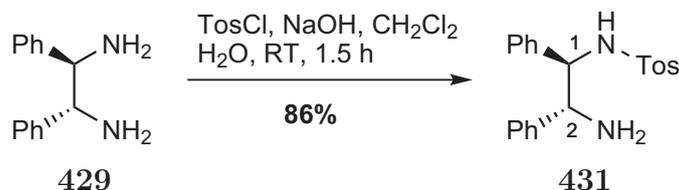
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_{C} [ppm] = 61.9 (C-1, C-2), 126.8, 126.9, 128.1, 143.3 (12 x C-Ar).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 447.2 (35) [2 x M+Na]⁺, 425.3 (100) [2 x M+H]⁺, 235.1 (32) [M+Na]⁺, 213.1 (50) [M+H]⁺.

HRMS für $C_{14}H_{16}N_2$: ber. 365.1329 $[M-H]^-$, gef. 365.1325 [ESI-HRMS].

$C_{14}H_{16}N_2$ (212.29).

3.1.2 *N*-((1*R*,2*R*)-2-Amino-1,2-diphenylethyl)-4-methylbenzylsulfonamid ((*R,R*)-TosDPEN)



Eine 1 M NaOH-Lösung (0.80 mL, 0.801 mmol, 1.70 Äq.) wurde zu einer Lösung von (*R,R*)-Diphenylethylamin (100 mg, 0.471 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (1 mL) gegeben. Eine Lösung von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (90 mg, 0.471 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (2 mL) wurde anschließend per Spritzenpumpe über 1 h hinzugefügt und für 1.5 h gerührt. Nach der Zugabe von H_2O (10 mL) und CH_2Cl_2 (10 mL) wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 10 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PEt/Et₂O 2:1+0.6% NEt₃→EtOAc) wurde das Produkt als weißer Feststoff (148 mg, 0.403 mmol, 86%) erhalten.

$R_f = 0.38$ (Et₂O).

$[\alpha]_D^{20} = -29.5^\circ$ ($CHCl_3$, $c = 1.00$).

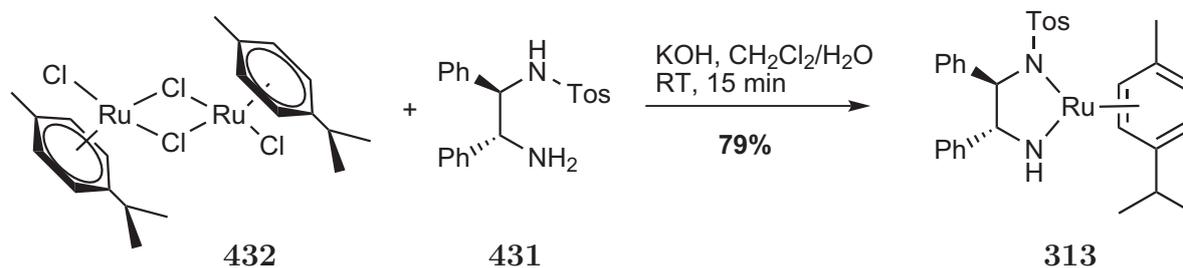
¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 1.45 (*s_{br}*, 2 H, 2-NH₂), 2.30 (*s*, 3 H, SO₂-C₆H₄-CH₃), 4.11 (*d*, $J = 5.2$ Hz, 1 H, 1-CH), 4.35 (*d*, $J = 5.2$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.05 (*s_{br}*, 1 H, 1-NH), 6.95 (*d*, $J = 8.0$ Hz, 2 H, Ar-CH), 7.02-7.21 (*m*, 10 H, Ar-CH), 7.29 (*d*, $J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 21.5 (SO₂-C₆H₄-CH₃), 60.5 (C-2), 63.2 (C-1), 126.4, 126.8, 126.9, 127.2, 127.3, 128.1, 128.3, 129.0, 137.0, 139.2, 141.3, 142.4 (18 x C_{Ar}).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 365.1 (100) $[M-H]^-$.

HRMS für $C_{21}H_{22}N_2O_2S$: ber. 365.1329 $[M-H]^-$, gef. 365.1325 [ESI-HRMS].

$C_{21}H_{22}N_2O_2S$ (366.48).

3.1.3 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(R,R)\text{-TosDPEN}]$ (Noyori-Katalysator 313)

Nach Zugabe von CH_2Cl_2 (1 mL) zu $[(\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2)]$ (42 mg, 0.068 mmol, 0.50 Äq.), (R,R) -TosDPEN (50 mg, 0.136 mmol, 1.00 Äq.) und KOH (54 mg, 0.955 mmol, 7.00 Äq.) wurde die Mischung 10 Minuten bei RT gerührt. H_2O (1 mL) wurde hinzugegeben und für weitere 10 Minuten gerührt bis sich die orange Lösung komplett dunkelviolet gefärbt hatte. Nach Zugabe von CH_2Cl_2 (10 mL) und H_2O (10 mL) wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit H_2O (10 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über CaH_2 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, um das Produkt als tiefvioletten Feststoff (65 mg, 0.107 mmol, 79%) zu erhalten.

Nach Darstellung der Katalysatorspezies ließ man den Feststoff 2-7 Tage bei RT in einer Luftatmosphäre ruhen, bevor er verwendet wurde.

MS (FD): m/z (%) = 1200.0 (100) $[2 \times \text{M}]^+$, 600.2 (52) $[\text{M}]^+$.

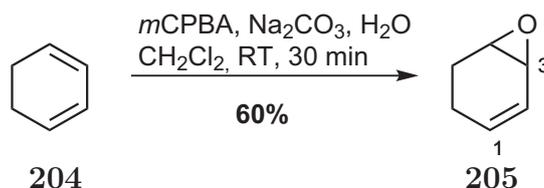
HRMS für $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$: ber. 601.1465 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 601.1466 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ (599.75).

4 Synthese Cyclohexenyl-basierter Schalter des Typs A

4.1 Synthese des Alkins 209

4.1.1 Cyclohexen-3,4-epoxid (205)



Na_2CO_3 (32.5 g, 392.0 mmol, 6.30 Äq.) in H_2O (50 mL) wurde bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 1,3-Cyclohexadien **204** (5.00 g, 5.95 mL, 62.5 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (50 mL) gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von *m*CPBA (70%ig, 15.5 g, 63.0 mmol, 1.02 Äq.) in CH_2Cl_2 (100 mL) hinzuge tropft und man ließ die Mischung auf RT erwärmen. Nach 30 min wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (max. 200 mbar bei 40 °C). Eine Destillation lieferte das Epoxid **205** als farblose Flüssigkeit (3.59 g, 37.3 mmol, 60%).

Sdp. = 62 °C (85 mbar).

R_f = 0.63 (PE/Et₂O 10:1).

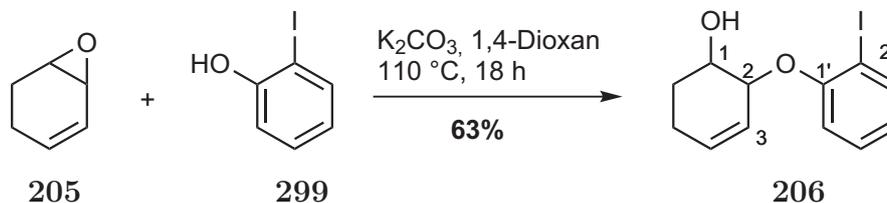
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 1.52-1.70 (m, 1 H, 5- CH_{2a}), 1.91-2.17 (m, 2 H, 5- CH_{2b} , 6- CH_{2a}), 2.18-2.31 (m, 1 H, 6- CH_{2b}), 3.24 (ddd, $J = 4.2, 2.9, 1.9$ Hz, 1 H, 4-CH), 3.51 (ddd, $J = 5.4, 2.5, 1.2$ Hz, 1 H, 3-CH), 5.85-6.03 (m, 2 H, 1-CH, 2-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 20.6 (C-5), 20.8 (C-6), 47.0 (C-3), 55.1 (C-4), 123.0 (C-1), 132.9 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 96.1 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$: ber. 119.0467 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 119.0467 [ESI-HRMS].

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (96.13).

4.1.2 *trans*-2-(2-Iodphenoxy)cyclohex-3-enol (**206**)

2-Iodphenol **299** (3.48 g, 15.9 mmol, 1.02 Äq.) und K_2CO_3 (2.20 g, 15.9 mmol, 1.02 Äq.) wurden zu einer Lösung von 3,4-Epoxycyclohexen **205** (1.50 g, 15.6 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (50 mL) gegeben und für 15 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Mischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/ Et_2O 10:1→1:1) lieferte den sekundären Alkohol **206** als farbloses Öl (3.10 g, 9.8 mmol) in 63% Ausbeute.

$R_f = 0.52$ (PE/ Et_2O 2:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 205.5 nm (4.494), 228.5 (4.035), 279.0 (3.419), 286.0 (3.376).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3396\text{ cm}^{-1}$, 2925, 1580, 1469, 1275, 1241, 1017, 749.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 1.77 (m_c , 1 H, 6- CH_{2a}), 2.12 (m_c , 1 H, 5- CH_{2a}), 2.22-2.32 (m, 2 H, 5- CH_{2b} , 6- CH_{2b}), 2.55 (d, $J = 2.8$ Hz, 1 H, 1-OH), 4.10 (ddd, $J = 11.1, 6.8, 3.6$ Hz, 1 H, 1-CH), 4.68 (dt, $J = 7.1, 2.4$ Hz, 1 H, 2-CH), 5.73 (dq, $J = 10.1, 2.0$ Hz, 1 H, 3-CH), 5.81-5.89 (m, 1 H, 4-CH), 6.73 (dt, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 6.91 (dd, $J = 8.3, 1.3$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.29 (m_c , 1 H, 5'-CH), 7.78 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH).

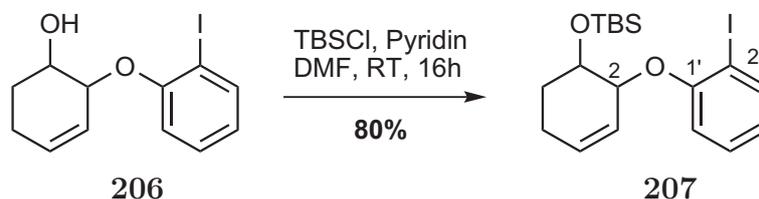
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 24.5 (C-5), 27.6 (C-6), 70.6 (C-1), 81.5 (C-2), 88.0 (C-2'), 114.2 (C-6'), 123.1 (C-4'), 124.1 (C-3), 129.5 (C-5'), 130.9 (C-4), 139.6 (C-3'), 156.8 (C-1').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 315.0 (15) $[\text{M-H}]^+$, 218.9 (100) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{IO}_2$: ber. 315.9960 $[\text{M-H}]^+$, gef. 314.9887 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{IO}_2$ (316.13).

4.1.3 *trans*-*tert*-Butyl(2-(2-iodphenoxy)cyclohex-3-enyloxy)dimethylsilan (207)



Imidazol (2.67 g, 39.2 mmol, 4.00 Äq.) und TBSCl (2.94 g, 19.6 mmol, 2.00 Äq.) wurden zu einer Lösung von **206** (3.10 g, 9.8 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (30 mL) gegeben und für 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von H₂O (100 mL) wurde mit Et₂O (3 x 300 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach Säulenfiltration (SiO₂, Et₂O) als farbloses Öl (3.34 g, 7.8 mmol, 80%) erhalten.

$R_f = 0.16$ (PE).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 206.0 nm (4.491), 228.5 (4.040), 279.5 (3.405), 286.5 (3.355).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2952 \text{ cm}^{-1}$, 2928, 1469.

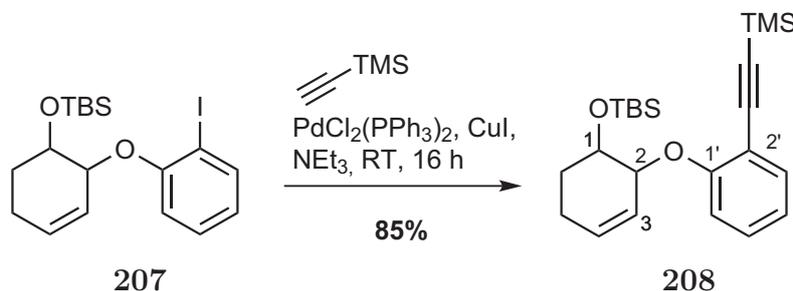
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.01 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), 0.09 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), 0.84 (s, 9 H, Si(CH₃)₂tBu), 1.77 (m_c, 1 H, 6-CH_{2a}), 1.96 (m_c, 1 H, 5-CH_{2a}), 2.12-2.23 (m, 2 H, 5-CH_{2b}, 6-CH_{2b}), 4.05 (ddd, $J = 9.5, 5.9, 3.4$ Hz, 1 H, 1-CH), 4.68 (m_c, 1 H, 2-CH), 5.63 (dq, $J = 10.0, 1.9$ Hz, 1 H, 3-CH), 5.81-5.90 (m, 1 H, 4-CH), 6.67 (dt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 6.94 (dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.24 (dt, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.75 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -4.7 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), -4.5 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 18.0 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 23.7 (C-5), 25.8 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 29.1 (C-6), 70.6 (C-1), 79.2 (C-2), 88.0 (C-2'), 114.3 (C-6'), 122.5 (C-4'), 124.3 (C-3), 129.2 (C-5'), 131.2 (C-4), 139.6 (C-3'), 157.0 (C-1').

MS (DCI): m/z (%) = 448.4 (100) [M+NH₄]⁺.

HRMS für C₁₈H₂₇IO₂Si: ber. 431.0898 [M+H]⁺, 453.0717 [M+Na]⁺, gef. 431.0897, 453.0716 [ESI-HRMS].

C₁₈H₂₇IO₂Si (430.40).

4.1.4 *trans-tert*-Butyldimethyl(2-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)cyclohex-3-enyloxy)silan (208)

TMS-Acetylen (2.29 g, 3.33 mL, 23.40 mmol, 3.00 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (110 mg, 0.16 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (59 mg, 0.31 mmol, 0.04 Äq.) wurden zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **207** (3.34 g, 7.80 mmol, 1.00 Äq.) in Diisopropylamin (60 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Et₂O (350 mL) gegeben und durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 10:1→1:1) als farbloses Öl erhalten (2.80 g, 6.96 mmol, 89%).

R_f = 0.47 (PE/Et₂O 40:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 214.0 nm (4.4437), 221.5 (4.4677), 247.0 (4.1805), 259.0 (4.2796), 297.5 (3.7663), 305.5 (3.7489).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹, 2929, 2897, 2856, 2158, 1486, 1250, 1113, 869, 840.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.01 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), 0.10 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), 0.23 (TMS), 0.85 (s, 9 H, Si(CH₃)₂tBu), 1.74 (m_c, 1 H, 6-CH_{2a}), 1.99 (m_c, 1 H, 5-CH_{2a}), 2.12–2.23 (m, 2 H, 5-CH_{2b}, 6-CH_{2b}), 4.04 (ddd, *J* = 9.1, 5.6, 3.3 Hz, 1 H, 1-CH), 4.68 (m_c, 1 H, 2-CH), 5.69 (ddd, *J* = 10.1, 4.6, 2.1 Hz, 1 H, 3-CH), 5.82–5.92 (m, 1 H, 4-CH), 6.68 (dt, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1 H, 4'-CH), 6.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.23 (ddd, *J* = 8.4, 7.5, 1.9 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.42 (dd, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 1 H, 3'-CH).

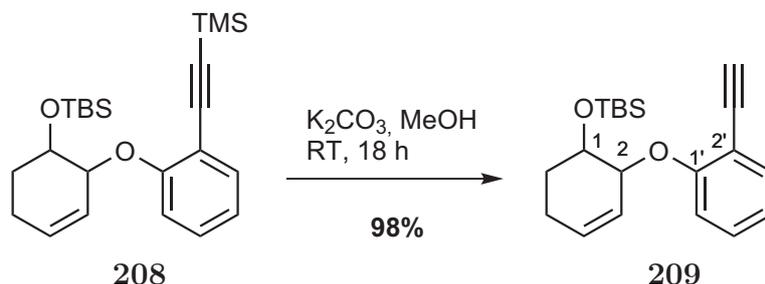
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -4.8 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), -4.6 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 0.0 (TMS), 18.0 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 23.5 (C-5), 25.8 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 28.7 (C-6), 70.2 (C-1), 78.4 (C-2), 88.0 (C-2'), 98.0 (2'-CCTMS), 102.0 (2'-CCTMS), 113.9 (C-2'), 114.4 (C-6'), 120.5 (C-4'), 124.2 (C-3), 129.6 (C-5'), 131.1 (C-4), 134.2 (C-3'), 159.2 (C-1').

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 401.2 (100) [M+H]⁺.

HRMS für C₂₃H₃₆O₂Si₂: ber. 401.2327 [M+H]⁺, gef. 401.2329 [ESI-HRMS].

C₂₃H₃₆O₂Si₂ (400.70).

4.1.5 *trans*-*tert*-Butyl(2-(2-ethinylphenoxy)cyclohex-3-enyloxy)dimethylsilan (**209**)



K_2CO_3 (135 mg, 0.97 mmol, 0.14 Äq.) wurde zu einer Lösung von **208** (2.79 g, 6.96 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (90 mL) gegeben und die Suspension für 18 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 (50 mL) und 1 M NaHCO_3 -Lösung (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/ Et_2O 1:0→50:1) lieferte das Produkt (2.23 g, 6.79 mmol, 98%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.44$ (PE/ Et_2O 40:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 213.0 (4.497), 239.0 (4.017), 249.5 (4.006), 293.0 (3.582), 301.0 (3.563).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2953 \text{ cm}^{-1}$, 2929, 2856, 1485, 1250, 1113, 838.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.01 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{Bu}$), 0.09 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{Bu}$), 0.84 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{Bu}$), 1.77 (m_c , 1 H, 6- CH_{2a}), 1.96 (m_c , 1 H, 5- CH_{2a}), 2.12-2.23 (m, 2 H, 5- CH_{2b} , 6- CH_{2b}), 3.21 (s, 1 H, 2'-CCH), 4.05 (ddd, $J = 9.5$, 5.9, 3.4 Hz, 1 H, 1-CH), 4.68 (m_c , 1 H, 2-CH), 5.63 (dq, $J = 10.0$, 1.9 Hz, 1 H, 3-CH), 5.81-5.90 (m, 1 H, 4-CH), 6.67 (dt, $J = 7.6$, 1.4 Hz, 1 H, 4'-CH), 6.94 (dd, $J = 8.5$, 1.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.24 (dt, $J = 7.8$, 1.7 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.75 (dd, $J = 7.8$, 1.6 Hz, 1 H, 3'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = -4.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.0 (C-5), 25.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 (C-6), 70.7 (C-1), 78.9 (C-2), 80.6 (2'-CCH), 81.0 (2'-CCH), 112.6 (C-2'), 113.9 (C-6'), 120.4 (C-4'), 124.4 (C-3), 129.9 (C-5'), 131.0 (C-4), 134.3 (C-3'), 159.5 (C-1').

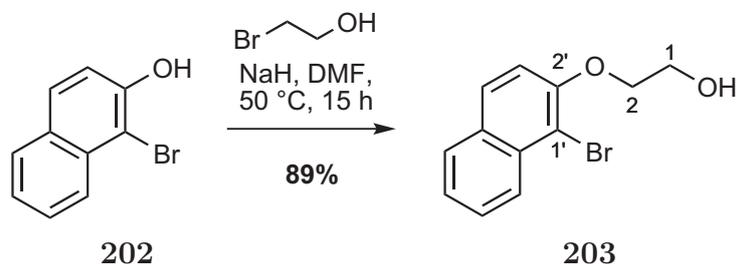
MS (DCI): m/z (%) = 674.4 (1) [$2 \times \text{M} + \text{NH}_4$] $^+$, 346.3 (92) [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$, 329.2 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

HRMS für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$: ber. 329.1931 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 351.1751 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, gef. 329.1932, 351.1751 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ (328.52).

4.2 Synthese des Aldehyds 200

4.2.1 2-(1-Brom-2-naphthyloxy)ethanol (203)



NaH (1.15 g, 28.9 mmol, 1.30 Äq., 60%ige Suspension in Mineralöl) wurde zu einer Lösung von 1-Brom-2-naphthol (5.00 g, 22.2 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (50 mL) gegeben. Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde 2-Bromethanol (8.33 g, 4.75 mL, 66.6 mmol, 3.00 Äq.) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 16 h auf 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O (130 mL) gestoppt. Anschließend wurde mit Et₂O (3 x 200 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 3:1→1:1) lieferte das Produkt (5.29 g, 19.8 mmol, 89%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.11 (PE/Et₂O 2:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 231.0 nm (4.832), 282.5 (3.767), 294.5 (3.696), 323.0 (3.329), 335.0 (3.372).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3214 cm⁻¹, 2873, 1451, 1269, 1058.

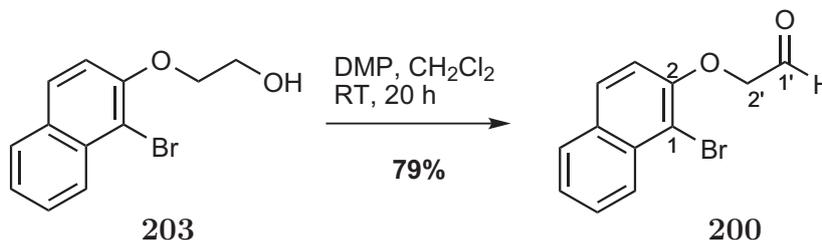
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.37 (t, J = 6.6 Hz, 1 H, 1-OH), 4.00 (t, J = 4.3 Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.28 (t, J = 4.3 Hz, 2 H, 2-CH₂), 7.19 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.42 (ddd, J = 8.1, 6.9, 1.1 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.56 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.3 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.79 (d, J = 8.7 Hz, 1 H, 4'-CH), 8.20 (dd, J = 8.6, 0.8 Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 61.4 (C-1), 71.9 (C-2), 110.1 (C-1'), 115.6 (C-3'), 124.7 (C-6'), 126.5 (C-8'), 127.8 (C-7'), 128.0 (C-5'), 129.0 (C-4'), 130.2 (C-8'a), 133.0 (C-4'a), 152.8 (C-2').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (46) [M-H]⁺, 223.0 (28) [C₁₀H₆BrO]⁺, 183.1 (36) [M-Br]⁺.

HRMS für C₂₀H₂₈O₂Si: ber. 329.1931 [M+H]⁺, 351.1751 [M+Na]⁺, gef. 329.1932, 351.1751 [ESI-HRMS].

C₁₂H₁₁BrO₂ (267.12).

4.2.2 2-(1-Brom-2-naphthyloxy)-acetaldehyd (**200**)

Dess-Martin-Periodinan (2.38 g, 5.62 mmol, 1.50 Äq.) wurde in einer Portion zu einer Lösung von **203** (1.00 g, 3.74 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (40 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurden ges. NaHCO₃-Lösung (75 mL) und 1 M Na₂S₂O₃-Lösung (50 mL) hinzugefügt und die Mischung für 1 h bei RT gerührt. Nach der Filtration durch eine kurze Kieselgelsäule und der Elution mit Et₂O (200 mL) wurde mit ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, CH₂Cl₂) erhielt man die Zielverbindung (780 mg, 2.94 mmol, 79%) als sandfarbenen Feststoff.

R_f = 0.40 (CH₂Cl₂).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 231.0 nm (4.830), 282.5 (3.767), 294.5 (3.701), 321.0 (3.280), 333.5 (3.342).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹, 2832, 2717, 1729.

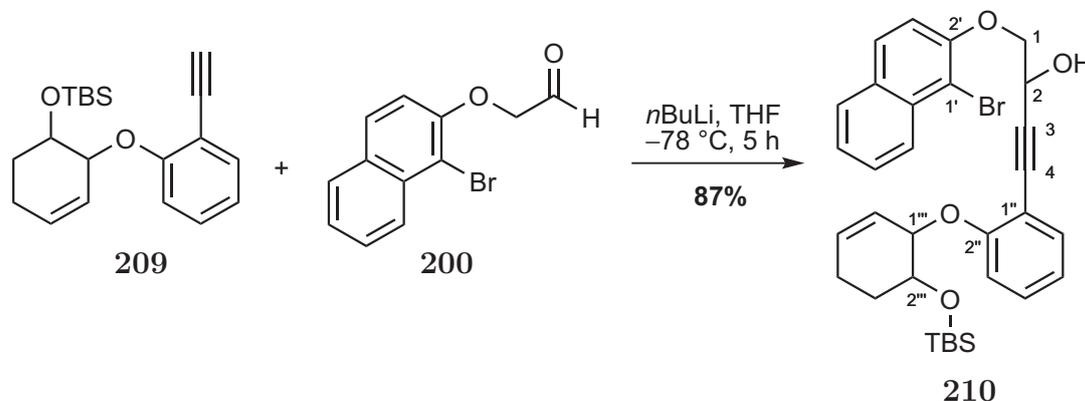
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 4.75 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H, 2-CH₂), 7.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.43 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.1, 1 H, 6'-CH), 7.58 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.3 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.79 (dd, *J* = 8.5, 4.3 Hz, 2 H, 4'-CH, 5'-H), 8.24 (dd, *J* = 8.5, 1.1 Hz, 1 H, 8'-CH), 9.97 (t, *J* = 1.1 Hz, 1 H, 1-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 74.80 (C-2), 110.4 (C-1'), 115.2 (C-3'), 125.1 (C-6'), 126.4 (C-8'), 128.0, 128.1 (C-7', C-5'), 129.2 (C-4'), 130.5 (C-4'a), 133.1 (C-8'a), 152.2 (C-2'), 198.9 (C-1).

MS (DCI): *m/z* (%) = 282.0 (53) [M+NH₄]⁺. 299.1 (100) [M+NH₃+NH₄]⁺, 548.1 (14) [2 x M+NH₄]⁺.

C₁₂H₉BrO₂ (265.10).

4.3 Synthese der Alkene 211 & 212

4.3.1 1-(1-Brom-2-naphthoxy)-4-(2-(6-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-2-enyloxy)phenyl)but-3-in-2-ol (210)

*n*BuLi (830 μ l, 2.07 mmol, 2.00 Äq., 2.5 M in THF) wurde bei -78 °C langsam zu einer Lösung von **209** (680 mg, 2.07 mmol, 2.00 Äq.) in THF (10 mL) gegeben. Man ließ die Lösung auf -20 °C aufwärmen (1 h) und rührte bei -20 °C (1 h) und RT (1 h). Nach dem erneuten Kühlen auf -78 °C wurde diese Lösung zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von **200** (276 mg, 1.04 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) über eine Transferkanüle gegeben. Man ließ die Lösung langsam auf RT erwärmen und rührte für 2 h bevor man eine gesättigte NH_4Cl -Lösung (5 mL) und H_2O (5 mL) hinzugab. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch gereinigt (SiO_2 , PE/ Et_2O 10:1 \rightarrow 4:1), um das Produkt als farbloses Öl (537 mg, 0.90 mmol, 87%) als 1:1-Mischung des *syn*- und *anti*-Diastereomers zu liefern.

$R_f = 0.63$ (PE/ Et_2O 2:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 231.0 nm (4.875), 253.5 (4.298), 284.0 (3.959), 294.5 (4.005), 322.0 (3.310), 334.5 (3.336).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3418 \text{ cm}^{-1}$, 2952, 2928, 1595, 1489, 1259.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.01 (d, $J = 4.5$ Hz, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{tBu}$), 0.11 (d, $J = 3.1$ Hz, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{tBu}$), 0.84 (d, $J = 2.9$ Hz, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{tBu}$), 1.65–1.83 (m, 1 H, $3'''\text{-CH}_{2a}$), 1.88–2.02 (m, 1 H, $4'''\text{-CH}_{2a}$), 2.09–2.21 (m, 2 H, $3'''\text{-CH}_{2b}$, $4'''\text{-CH}_{2b}$), 2.91 (dd, $J = 15.0, 4.9$ Hz, 1 H, 2-OH), 4.03 (ddd, $J = 9.9, 6.2, 3.6$ Hz, 1 H, $2'''\text{-CH}$), 4.34 (ddd, $J = 9.6, 7.4, 1.2$ Hz, 1 H, 1- CH_2), 4.45 (ddd, $J = 9.4, 3.3, 0.8$ Hz, 1 H, 1- CH_2), 4.67–4.78 (m, 1 H, $1'''\text{-CH}$), 5.08 (td, $J = 7.7, 4.0$ Hz, 1 H, 2-CH), 5.65 (ddd, $J = 10.1, 4.1, 1.9$ Hz, 1 H, $6'''\text{-CH}$), 5.83 (d, $J = 9.7$ Hz, 1 H, $5'''\text{-CH}$), 6.87 (tt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1 H, $5''\text{-CH}$), 6.97 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, $3''\text{-CH}$), 7.20–7.34 (m, 2 H,

4''-CH, 3'-CH), 7.39 (dd, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.43 (ddd, $J = 8.0, 7.0, 1.0$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.59 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.80 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4'-CH), 8.24 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 8'-CH).

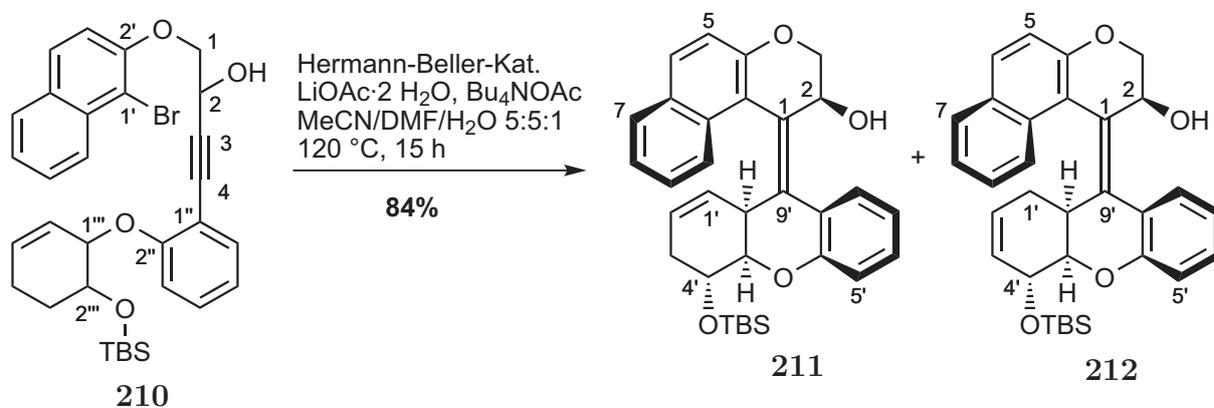
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = -4.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.9 (C-4''), 25.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.3 (C-3''), 62.3 (C-2), 70.7 (C-2''), 74.4 (C-1), 78.8 (C-3), 83.5 (C-1''), 89.5 (C-4), 110.6 (C-1'), 112.6 (C-1''), 114.1 (C-3''), 116.1 (C-3'), 120.5 (C-5''), 124.4 (C-6''), 124.9 (C-6'), 126.4 (C-8'), 127.8 (C-7'), 128.1 (C-5'), 129.0 (C-4'), 130.0 (C-4''), 130.4 (C-8'a), 130.9 (C-5''), 133.1 (C-4'a), 134.1 (C-6''), 152.8 (C-2'), 159.0 (C-2'').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 575.2/577.2 (100) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 593.2/595.2 (95) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 615.2/617.2 (91) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 631.2/633.2 (91) $[\text{M}+\text{K}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BrO}_4\text{Si}$: ber. 593.1717 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 593.1716 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BrO}_4\text{Si}$ (593.62).

4.3.2 (*rac*)-(P,Z)-1-(4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-4,4a-dihydro-3*H*-xanthen-9(9a*H*)-ylidene)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*f*]chromen-2-ol und (*rac*)-(P,Z)-1-(4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-4,4a-dihydro-1*H*-xanthen-9(9a*H*)-ylidene)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*f*]chromen-2-ol



Eine Lösung von *syn*-**210** (820 mg, 1.38 mmol, 1.00 Äq.), $\text{LiOAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (615 mg, 5.69 mmol, 4.00 Äq.), $t\text{Bu}_4\text{NOAc}$ (1.26 g, 4.16 mmol, 3.00 Äq.) und Bis(acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) (132 mg, 0.14 mmol, 0.10 Äq.) in Acetonitril (30 mL), DMF (30 mL) und H_2O (12 mL) wurde für 15 h in einem vorgeheizten Ölbad auf 120 °C erwärmt. Die Mischung wurde auf eine ges. NaCl-Lösung gegeben (100 mL), mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PE/ Et_2O 5:1→2:1) wurde eine 1:1-Mischung der Doppelbindungs-isomere **211** und **212** als gelbes Harz erhalten (299 mg, 0.59 mmol, 84%).

$R_f = 0.63$ (PE/Et₂O 2:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 214.0 nm (4.626), 231.0 (4.689), 284.5 (3.834).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2931$ cm⁻¹, 1594, 1454, 1344, 1232, 1084.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 382.2 (100) [M]⁺, 364.2 (8) [M-H₂O]⁺, 328.2 (38) [M-C₄H₆]⁺, 311.1 (9) [M-C₄H₇O]⁺.

HRMS für C₂₆H₂₂O₃: ber. 382.1569 [M]⁺, gef. 382.1564 [EI-HRMS].

Verbindung **211**:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = -0.16 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), -0.11 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), 0.53 (s, 9 H, Si(CH₃)₂tBu), 1.91-2.10 (m, 2 H, 2-OH, 3'-CH₂), 2.55 (ddt, $J = 18.4, 6.0, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH₂), 2.75 (ddd, $J = 10.6, 6.0, 1.8$ Hz, 1 H, 9'a-CH), 3.97 (t, $J = 4.5$ Hz, 1 H, 4'a-CH), 4.04 (t, $J = 4.2$ Hz, 1 H, 4'-CH), 4.25 (dd, $J = 12.2, 1.9$ Hz, 1 H, 3-CH₂), 4.41 (dd, $J = 12.1, 1.9$ Hz, 1 H, 3-CH₂), 5.37 (s, 1 H, 2-CH), 5.47-5.55 (m, 1 H, 2'-CH), 5.75 (ddd, $J = 9.8, 5.1, 2.2$ Hz, 1 H, 1'-CH), 6.83 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 6.97 (dt, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.05 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.23 (m_c, 1 H, 6'-CH), 7.31 (ddd, $J = 8.1, 6.2, 0.6$ Hz, 1 H, 8-CH), 7.39 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.5$ Hz, 1 H, 9-CH), 7.58 (dd, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 1 H, 8'-CH), 7.66 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.69-7.78 (m, 1 H, 7-CH), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 10-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -5.0 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), -4.1 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 17.7 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 22.5 (C-3'), 25.6 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 32.1 (C-9'a), 65.8 (C-4'), 66.8 (C-2), 73.0 (C-3), 79.3 (C-4'a), 112.4 (C-10b), 116.2 (C-5'), 118.0 (C-5), 120.3 (C-7'), 120.4 (C-2'), 123.6 (C-8), 124.1 (C-8'a), 124.2 (C-10), 125.5 (C-1'), 126.2 (C-9), 128.3 (C-7), 129.4 (C-8'), 129.5 (C-6a), 129.7 (C-6'), 129.8 (C-6), 129.9 (C-10a), 129.9 (C-1), 136.7 (C-9'), 152.4 (C-4a), 154.9 (C-4'c).

Verbindung **212**:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = -0.32 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), -0.17 (s, 3 H, Si(CH₃)₂tBu), 0.30 (s, 9 H, Si(CH₃)₂tBu), 1.83 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H, 1'-CH₂), 2.08 (s_{br}, 1 H, 2-OH), 2.41 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H, 1'-CH₂), 3.31 (s, 1 H, 9'a-CH), 3.93 (t, $J = 4.6$ Hz, 1 H, 4'a-CH), 4.03 (t, $J = 4.3$ Hz, 1 H, 4'-CH), 4.23 (dd, $J = 12.1, 2.5$ Hz, 1 H, 3-CH₂), 4.41 (dd, $J = 12.1, 1.9$ Hz, 1 H, 3-CH₂), 5.34 (s, 1 H, 2-CH), 5.57 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 3'-CH), 5.67 (d, $J = 11.0$ Hz, 1 H, 2'-CH), 6.76 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 6.94 (dt, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.06 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.20 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.29 (ddd, $J = 7.9, 6.8, 1.0$ Hz, 1 H, 8-CH), 7.43 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 9-CH), 7.53 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1 H, 8'-CH), 7.67 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.71 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.96 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 10-CH).

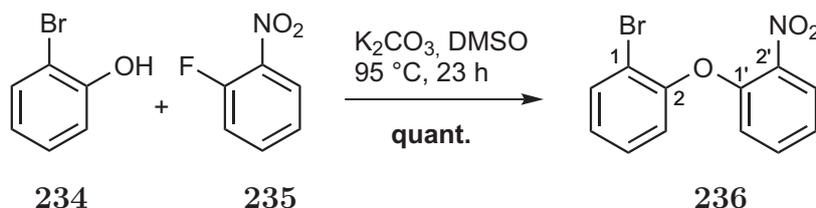
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -5.3 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), -4.7

(Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 17.3 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 25.1 (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 29.7 (C-1'), 34.6 (C-9'a), 66.0 (C-4'), 66.3 (C-2), 73.0 (C-3), 76.6 (C-4'a), 112.3 (C-10b), 115.9 (C-5'), 117.8 (C-5), 120.0 (C-7'), 121.1 (C-1), 123.0 (C-2'), 123.5 (C-8), 124.1 (C-10), 126.0 (C-8'a), 126.3 (C-9), 126.7 (C-3'), 128.2 (C-7), 129.1 (C-8'), 129.5 (C-6a), 129.6 (C-6'), 130.0 (C-6), 132.2 (C-10a), 134.2 (C-9'), 152.6 (C-4a), 155.0 (C-4'c).

5 Untersuchungen zur Synthese aromatischer Schalter des Typs B

5.1 Synthese des Alkins 230

5.1.1 1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)benzol (236)



Kaliumcarbonat (8.00 g, 57.8 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von *o*-Bromphenol (5.00 g, 3.36 mL, 28.9 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Fluornitrobenzol (4.08 g, 3.05 mL, 28.9 mmol, 1.00 Äq.) in DMSO (50 mL) gegeben und die Mischung wurde für 23 h auf 95 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Mischung in auf 0 °C gekühltes H₂O (120 mL) gegeben. Nach der Extraktion mit CH₂Cl₂ (4 x 125 mL) und dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenfiltration (SiO₂, Et₂O) lieferte **236** als leicht gelbliches Öl (8.73 g, 29.7 mmol) in quantitativer Ausbeute, welches ohne weitere Reinigung direkt im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

$R_f = 0.43$ (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 194.0 nm (4.7724), 255.0 (3.6540), 312.5 (3.3391).

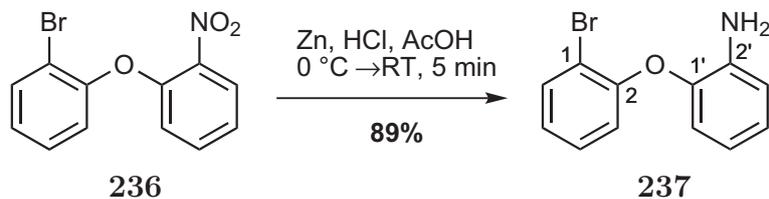
IR (Film): $\tilde{\nu} = 1606\text{ cm}^{-1}$, 1586, 1524, 1468, 1351, 1264, 1242, 1121, 1046, 882, 844, 798, 744.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 6.83 (dd, $J = 8.4, 0.8$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.03 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.09 (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.19 (dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.31 (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.47 (dt, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.64 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.97 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 115.1 (C-1), 119.0 (C-6'), 121.2 (C-3), 123.2 (C-4'), 125.8 (C-3'), 126.4 (C-5), 129.0 (C-4), 134.1 (C-6), 134.2 (C-5'), 140.5 (C-2'), 150.1 (C-1'), 152.0 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (14) [M]⁺, 170 (14) [M-C₆H₄NO₂]⁺, 122 (100) [M-C₆H₄BrO]⁺.

C₁₂H₈BrNO₃ (294.10).

5.1.2 1-Brom-2-(2-aminophenoxy)benzol (**237**)

Essigsäure (200 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von **236** (8.73 g, 28.9 mmol, 1.00 Äq.) in Ethylacetat (75 mL) gegeben, gefolgt von tropfenweiser Zugabe von konz. HCl (200 mL). Anschließend wurde Zinkpulver (56.70 g, 867.0 mmol, 30.00 Äq.) in 10 Chargen jede 5-10 min hinzugegeben und danach auf RT erwärmt, wonach die Mischung für 15 min gerührt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde bei 0 °C 32% wässr. NH₃-Lösung (450 mL) tropfenweise hinzugefügt. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (4 x 200 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 10:1→5:1, 1% NEt₃) ergab das Amin **237** als farbloses Öl (6.83 g, 25.9 mmol, 89%).

$R_f = 0.51$ (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 195.5 nm (4.6688), 281.0 (3.5327).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3460\text{ cm}^{-1}$, 3374 1617, 1497, 1469, 1439, 1315, 1267, 1228, 1185, 1131, 1031, 884, 821, 776, 753, 455, 434.

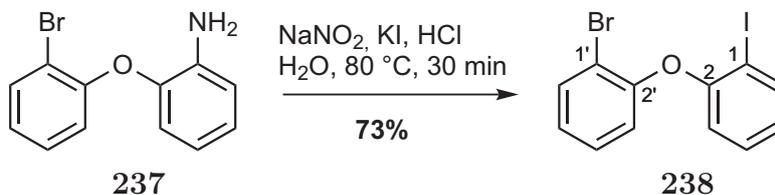
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 3.84 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.72 (td, $J = 7.7$, 1.5 Hz, 1 H, 5-CH), 6.82 (dd, $J = 7.7$, 1.5 Hz, 1 H, 6-CH), 6.83 (dd, $J = 7.5$, 1.5 Hz, 1 H, 3-CH), 6.86 (dd, $J = 7.8$, 1.5 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.95 (td, $J = 7.6$, 1.5 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.00 (td, $J = 7.6$, 1.5 Hz, 1 H, 4-CH), 7.22 (ddd, $J = 7.8$, 7.5, 1.5 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.62 (dd, $J = 7.9$, 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 113.2 (C-2'), 116.5 (C-3), 118.0 (C-6'), 118.7 (C-5), 119.6 (C-6), 124.1 (C-4'), 125.1 (C-4), 128.6 (C-5'), 133.6 (C-3'), 138.3 (C-1), 142.8 (C-2), 153.8 (C-1').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 265.0 (30) [M]⁺, 184.1 (100), [M-Br]⁺.

C₁₂H₁₀BrNO (264.12).

5.1.3 1-Iod-2-(2-bromphenoxy)benzol (238)



Eine Lösung von **237** (760 mg, 2.88 mmol, 1.00 Äq.) in Aceton (0.5 mL) und H₂O (50 mL) wurde auf 0 °C gekühlt. Konz. HCl (40 mL) wurde hinzuge tropft und nach 10 min wurden nacheinander eine Lösung von NaNO₂ (206 mg, 2.99 mmol, 1.04 Äq.) in H₂O (1.5 mL) und nach weiteren 10 min eine Lösung von KI (497 mg, 2.99 mmol, 1.04 Äq.) in H₂O (1.5 mL) hinzugegeben. Anschließend ließ man langsam auf RT erwärmen. Die Mischung wurde für 15 min auf 50 °C und danach für 45 min auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde NaHSO₃ hinzugegeben, um restliches Iod zu Entfernen. Die wässrige Lösung wurde mit Et₂O (5 x 50 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie (SiO₂, PE) wurde das Produkt als farbloses Öl (793 mg, 2.11 mmol) in 73% Ausbeute erhalten.

$R_f = 0.31$ (PE).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 195.0 nm (4.6866), 274.5 (3.3713), 281.5 (3.2932).

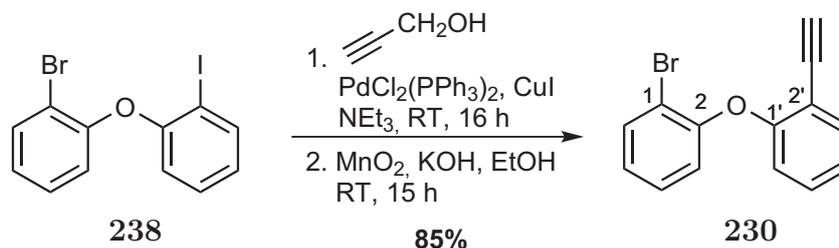
IR (Film): $\tilde{\nu} = 1572\text{ cm}^{-1}$, 1463, 1437, 1237, 1118, 1045, 1020, 878, 798, 749, 658.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 6.76 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.86 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.88 (ddd, $J = 8.0, 7.8, 1.2$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.04 (ddd, $J = 7.8, 7.5, 1.5$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.25 (ddd, $J = 7.8, 7.5, 1.5$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.28 (ddd, $J = 8.3, 7.8, 1.5$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.62 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.86 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 6-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 88.0 (C-2'), 114.5 (C-1), 118.3 (C-3), 119.9 (C-6'), 125.2 (C-4'), 125.4 (C-5), 128.7 (C-5'), 129.6 (C-4), 134.0 (C-3'), 140.0 (C-6), 153.2 (C-2), 156.0 (C-1').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 375 (51) [M]⁺, 168 (100) [M-C₆H₄I]⁺.

C₁₂H₈BrIO (375.00).

5.1.4 1-Brom-2-(2-ethinylphenoxy)benzol (**230**)

Propargylalkohol (45 mg, 0.80 mmol, 3.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.7 mg, 0.01 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (2.0 mg, 0.01 mmol, 0.04 Äq.) wurden zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **238** (100 mg, 0.26 mmol, 1.00 Äq.) in Triethylamin (2 mL) gegeben und für 19 h bei RT gerührt. Nach dem Verdünnen durch Zugabe von Et_2O (10 mL) wurde die Mischung mit 1 M HCl (2 x 5 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (5 mL) gewaschen, anschließend wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

MnO_2 (226 mg, 2.60 mmol, 10.00 Äq.) wurde zu einer Lösung des Rückstands in EtOH (1 mL) gegeben und gemahlener KOH (73 mg, 1.30 mmol, 5.00 Äq.) in 6 Portionen alle 10 Minuten hinzugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Nach dem Filtrieren durch eine kurze Kieselgelsäule und sorgfältigem Waschen mit Et_2O (20 mL) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE) liefert das Produkt als gelbliches Öl (66 mg, 0.22 mmol) in 85% Ausbeute.

$R_f = 0.30$ (PE).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 192.5 nm (4.6265), 194.5 (4.6400), 205.5 (4.6133), 247.0 (4.1271), 275.0 (3.4161), 285.5 (3.3760), 295.5 (3.4161).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3288 \text{ cm}^{-1}$, 1568, 1471, 1441, 1242, 1046, 750.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 3.25 (s, 1 H, 2'-CCH), 6.76 (dd, $J = 8.3$, 1.1 Hz, 1 H, 3-CH), 6.93 (dd, $J = 8.1$, 1.5 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.98-7.12 (m, 2 H, 5'-CH, 4-CH), 7.22-7.31 (m, 2 H, 4'-CH, 5-CH), 7.56 (dd, $J = 7.6$, 1.7 Hz, 1 H, 6-CH), 7.63 (dd, $J = 8.0$, 1.6 Hz, 1 H, 3'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 79.0 (2'-CCH), 82.1 (2'-CCH), 113.9 (C-1), 114.8 (C-2'), 117.6 (C-3), 120.4 (C-6'), 123.4 (C-5'), 125.2 (C-4), 128.6 (C-5), 130.2 (C-4'), 133.8 (C-3'), 134.4 (C-6), 153.4 (C-2), 157.9 (C-1').

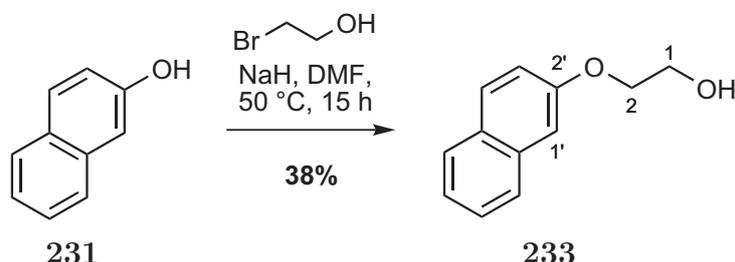
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 272.1/274.1 (30) $[\text{M}]^+$, 193.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}$: ber. 271.9837 $[\text{M}]^+$, gef. 271.9826 [EI-HRMS].

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}$ (273.12).

5.2 Synthese des Propargylalkohols 228

5.2.1 2-(2-Naphthyloxy)ethanol (233)



NaH (610 mg, 15.3 mmol 1.10 Äq., 60%ige Suspension in Mineralöl) wurde zu einer Lösung von 2-Naphthol (2.00 g, 13.9 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (25 mL) gegeben. Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde 2-Bromethanol (3.47 g, 2.02 mL, 27.7 mmol, 2.00 Äq.) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 16 h auf 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O (50 mL) gestoppt. Anschließend wurde mit Et₂O (4 x 50 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 3:1→1:1) lieferte das Produkt (987 mg, 5.2 mmol, 38%) als gelben Feststoff.

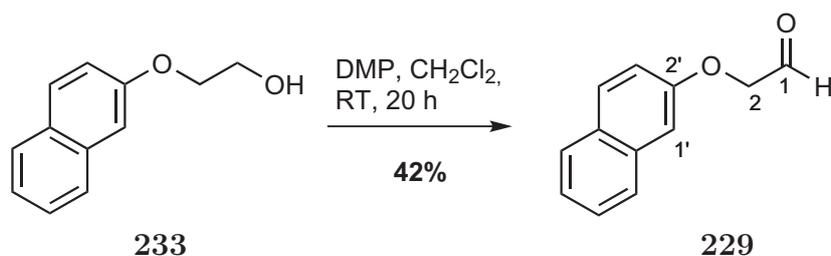
$R_f = 0.21$ (PE/Et₂O 2:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.07 (t, $J = 6.3$ Hz, 1 H, 1-OH), 4.02 (dd, $J = 10.1, 5.2$ Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.20 (t, $J = 4.5$ Hz, 2 H, 2-CH₂), 7.14 (s, 1 H, 3'-CH), 7.17 (d, $J = 2.5$ Hz, 1 H, 1'-CH), 7.33 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.43 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.71 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.73 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.76 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, 8'-CH).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 188.2 (46) [M]⁺, 144.1 (100) [M-CH₂CH₂O]⁺.

C₁₂H₁₂O₂ (188.22).

5.2.2 2-(2-Naphthyloxy)acetaldehyd (229)



Dess-Martin-Periodinan (1.68 g, 3.98 mmol, 1.50 Äq.) wurde in einer Portion zu einer Lösung von **233** (500 mg, 2.66 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (30 mL) gegeben und für

18 h bei RT gerührt. Anschließend wurden ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL) und 1 M Na₂S₂O₃-Lösung (10 mL) hinzugefügt und die Mischung für 1 h bei RT gerührt. Nach der Extraktion mit CH₂Cl₂ (4 x 50 mL) wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 5:1→1:1) erhielt man **229** (206 mg, 1.11 mmol, 42%) als sandfarbenen Feststoff.

$R_f = 0.37$ (PE/Et₂O 1:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 4.66 (s, 2 H, 2-CH₂), 7.03 (d, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 1'-CH), 7.21 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.24 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.37 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.43 (ddd, $J = 8.2, 6.9, 1.4$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.65-7.82 (m, 2 H, 5-CH, 8-CH), 9.92 (s, 1 H, 1-CH).

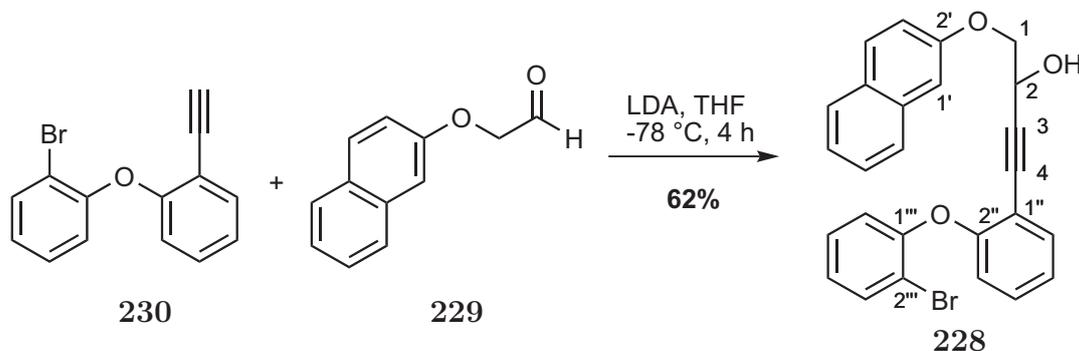
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 72.5 (C-2), 106.9 (C-1'), 118.4 (C-3'), 124.3 (C-6'), 126.7 (C-7'), 126.8 (C-8'), 127.7 (C-5'), 129.4 (C-8'a), 130.0 (C-4'), 134.2 (C-4'a), 155.5 (C-2'), 199.4 (C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221.1 (91) [M+NH₃+NH₄]⁺, 204.0 (100) [M+NH₄]⁺.

HRMS für C₁₂H₁₀O₂: ber. 187.0754 [M+H]⁺, gef. 187.0754 [ESI-HRMS].

C₁₂H₁₀O₂ (186.21).

5.2.3 4-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)-1-(-2-naphthyloxy)but-3-in-2-ol (**228**)



*n*BuLi (160 μ L, 0.403 mmol, 1.50 Äq., 2.5 M in Hexan) wurde bei -78 °C zu einer Lösung von Diisopropylamin (41 mg, 57 μ L, 0.403 mmol, 1.50 Äq.) in THF (2 mL) gegeben und die Lösung für 30 min gerührt. Nach Zugabe des Alkyls **230** (110 mg, 0.403 mmol, 1.50 Äq.) ließ man die Lösung über 2 h auf RT erwärmen und kühlte wieder auf -78 °C. Anschließend wurde eine auf -78 °C gekühlte Lösung des Aldehyds **229** (50 mg, 0.269 mmol, 1.00 Äq.) in THF (2 mL) hinzugegeben und die Reaktionslösung über 30 min auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung (1.5 mL) und H₂O (5 mL) gestoppt. Die Mischung wurde mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach

säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 5:1) erhielt man die Zielverbindung als farbloses Öl (77 mg, 0.168 mmol, 62%).

R_f = 0.38 (PE/Et₂O 2:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.40 (d, J = 5.1 Hz, 1 H, 2-OH), 4.10 (ddd, J = 17.4, 9.8, 5.6 Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.95 (ddd, J = 8.1, 4.6, 3.8 Hz, 1 H, 2-CH), 6.79 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 1 H, 6''-CH), 6.91-7.01 (m, 2 H, 4''-CH, 3''-CH), 7.11-7.18 (m, 3 H, 3'-CH, 5''-CH, 1'-CH), 7.22 (dd, J = 8.2, 7.4, 1.6 Hz, 1 H, 5''-CH), 7.31-7.39 (m, 2 H, 4''-CH, 6'-CH), 7.46 (ddd, J = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.54 (dd, J = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, 6''-CH), 7.62 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.70-7.80 (m, 3 H, 4'-CH, 5'-CH, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 61.9 (C-2), 71.3 (C-1), 81.5 (C-4), 91.5 (C-3), 107.2 (C-3'), 113.5 (C-1''), 114.8 (C-2'''), 118.6 (C-6'''), 118.7 (C-1'), 119.7 (C-3''), 123.9 (C-6'), 124.2 (C-5''), 124.4 (C-4'''), 126.5 (C-7'), 126.8 (C-8'), 127.7 (C-5'), 128.6 (C-5'''), 129.2 (C-8a), 129.5 (C-4'), 130.3 (C-4''), 133.7 (C-3'''), 134.0 (C-6''), 134.4 (C-4a), 154.2 (C-1'''), 156.1 (C-2''), 156.8 (C-2').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 476.1/478.1 (80) [M+NH₄]⁺, 442.1/444.1 (80) [M-OH]⁺.

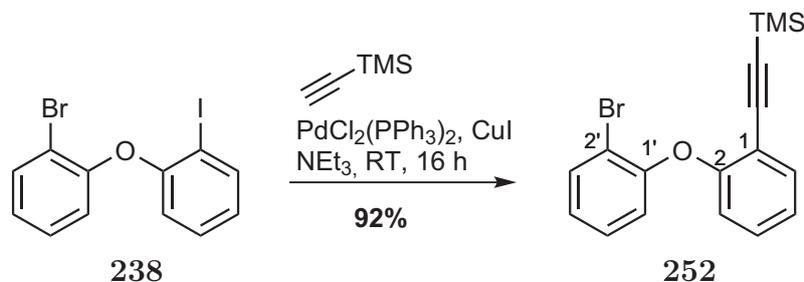
HRMS für C₂₆H₁₉BrO₃: ber. 476.0858 [M+NH₄]⁺, gef. 476.0856 [DCl-HRMS].

C₂₆H₁₉BrO₃ (459.33).

6 Synthese aromatischer Schalter des Typs B

6.1 Synthese der Stannane 254 & 270

6.1.1 ((2-(2-Bromphenoxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (252)



TMS-Acetylen (1.82 g, 2.64 mL, 18.5 mmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (237 mg, 0.3 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (128 mg, 0.7 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasteten Lösung von **238** (6.32 g, 16.9 mmol, 1.00 Äq.) in NEt₃ (135 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Nachdem die Lösung Et₂O (500 mL) gegossen wurde, wurde mit 1 M HCl (2 x 300 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (300 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO₂, PE) lieferte das gewünschte Produkt als gelbliches Öl (5.33 g, 15.4 mmol, 92%).

R_f = 0.18 (PE).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 207.0 nm (4.581), 247.0 nm (4.249), 258.5 (4.277), 274.5 (3.476), 282.0 (3.519), 289.5 (3.509), 299.0 (3.410).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹, 2162, 1472, 1442, 860, 843, 750.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.09 (s, 9 H, TMS), 6.70 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH), 6.92 (dt, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1 H, 5'-CH), 6.97 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1 H, 3-CH), 7.10 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1 H, 5-CH), 7.17 (m_c, 1 H, 4'-CH), 7.29 (dt, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, 4-CH), 7.46 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1 H, 6-CH), 7.58 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H, 6'-CH).

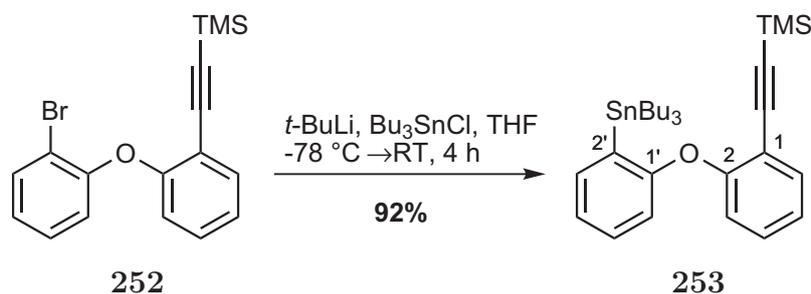
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -0.2 (TMS), 99.6 (1-CCTMS), 100.5 (1-CCTMS), 113.2 (C-2'), 116.1 (C-1), 117.9 (C-3'), 120.1 (C-3), 123.8 (C-5'), 124.1 (C-5), 128.2 (C-4'), 129.9 (C-4), 133.5 (C-6'), 134.0 (C-6), 154.3 (C-1'), 156.6 (C-2).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 346.3 (54) [M]⁺, 346.3 (62) [M-CH₃]⁺, 265.3 (100) [M-Br]⁺, 249.3 (78) [M-Br-CH₃]⁺.

HRMS für C₁₇H₁₇BrOSi: ber. 344.0232 [M]⁺, gef. 344.0240 [EI-HRMS].

C₁₇H₁₇BrOSi (345.31).

6.1.2 (2-(2-(Tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl-trimethylsilan (253)



*t*BuLi (2.13 mL, 3.62 mmol, 2.50 Äq., 1.70 M in Pentan) wurde bei - 78 °C zu einer Lösung von **252** (500 mg, 1.45 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) gegeben und für 30 min gerührt. Nach der Zugabe von Bu₃SnCl (1.18 g, 0.98 mL, 3.62 mmol, 2.50 Äq.) ließ man die Lösung auf RT erwärmen und rührte für 2 h. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O (20 mL) gestoppt, die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 20 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde durch säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE) als farbloses Öl (745 mg, 1.34 mmol) in 92% Ausbeute erhalten.

R_f = 0.46 (PE).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 247.0 nm (4.222), 259.5 (4.251), 295.0 (3.599), 304.0 (3.574).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹, 2925, 2160, 1484, 1461, 1431, 1240, 1202, 860, 843, 752.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.11 (s, 9 H, TMS), 0.82 (t, *J* = 7.4 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.04 (m_c, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.25 (hex, *J* = 7.4 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.45 (m_c, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 6.75 (dt, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 2 H, 3-CH, 6'-CH), 7.00 (dt, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1 H, 5-CH), 7.07 (dt, *J* = 7.1, 1.0 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.21 (m_c, 2 H, 4-CH, 5'-CH), 7.47 (dt, *J* = 7.1, 1.7 Hz, 2 H, 6-CH, 3'-CH).

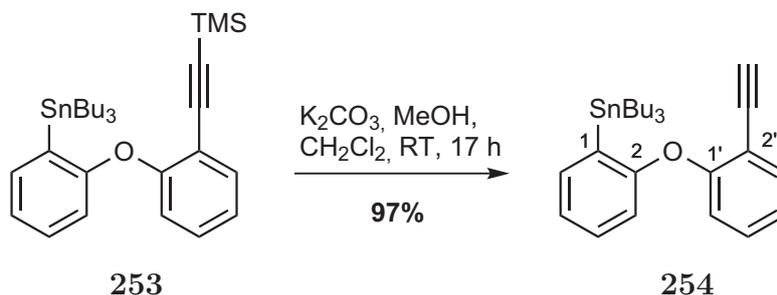
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -0.1 (TMS), 9.9 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.3 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 99.2 (1-CCTMS), 100.9 (1-C'TMS), 115.2 (C-1), 116.8 (C-6'), 118.2 (C-3), 122.6 (C-4'), 123.3 (C-5), 129.5 (C-4), 129.7 (C-5'), 132.7 (C-2'), 134.3 (C-6), 137.4 (C-3'), 158.3 (C-2), 161.6 (C-1').

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 1133.4 (8) [2 x M+Na]⁺, 792.3 (15) [2 x M-C₆H₄SnBu₃+2 x Na]⁺, 579.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₉H₄₄OSiSn: ber. 579.2082 [M+Na]⁺, gef. 579.2074 [ESI-HRMS].

C₂₉H₄₄OSiSn (555.45).

6.1.3 2-(2-Ethynylphenoxy)phenyl-tributylstannan (254)



K_2CO_3 (50 mg, 0.365 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **253** (405 mg, 0.729 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (8 mL) und CH_2Cl_2 (8 mL) gegeben und für 16 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (20 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PE) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (342 mg, 0.708 mmol, 97%).

$R_f = 0.49$ (PE).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 192.5 nm (4.801), 274.5 (3.378), 291.0 (3.464), 299.5 (3.420).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3308 \text{ cm}^{-1}$, 2956, 2924, 1484, 1461, 1431, 1238.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.97-1.07 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.24 (dq, $J = 7.2, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.41-1.52 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 3.16 (s, 1 H, 2'-C CH), 6.77 (dd, $J = 8.4, 2.5$ Hz, 2 H, 3-CH, 6'-CH), 7.01 (dt, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.07 (dt, $J = 7.1, 0.9$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.18-7.28 (m, 2 H, 4-CH, 5'-CH), 7.47 (dt, $J = 7.1, 1.8$ Hz, 2 H, 6-CH, 3'-CH).

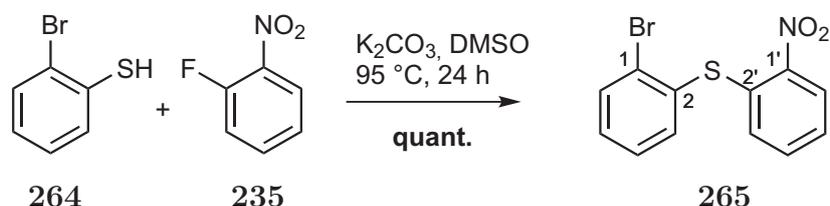
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.5 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.2 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 79.7 (2'-CCH), 81.5 (2'-CCH), 113.8 (C-2'), 117.0 (C-3), 117.5 (C-6'), 122.5 (C-5), 123.5 (C-4'), 129.6 (C-5'), 129.9 (C-4), 132.9 (C-1), 134.2 (C-3'), 137.5 (C-6), 158.8 (C-1'), 161.1 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 481.3 (1) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 427.2 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

HRMS für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{OSn}$: ber. 507.1685 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 507.1678 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{OSn}$ (483.27).

6.1.4 (2-Bromphenyl)(2-nitrophenyl)sulfan (265)



K_2CO_3 (1.46 g, 10.6 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 2-Bromthiophenol (1.00 g, 640 μL , 5.3 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Fluornitrobenzol (751 mg, 556 μL , 1.3 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethylsulfoxid (5 mL) gegeben und die Suspension für 24 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Wasser (15 mL) und ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) gegeben. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) und dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (SiO_2 , PET/EtOAc 20:1) gereinigt, um den Diphenylthioether **265** als intensiv gelben Feststoff (1.66 g, 5.3 mmol, quant.) zu isolieren.

$R_f = 0.26$ (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 200.5 nm (4.6796), 231.5 (4.2085), 239.0 (4.2108), 274.0 (3.8366), 368.0 (3.6172).

IR (Kbr): $\tilde{\nu} = 1515 \text{ cm}^{-1}$, 1338, 1305, 769, 734.

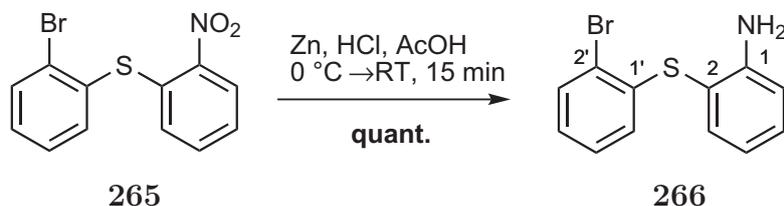
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 6.74 (dt, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.24 (ddt, $J = 8.8, 7.3, 1.3$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.29-7.45 (m, 3 H, 4-CH, 5-CH, 4'-CH), 7.70 (dd, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.75 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH), 8.24 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 125.3 (C-5'), 125.8 (C-6'), 127.9 (C-3), 128.7 (C-4'), 131.0 (C-1), 131.6 (C-4), 132.3 (C-2'), 133.5 (C-5), 134.2 (C-3'), 137.2 (C-2), 137.9 (C-6), 145.0 (C-1').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 331.9/333.9 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrNO}_2\text{S}$: ber. 331.9351 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 331.9352 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrNO}_2\text{S}$ (310.17).

6.1.5 2-(2-Bromphenylthio)anilin (**266**)

Essigsäure (10 mL) und konz. HCl (10 mL) wurden langsam bei 0 °C zu einer Lösung von **265** (250 mg, 0.806 mmol, 1.00 Äq.) in Ethylacetat (5 mL) gegeben und anschließend Zinkpulver (3.16 g, 48.4 mmol, 60.00 Äq.) in 15-20 Portionen im Abstand von 5-10 min hinzugefügt. Nach dem Aufwärmen auf RT wurde die Suspension für weitere 10 min gerührt, danach wieder auf 0 °C gekühlt und mit 32%iger wässr. NH₃-Lösung (30 mL) auf pH = 10-11 gebracht. Nach der Extraktion mit Ethylacetat (3 x 40 mL) wurde die Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET/EE 25:1) lieferte das Anilin **266** als gelbes Öl (232 mg, 0.828 mmol, quant.).

$R_f = 0.29$ (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 210.5 nm (4.6814), 245.0 (4.2664), 307.5 (3.666).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2441\text{ cm}^{-1}$, 2254, 1607, 1477, 1444, 1426, 1018, 749.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 4.28 (*s_{br}*, 2 H, NH₂), 6.59 (dd, $J = 7.9$, 1.6 Hz, 1 H, 6-CH), 6.77 (td, $J = 7.4$, 1.4 Hz, 1 H, 4'-CH), 6.80 (dd, $J = 8.1$, 1.2 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.95 (ddd, $J = 7.9$, 7.4, 1.6 Hz, 1 H, 4-CH), 7.08 (ddd, $J = 7.9$, 7.4, 1.4 Hz, 1 H, 5-CH), 7.27 (ddd, $J = 8.2$, 7.4, 1.6 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.44 (dd, $J = 7.6$, 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.50 (dd, $J = 7.9$, 1.3 Hz, 1 H, 3-CH).

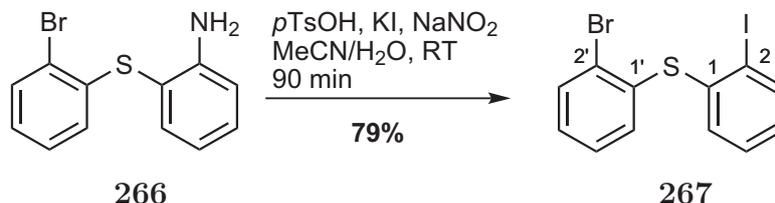
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 113.0 (C-2), 115.4 (C-6'), 119.0 (C-4'), 120.7 (C-2'), 126.2 (C-4, C-6), 127.7 (C-5), 131.8 (C-5'), 132.8 (C-3), 137.9 (C-3'), 138.0 (C-1'), 149.2 (C-1).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 302.0/304.0 (1) [M+Na]⁺, 280.0/282.0 (95) [M+H]⁺.

HRMS für C₁₂H₁₀BrNS: ber. 281.9770 [M+H]⁺, gef. 281.9763 [ESI-HRMS].

C₁₂H₁₀BrNS (280.18).

6.1.6 (2-Bromphenyl)(2-iodphenyl)sulfan (267)



Eine Lösung von **266** (210 mg, 0.750 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (4 mL) wurde zu *p*TsOH·H₂O (428 mg, 2.249 mmol, 3.00 Äq.) gegeben und für 5 min gerührt. Anschließend wurde bei 5-10 °C eine Lösung von NaNO₂ (103 mg, 1.499 mmol, 2.00 Äq.) und KI (311 mg, 1.874 mmol, 2.50 Äq.) in H₂O (1 mL) sehr langsam hinzugefügt und nach dem Erwärmen auf RT für 90 min gerührt. Danach wurden ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL) und festes NaHSO₃ dazugegeben. Nach der Extraktion mit Ethylacetat (3 x 10 mL) wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, PET) erhielt man das Produkt als gelblichen Feststoff (231 mg, 0.591 mmol) in 79% Ausbeute.

$R_f = 0.41$ (PET/EtOAc 100:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247.0 nm (4.0541), 259.5 (4.0768), 292.5 (3.2920), 302.0 (3.2306).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 6.96 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.04 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.12 (td, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.15 (ddd, $J = 9.5, 7.9, 1.7$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.21 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.27 (td, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.62 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.90 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H, 3-CH).

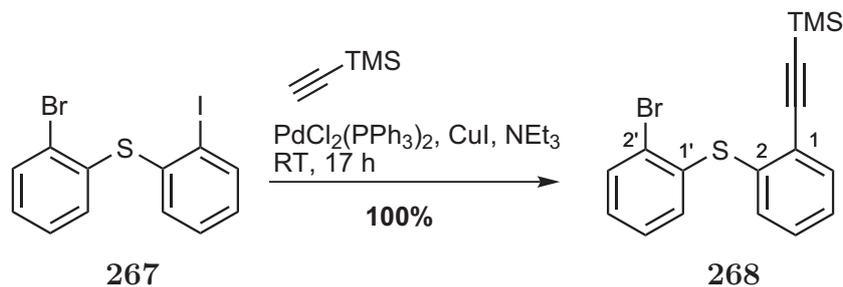
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 102.8 (C-2), 125.3 (C-2'), 128.0 (C-6), 128.5 (C-4'), 128.8 (C-4), 129.0 (C-5), 131.8 (C-6'), 132.0 (C-5'), 133.4 (C-3'), 136.5 (C-1'), 139.3 (C-1), 140.1 (C-3).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 412.8/414.8 (72) [M+Na]⁺, 428.8/430.8 (100) [M+K]⁺.

HRMS für C₁₂H₈BrIS: ber. 412.8467/414.8446 [M+Na]⁺, gef. 412.8457/414.8437 [ESI-HRMS].

C₁₂H₈BrIS (391.07).

6.1.7 ((2-(2-Bromphenylthio)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (268)



TMS-Acetylen (61 mg, 88 μL , 0.619 mmol, 1.10 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (8 mg, 0.011 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (4 mg, 0.023 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **267** (220 mg, 0.563 mmol, 1.00 Äq.) in NEt_3 (8 mL) gegeben und für 17 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (20 mL) wurde die Mischung mit 1 M HCl (3 x 15 mL) und ges. wässr. NaHCO_3 -Lösung (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO_2 , PET) lieferte das gewünschte Produkt als farbloses Öl (203 mg, 0.562 mmol, 99%).

$R_f = 0.39$ (PET/ EtOAc 100:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 201.0 nm (4.5884), 215.0 (4.5082), 237.5 (4.3250), 255.5 (4.3164).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3378 \text{ cm}^{-1}$, 2959, 2158, 1460, 1447, 1428, 1249, 1020, 865, 843, 759.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.13 (s, 9 H, TMS), 7.03 (dd, $J = 6.9, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, 3-CH), 7.07 (dd, $J = 7.6, 1.9 \text{ Hz}$, 1 H, 5'-CH), 7.16 (dd, $J = 7.6, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, 5-CH), 7.22-7.27 (m, 3 H, 4-CH, 4'-CH, 6'-CH), 7.48-7.54 (m, 1 H, 6-CH), 7.58 (ddd, $J = 7.7, 1.4, 0.4 \text{ Hz}$, 1 H, 3'-CH).

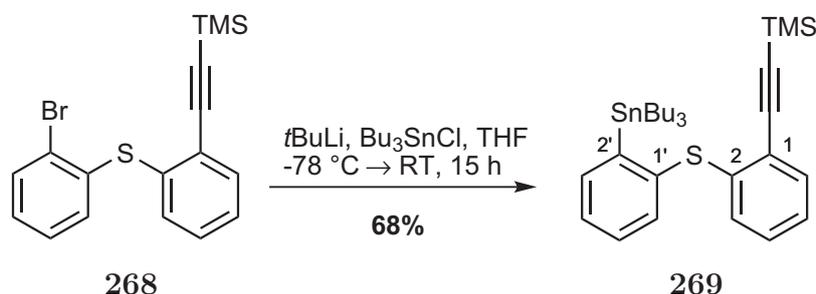
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = -0.2 (TMS), 101.3 (1-CC-TMS), 102.1 (1-CC-TMS), 124.5 (C-2'), 125.6 (C-1), 127.4 (C-4), 127.7 (C-5), 127.7 (C-3), 129.0 (C-4'), 131.2 (C-6), 131.9 (C-6'), 133.0 (C-5'), 133.3 (C-3'), 136.6 (C-1'), 136.8 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 385.0/383.0 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrSSi}$: ber. 363.0051 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 363.0056 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrSSi}$ (361.37).

6.1.8 Trimethyl((2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)ethynyl)silan (269)



Eine Lösung von **268** (190 mg, 0.526 mmol, 1.00 Äq.) in THF (4 mL) wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und *t*BuLi (820 μL , 1.314 mmol, 2.50 Äq., 1.60 M in Pentan) hinzuge tropft. Nach 40 min wurde Bu_3SnCl (342 mg, 285 μL , 1.052 mmol, 2.00 Äq.) zur Lösung tropfenweise hinzugefügt, über Nacht auf RT erwärmt und die Reaktion durch die Zugabe von H_2O (5 mL) und ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) gestoppt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PE) ließ sich das Produkt als farbloses Öl isolieren (206 mg, 0.360 mmol, 68%).

$R_f = 0.32$ (PET/EtOAc 100 :1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 239.5 nm (4.5135), 263.5 (4.1061), 311.5 (3.5782).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2956\text{ cm}^{-1}$, 2924, 2871, 2853, 2157, 1459, 1249, 865, 843, 753.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.27 (s, 9 H, TMS), 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.99-0.90 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.19 (dq, $J = 14.3, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.41 (ddd, $J = 12.0, 8.5, 3.7$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 6.52 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.93-7.07 (m, 2 H, 4-CH, 4'-CH), 7.35-7.41 (m, 3 H, 3'-CH, 5'-CH, 5-CH), 7.54 (d, $J = 3.1$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.56 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H, 6'-CH).

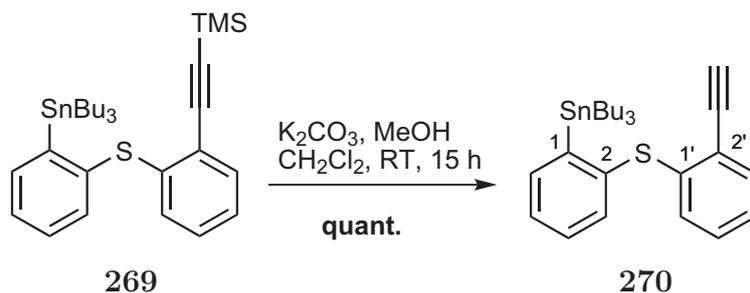
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 0.1 (TMS), 10.9 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 101.4 (1-CCTMS), 102.0 (1-CCTMS), 119.7(C-1), 124.1 (C-4), 124.8 (C-3), 128.1 (C-5), 128.6 (C-4'), 129.4 (C-5'), 132.2 (C-3'), 136.2 (C-6'), 137.8 (C-6), 139.2 (C-2), 143.7 (C-1'), 152.6 (C-2').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 595.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{SSiSn}$: ber. 595.1851 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 595.1850 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{SSiSn}$ (571.52).

6.1.9 Tributyl(2-(2-ethinylphenylthio)phenyl)stannan (270)



K_2CO_3 (24 mg, 0.175 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **269** (200 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (1 mL) und CH_2Cl_2 (1 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (10 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET/EtOAc 100:1) erhielt man das Produkt als gelbliches Öl (177 mg, 0.354 mmol, quant.).

$R_f = 0.34$ (PET/EtOAc 100 :1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 293.0 nm (4.7396), 232.5 (4.4855), 261.0 (4.0427).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$, 3049, 2955, 2923, 2870, 2852, 1460, 1421, 753.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.90-1.02 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.20 (dq, $J = 14.1, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.33-1.56 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 3.46 (s, 1 H, 2'-C CH), 6.59 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.01 (td, $J = 7.4, 1.5$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.08 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.34 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.35 (d, $J = 5.5$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.44 (dd, $J = 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.53 (t, $J = 5.6$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.54 (t, $J = 5.6$ Hz, 1 H, 5-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 10.9 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 81.0 (2'-CCH), 83.5 (2'-CCH), 119.0 (C-2'), 124.4 (C-4'), 125.5 (C-6'), 128.1 (C-6), 129.0 (C-5'), 129.5 (C-3), 132.9 (C-3'), 135.9 (C-4), 137.8 (C-5), 139.3 (C-1'), 143.4 (C-2), 152.4 (C-1).

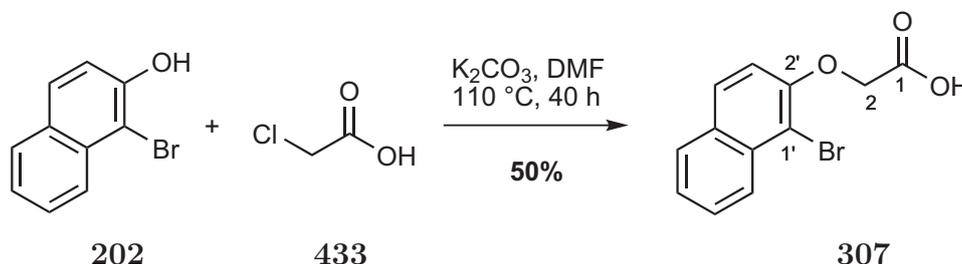
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 523.1 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{SSn}$: ber. 523.1455 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 523.1457 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{SSn}$ (499.34).

6.2 Synthese der oberen Bausteine

6.2.1 2-(1-Brom-2-naphthoxy)essigsäure (307)



Eine Mischung von 1-Brom-2-naphthol **202** (1.00 g, 4.48 mmol, 1.00 Äq.), 2-Chloroessigsäure **433** (0.42 g, 4.48 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (1.30 g, 9.41 mmol, 2.10 Äq.) in DMF (25 mL) wurde für 40 h auf 110 °C erhitzt. Nachdem die Mischung auf RT abgekühlt wurde, wurden H_2O (20 mL) und 1 M HCl hinzugefügt, bis ein pH-Wert von 5-6 erreicht war. Nach der Extraktion mit Et_2O (4 x 50 mL) wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie (SiO_2 , PET/ Et_2O 2:1→0:1) lieferte die Säure als hellbraunen Feststoff (630 mg, 2.24 mmol, 50%).

$R_f = 0.90$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 10:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 230.5 nm (4.818), 282.5 (3.753), 294.0 (3.687), 320.5 (3.304), 333.0 (3.380).

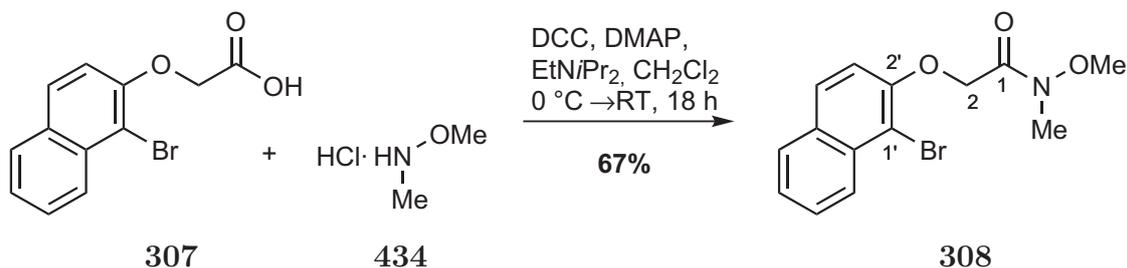
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 4.95 (s, 2 H, 2- CH_2), 7.40 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.46 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.64 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.93 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.96 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.11 (dd, $J = 8.5, 0.8$ Hz, 1 H, 8'-CH), 13.08 (sb, 1 H, 1-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 65.6 (C-2), 107.2 (C-1'), 114.6 (C-3'), 124.3 (C-6'), 125.0 (C-8'), 127.9, 128.0 (C-7', C-5'), 128.8 (C-4'), 129.3 (C-4'a), 132.1 (C-8'a), 152.2 (C-2'), 169.6 (C-1).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 281.0/279.0 (16) $[\text{M-H}]^-$, 223.0/221.0 (100) $[\text{M-CH}_2\text{CO}_2\text{H}]^-$.

HRMS für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_3$: ber. 280.9642/278.9662 $[\text{M-H}]^-$, gef. 280.9639/278.9656 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_3$ (281.10).

6.2.2 2-(1-Brom-2-naphthyloxy)-*N*-methoxy-*N*-methyleacetamid (308)

Eine Lösung von DCC (231 mg, 1.12 mmol, 1.05 Äq.), DMAP (156 mg, 1.28 mmol, 1.20 Äq.) und 2-(1-Brom-2-naphthyloxy)essigsäure **307** (300 mg, 1.07 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde für 5 min bei RT gerührt. Nachdem die Lösung auf 0 °C gekühlt wurde, wurden das *N,N*-Dimethylhydroxylamin-HCl-Salz **434** (125 mg, 1.28 mmol, 1.20 Äq.) und Diisopropylethylamin (166 mg, 223 μL , 1.28 mmol, 1.20 Äq.) hinzugefügt, das Eisbad entfernt, die Lösung auf RT erwärmt und für 17 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Hexan (5 mL) hinzugefügt, die Mischung filtriert und der Rückstand mit Hexan (5 mL) und CH_2Cl_2 (5 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET/ Et_2O 1:1→1:3) erhielt man das Produkt als weißen Feststoff (229 mg, 0.71 mmol, 67%).

$R_f = 0.49$ (Et_2O).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 232.0 nm (4.868), 272.5 (3.638), 282.5 (3.763), 294.5 (3.699), 321.0 (3.310), 334.0 (3.386).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 3.24 (s, 3 H, N- CH_3), 3.76 (s, 3 H, N- OCH_3), 5.01 (s, 2 H, 2- CH_2), 7.24 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.39 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.55 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.3$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.76 (dd, $J = 8.7, 0.6$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.5, 0.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.22 (dd, $J = 8.6, 1.0$ Hz, 1 H, 8'-CH).

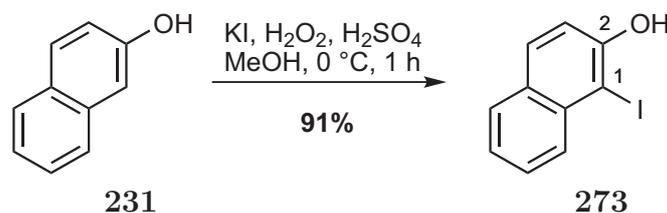
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 32.4 (N- CH_3), 61.8 (N- OCH_3), 67.8 (C-2), 110.1 (C-1'), 115.6 (C-3'), 124.7 (C-6'), 126.3 (C-8'), 127.6 (C-7'), 127.9 (C-5'), 128.8 (C-4'), 130.3 (C-4'a), 133.1 (C-8'a), 152.9 (C-2'), 157.6 (C-1).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 346.0/348.0 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 324.0/326.0 (22) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrNO}_3$: ber. 346.0049 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 324.0230 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 346.0049, 324.0231 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrNO}_3$ (324.17).

6.2.3 1-Iod-2-naphthol (273)



Konz. H₂SO₄ (2.70 mL, 52.0 mmol, 1.50 Äq.) wurde in MeOH (100 mL) gelöst. Anschließend wurden 2-Naphthol (5.00 g, 34.6 mmol, 1.00 Äq.) und KI (5.76 g, 34.6 mmol, 1.00 Äq.) bei 0 °C, gefolgt von einer 30% aq. H₂O₂-Lösung (18.7 mL, 69.4 mmol, 2.00 Äq.) hinzugefügt und für 80 min gerührt. Die Mischung wurde in CH₂Cl₂ (300 mL) gegossen und mit 0.1 M NaHSO₃-Lösung (250 mL) sowie H₂O (200 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PET/Et₂O 5:1→3:1) konnte das Produkt als weißer Feststoff (8.49 g, 31.5 mmol, 91%) isoliert werden.

$R_f = 0.51$ (PE/Et₂O 2:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 5.77 (s, 1 H, 2-OH), 7.24 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.36 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.53 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.69-7.75 (m, 2 H, 7-CH, 8-CH), 7.91 (dd, $J = 8.5, 0.9$ Hz, 1 H, 4-CH).

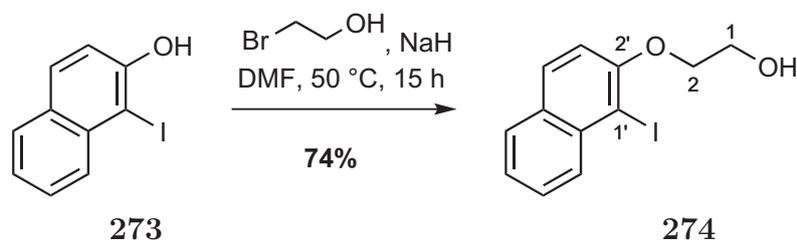
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 86.2 (C-1), 116.4 (C-3), 124.2 (C-6), 128.2 (C-5), 128.3 (C-7), 129.7 (C-4a), 130.2 (C-8), 130.6 (C-4), 134.8 (C-8a), 153.7 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 270.0 (100) [M]⁺, 143 (25) [M-I]⁺.

HRMS für C₁₀H₇IO: ber. 269.9542 [M]⁺, gef. 269.9533 [EI-HRMS].

C₁₀H₇IO (270.07).

6.2.4 2-(1-Iod-2-naphthyloxy)-ethanol (274)



NaH (533 mg, 13.3 mmol, 1.20 Äq., 60%ige Suspension in Mineralöl) wurde zu einer Lösung von 1-Iod-2-naphthol (2.00 g, 13.9 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (35 mL) gegeben. Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde 2-Bromethanol (4.17 g, 2.37 mL, 33.3 mmol, 3.00 Äq.) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 15 h auf 50 °C erhitzt. Nach

dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung durch Zugabe von H₂O (20 mL) gestoppt. Anschließend wurde mit Et₂O (3 x 75 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 5:1→2:1) lieferte das Produkt (2.59 g, 8.3 mmol, 74%) als weißen, kristallinen Feststoff.

R_f = 0.22 (PE/Et₂O 1:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 233.5 (4.7839), 284.5 (3.7758), 296.5 (3.7247), 324.5 (3.4011), 336.0 (3.4331).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3284 cm⁻¹, 1500, 1265, 1067, 797.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.43 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H, 1-OH), 4.01-4.05 (m, 2 H, 1-CH₂), 4.30 (t, *J* = 4.4 Hz, 2 H, 2-CH₂), 7.20 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.42 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.1 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.56 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.2 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.82 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, 4'-CH), 8.12 (d, *J* = 8.6, 1 H, 8'-CH).

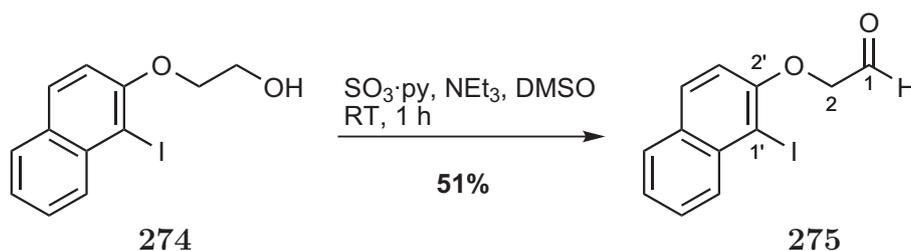
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 61.5 (C-1), 72.1 (C-2), 89.3 (C-1'), 114.8 (C-3'), 124.8 (C-6'), 128.2 (C-7', C-5'), 130.3 (C-8'a), 130.5 (C-4'), 131.2 (C-8'), 135.5 (C-4'a), 155.6 (C-2').

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 314.0 (92) [M]⁺, 270.0 (100) [M-CH₂CH₂OH]⁺.

HRMS für C₁₂H₁₁IO₂: ber. 336.9696 [M+Na]⁺, gef. 336.9697 [ESI-HRMS].

C₁₂H₁₁IO₂ (314.12).

6.2.5 2-(1-Iod-2-naphthyloxy)acetaldehyd (**275**)



NEt₃ (2.20 mL, 15.9 mmol, 5.00 Äq.) und SO₃·Pyridin (1.27 g, 7.96 mmol, 2.50 Äq.) wurden zu einer Lösung von **274** (1.00 g, 3.18 mmol, 1.00 Äq.) in DMSO (40 mL) gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (200 mL) und Et₂O (200 mL) beendet und die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc/CH₂Cl₂ 5:1:1) konnte der Aldehyd **275** als rosafarbener Feststoff (501 mg, 1.61 mmol, 51%) isoliert werden.

$R_f = 0.55$ (PET/EtOAc 1:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 232.5 nm (4.7578), 284.5 (3.7701), 296.5 (3.7221), 322.5 (3.3527), 334.5 (3.4021).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$, 1502, 1271, 1083, 800.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 4.76 (d, $J = 1.1$ Hz, 2 H, 1-CH₂), 7.07 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.44 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.58 (ddd, $J = 8.2, 6.8, 1.0$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.71 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.84 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.17 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH), 10.02 (t, $J = 1.1$ Hz, 1 H, 1-CH).

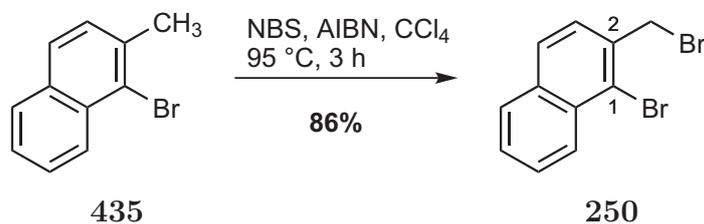
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 74.9 (C-2), 89.3 (C-1'), 114.2 (C-3'), 125.1 (C-6'), 128.2 (C-4'), 128.4 (C-7'), 130.4 (C-8'a), 130.6 (C-5'), 131.4 (C-8'), 135.6 (C-4'a), 154.9 (C-2'), 198.7 (C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312.1 (100) [M]⁺, 156.1 (36) [M-CHO-I]⁺, 126.1 (38) [M-OCH₂CHO-I]⁺.

HRMS für C₁₂H₉O₂: ber. 311.9647 [M]⁺, gef. 311.9654 [EI-HRMS].

C₁₂H₉O₂ (312.10).

6.2.6 1-Brom-2-(brommethyl)naphthalin (250)



AIBN (74 mg, 0.5 mmol, 0.01 Äq.) wurde zu einer sorgfältig entgasteten Lösung von 1-Brom-2-methylnaphthalin **435** (10.0 g, 42.9 mmol, 1.00 Äq.) und NBS (7.6 g, 42.9 mmol, 1.00 Äq.) in CCl₄ (60 mL) gegeben und die Mischung für 3 h bei 95 °C gerührt. Nach Filtration der heißen Mischung wurde der Filterkuchen mit 60 °C-heißem CCl₄ (50 mL) gewaschen und das Lösungsmittel der vereinten organischen Phasen im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in heißem Hexan (110 mL) gelöst und das Lösungsmittel bis zum Anfang der Kristallisation (ca. 50 mL) entfernt. Man ließ zuerst für 5 h bei RT und für 15 h bei -18 °C auskristallisieren. Die Lösung wurde filtriert und der weiße, kristalline Feststoff im Hochvakuum getrocknet, um das Produkt mit 86% Ausbeute zu erhalten (11.0 g, 36.8 mmol).

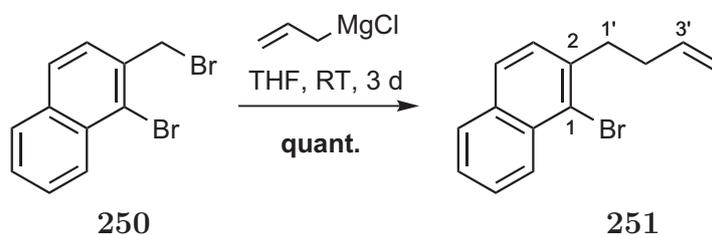
$R_f = 0.34$ (PET).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 4.87 (s, 2 H, 1'- CH_2), 7.52 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.54 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.62 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.4$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.79 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 8.34 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 8-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 34.75 (C-1'), 124.9 (C-1), 127.2, 127.6, 127.7, 127.8, 128.1, 128.3 (C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 132.5 (C-8a), 134.1 (C-4a), 134.9 (C-2).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Br}_2$ (299.99).

6.2.7 1-Brom-2-(but-3-enyl)naphthalin (251)



Eine frisch hergestellte Grignard-Lösung von Allylmagnesiumchlorid in THF (0.26 M, 8.01 mL, 2.083 mmol, 2.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von 1-Brom-2-(bromomethyl)naphthalin **250** (250 mg, 0.833 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) gegeben und für 3 d bei RT gerührt. Nachdem eine ges. NH_4Cl -Lösung (20 mL) hinzugegeben wurde, wurde mit Et_2O (3 x 40 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie (SiO_2 , PE) lieferte das Produkt als farbloses Öl (230 mg, 0.881 mmol, quant.).

$R_f = 0.76$ (PE).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 228.5 nm (4.925), 276.0 (3.750), 285.0 (3.790).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3069 \text{ cm}^{-1}$, 3052, 2929, 1640, 1501, 913, 812, 747.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 2.45 (dd, $J = 15.7, 6.7$ Hz, 2 H, 2'- CH_2), 3.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 1'- CH_2), 5.00 (dd, $J = 10.2, 1.3$ Hz, 2 H, 4'- CH_{2a}), 5.03 (dq, $J = 17.1, 1.6$ Hz, 2 H, 4'- CH_{2b}), 5.92 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.6$ Hz, 2 H, 3'-CH), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.46 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.56 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, 5-CH), 7.78 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-CH), 8.31 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, 8-CH).

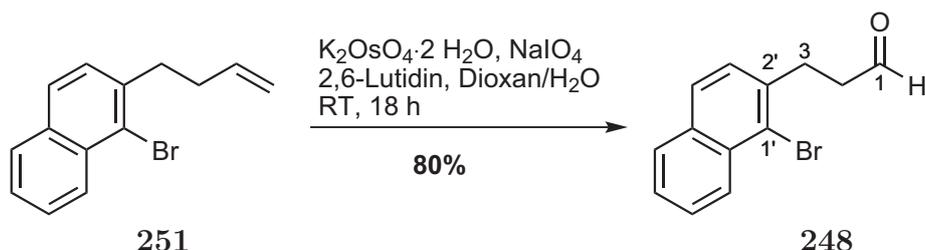
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 34.0 (C-2'), 36.9 (C-1'), 115.2 (C-4'), 123.7 (C-1), 125.8 (C-6), 127.2 (C-8), 127.3 (C-7), 127.5 (C-5), 128.0 (C-4), 128.1 (C-3), 132.6 (C-8a), 133.2 (C-4a), 137.7 (C-2), 139.3 (C-3').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 262.2/260.2 (31) $[M]^+$, 221.2/219.2 (100) $[M-CH_2CHCH_2]^+$, 181.3 (46) $[M-Br]^+$, 140.2 (39) $[M-CH_2CHCH_2-Br]^+$.

HRMS für $C_{14}H_{13}Br$: ber. 260.0191 $[M]^+$, gef. 260.0201 [EI-HRMS].

$C_{14}H_{13}Br$ (261.16).

6.2.8 3-(1-Brom-2-naphthyl)propanal (248)



H_2O (0.7 mL) und 2,6-Lutidin (47 mg, 51 μL , 0.437 mmol, 2.00 Äq.) wurden zu einer Mischung von **251** (57 mg, 0.218 mmol, 1.00 Äq.), $K_2OsO_4 \cdot 2 H_2O$ (1.6 mg, 0.004 mmol, 0.02 Äq.) und $NaIO_4$ (96 mg, 0.447 mmol, 2.05 Äq.) in Dioxan (2 mL) gegeben und die Mischung für 18 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von H_2O (10 mL) und CH_2Cl_2 (10 mL) wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 10 mL) extrahiert, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie (SiO_2 , PE/ Et_2O 10:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (46 mg, 0.175 mmol, 80%).

$R_f = 0.72$ (PE/ Et_2O 2:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 228.0 nm (4.891), 276.0 (3.733), 285.0 (3.776).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3427\text{ cm}^{-1}$, 3053, 2930, 2723, 1724, 813.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 2.87 (dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 2 H, 2- CH_2), 3.29 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, 3- CH_2), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.48 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.57 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 1.4$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.78 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.28 (dd, $J = 8.5, 0.6$ Hz, 1 H, 8'-CH), 9.85 (t, $J = 1.2$ Hz, 1 H, 1-CH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 30.0 (C-3), 44.0 (C-2), 123.7 (C-1'), 126.1 (C-6'), 127.1 (C-8'), 127.4 (C-7'), 127.8 (C-3'), 127.9 (C-4'), 128.0 (C-5'), 132.5 (C-8'a), 133.3 (C-4'a), 137.8 (C-2'), 200.8 (C-1).

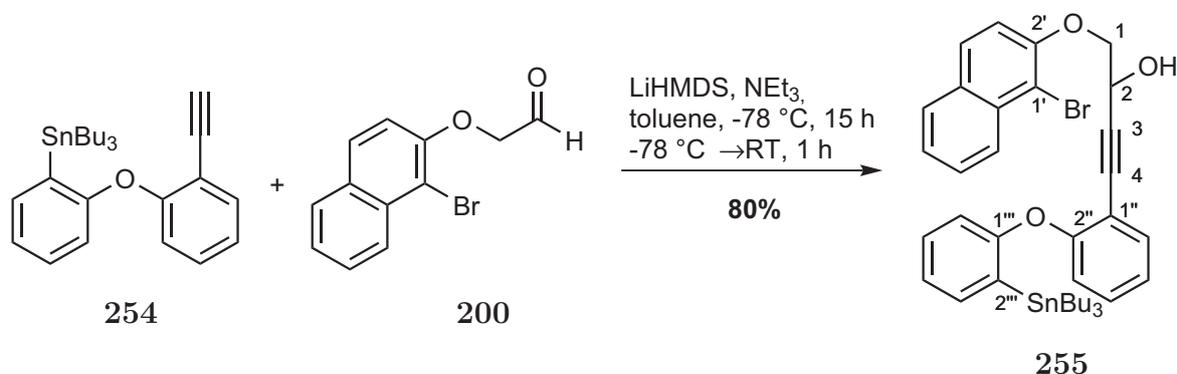
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264.2/262.2 (26) $[M+H]^+$, 221.1/219.1 (22) $[M-CH_2CH_2CHO]^+$, 183.2 (100) $[M-Br]^+$, 141.2 (64) $[M-CH_2CHCH_2-Br]^+$.

HRMS für $C_{13}H_{11}BrO$: ber. 261.9993 $[M]^+$, gef. 261.9987 [EI-HRMS].

$C_{13}H_{11}BrO$ (263.13).

6.3 Synthese der tetrasubstituierten Alkene

6.3.1 1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)-but-3-in-2-ol (**255**)



254 (280 mg, 0.580 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt_3 (0.540 mL, 3.864 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (0.580 mL, 0.580 mmol, 1.50 Äq., 1.00 m in Toluol) und **200** (102 mg, 0.386 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (6 mL) nach **AAV1** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (15 mL), H_2O (15 mL), EtOAc (3 x 30 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (230 mg, 0.307 mmol, 80%).

$R_f = 0.55$ (PE/ Et_2O 2:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 205.5 nm (4.760), 231.0 (4.939), 283.0 (3.949), 293.5 (3.912), 322.5 (3.270), 334.5 (3.292).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3542$ cm^{-1} , 3417, 2955, 2925, 1487, 1461, 1430, 1271, 1248, 1220.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 1.00-1.09 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.25 (dq, $J = 14.3, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.42-1.56 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.41 (sb, 1 H, 2-OH), 4.14 (ddd, $J = 17.4, 9.7, 5.6$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 4.95 (dd, $J = 7.6, 3.1$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.73 (dd, $J = 8.1, 0.8$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.83 (dd, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.03 (dt, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.08 (dt, $J = 7.2, 1.0$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.17-7.28 (m, 3 H, 3'-CH, 4''-CH, 5''-CH), 7.41 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.45-7.51 (m, 2 H, 6''-CH, 3''-CH), 7.56 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.76 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.2 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 9.9 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.3 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 62.1 (C-2), 74.1 (C-1), 82.5 (C-4), 90.4 (C-3), 110.6 (C-1'), 114.1 (C-1''), 116.2 (C-3'), 116.5 (C-6''),

118.4 (C-3''), 123.0 (C-4''), 123.3 (C-5''), 124.8 (C-6'), 126.4 (C-8'), 127.8 (C-7'), 128.0 (C-5'), 129.0 (C-4'), 129.7 (C-5''), 130.1 (C-4''), 130.4 (C-4'a), 132.5 (C-8'a), 133.0 (C-2''), 134.0 (C-3''), 137.5 (C-6''), 152.6 (C-2'), 158.0 (C-2''), 161.5 (C-1'').

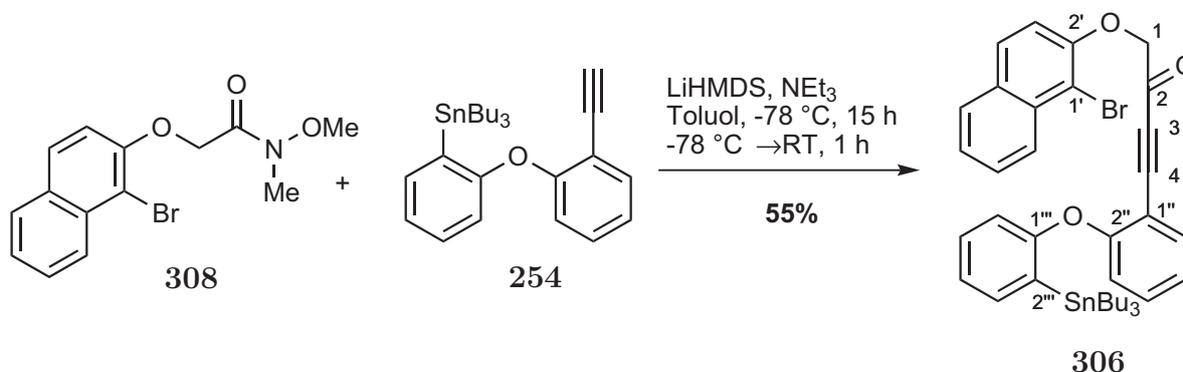
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 771.1 (100) $[M+Na]^+$, 1519.3 (90) $[2 \times M+Na]^+$.

HRMS für $C_{38}H_{45}BrO_3Sn$: ber. 771.1472 $[M+Na]^+$, gef. 771.1486 [ESI-HRMS].

$C_{38}H_{45}BrO_3Sn$ (748.38).

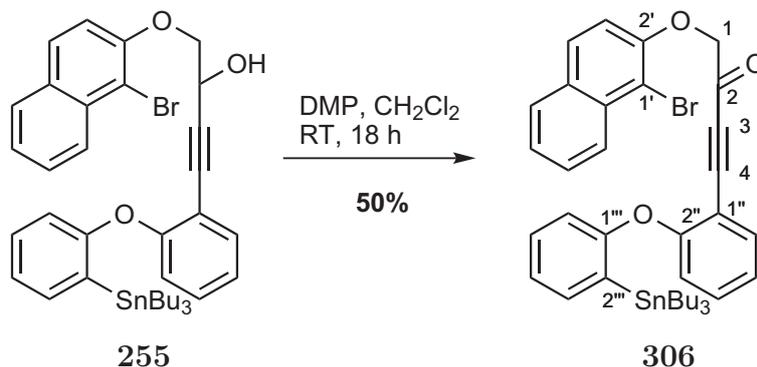
6.3.2 1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)-but-3-in-2-on (306)

Methode A:



NEt₃ (105 mg, 143 μ L, 1.035 mmol, 15.00 Äq.) wurde zu einer LiHMDS-Lösung (103 μ L, 0.103 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) gegeben und auf -78 °C gekühlt, anschließend wurde eine Lösung des Alkyls **254** (50.0 mg, 0.103 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde bei -78 °C (15 min) und -60 °C (15 min) gerührt, man ließ über 30 min auf RT erwärmen und für 1 h bei RT rühren. Nachdem die Lösung erneut auf -78 °C gekühlt wurde, fügte man eine Lösung des Weinreb-Amids **308** (22.3 mg, 0.069 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) mittels Spritzenpumpe langsam über ca. 10 h hinzu. Nachdem man für 5 h auf dieser Temperatur rührte liess man die Lösung über 1 h auf RT erwärmen und stoppte die Reaktion durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL) und H₂O (5 mL). Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET/Et₂O 10:1) ergab das Produkt als farbloses Öl (28.5 mg, 0.038 mmol, 55%).

Methode B:



Dess-Martin-Periodinan (60 mg, 0.140 mmol, 2.50 Äq.) wurde zu einer Lösung des Alkohols **255** (42 mg, 0.056 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (2 mL) gegeben und für 18 h auf RT gerührt. Anschließend wurde ges. NaHCO_3 -Lösung (2 mL) und 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (1.5 mL) hinzugefügt und für 15 min gerührt. Nach der Zugabe von H_2O (5 mL) wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PET/ Et_2O 10:1) ergab das Produkt als farbloses Öl (21 mg, 0.028 mmol, 50%).

$R_f = 0.57$ (PE/ Et_2O 2:1).

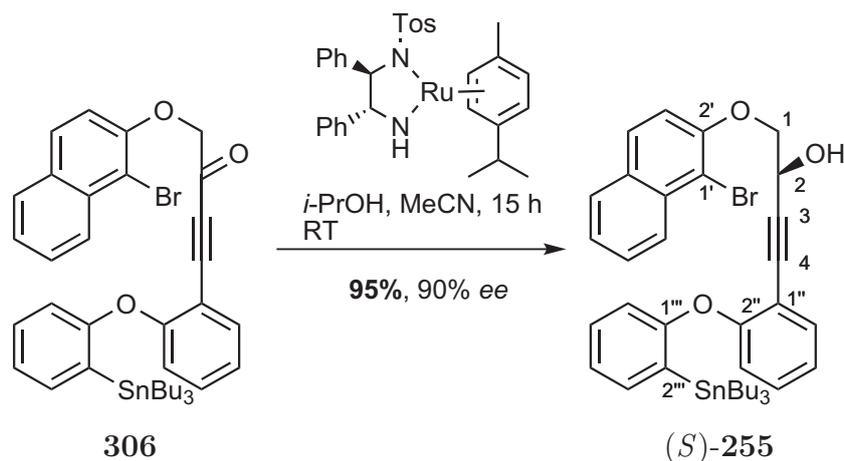
UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 230.0 nm (4.914), 283.0 (4.224), 322.5 (3.899).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$, 2924, 2870, 2852, 2200, 1692, 1597, 1462, 1430, 1254, 1226, 1057, 754.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.77 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.95-1.00 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.21 (dq, $J = 14.6, 7.4$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.37-1.51 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 4.85 (s, 2 H, 1- CH_2), 6.76 (dd, $J = 5.9, 0.9$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.79 (dd, $J = 5.5, 0.9$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.03 (td, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.08 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.13 (dd, $J = 7.2, 1.0$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.26 (ddd, $J = 8.9, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.33 (ddd, $J = 8.5, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.40 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.47 (dd, $J = 7.1, 1.7$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.51-7.60 (m, $J = 8.3, 6.9, 1.1$ Hz, 2 H, 6'-CH, 7'-CH), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.75 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.21 (dd, $J = 8.6, 0.8$ Hz, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 75.3 (C-1), 89.6 (C-4), 92.0 (C-3), 110.2 (C-1'), 110.6 (C-1''), 115.4 (C-3'), 117.3 (C-6''), 117.7 (C-3''), 122.6 (C-4''), 124.2 (C-5''), 124.8 (C-6'), 126.4 (C-8'), 127.7 (C-7'), 128.0 (C-5'), 128.8 (C-4'), 129.8 (C-5'), 130.4 (C-4'a), 132.7 (C-8'a), 133.1 (C-2''), 133.3 (C-3''), 135.3 (C-4''), 137.7 (C-6''), 152.3 (C-2'), 160.0 (C-2''), 160.5 (C-1'').

(C-2).

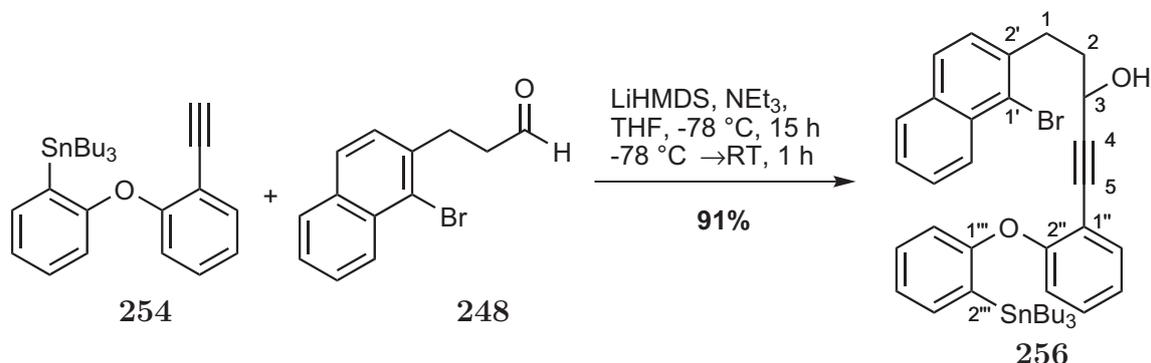
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 745.1 (100) $[M-H]^-$.HRMS für $C_{38}H_{43}BrO_3Sn$: ber. 769.1307 $[M+Na]^+$, gef. 769.1291 [ESI-HRMS]. $C_{38}H_{43}BrO_3Sn$ (746.36).6.3.3 (*S*)-1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-(tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)-but-3-in-2-ol (255)

Der Noyori-Katalysator **313** (1.6 mg, 0.003 mmol, 0.10 Äq.) wurde zu einer Lösung des Ketons **306** (20 mg, 0.027 mmol, 1.00 Äq.) in Isopropanol (0.5 mL) und MeCN (50 μL) gegeben und für 15 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , PET/ Et_2O 10:1). Der Alkohol konnte als farbloses Öl (19 mg, 0.025 mmol, 95%) mit 90% Enantiomerenüberschuss isoliert werden.^{151,168}

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16.8^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0.9$).

Die restlichen analytischen Daten entsprechen der racemischen Verbindung.

6.3.4 5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-(tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)pent-1-in-3-ol (256)



254 (143 mg, 0.296 mmol, 1.50 Äq.) in THF (1 mL) wurde mit NEt_3 (1.06 mL, 7.64 mmol, 15.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (764 μL , 0.76 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **248** (52 mg, 0.198 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (10 mL), EtOAc (3 x 15 mL). Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (346 mg, 0.464 mmol, 91%).

$R_f = 0.57$ (PE/Et₂O 2:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 228.0 nm (5.00), 254.0 (4.270), 276.0 (3.920), 285.0 (3.961).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3406 \text{ cm}^{-1}$, 2955, 2924, 1487, 1460, 1430, 1250, 1220.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.99-1.09 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.24 (dq, $J = 14.4, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.42-1.55 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.74 (s_{br}, 1 H, 3-OH), 1.98-2.12 (m, 2 H, 2-CH₂), 3.11 (td, $J = 7.7, 4.3$ Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.55 (t, $J = 6.1$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.75 (dd, $J = 8.0, 0.5$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.85 (dd, $J = 8.3, 0.8$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.04 (dt, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.06 (dt, $J = 7.2, 0.9$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.20-7.31 (m, 3 H, 3'-CH, 4''-CH, 5''-CH), 7.43-7.51 (m, 3 H, 6'-CH, 6''-CH, 3''-CH), 7.56 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.2 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 8'-CH).

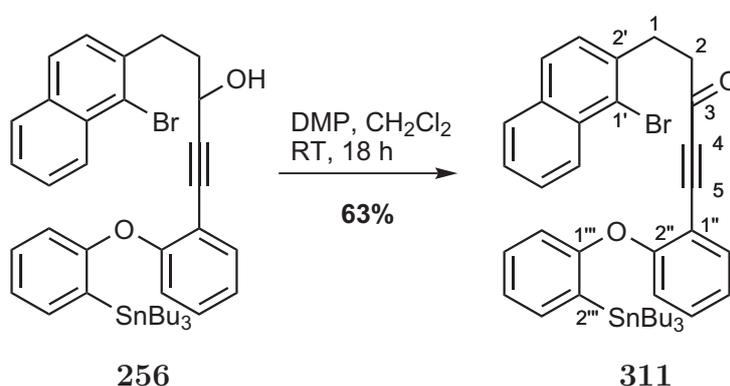
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.8 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.2 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 33.2 (C-1), 37.7 (C-2), 62.4 (C-3), 81.6 (C-5), 94.6 (C-4), 114.6 (C-1''), 116.4 (C-6''), 118.5 (C-3''), 122.9 (C-4''), 123.2 (C-5''), 123.7 (C-1'), 125.8 (C-6'), 127.1 (C-8'), 127.2 (C-7'), 127.5 (C-4'), 127.9 (C-5'), 128.2 (C-3'), 129.6 (C-4''), 129.7 (C-5''), 132.4 (C-2''), 132.5 (C-8'a), 133.2 (C-4'a), 133.7 (C-3''), 137.4 (C-6''), 138.9 (C-2'), 157.8 (C-2''), 161.6 (C-1'').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 769.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1515.3 (86) $[2 \times \text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $C_{39}H_{47}BrO_2Sn$: ber. 747.1860 $[M+H]^+$, gef. 747.1855 [ESI-HRMS].

$C_{39}H_{47}BrO_2Sn$ (746.40).

6.3.5 5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-on (311)



Dess-Martin-Periodinan (106 mg, 0.251 mmol, 2.50 Äq.) wurde zu einer Lösung des Alkohols **256** (75 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (4 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PET/ Et_2O 10:1) ergab das Produkt als farbloses Öl (47 mg, 0.063 mmol, 63%).

$R_f = 0.68$ (PE/ Et_2O 2:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 227.5 nm (4.881), 276.5 (4.141), 281.5 (4.146), 316.0 (3.698).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 0.75 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 0.97 (t, $J = 8.5$ Hz, 6 H, $Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 1.17 (dq, $J = 14.7, 7.4$ Hz, 6 H, $Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 1.37-1.44 (m, 6 H, $Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 2.91 (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H, 2- CH_2), 3.29 (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 6.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.79 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.04-7.08 (m, 2 H, 5''-CH, 4''-CH), 7.25 (ddd, $J = 8.1, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 3'-CH) 7.33 (ddd, $J = 8.5, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.40 (dd, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.46 (dd, $J = 8.0, 7.0, 1.0$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.53-7.59 (m, 2 H, 7'-CH, 6''-CH), 7.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.27 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 10.0 ($Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 13.7 ($Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 27.4 ($Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 29.1 ($Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 46.2 (C-1), 47.1 (C-2), 87.9 (C-5), 91.9 (C-4), 111.3 (C-1''), 117.5 (C-6''), 117.6 (C-3''), 122.7 (C-4''), 123.7 (C-1'), 124.0 (C-5''), 126.0 (C-6'), 127.1 (C-8'), 127.3 (C-7'), 127.7 (C-4'), 127.9 (C-5'), 128.0 (C-3'), 129.8 (C-4''), 132.2 (C-5''), 132.5 (C-8'a), 133.1 (C-2''), 133.3

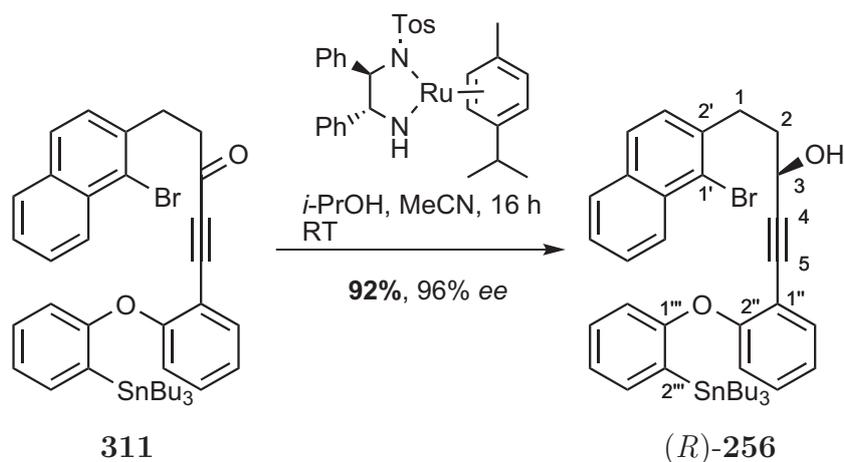
(C-4'a), 135.1 (C-3'''), 137.7 (C-6''), 137.8 (C-2'), 159.7 (C-2''), 160.7 (C-1'''), 186.0 (C-3).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 767.3 (100) $[M+Na]^+$, 1511.5 (51) $[2 \times M+Na]^+$.

HRMS für $C_{39}H_{45}BrO_2Sn$: ber. 767.1514 $[M+Na]^+$, gef. 767.1517 [ESI-HRMS].

$C_{39}H_{45}BrO_2Sn$ (744.39).

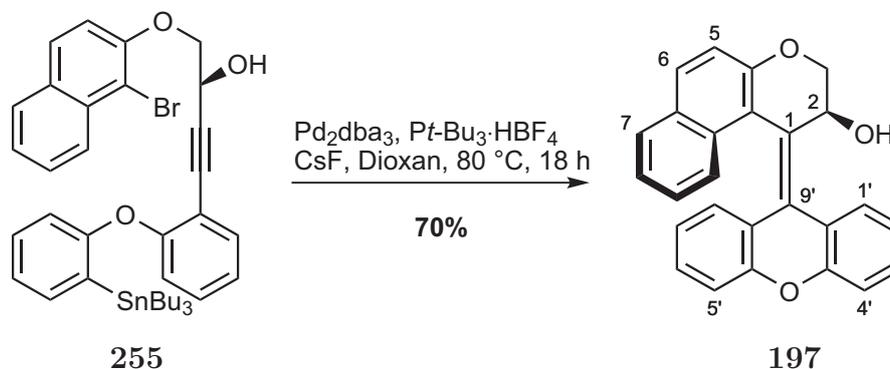
6.3.6 (*R*)-5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (**256**)



Der Noyori-Katalysator **313** (2.4 mg, 0.004 mmol, 0.10 Äq.) wurde zu einer Lösung des Ketons **311** (29 mg, 0.039 mmol, 1.00 Äq.) in Isopropanol (0.5 mL) und MeCN (50 μL) gegeben und für 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , PET/ Et_2O 10:1) Der Alkohol **256** konnte als farbloses Öl (27 mg, 0.036 mmol, 92%) mit 96% Enantiomerenüberschuss isoliert werden.^{151,168}

$[\alpha]_D^{20} = -20.2^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0.9$).

Die restlichen analytischen Daten entsprechen der racemischen Verbindung.

6.3.7 (P,S)-1-(9'-H-xanthen-9'-yliden)-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromen-2-ol (197)


255 (20.0 mg, 0.027 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.5 mL) wurde mit Pd_2dba_3 (0.6 mg, 0.001 mmol, 0.03 Äq.), $\text{HBF}_4\cdot\text{PtBu}_3$ (0.8 mg, 0.003 mmol, 0.10 Äq.) und CsF (8.9 mg, 0.059 mmol, 2.20 Äq.) in Dioxan (0.2 mL) für 18 h nach **AAV3** umgesetzt.

Aufarbeitung: Filtration durch eine kurze Kieselgelsäule (Et_2O).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/ Et_2O 10:1→3:1) lieferte das Alken als gelben Feststoff (7.1 mg, 0.019 mmol, 70%).

$R_f = 0.28$ (PE/ Et_2O 2:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 203.5 nm (4.438), 229.5 (4.475), 282.5 (3.656), 322.0 (3.533), 337.0 (3.531).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3390\text{ cm}^{-1}$, 2926, 2854, 1617, 1459, 1257.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 4.74 (ddd, $J = 14.4, 11.6, 2.0$ Hz, 2 H, 3- CH_2), 5.83 (s, 1 H, 2-CH), 6.31 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.2$ Hz, 1 H, 7'-CH), 6.53 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H, 8'-CH), 6.95 (m_c, 2 H, 8-CH, 6'-CH), 7.11 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.1$ Hz, 1 H, 9-CH), 7.17 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H, 5-CH, 5'-CH), 7.20-7.26 (m, 2 H, 2'-CH, 7-CH), 7.31 (dd, $J = 7.3, 0.8$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.37 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.45 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 1'-CH), 7.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 10-CH), 7.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6-CH).

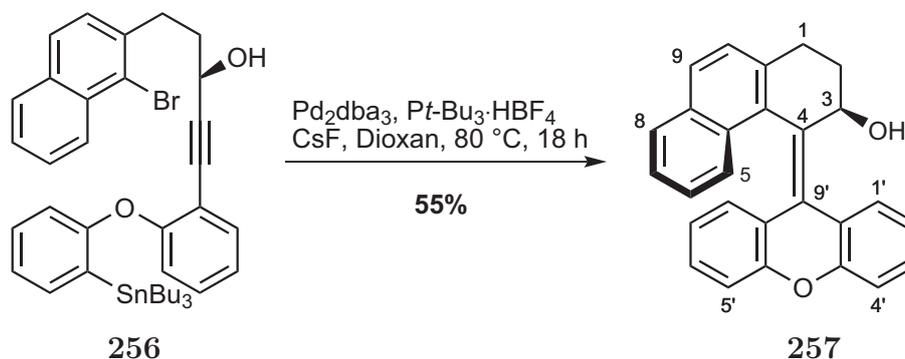
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 65.1 (C-2), 74.2 (C-3), 113.9 (C-10b), 116.5 (C-5), 117.0 (C-4'), 118.1 (C-5'), 122.6 (C-7'), 123.1 (C-9'a), 123.2 (C-7), 123.3 (C-9), 124.3 (C-2'), 124.5 (C-8'a), 125.1 (C-9'), 125.9 (C-8), 126.0 (C-1), 127.4 (C-1'), 127.5 (C-8'), 127.9 (C-10), 128.2 (C-6'), 128.8 (C-3'), 129.3 (C-10a), 130.5 (C-6), 130.6 (C-6a), 153.2 (C-4a), 154.2 (C-4'c), 154.5 (C-4'a).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 378.2 (64) $[\text{M}]^+$, 181.1 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3$: ber. 379.1329 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 379.1329 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (378.42).

6.3.8 (*P,R*)-4-(9*H*-xanthen-9-yliden)-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-3-ol (257)



256 (110 mg, 0.147 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.5 mL) wurde mit Pd₂dba₃ (3.4 mg, 0.004 mmol, 0.03 Äq.), HBF₄·PtBu₃ (4.3 mg, 0.015 mmol, 0.10 Äq.) und CsF (49 mg, 0.324 mmol, 2.20 Äq.) in Dioxan (0.5 mL) für 18 h nach **AAV3** umgesetzt.

Aufarbeitung: Filtration durch eine kurze Kieselgelsäule (Et₂O).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/Et₂O 10:1→3:1) lieferte das Alken als gelben Feststoff (30 mg, 0.081 mmol, 55%).

R_f = 0.26 (PE/Et₂O 2:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 194.5 nm (4.577), 221.0 (4.771), 271.5 (3.784), 321.0 (4.027), 330.0 (4.018).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1446 cm⁻¹, 1245, 774.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 1.25 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H, 3-OH), 2.14 (m_c, 1 H, 2-CH_A), 2.71 (m_c, 1 H, 2-CH_B), 3.00-3.12 (m, 2 H, 1-CH₂), 5.79 (td, *J* = 6.8, 1.5 Hz, 1 H, 3-CH), 6.20-6.27 (m, 2 H, 7'-CH, 8'-CH), 6.90 (ddd, *J* = 8.2, 5.2, 3.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.00 (ddd, *J* = 8.3, 6.7, 1.3 Hz, 1 H, 7-CH), 7.11 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.19 (ddd, *J* = 8.0, 6.8, 1.1 Hz, 1 H, 6-CH), 7.23 (td, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 1 H, 8-CH), 7.31 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.36 (ddd, *J* = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, 2'-CH), 7.39 (dd, *J* = 8.5, 0.7 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 10-CH), 7.47 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1 H, 1'-CH), 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 5-CH), 7.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 9-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 27.2 (C-2), 32.5 (C-1), 66.9 (C-3), 116.2 (C-5'), 116.7 (C-4'), 122.3 (C-7'), 123.0 (C-8), 123.5 (C-9'a), 124.3 (C-4a), 124.7 (C-3'), 124.8 (C-6), 125.5 (C-8'a), 125.7 (C-7), 126.2 (C-10), 127.3 (C-8'), 127.6 (C-1'), 127.7 (C-6'), 127.8 (C-5), 128.1 (C-9), 128.5 (C-2'), 130.2 (C-8a), 132.1 (C-9'), 132.3 (C-4), 133.3 (C-4b), 138.1 (C-10a), 153.3 (C-4'c), 154.5 (C-4'a).

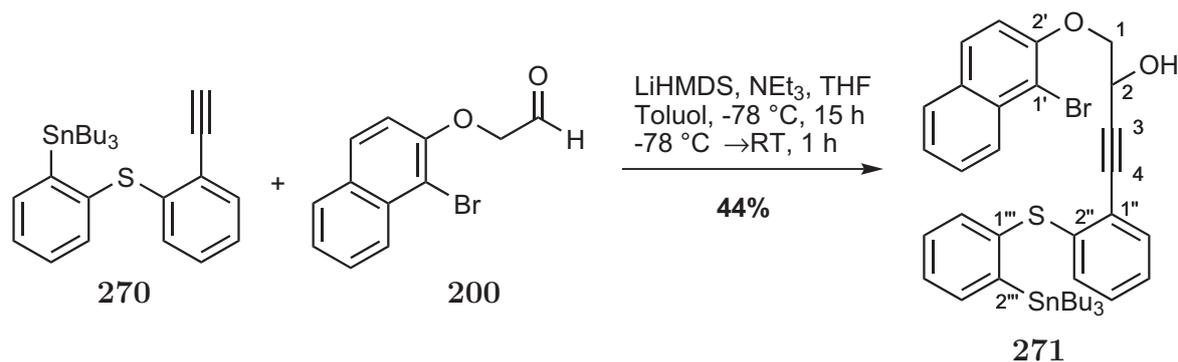
MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 359.1 (100) [M-OH]⁺, 399.1 (40) [M+Na]⁺, 775.3 (62) [2 x M+Na]⁺, 1511.4 (23) [3 x M+Na]⁺.

HRMS für $C_{27}H_{20}O_2$: ber. 399.1356 $[M+Na]^+$, gef. 399.1355 [ESI-HRMS].

$C_{27}H_{20}O_2$ (376.45).

6.4 Synthese S-verbrückter Propargylalkohole

6.4.1 1-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-4-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)but-3-in-2-ol (**271**)



270 (100 mg, 0.200 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt_3 (203 mg, 278 μL , 2.003 mmol, 15.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (200 μL , 0.200 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **200** (35 mg, 0.134 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (10 mL), EtOAc (3 x 15 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 10:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (45 mg, 0.059 mmol, 44%).

$R_f = 0.69$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 232.0 nm (4.6721), 260.5 (3.8995), 282.0 (3.7382), 293.5 (3.6526), 313.5 (3.3640), 333.0 (3.0513).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$, 2955, 2924, 2870, 2852, 1626, 1596, 1503, 1463, 1421, 1271, 1244, 1072, 752.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.94-0.98 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.18 (dq, $J = 14.3, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.38-1.44 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.86 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H, 2-OH), 4.40 (ddd, $J = 17.4, 9.6, 5.5$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 5.13 (ddd, $J = 7.8, 4.6, 3.3$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.61 (dd, $J = 7.9, 1.0$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.01 (dd, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.07 (ddd, $J = 8.0, 7.5, 1.6$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.29 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.32 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.33 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H, 6'''-CH), 7.40 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.41 (ddd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.48 (ddd, $J = 5.4, 3.6, 0.5$ Hz, 1 H, 4'''-CH), 7.53 (ddd, $J = 5.5, 3.3, 0.4$ Hz, 1 H, 5'''-CH), 7.57 (ddd,

$J = 8.4, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.79 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.21 (dd, $J = 8.5, 0.9$ Hz, 1 H, 8'-CH).

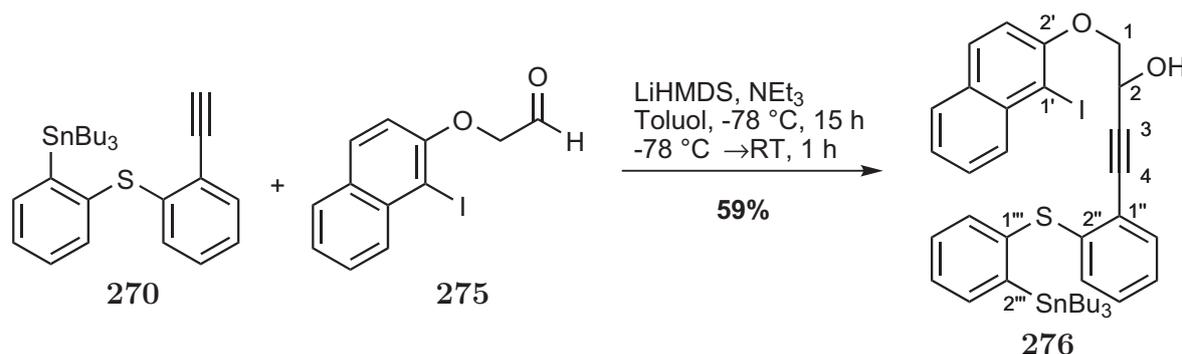
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 11.0 (Sn[$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]₃), 13.7 (Sn[(CH_2)₃ CH_3]₃), 27.4 (Sn[(CH_2)₂ CH_2CH_3]₃), 29.1 (Sn[$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]₃), 62.2 (C-2), 74.4 (C-1), 83.8 (C-4), 92.0 (C-3), 110.7 (C-1'), 116.2 (C-3'), 119.2 (C-1''), 124.6 (C-5''), 124.8 (C-6'), 125.7 (C-3''), 126.3 (C-8'), 127.7 (C-7'), 128.0 (C-4'), 128.0 (C-6'''), 129.0 (C-5'), 129.0 (C-4''), 129.5 (C-3'''), 130.4 (C-4'a), 132.5 (C-6''), 133.0 (C-8'a), 135.6 (C-4'''), 137.8 (C-5'''), 139.5 (C-2''), 142.9 (C-1'''), 151.8 (C-2'''), 152.6 (C-2').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1551.3 (81) [2 x M+Na]⁺, 787.1 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{BrO}_2\text{SSn}$: ber. 787.1233 [M+Na]⁺, gef. 787.1222 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{BrO}_2\text{SSn}$ (764.44).

6.4.2 1-(1-Iodnaphthalen-2-yl)-4-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)but-3-in-2-ol (276)



270 (75 mg, 0.150 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt_3 (101 mg, 139 μL , 1.001 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (150 μL , 0.150 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **275** (31 mg, 0.100 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (48 mg, 0.059 mmol, 59%).

$R_f = 0.50$ (PET/EtOAc 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.79 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, Sn[(CH_2)₃ CH_3]₃), 0.93-1.03 (m, 6 H, Sn[$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]₃), 1.19 (dq, $J = 14.6, 7.2$ Hz, 6 H, Sn[(CH_2)₂ CH_2CH_3]₃), 1.36-1.50 (m, 6 H, Sn[$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]₃), 2.97 (d, $J = 4.3$ Hz, 1 H, 2-OH), 4.41 (ddd, $J = 17.1, 9.5, 5.4$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 5.16 (dt, $J = 6.5, 3.2$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.63 (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.02 (td, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.08 (dd, $J = 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.22 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.33

(d, $J = 5.7$ Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.34 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H, 6'''-CH), 7.39 - 7.45 (m, 2 H, 6'-CH, 6''-CH), 7.48-7.58 (m, 3 H, 7'-CH, 4''-CH, 5''-CH), 7.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.80 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.13 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

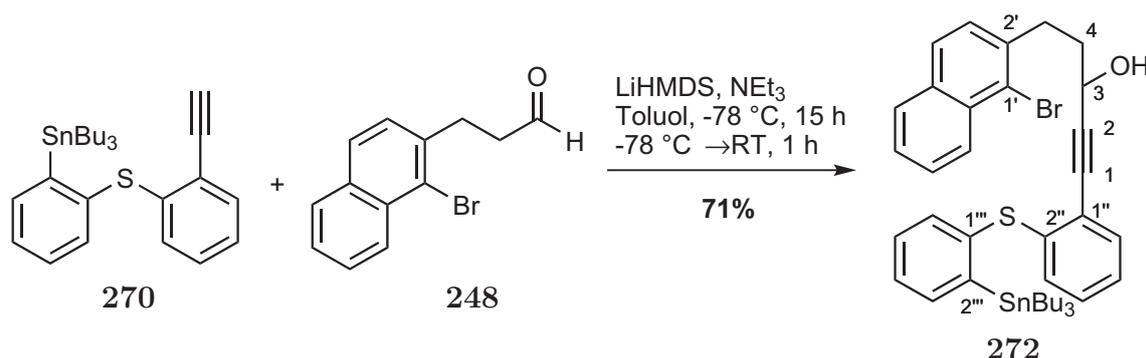
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 11.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 62.2 (C-2), 74.3 (C-1), 83.8 (C-4), 89.6 (C-1'), 92.0 (C-3), 115.0 (C-3'), 119.2 (C-1''), 124.6 (C-5''), 124.8 (C-6'), 125.7 (C-3''), 128.0 (C-3'''), 128.0 (C-4', C-7'), 129.0 (C-4''), 129.4 (C-6'''), 130.3 (C-8'a), 130.4 (C-5'), 131.2 (C-8'), 132.5 (C-6''), 135.4 (C-4'a), 135.6 (C-5'''), 137.8 (C-4'''), 139.5 (C-2''), 142.9 (C-1'''), 151.8 (C-2'''), 155.3 (C-2').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1645.2 (83) $[2 \times \text{M} + \text{Na}]^+$, 835.1 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{IO}_2\text{SSn}$: ber. 835.1105 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, gef. 835.1108 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{IO}_2\text{SSn}$ (811.44).

6.4.3 5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)pent-1-in-3-ol (272)



270 (51 mg, 0.102 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt_3 (69 mg, 94 μL , 0.681 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (102 μL , 0.102 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **248** (18 mg, 0.068 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (37 mg, 0.048 mmol, 71%).

$R_f = 0.65$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 193.5 nm (4.7331), 228.5 (4.9551), 263.0 (4.1289), 285.0 (3.9791).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3383 \text{ cm}^{-1}$, 2955, 2924, 2869, 2852, 1462, 1068, 752.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.75 (t, $J = 7.4$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.89 - 1.01 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.15 (dq, $J = 14.6, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.32-1.52 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.23 (dt, $J = 9.1$,

6.7 Hz, 2 H, 4-CH₂), 3.28 (dd, $J = 10.2, 6.7$ Hz, 2 H, 5-CH₂), 4.72 (t, $J = 6.6$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.61 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.05 (td, $J = 7.3, 1.8$ Hz, 2 H, 4''-CH, 5''-CH), 7.32 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.34 (d, $J = 5.5$ Hz, 1 H, 6'''-CH), 7.39 (dd, $J = 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.42 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.46 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.49 - 7.59 (m, 3 H, , 7'-CH, 4'''-CH, 5'''-CH), 7.71 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.30 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 11.0 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 33.3 (C-5), 37.9 (C-4), 62.6 (C-3), 83.0 (C-1), 96.1 (C-2), 119.6 (C-1''), 123.7 (C-1'), 124.6 (C-5''), 125.8 (C-3''), 125.8 (C-6'), 127.2 (C-3'), 127.2 (C-4'), 127.6 (C-8'), 127.9 (C-7'), 128.0 (C-3'''), 128.2 (C-5'), 128.8 (C-4''), 129.5 (C-6'''), 132.4 (C-6''), 132.6 (C-8'a), 133.2 (C-4'a), 135.6 (C-5'''), 137.8 (C-4'''), 138.9 (C-2'), 139.6 (C-2''), 142.8 (C-1'''), 151.9 (C-2''').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1547.3 (80) [2 x M+Na]⁺, 785.1 (100) [M+Na]⁺.

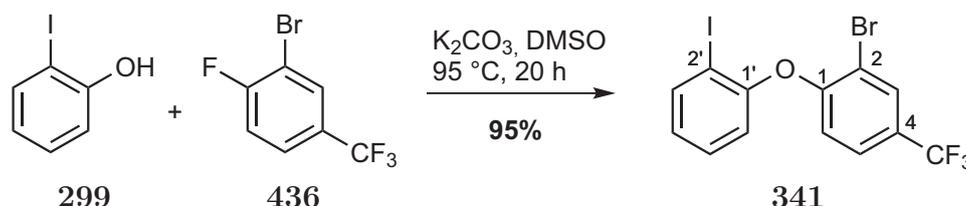
HRMS für C₃₉H₄₇BrOSSn: ber. 785.1441 [M+Na]⁺, gef. 785.1421 [ESI-HRMS].

C₃₉H₄₇BrOSSn (762.47).

7 Synthese substituierter Schalter des Typs B

7.1 Synthese der CF₃-substituierten Propargylalkohole 366, 367 & 368

7.1.1 2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-(trifluormethyl)benzol (341)



K₂CO₃ (569 mg, 4.12 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 2-Brom-1-fluor-4-(trifluormethyl)benzol **436** (500 mg, 293 μL, 2.06 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Iodphenol **299** (453 mg, 2.06 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethylsulfoxid (10 mL) gegeben und die Suspension für 20 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Wasser (20 mL) gegeben. Nach Extraktion mit EtOAc (3 x 20 mL) und dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie (SiO₂, PET/EE 30:1) gereinigt, um den Diphenylether als farbloses Öl (867 mg, 1.96 mmol, 95%) zu isolieren.

R_f = 0.46 (PET).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 199.5 nm (4.6972), 268.0 (3.2601), 273.5 (3.2612), 281.0 (3.1540).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1609 cm⁻¹, 1464, 1322, 1264, 1128, 1078.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 6.73 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, 6-CH), 6.90-7.01 (m, 2 H, 6'-CH, 4'-CH), 7.35 (ddd, *J* = 8.0, 7.6, 1.6 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.45 (dd, *J* = 8.6, 2.2 Hz, 1 H, 5-CH), 7.89 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.91 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H, 3-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 89.2 (C-2'), 113.5 (C-2), 117.4 (C-6), 120.4 (C-6'), 123.1 (q, *J* = 272 Hz, 4-CF₃), 125.7 (q, *J* = 4 Hz, C-5), 126.4 (q, *J* = 3 Hz, C-4), 126.8 (C-4'), 129.9 (C-5'), 131.2 (q, *J* = 4 Hz, C-3), 140.3 (C-3'), 154.7 (C-1), 156.2 (C-1').

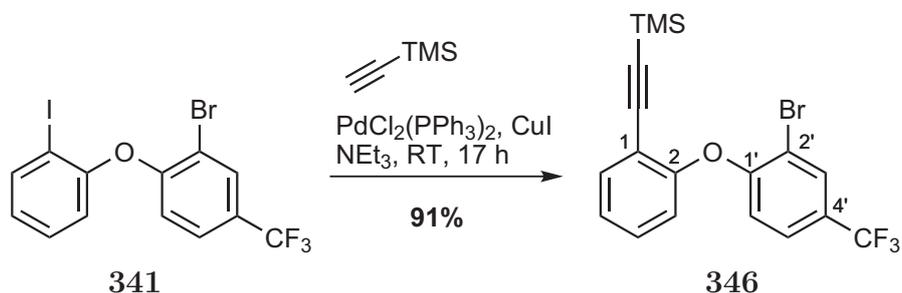
¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ_F [ppm] = -62.00 (s, 4-CF₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 442.1/444.1 (58) [M]⁺, 236.0 (100) [M-Br-I]⁺.

HRMS für C₁₃H₇BrF₃IO: ber. 441.8677 [M]⁺, gef. 441.8666 [EI-HRMS].

C₁₃H₇BrF₃IO (443.00).

7.1.2 ((2-(2-Brom-4-(trifluoromethyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (346)



TMS-Acetylen (122 mg, 177 μL , 1.24 mmol, 1.10 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (16.0 mg, 0.02 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (8.6 mg, 0.05 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **341** (500 mg, 1.13 mmol, 1.00 Äq.) in NEt_3 (15 mL) gegeben und für 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (30 mL) wurde mit 1 M HCl (3 x 20 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO_2 , PET) lieferte das gewünschte Produkt als farbloses Öl (427 mg, 1.03 mmol, 91%).

$R_f = 0.35$ (PET).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 202.5 nm (4.6578), 236.0 (4.3374), 259.0 (4.2382), 281.5 (3.3790), 287.5 (3.2850).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2961 \text{ cm}^{-1}$, 2163, 1611, 1600, 1481, 1323, 1266, 1129, 1078, 861.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.02 (s, 9 H, TMS), 6.65 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.19 (dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.33-7.43 (m, 2 H, 4-CH, 5'-CH), 7.51 (d, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.86 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH).

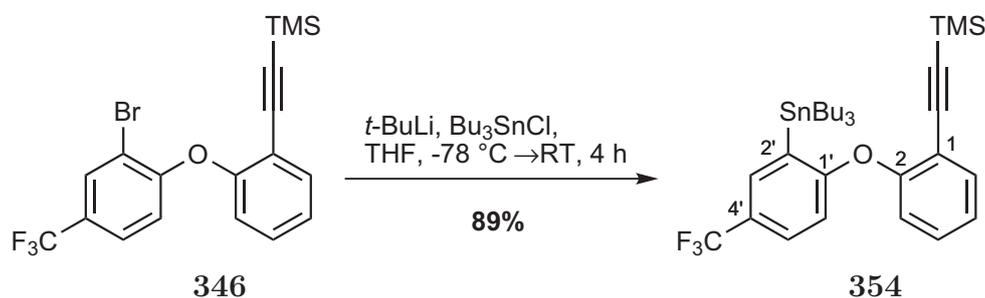
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = -0.4 (TMS), 98.8 (1-CC-TMS), 101.6 (1-CC-TMS), 112.5 (C-2'), 116.2 (C-6'), 116.8 (C-1), 121.4 (C-3), 123.3 (q, $J = 272$ Hz, 4'- CF_3), 125.3 (q, $J = 33$ Hz, C-5'), 125.4 (C-5), 125.5 (q, $J = 10$ Hz, C-4'), 130.2 (C-4), 130.7 (q, $J = 3$ Hz, C-3'), 134.1 (C-6), 155.4 (C-1'), 157.3 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 393.0/395.0 (100) $[\text{M-F}]^+$, 435.0/437.0 (45) $[\text{M+Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrF}_3\text{OSi}$: ber. 436.9978 $[\text{M+Na}]^+$, gef. 436.9969 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrF}_3\text{OSi}$ (413.30).

7.1.3 Trimethyl((2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)ethynyl)silan (**354**)



*t*BuLi (1.61 mL, 2.57 mmol, 2.50 Äq., 1.60 M in Pentan) wurde zu einer Lösung von **346** (425 mg, 1.03 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) bei -78 °C gegeben und die Lösung für 30 min gerührt. Anschließend wurde Bu₃SnCl (669 mg, 560 μL, 2.06 mmol, 2.00 Äq.) langsam hinzugegeben und man ließ die Lösung über 15 h auf RT erwärmen. Nach 16 h wurden ges. NH₄Cl-Lösung (20 mL) und H₂O (20 mL) hinzugegeben, die Mischung mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET) lieferte das Stannan als farbloses Öl (571 mg, 0.91 mmol, 89%).

R_f = 0.40 (PET).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 238.0 nm (4.2695), 259.5 (4.2031), 280.5 (3.3691), 291.0 (3.3361), 301.5 (3.1795).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3361 cm⁻¹, 2957, 2925, 2872, 2853, 2163, 1587, 1482, 1387, 1245, 1134, 843.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.03 (s, 9 H, TMS), 0.84 (t, *J* = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.12 (m_c, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.29 (td, *J* = 14.3, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.46-1.43 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 6.62 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.90 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1 H, 6-CH), 7.11 (td, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1 H, 4-CH), 7.29 (ddd, *J* = 8.2, 7.6, 1.7 Hz, 1 H, 5-CH), 7.41 (dd, *J* = 7.6, 1.9 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.51 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, 3-CH), 7.65 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -0.3 (TMS), 10.1 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.8 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 100.2 (1-CCTMS), 100.9 (1-CCTMS), 114.2 (C-6'), 116.3 (C-1), 120.1 (C-6), 124.2 (C-4), 124.5 (q, *J* = 32 Hz, 4'-CF₃), 125.7 (C-4'), 126.8 (q, *J* = 4 Hz, C-5'), 130.0 (C-5), 132.6 (C-2'), 134.0 (q, *J* = 4 Hz, C-3'), 134.3 (C-3), 156.3 (C-2), 164.5 (C-1').

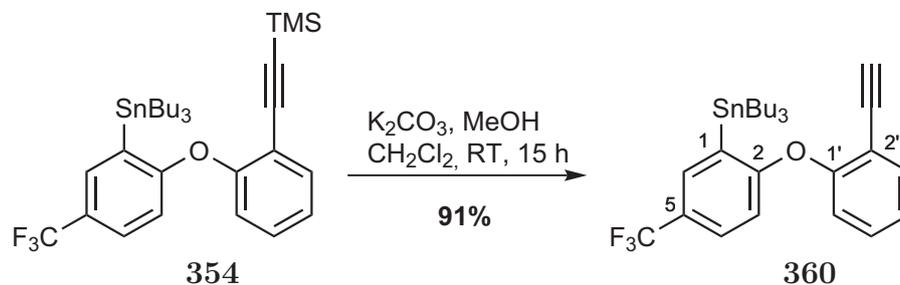
¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ_F [ppm] = -64.40 (s, 4'-CF₃).

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 647.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₀H₄₃F₃OSiSn: ber. 647.1955 [M+Na]⁺, gef. 647.1947 [ESI-HRMS].

$C_{30}H_{43}F_3OSiSn$ (623.45).

7.1.4 Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-(trifluormethyl)phenyl)stannan (360)



K_2CO_3 (62 mg, 0.449 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **354** (560 mg, 0.898 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (5 mL) und CH_2Cl_2 (5 mL) gegeben und für 15 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (20 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 20 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (451 mg, 0.818 mmol, 91%).

$R_f = 0.31$ (PET).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 233.0 nm (4.3589), 272.0 (3.3523), 280.0 (3.3552), 287.0 (3.2950), 298.0 (3.1767).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3310 \text{ cm}^{-1}$, 2957, 2925, 2872, 2854, 1595, 1473, 1322, 1235, 1124, 1074.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.83 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 1.06-1.14 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.28 (dq, $J = 14.7, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.44-1.58 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 3.12 (s, 1 H, 2'-CCH), 6.62 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.87 (dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.12 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.31 (ddd, $J = 8.3, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.44 (dd, $J = 8.6, 2.3$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.56 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.67 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, 6-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 10.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 79.1 (2'-CCH), 82.1 (2'-CCH), 114.7 (C-3), 115.1 (C-2'), 119.3 (C-6'), 124.0 (C-5'), 124.9 (q, $J = 71$ Hz, 5-CF₃), 125.6 (C-5), 127.0 (q, $J = 4$ Hz, C-4), 130.3 (C-4'), 133.2 (C-1), 134.3 (q, $J = 4$ Hz, C-6), 134.4 (C-3'), 157.1 (C-1'), 164.3 (C-2).

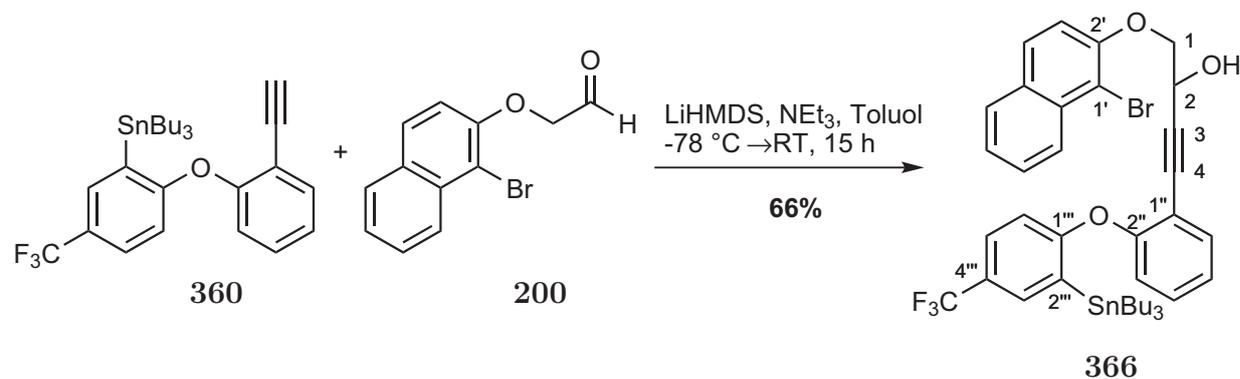
$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_F [ppm] = -61.52 (s, 5-CF₃).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 575.2 (18) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 533.2 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6+\text{Na}]^+$.

HRMS für C₂₇H₃₅F₃OSn: ber. 575.1559 [M+Na]⁺, gef. 575.1550 [ESI-HRMS].

C₂₇H₃₅F₃OSn (551.27).

7.1.5 1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)-phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (**366**)



360 (36 mg, 0.065 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (0.5 mL) wurde mit NEt₃ (66 mg, 91 μL, 0.653 mmol, 15.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (65 μL, 0.065 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **200** (12 mg, 0.044 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL). Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (24 mg, 0.029 mmol, 66%).

R_f = 0.54 (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 204.0 nm (4.7626), 231.0 (4.9265), 273.0 (3.8470), 282.0 (3.9029), 293.0 (3.8054), 322.0 (3.2493), 334.5 (3.2683).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3543 cm⁻¹, 3426, 2956, 2926, 2871, 2853, 1595, 1466, 1322, 1218, 1122, 1073.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.82 (t, *J* = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.06-1.14 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.28 (dq, *J* = 14.3, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.45-1.57 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 2.77 (d, *J* = 4.7 Hz, 1 H, 2-OH), 4.06 (ddd, *J* = 17.2, 9.6, 5.5 Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.91 (quin, *J* = 3.7 Hz, 1 H, 2-CH), 6.67 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, 6''-CH), 6.91 (dd, *J* = 8.2, 0.8 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.09-7.16 (m, 2 H, 3'-CH, 5''-CH), 7.31 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H, 4''-CH), 7.38-7.47 (m, 2 H, 6'-CH, 5''-CH), 7.53 (dd, *J* = 7.3, 1.4 Hz, 1 H, 6''-CH), 7.56 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.2 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.70 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.76 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 5'-CH), 8.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.1 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 62.0

(C-2), 74.0 (C-1), 81.9 (C-4), 90.9 (C-3), 110.5 (C-1'), 114.6 (C-6''), 115.1 (C-1''), 116.0 (C-3'), 119.7 (C-3''), 124.2 (C-4''), 124.7 (q, $J = 32$ Hz, 4''-CF₃), 124.8 (C-6'), 125.6 (C-4''), 126.3 (C-8'), 127.0 (q, $J = 4$ Hz, C-5''), 127.7 (C-5'), 128.0 (C-7'), 129.0 (C-4'), 130.3 (C-5''), 130.4 (C-4'a), 132.9 (C-2''), 134.0 (q, $J = 4$ Hz, C-3''), 134.1 (C-8'a), 134.2 (C-6''), 152.4 (C-2'), 156.4 (C-2''), 164.4 (C-1'').

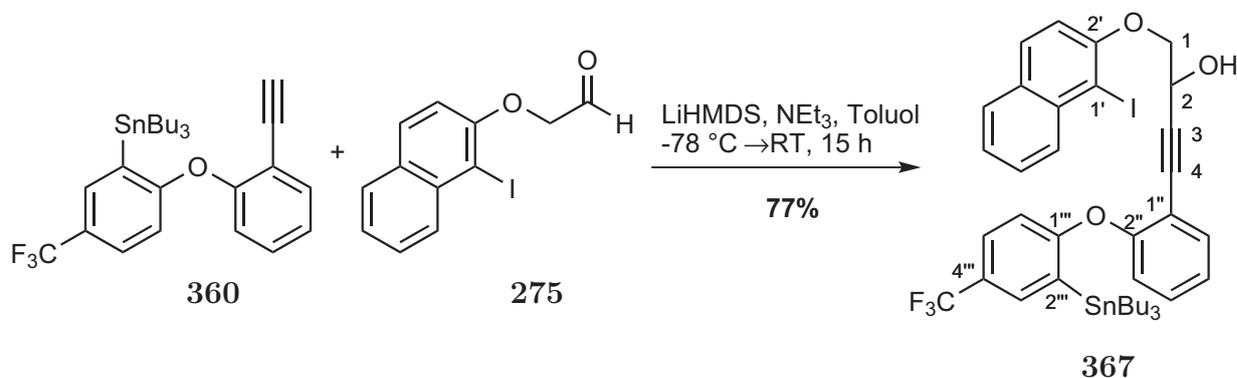
¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ_F [ppm] = -61.42 (s, 4''-CF₃).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1655.3 (100) [2 x M+Na]⁺, 839.1 (46) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₉H₄₄BrF₃O₃Sn: ber. 839.1337 [M+Na]⁺, gef. 839.1337 [ESI-HRMS].

C₃₉H₄₄BrF₃O₃Sn (816.37).

7.1.6 1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)-phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (**367**)



360 (79 mg, 0.144 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt₃ (146 mg, 200 μ L, 1.442 mmol, 15.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (144 μ L, 0.144 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **275** (30 mg, 0.096 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbliches Öl (64 mg, 0.074 mmol, 77%).

$R_f = 0.61$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 233.5 nm (4.9111), 274.5 (3.8593), 284.5 (3.9203), 323.0 (3.3491), 335.0 (3.3664).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3439$ cm⁻¹, 2956, 2926, 2871, 2853, 1594, 1503, 1488, 1471, 1446, 1322, 1267, 1246, 1218, 1164, 1122, 1073, 1049.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.05-1.14 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.26 (dq, $J = 14.2, 7.2$ Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.43-1.57 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 2.79 (d, $J = 4.3$ Hz, 1 H, 2-OH), 4.05 (ddd, $J = 16.9, 9.4, 5.4$ Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.91 (dt, $J = 7.2, 3.6$ Hz,

1 H, 2-CH), 6.65 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.90 (dd, $J = 8.2, 0.9$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.03 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.12 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.32 (ddd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.40 (ddd, $J = 8.0, 4.8, 1.0$ Hz, 1 H, 5'''-CH), 7.43 (dd, $J = 8.1, 2.7$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.50-7.57 (m, 2 H, 6'-CH, 5'''-CH), 7.68 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

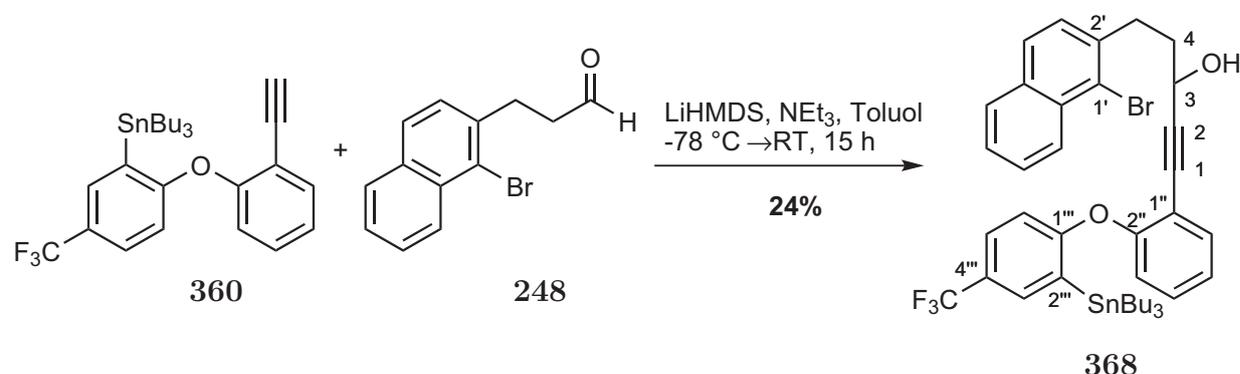
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.1 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 62.0 (C-2), 74.0 (C-1), 81.9 (C-4), 89.4 (C-1'), 90.9 (C-3), 114.6 (C-6'''), 114.8, 115.1 (C-1''), 116.0 (C-3'), 119.7 (C-3''), 124.2 (C-4''), 124.7 (q, $J = 32$ Hz, 4'''-CF₃), 124.8 (C-6'), 127.0 (q, $J = 4$ Hz, C-5'''), 127.7 (C-4'''), 128.1 (C-5', C-7', C-8'), 130.3 (C-4'), 130.4 (C-5''), 131.2 (C-4'a), 133.0 (C-2'''), 134.1 (q, $J = 4$ Hz, C-3'''), 134.1 (C-8'a), 134.2 (C-6''), 135.4, 152.4 (C-2'), 155.1, 156.3 (C-2''), 164.4 (C-1''').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1749.2 (100) [2 x M+Na]⁺, 887.1 (58) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₉H₄₄IF₃O₃Sn: ber. 887.1210 [M+Na]⁺, gef. 887.1206 [ESI-HRMS].

C₃₉H₄₄IF₃O₃Sn (863.37).

7.1.7 5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (**368**)



360 (75 mg, 0.136 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt₃ (92 mg, 126 μ L, 0.907 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (136 μ L, 0.136 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **248** (24 mg, 0.091 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (18 mg, 0.022 mmol, 24%).

R_f = 0.70 (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 228.0 nm (4.9885), 275.5 (3.9237), 281.5 (3.9289), 285.0

(3.9296).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3382 \text{ cm}^{-1}$, 2956, 2925, 2870, 2853, 1594, 1445, 1322, 1251, 1219, 1164, 1121, 1073, 750.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.82 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 1.06-1.15 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.26 (dq, $J = 14.7, 7.2 \text{ Hz}$, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.53-1.57 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.00 (m, 2 H, 4- CH_2), 3.01-3.13 (m, 2 H, 5- CH_2), 4.51 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 1 H, 3-CH), 6.68 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, 6''-CH), 6.90 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 1 H, 3''-CH), 7.13 (td, $J = 7.6, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, 5''-CH), 7.22 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, 3'-CH), 7.31 (ddd, $J = 8.3, 7.5, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, 4''-CH), 7.41-7.49 (m, 2 H, 6'-CH, 5''-CH), 7.51 (dd, $J = 7.5, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H, 6''-CH), 7.55 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, 7'-CH), 7.66 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 4'-CH), 7.67 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1 H, 3''-CH), 7.76 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H, 5'-CH), 8.28 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 10.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.3 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 33.1 (C-5), 37.6 (C-4), 62.2 (C-3), 80.9 (C-1), 95.0 (C-2), 114.6 (C-6''), 115.5 (C-1''), 119.7 (C-3''), 123.6 (C-1'), 124.2 (C-4''), 124.8 (q, $J = 32 \text{ Hz}$, 4'- CF_3), 125.8 (C-6'), 127.0 (q, $J = 4 \text{ Hz}$, C-5''), 127.1 (C-8'), 127.2 (C-7'), 127.5 (C-3'), 127.9 (C-4'), 128.0 (C-5'), 130.0 (C-5''), 132.5 (C-8'a), 133.0 (C-2''), 133.2 (C-4'a), 134.0 (C-6''), 134.2 (q, $J = 4 \text{ Hz}$, C-3''), 138.6 (C-2'), 156.3 (C-2''), 164.5 (q, $J = 2 \text{ Hz}$, C-1'').

$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_{F} [ppm] = -61.41 (s, 4''- CF_3).

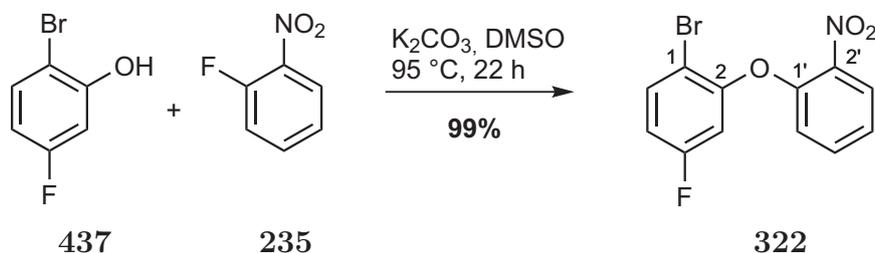
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1651.3 (100) [2 x M+Na] $^+$, 837.1 (42) [M+Na] $^+$.

HRMS für $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{BrF}_3\text{O}_2\text{Sn}$: ber. 837.1545 [M+Na] $^+$, gef. 837.1570 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{BrF}_3\text{O}_2\text{Sn}$ (814.40).

7.2 Synthese der F-substituierten Propargylalkohole 369, 370 & 371

7.2.1 1-Brom-4-fluor-2-(2-nitrophenoxy)benzol (322)



K_2CO_3 (435 mg, 3.14 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 2-Brom-5-Fluorphenol **437** (300 mg, 175 μL , 1.57 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Fluornitrobenzol **235** (222 mg, 160 μL , 1.57 mmol, 1.00 Äq.) in DMSO (5 mL) gegeben und die Suspension für 22 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Wasser (10 mL) und ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) gegeben. Nach Extraktion mit EtOAc (3 x 10 mL) und dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET/EtOAc 30:1) wurde der Diphenylether **322** als gelber, kristalliner Feststoff (484 mg, 1.55 mmol, 99%) isoliert.

$R_f = 0.35$ (PET/ Et_2O 10:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 192.5 nm (4.7091), 256.5 (3.7176), 306.5 (3.3718).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1596 \text{ cm}^{-1}$, 1533, 1477, 1360, 1276, 1148, 974, 845, 781.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 6.69 (dd, $J = 9.1, 2.8$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.82 (ddd, $J = 8.8, 7.7, 2.8$ Hz, 1 H, 5-CH), 6.95 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.27 (ddd, $J = 8.3, 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.55 (ddd, $J = 8.3, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.59 (dd, $J = 8.9, 5.9$ Hz, 1 H, 6-CH), 8.00 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 108.0 (d, $J = 26$ Hz, C-3), 108.9 (d, $J = 4$ Hz, C-1), 113.1 (d, $J = 22$ Hz, C-5), 120.3 (C-6'), 124.3 (C-4'), 126.0 (C-3'), 134.4 (C-5'), 134.5 (d, $J = 9$ Hz, C-6), 141.0 (C-2'), 149.0 (C-1'), 153.3 (d, $J = 10$ Hz, C-2), 162.2 (d, $J = 249$ Hz, C-4).

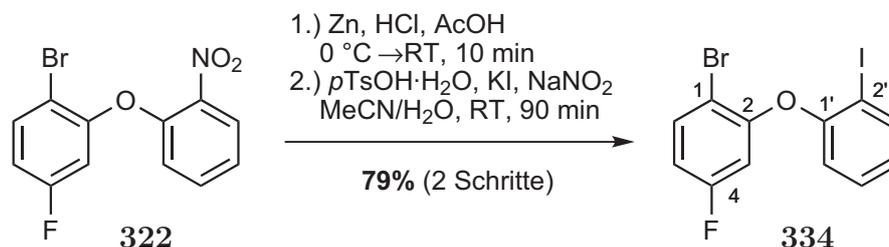
$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_F [ppm] = -110.80 (ddd, $J = 9.2, 7.8, 5.9$ Hz, 4-F).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 646.9 (100) [$2 \times \text{M} + \text{Na}$] $^+$, 333.9/335.9 (28) [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

HRMS für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrFNO}_3$: ber. 333.94866 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, gef. 333.9486 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrFNO}_3$ (312.09).

7.2.2 1-Brom-4-fluor-2-(2-iodophenoxy)benzol (334)



Essigsäure (15 mL) und konz. HCl (15 mL) wurden langsam bei 0 °C zu einer Lösung von **322** (250 mg, 0.80 mmol, 1.00 Äq.) in Ethylacetat (4 mL) gegeben und anschließend Zinkpulver (3.14 g, 48.06 mmol, 60.00 Äq.) in mehreren Portionen im Abstand von 5-10 Min. hinzugefügt. Nach dem Aufwärmen auf RT wurde die Suspension für weitere 10 Min gerührt, danach wieder auf 0 °C gekühlt und mit 32%iger wässr. NH₃-Lösung (40 mL) auf pH = 10-11 gebracht. Nach der Extraktion mit Ethylacetat (3 x 50 mL) wurde die Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 100:1) lieferte das Rohprodukt als nicht trennbare Mischung aus Edukt und dem Amin.

Eine Lösung des Rohproduktes (210 mg, 0.74 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (3 mL) wurde zu *p*TsOH·H₂O (425 mg, 2.23 mmol, 3.00 Äq.), gegeben. Anschließend wurde bei 5-10 °C eine Lösung von NaNO₂ (103 mg, 1.49 mmol, 2.00 Äq.) und KI (309 mg, 1.86 mmol, 2.50 Äq.) in H₂O (1.5 mL) sehr langsam hinzugefügt und nach dem Erwärmen auf RT für 120 Min gerührt. Danach wurden ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL), H₂O (8 mL) und festes NaHCO₃ dazugegeben. Nach der Extraktion mit Ethylacetat (3 x 20 mL) wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, PE) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (246 mg, 0.63 mmol) in 79% Ausbeute über 2 Schritte.

R_f = 0.44 (PET/EtOAc 100:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 195.0 nm (4.6942), 274.5 (3.4350).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm⁻¹, 2923, 1601, 1587, 1574, 1477, 1464, 1412, 1276, 1213, 1147, 1041, 974.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 6.46 (dd, *J* = 9.5, 2.8 Hz, 1 H, 3-CH), 6.74 (ddd, *J* = 8.8, 7.8, 2.8 Hz, 1 H, 5-CH), 6.88 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.93 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.32 (ddd, *J* = 8.1, 7.6, 1.5 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.57 (dd, *J* = 8.8, 5.9 Hz, 1 H, 6-CH), 7.87 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 88.7 (C-2'), 106.5 (d, *J* = 26.2 Hz, C-3), 108.1 (d, *J* = 4.1 Hz, C-1), 111.7 (d, *J* = 22.6 Hz, C-5), 119.6 (C-6'), 126.3 (C-4'),

129.8 (d, $J = 8.8$ Hz, C-5'), 134.2 (d, $J = 9.4$ Hz, C-6), 140.2 (d, $J = 14.5$ Hz, C-3'), 154.3 (d, $J = 10.3$ Hz, C-2), 155.0 (C-1'), 162.2 (d, $J = 247.9$ Hz, C-4).

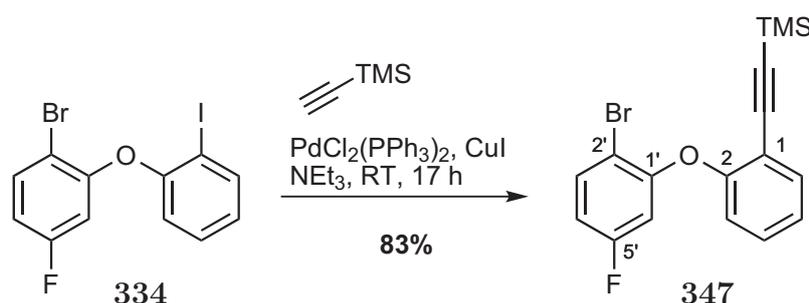
$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_F [ppm] = -111.44 (ddd, $J = 9.8, 7.9, 6.0$ Hz, 4-F).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 392.0/394.0 (56) $[\text{M}]^+$, 186.0 (100) $[\text{M}-\text{Br}-\text{I}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrFIO}$: ber. 416.8581 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 416.8581 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrFIO}$ (392.99).

7.2.3 ((2-(2-Brom-5-fluorphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (**347**)



TMS-Acetylen (28 mg, 41 μL , 0.288 mmol, 1.10 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.7 mg, 0.005 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (2.0 mg, 0.010 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **334** (103 mg, 0.262 mmol, 1.00 Äq.) in NEt_3 (2.5 mL) gegeben und für 17 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (15 mL) wurde mit 1 M HCl (2 x 10 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO_2 , PET/ EtOAc 100:1) lieferte das Silan **347** als farbloses Öl (79 mg, 0.217 mmol, 83%).

$R_f = 0.31$ (PET/ EtOAc 100:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247.5 nm (4.2228), 258.5 (4.2406), 276.0 (3.4797), 298.0 (3.1586).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1} , 2163, 1479, 1279, 1249, 1148, 1041, 977, 843.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.07 (s, 9 H, TMS), 6.36 (dd, $J = 9.9, 2.8$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.66 (ddd, $J = 8.7, 7.8, 2.8$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.06 (dd, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.17 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.38 - 7.30 (td, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.51 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.53 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 H, 3'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = -0.4 (TMS), 99.1 (1-CC-TMS), 101.1 (1-CC-TMS), 105.0 (d, $J = 28$ Hz, C-6'), 107.0 (d, $J = 4$ Hz, C-2'), 110.4 (d, $J = 24$ Hz, C-4'), 116.7 (C-1), 121.1 (C-3), 125.1 (C-5), 130.1 (C-4), 133.8 (d, $J = 10.9$ Hz, C-3'), 134.1 (C-6), 155.6 (d, $J = 11.1$ Hz, C-1'), 155.8 (C-2), 162.4 (d, $J = 247.2$ Hz, C-5').

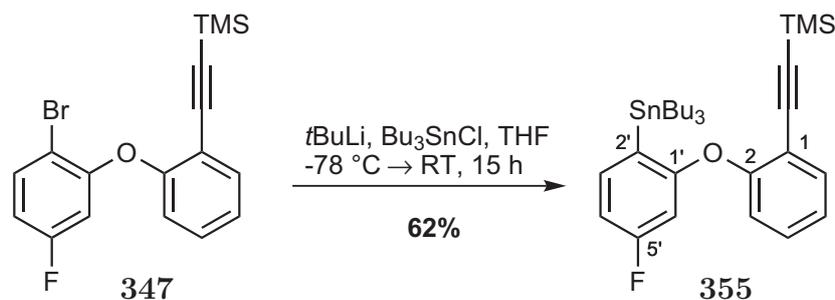
$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_F [ppm] = -112.19 (m, 5'-F).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 387.0/385.0 (100) $[M+Na]^+$.

HRMS für $C_{17}H_{16}BrFOSi$: ber. 385.0030 $[M+Na]^+$, gef. 385.0031 [ESI-HRMS].

$C_{17}H_{16}BrFOSi$ (363.30).

7.2.4 ((2-(5-Fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (355)



$tBuLi$ (310 μL , 0.495 mmol, 2.50 $\ddot{A}q.$, 1.60 M in Pentan) wurde zu einer Lösung von **347** (72 mg, 0.198 mmol, 1.00 $\ddot{A}q.$) in THF (3 mL) bei $-78\text{ }^\circ C$ gegeben und die Lösung für 30 min gerührt. Anschließend wurde Bu_3SnCl (129 mg, 108 μL , 0.396 mmol, 2.00 $\ddot{A}q.$) langsam hinzugegeben und man ließ die Lösung über 15 h auf RT erwärmen. Anschließend wurden ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) und H_2O (5 mL) hinzugegeben, die Mischung mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PET) lieferte das Stannan **355** als farbloses Öl (70 mg, 0.122 mmol) in 62% Ausbeute.

$R_f = 0.51$ (PET/EtOAc 100:1).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2957\text{ cm}^{-1}$, 2925, 2872, 2853, 2163, 1587, 1474, 1387, 1269, 1245, 843.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 0.08 (s, 9 H, TMS), 0.83 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 1.010-1.10 (m, 6 H, $Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 1.26 (dq, $J = 14.2$, 7.2 Hz, 6 H, $Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 1.40-1.58 (m, 6 H, $Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 6.36 (dd, $J = 11.0$, 2.3 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.76 (ddd, $J = 8.6$, 8.0, 2.3 Hz, 1 H, 4'-CH), 6.85 (dd, $J = 8.2$, 1.0 Hz, 1 H, 3-CH), 7.06 (td, $J = 7.6$, 1.2 Hz, 1 H, 5-CH), 7.26 (ddd, $J = 8.2$, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, 4-CH), 7.36 (ddd, $J = 8.2$, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.49 (dd, $J = 7.7$, 1.6 Hz, 1 H, 6-CH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = -0.1 (TMS). 10.0 ($Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 13.8 ($Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 27.4 ($Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 29.1 ($Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 99.9 (1-CC-TMS), 100.4 (1-CC-TMS), 103.6 (d, $J = 24$ Hz, C-6'), 109.8 (d, $J = 20$ Hz, C-4'), 115.9 (C-1), 119.31 (C-3), 123.6 (C-5), 126.4 (d, $J = 4$ Hz, C-2'), 129.9 (C-4), 134.3 (C-6), 137.7 (d, $J = 9.0$ Hz, C-3'), 156.8 (C-1'), 156.9 (C-2), 164.0 (d, $J = 247$ Hz, C-5').

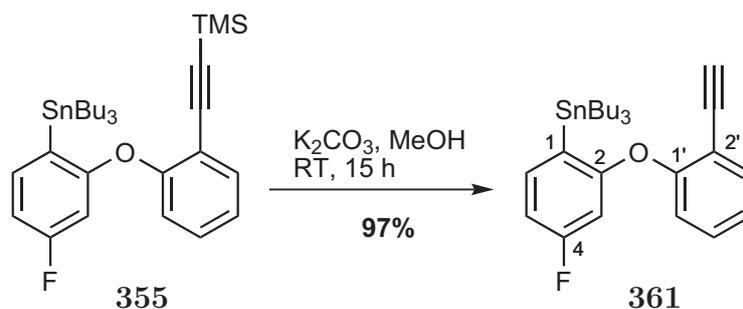
$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_{F} [ppm] = -112.14 (ddd, J = 11.3, 8.8, 7.4 Hz, 5'-F).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 597.0 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{FOSiSn}$: ber. 597.1986 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 597.1990 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{FOSiSn}$ (573.45).

7.2.5 Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-4-fluorphenyl)stannan (**361**)



K_2CO_3 (8 mg, 0.058 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **355** (67 mg, 0.117 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (0.5 mL) und CH_2Cl_2 (0.5 mL) gegeben und für 15 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (10 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (57 mg, 0.113 mmol, 97%).

R_{f} = 0.46 (PET/EtOAc 100:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3309 cm^{-1} , 2956, 2924, 2871, 2853, 1580, 1484, 1444, 1388, 1268, 1242, 971.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.82 (t, J = 7.3 Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 1.00-1.09 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.26 (dq, J = 14.8, 7.2 Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.42-1.55 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 3.14 (s, 1 H, 2'-CCH), 6.42 (dd, J = 10.8, 2.3 Hz, 1 H, 3-CH), 6.79 (ddd, J = 8.6, 8.1, 2.3 Hz, 1 H, 5-CH), 6.85 (dd, J = 8.3, 1.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.08 (td, J = 7.6, 1.1 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.28 (ddd, J = 8.3, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.38 (dd, J = 8.0, 7.4 Hz, 1 H, 6-CH), 7.53 (dd, J = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, 3'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 79.2 (2'-CCH), 81.9 (2'-CCH), 104.0 (d, J = 24 Hz, C-3), 110.3 (d, J = 20 Hz, C-5), 114.6 (C-2'), 118.6 (C-6'), 123.5 (C-4'), 126.9 (d, J = 4 Hz, C-1), 130.1 (C-5'), 134.3 (C-3'), 138.0 (d, J = 9 Hz, C-6), 157.5 (C-1'), 162.5 (d, J = 9 Hz, C-2), 164.0 (d, J = 247 Hz, C-4).

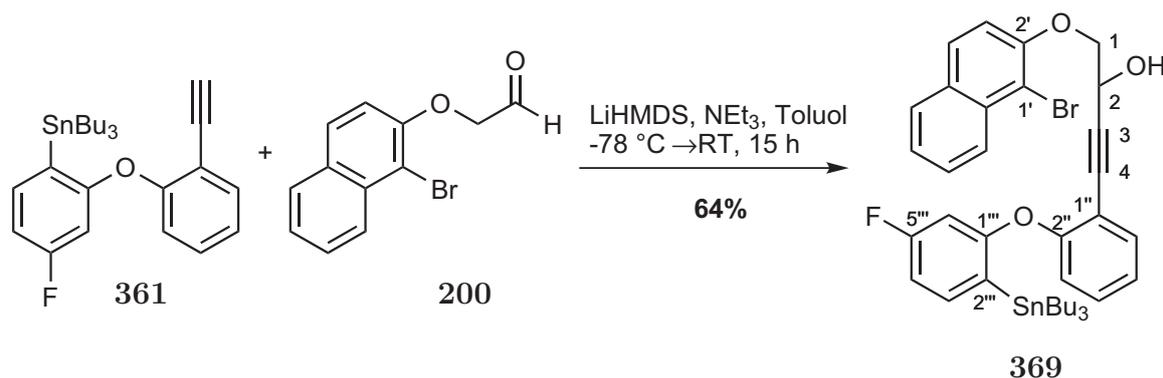
$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_F [ppm] = -111.63 (ddd, $J = 11.0, 8.7, 7.3$ Hz, 4-F).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 525.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{FOSn}$: ber. 525.1591 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 525.1572 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{FOSn}$ (501.26).

7.2.6 1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)but-3-in-2-ol (369)



361 (46 mg, 0.092 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt_3 (93 mg, 130 μL , 0.918 mmol, 15.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (92 μL , 0.092 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **200** (16 mg, 0.061 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1.5 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 10:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (36 mg, 0.039 mmol, 64%).

$R_f = 0.71$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 203.0 nm (4.7495), 231.0 (4.8947), 273.0 (3.8443), 282.0 (3.8813), 292.5 (3.8120), 322.5 (3.2322), 334.0 (3.2563).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3291$ cm^{-1} , 3068, 2955, 2925, 2870, 2852, 1582, 1471, 1387, 1269, 1205, 971.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 1.00-1.08 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.24 (dq, $J = 14.1, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.41-1.55 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.71 (s_{br} , 1 H, 2-OH), 4.12 (ddd, $J = 17.3, 9.7, 5.5$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 4.92 (dd, $J = 7.6, 3.4$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.38 (dd, $J = 10.9, 2.3$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.77 (td, $J = 8.4, 3.5$ Hz, 1 H, 4''-CH), 6.87 (dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.08 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.18 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.29 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.35 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.41 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.48 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.56 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H,

4'-CH, 5'-CH), 8.19 (dd, $J = 8.5, 0.9$ Hz, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 62.0 (C-2), 74.1 (C-1), 82.1 (C-3), 90.7 (C-4), 103.7 (d, $J = 24$ Hz, C-6'''), 110.1 (d, $J = 20$ Hz, C-4'''), 110.6 (C-1'), 114.6 (C-1''), 116.1 (C-3'), 119.1 (C-3''), 123.7 (C-5''), 124.8 (C-6'), 126.3 (C-8'), 127.7 (C-7'), 128.0 (C-5'), 128.9 (C-4'), 130.2 (C-4''), 130.4 (C-4'a), 132.9 (C-8'a), 134.1 (C-6''), 137.9 (d, $J = 9$ Hz, C-3'''), 152.5 (C-2'), 156.8 (C-2''), 162.7 (d, $J = 9$ Hz, C-1'''), 164.0 (d, $J = 246$ Hz, C-5''').

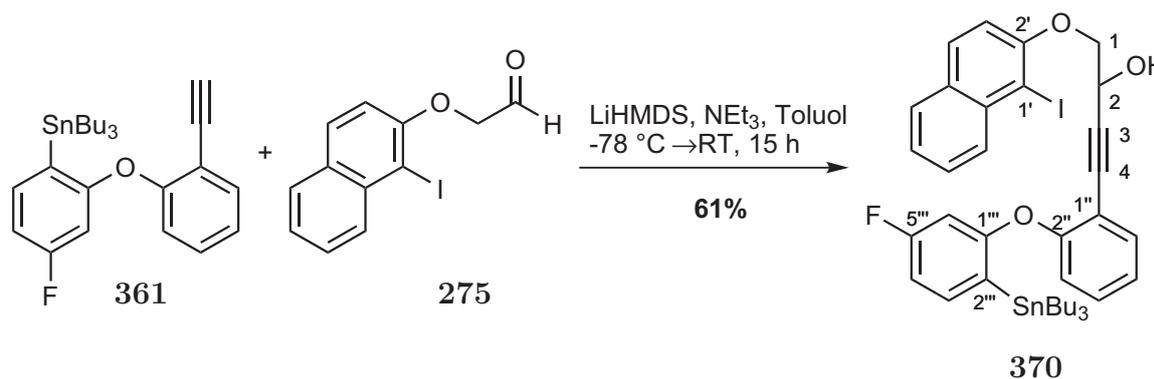
$^{19}\text{F-NMR}$ (283 MHz, CDCl_3): δ_{F} [ppm] = -111.44 (ddd, $J = 11.1, 8.6, 7.4$ Hz, 5'''-F).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1555.3 (74) $[2 \times \text{M}+\text{Na}]^+$, 789.1 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{BrFO}_3\text{Sn}$: ber. 789.1369 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 789.1360 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{BrFO}_3\text{Sn}$ (766.37).

7.2.7 1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(5-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (**370**)



361 (53 mg, 0.106 mmol, 1.50 eq.) in Toluol (0.6 mL) wurde mit NEt_3 (71 mg, 98 μL , 0.705 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (106 μL , 0.106 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **275** (22 mg, 0.070 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (35 mg, 0.043 mmol, 61%).

$R_f = 0.67$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 202.0 nm (4.7675), 233.5 (4.8853), 274.0 (3.8865), 285.0 (3.9286), 323.0 (3.3771), 335.0 (3.3860).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3425 \text{ cm}^{-1}$, 2955, 2925, 2870, 2852, 1582, 1472, 1387, 1268, 1205, 1134, 970, 748.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$),

1.01-1.09 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.24 (dq, *J* = 14.1, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.41-1.52 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 2.75 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H, 2-OH), 4.13 (ddd, *J* = 17.1, 9.5, 5.5 Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.94 (ddd, *J* = 7.9, 4.7, 3.4 Hz, 1 H, 2-CH), 6.38 (dd, *J* = 10.8, 2.3 Hz, 1 H, 6''-CH), 6.77 (td, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1 H, 4''-CH), 6.88 (dd, *J* = 8.3, 0.9 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.08 (td, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1 H, 5''-CH), 7.10 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.29 (ddd, *J* = 8.3, 7.6, 1.7 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.35 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.40 (ddd, *J* = 6.9, 6.4, 1.2 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.50 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H, 6''-CH), 7.54 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.2 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.78 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, 5'-CH), 8.10 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.0 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.8 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.2 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 62.1 (C-2), 74.1 (C-1), 82.1 (C-3), 89.5 (C-1'), 90.7 (C-4), 103.7 (d, *J* = 24 Hz, C-6''), 110.1 (d, *J* = 20 Hz, C-4''), 114.7 (C-1''), 115.0 (C-3'), 119.1 (C-3''), 123.8 (C-5''), 124.8 (C-6'), 128.1 (C-5'), 128.2 (C-4'), 130.2 (C-8'a), 130.3 (C-7', C-4''), 131.2 (C-8'), 134.1 (C-6''), 135.4 (C-4'a), 137.8 (d, *J* = 9 Hz, C-3''), 155.2 (C-2'), 156.8 (C-2''), 162.7 (d, *J* = 9 Hz, C-1''), 164.0 (d, *J* = 246 Hz, C-5'').

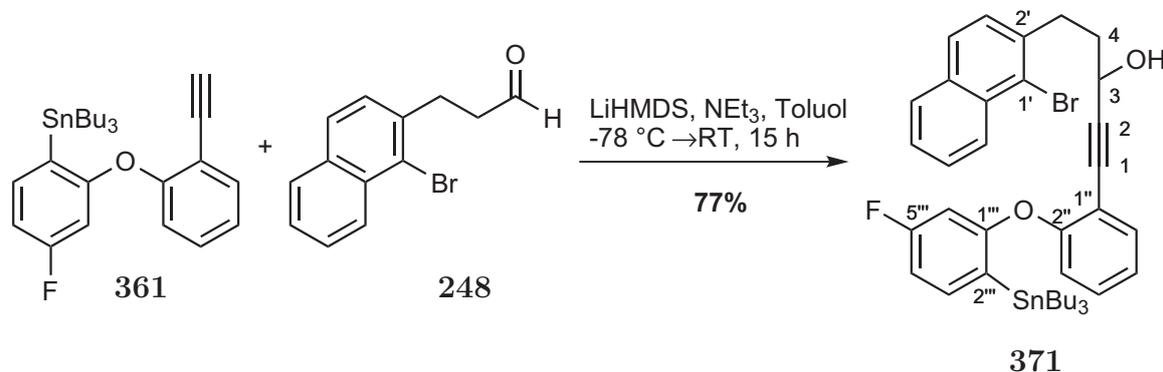
¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ_F [ppm] = -115.34 (ddd, *J* = 11.1, 8.7, 7.4 Hz, 5''-F).

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 1649.2 (100) [2 x M+Na]⁺, 837.1 (83) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₈H₄₄FIO₃Sn: ber. 837.1241 [M+Na]⁺, gef. 837.1232 [ESI-HRMS].

C₃₈H₄₄FIO₃Sn (813.37)

7.2.8 5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(5-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)pent-1-in-3-ol (371)



361 (71 mg, 0.142 mmol, 1.50 eq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt₃ (96 mg, 132 μL, 0.944 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (142 μL, 0.142 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **248** (25 mg, 0.094 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (55 mg, 0.072 mmol, 77%).

R_f = 0.63 (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 228.0 nm (5.0033), 254.0 (4.2757), 275.0 (3.9436), 285.5 (3.9462).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3385 cm⁻¹, 2955, 2925, 2870, 2852, 1582, 1487, 1472, 1387, 1255, 1134, 971, 748.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 0.97-1.11 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.25 (dq, J = 14.3, 7.3 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.42-1.55 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 1.97-2.07 (m, 2 H, 4-CH₂), 3.03-3.12 (m, 2 H, 5-CH₂), 4.52 (t, J = 6.4 Hz, 1 H, 3-CH), 6.38 (dd, J = 10.9, 2.2 Hz, 1 H, 6'''-CH), 6.72 (td, J = 8.2, 2.2 Hz, 1 H, 4''-CH), 6.89 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.09 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1 H, 5''-CH), 7.28 (td, J = 7.7, 1.6 Hz, 1 H, 4''-CH), 7.28 (d, J = 7.5 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.34 (d, J = 7.7 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.42-7.51 (m, 2 H, 6'-CH, 6''-CH), 7.55 (ddd, J = 8.3, 7.0, 1.3 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, J = 7.5 Hz, 1 H, 5'-CH), 8.29 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.0 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 33.1 (C-5), 37.7 (C-4), 62.3 (C-3), 81.1 (C-2), 94.8 (C-1), 103.6 (d, J = 24 Hz, C-6'''), 110.1 (d, J = 20 Hz, C-4'''), 115.2 (C-1''), 119.3 (C-3''), 123.7 (C-1'), 123.8 (C-5''), 125.8 (C-6''), 127.1 (C-8'), 127.2 (C-7'), 127.5 (C-4'), 127.9 (C-5'), 128.1 (C-3'), 130.0 (C-4''), 132.5 (C-8'a), 133.2 (C-4'a), 133.9 (C-6''), 137.9 (d, J = 9 Hz, C-3'''), 138.8 (C-2'), 156.7 (C-2''), 162.8 (d, J = 9 Hz, C-1'''), 164.09 (d, J = 246 Hz, C-5''').

¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ_F [ppm] = -111.49 (ddd, J = 11.0, 8.8, 7.4 Hz, 5'''-F).

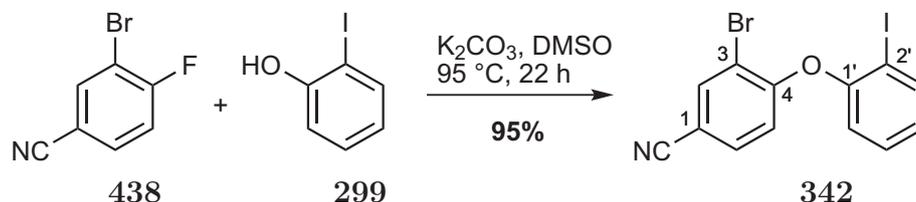
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1551.3 (74) [2 x M+Na]⁺, 787.2 (95) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₉H₄₆BrFO₂Sn: ber. 787.1577 [M+Na]⁺, gef. 787.1578 [ESI-HRMS].

C₃₉H₄₆BrFO₂Sn (764.39).

7.3 Synthese der CN-substituierten Propargylalkohole 372, 373 & 374

7.3.1 3-Brom-4-(2-iodphenoxy)benzonnitril (342)



K_2CO_3 (691 mg, 5.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 3-Brom-4-Fluorbenzonnitril (500 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Iodphenol (550 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethylsulfoxid (8 mL) gegeben und die Suspension für 22 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) und H_2O (20 mL) gegeben. Nach Extraktion mit EtOAc (3 x 20 mL) und Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie (SiO_2 , PET/EtOAc 30:1) gereinigt, um den Diphenylether als farbloses Öl (951 mg, 2.38 mmol, 95%) zu isolieren.

$R_f = 0.65$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 207.5 nm (4.6843), 250.0 (4.2430), 289.0 (3.1027).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3066\text{ cm}^{-1}$, 2230, 1597, 1573, 1484, 1462, 1438, 1264, 1248, 1206, 1048, 1021, 890, 780.

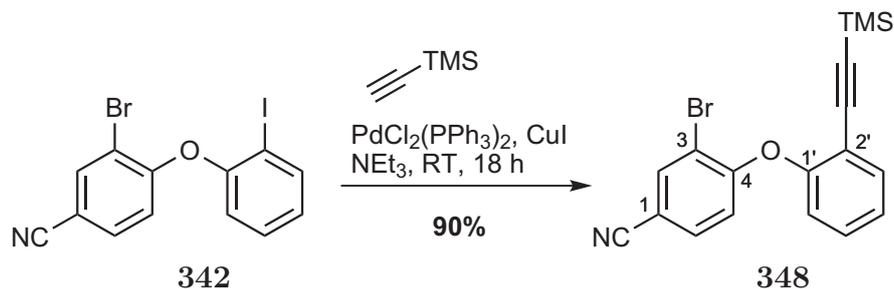
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 6.62 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 6.99 (dd, $J = 6.9, 1.5$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.39 (ddd, $J = 9.0, 7.6, 1.6$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.47 (dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.89 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.93 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, 2-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 89.5 (C-2'), 107.5 (C-1), 113.4 (C-3), 116.8 (C-5), 117.2 (1-CN), 121.3 (C-4'), 127.4 (C-6'), 130.1 (C-5'), 132.6 (C-6), 137.4 (C-2), 140.4 (C-3'), 154.0 (C-4), 157.4 (C-1').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 399.0/401.0 (10) $[\text{M}]^+$, 193.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}-\text{I}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrINO}$: ber. 421.8648 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 421.8640 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrINO}$ (400.01).

7.3.2 3-Brom-4-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)benzonitril (**348**)

TMS-Acetylen (95 mg, 137 μL , 0.962 mmol, 1.10 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (12 mg, 0.017 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (7 mg, 0.035 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasteten Lösung von **342** (351 mg, 0.875 mmol, 1.00 Äq) in NEt_3 (8 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (30 mL) wurde die Mischung mit 1 M HCl (3 x 20 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO_2 , PET/EtOAc 30:1) lieferte das gewünschte Produkt als farbloses Öl (292 mg, 0.789 mmol, 90%).

$R_f = 0.38$ (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 209.5 nm (4.6934), 247.0 (4.5173), 288.5 (3.4094).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2899, 2230, 2162, 1593, 1479, 1446, 1285, 1255, 1190, 1100, 1047.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.02 (s, 9 H, TMS), 6.59 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.14 (dd, $J = 8.1, 0.7$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.22 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.39 (td, 1 H, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 5'-CH), 7.44 (dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.52 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.89 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, 2-CH).

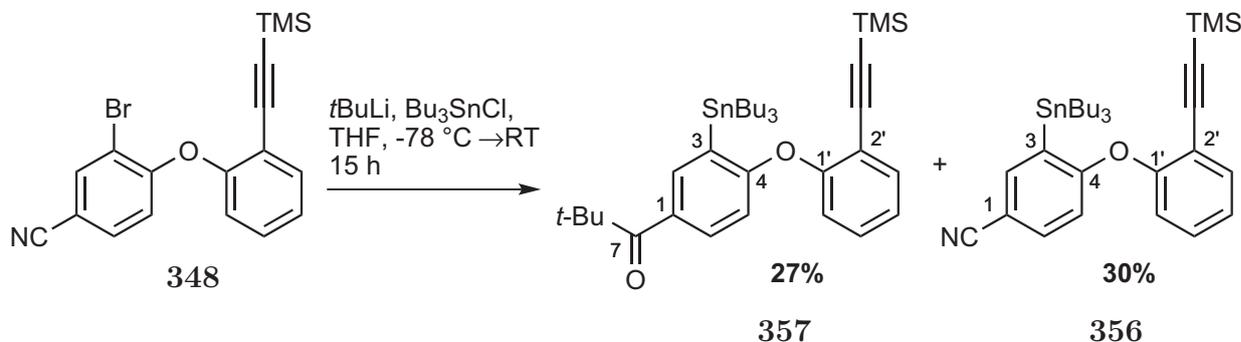
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = -0.4 (TMS), 98.6 (2'-CC-TMS), 101.9 (2'-CC-TMS), 106.5 (C-1), 112.6 (C-2'), 116.1 (C-5), 116.9 (C-3), 117.4 (1-CN), 121.7 (C-6'), 125.9 (C-4'), 130.3 (C-5'), 132.4 (C-6), 134.1 (C-3'), 136.9 (C-2), 154.7 (C-4), 158.4 (C-1').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 763.0 (100) [2 x $\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 392.0/394.0 (32) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

HRMS für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrNOSi}$: ber. 392.0077 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, gef. 392.0070 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrNOSi}$ (370.32).

7.3.3 2,2-Dimethyl-1-(3-(tributylstannyl)-4-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)phenyl)propan-1-on (357) und 3-(Tributylstannyl)-4-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)benzonitril (356)



$t\text{BuLi}$ (1.16 mL, 1.857 mmol, 2.50 Äq., 1.6 M in Pentan) wurde zu einer Lösung von **348** (275 mg, 0.743 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben und die Lösung für 30 min gerührt. Anschließend wurde Bu_3SnCl (483 mg, 403 μL , 1.485 mmol, 2.00 Äq.) langsam hinzugetropft und man ließ die Lösung über 15 h erwärmen. Anschließend wurden ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) und H_2O (10 mL) hinzugegeben, die Mischung mit EtOAc (3 x 15 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PET \rightarrow PET/ EtOAc 100:1) lieferte eine Mischung aus **357** und **356**. Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgte durch präparative HPLC, um **357** (129 mg, 0.202 mmol, 27%) und **356** (129 mg, 0.222 mmol, 30%) jeweils als farbloses Öl zu erhalten.

HPLC (Kromasil RP-18,¹⁶⁹ präparative Säule): Eluens MeOH , Fluss = 10 mL/min, $t_R = 8.68$ min (Verbindung **357**), 17.59 min (Verbindung **356**).

Verbindung **357**:

$R_f = 0.52$ (PET/ EtOAc 20:1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.04 (s, 9 H, TMS), 0.83 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 1.06-1.15 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.27 (dt, $J = 14.2, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.35 (s, 9 H, 7- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47-1.60 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 6.58 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 6.89 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.09 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.28 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.50 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.68 (dd, $J = 8.6, 2.3$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.95 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, 2-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = -0.2 (TMS), 10.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.8 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 28.4 (7- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.2 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 44.0 (7- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 100.1 (2'- CC-TMS), 100.3 (2'- CC-TMS),

113.9 (C-5), 116.3 (C-2'), 119.9 (C-6'), 123.9 (C-4'), 129.9 (C-5'), 130.7 (C-6), 131.1 (C-3), 131.9 (C-1), 134.2 (C-3'), 138.0 (C-2), 156.5 (C-1'), 164.2 (C-4), 207.0 (C-7).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1301.5 (100) [2 x M+Na]⁺, 663.3 (47) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₄H₅₂O₂SiSn: ber. 663.2657 [M+Na]⁺, gef. 663.2651 [ESI-HRMS].

C₃₄H₅₂O₂SiSn (639.57).

Verbindung **356**:

R_f = 0.50 (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 199.5 nm (4.6883), 247.0 (4.4781).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3410 cm⁻¹, 2957, 2925, 2871, 2853, 2224, 1582, 1462, 1445, 1241, 1209, 862, 843.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.01 (s, 9 H, TMS), 0.85 (t, J = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.08-1.18 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.30 (td, J = 14.3, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.45-1.60 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 6.54 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 5-CH), 6.95 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.15 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.33 (ddd, J = 8.1, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.45 (dd, J = 8.5, 2.1 Hz, 1 H, 6-CH), 7.51 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.70 (d, J = 2.1 Hz, 1 H, 2-CH).

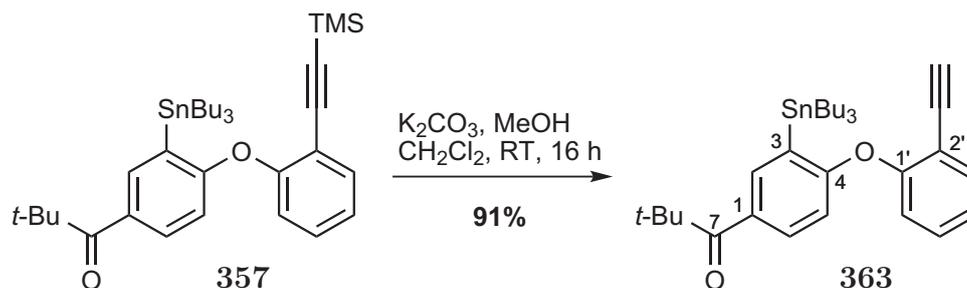
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -0.3 (TMS), 10.2 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 99.8 (2'-CC-TMS), 101.0 (2'-CC-TMS), 105.7 (C-1), 113.9 (C-5), 116.8 (C-2'), 119.6 (1-CN), 120.8 (C-6'), 124.8 (C-4'), 130.2 (C-5'), 133.2 (C-3), 133.7 (C-6), 134.3 (C-3'), 141.1 (C-2), 155.3 (C-1'), 165.3 (C-4).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1183.4 (100) [2 x M+Na]⁺, 604.2 (18) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₉H₄₃FOSiSn: ber. 604.2033 [M+Na]⁺, gef. 604.2024 [ESI-HRMS].

C₃₀H₄₃NOSiSn (580.46).

7.3.4 1-(4-(2-Ethynylphenoxy)-3-(tributylstannyl)phenyl)-2,2-dimethylpropan-1-on (**363**)



K₂CO₃ (13 mg, 0.094 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **357** (120 mg,

0.188 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (1 mL) und CH₂Cl₂ (1 mL) gegeben und für 16 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH₂Cl₂ (10 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 50:1) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (97 mg, 0.171 mmol, 91%).

R_f = 0.43 (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 201.0 nm (4.5982), 266.0 (4.0395).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3308 cm⁻¹, 2956, 2927, 2871, 2854, 1669, 1568, 1464, 1234, 1183, 972.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.83 (t, *J* = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.05-1.13 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.27 (dq, *J* = 14.2, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.35 (s, 9 H, 7-C(CH₃)₃), 1.45-1.58 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 3.12 (s, 1 H, 2'-CCH), 6.64 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, 5-CH), 6.88 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.10 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.29 (ddd, *J* = 8.3, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.54 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.67 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1 H, 6-CH), 7.94 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, 2-CH).

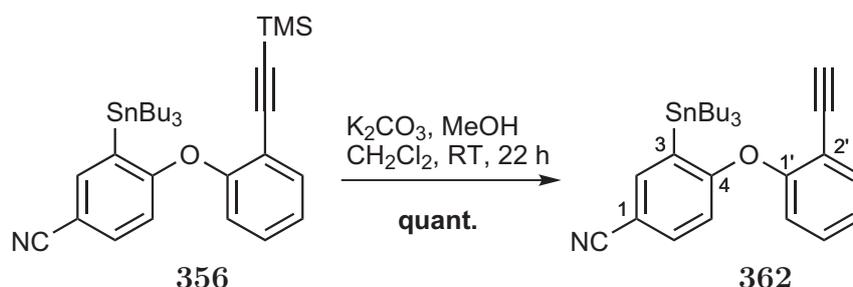
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.1 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 28.4 (7-C(CH₃)₃), 29.2 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 44.1 (7-C(CH₃)₃), 79.2 (2'-CCH), 82.0 (2'-CCH), 114.4 (C-5), 114.9 (C-2'), 119.1 (C-6'), 123.7 (C-4'), 130.1 (C-5'), 130.7 (C-6), 131.7 (C-1), 132.5 (C-3), 134.3 (C-3'), 138.1 (C-2), 157.2 (C-1'), 163.9 (C-4), 207.4 (C-7).

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 1157.5 (100) [2 x M+Na]⁺, 591.2 (91) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₁H₄₄O₂Sn: ber. 591.2262 [M+Na]⁺, gef. 591.2251 [ESI-HRMS].

C₃₁H₄₄O₂Sn (567.39).

7.3.5 4-(2-Ethynylphenoxy)-3-(tributylstannyl)benzonitril (362)



K₂CO₃ (14 mg, 0.103 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **356** (120 mg, 0.207 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (1 mL) und CH₂Cl₂ (1 mL) gegeben und für 22 h

bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH₂Cl₂ (10 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 60:1) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (106 mg, 0.209 mmol, quant.).

R_f = 0.44 (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 199.5 nm (4.7278), 235.5 (4.4037).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3307 cm⁻¹, 2956, 2924, 2870, 2853, 2224, 1583, 1569, 1461, 1444, 1377, 1237.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.84 (t, J = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.05-1.18 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.29 (td, J = 14.3, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.48-1.54 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 3.09 (s, 1 H, 2'-CCH), 6.58 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 5-CH), 6.92 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.17 (td, J = 7.6, 1.1 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.35 (ddd, J = 8.2, 7.7, 1.7 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.47 (dd, J = 8.5, 2.1 Hz, 1 H, 6-CH), 7.56 (dd, J = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.71 (d, J = 2.1 Hz, 1 H, 2-CH).

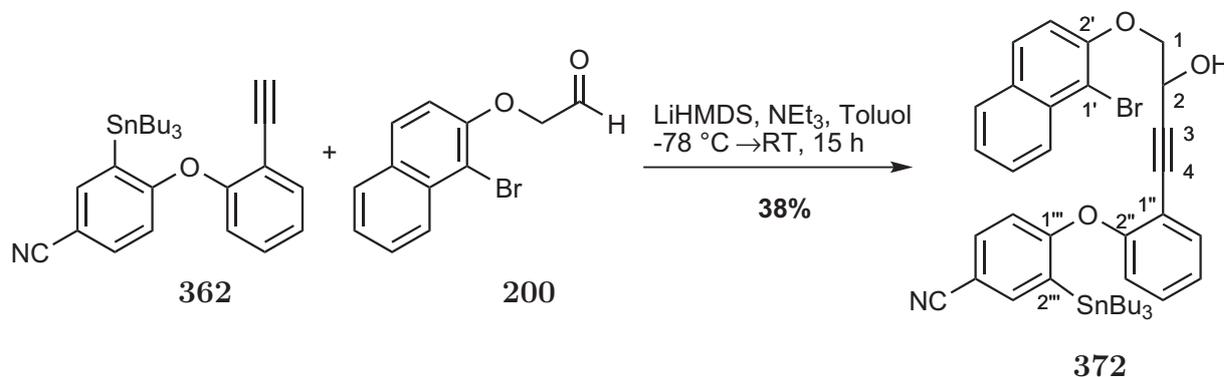
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.2 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 78.7 (2'-CCH), 82.5 (2'-CCH), 106.3 (C-1), 114.2 (C-5), 115.6 (C-2'), 119.5 (1-CN), 120.1 (C-6'), 124.7 (C-4'), 130.4 (C-5'), 133.6 (C-3), 133.9 (C-6), 134.5 (C-3'), 141.4 (C-2), 156.0 (C-1'), 165.2 (C-4).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1039.3 (100) [2 x M+Na]⁺, 532.2 (30) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₇H₃₅NOSn: ber. 532.1638 [M+Na]⁺, gef. 532.1624 [ESI-HRMS].

C₂₇H₃₅NOSn (508.28).

7.3.6 4-(2-(4-(1-Brom-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzotrifluorid (372)



362 (36 mg, 0.071 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt_3 (72 mg, 98 μL , 0.708 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (71 μL , 0.071 mmol, 1.00 Äq., 1.00 M in Toluol) und **200** (19 mg, 0.071 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV2** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (21 mg, 0.027 mmol, 38%).

$R_f = 0.65$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204.0 nm (4.7929), 231.0 (4.9503), 322.5 (3.3011), 334.0 (3.3195).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3444 \text{ cm}^{-1}$, 2956, 2926, 2870, 2852, 2224, 1462, 1269, 1249, 1217, 1074, 741.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 1.06 - 1.17 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.27 (dq, $J = 14.2, 7.2$ Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.43-1.58 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.83 (s_{br}, 1 H, 2-OH), 4.01 (ddd, $J = 16.9, 9.5, 5.4$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 4.87 (dd, $J = 7.3, 3.4$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.57 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.94 (dd, $J = 8.2, 0.8$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.11 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.16 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.35 (td, $J = 7.9, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.38-7.46 (m, 2 H, 6'-CH, 5''-CH), 7.53 (dd, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.56 (ddd, $J = 6.8, 4.9, 1.5$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.69 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.79 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.82 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.18 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 10.2 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.3 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 61.9 (C-2), 73.9 (C-1), 81.5 (C-4), 91.4 (C-3), 106.1 (C-4''), 110.4 (C-1'), 114.2 (C-6''), 115.5 (C-1''), 115.8 (C-3'), 119.3 (4''-CN), 120.3 (C-3''), 124.8 (C-6', C-5''), 126.2 (C-8'),

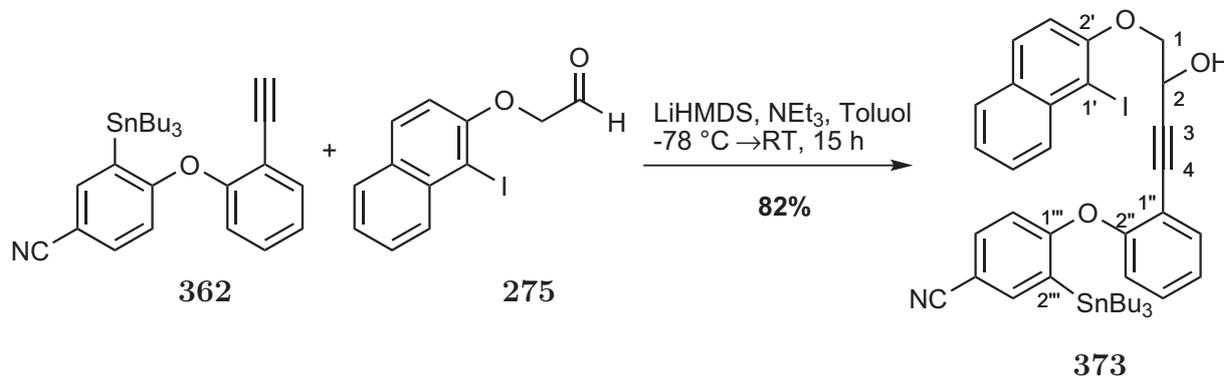
127.8 (C-7'), 128.0 (C-4'), 129.1 (C-5'), 130.3 (C-4'a), 130.4 (C-4''), 132.8 (C-8'a), 133.5 (C-2'''), 133.8 (C-5'''), 134.2 (C-6''), 141.2 (C-3'''), 152.3 (C-2'), 155.4 (C-2''), 165.2 (C-1''').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1569.3 (100) [2 x M+Na]⁺, 796.1 (67) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₉H₄₄BrNO₃Sn: ber. 796.1416 [M+Na]⁺, gef. 796.1424 [ESI-HRMS].

C₃₉H₄₄BrNO₃Sn (773.39).

7.3.7 4-(2-(4-(1-Iod-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzotrinitril (**373**)



362 (63 mg, 0.124 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt₃ (84 mg, 115 μ L, 0.826 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (124 μ L, 0.124 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **275** (26 mg, 0.083 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV2** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (56 mg, 0.068 mmol, 82%).

R_f = 0.46 (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 201.5 nm (4.8198), 233.5 (4.9128), 323.5 (3.3725), 335.0 (3.3859).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3445 cm⁻¹, 2955, 2925, 2870, 2852, 2224, 1582, 1461, 1250, 1217, 1074, 747.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 1.05-1.15 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.26 (dq, J = 14.1, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.43-1.54 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 2.79 (d, J = 5.1 Hz, 1 H, 2-OH), 4.00 (ddd, J = 16.6, 9.4, 5.3 Hz, 2 H, 1-CH₂), 4.87 (ddd, J = 7.3, 5.0, 3.3, 1 H, 2-CH), 6.56 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 6'''-CH), 6.93 (dd, J = 8.2, 0.9 Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.03 (d, J = 8.9 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.17 (td, J = 7.6, 1.1 Hz, 1 H, 5'''-CH), 7.35 (td, J = 7.6, 1.8 Hz, 1 H, 4'''-CH), 7.36-7.46 (m, 2 H, 6'-CH, 5'''-CH), 7.50-7.58 (m, 2 H, 6''-CH,

7'-CH), 7.69 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.08 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

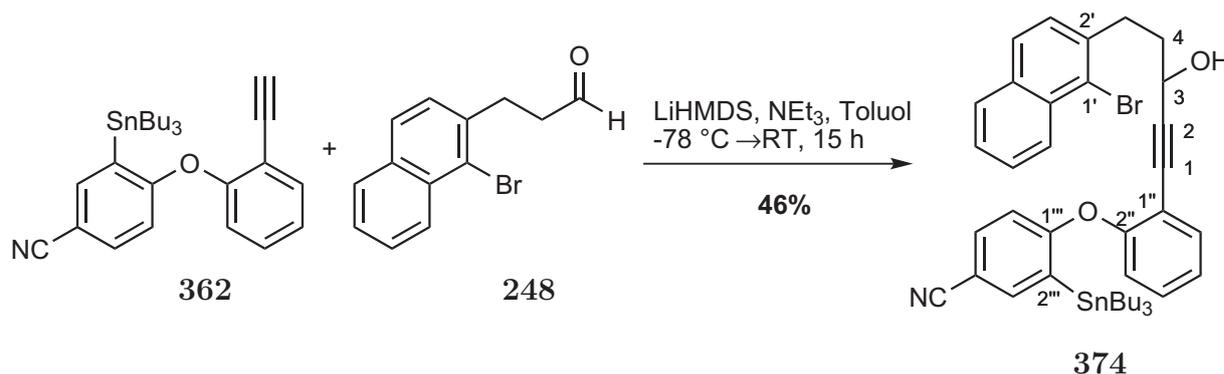
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 10.2 (Sn[$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]₃), 13.7 (Sn[(CH_2)₃ CH_3]₃), 27.4 (Sn[(CH_2)₂ CH_2CH_3]₃), 29.1 (Sn[$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]₃), 61.9 (C-2), 73.9 (C-1), 81.5 (C-4), 89.4 (C-3), 91.4 (C-1'), 106.1 (C-4''), 114.2 (C-6''), 114.7 (C-3'), 115.6 (C-1''), 119.4 (4''-CN), 120.4 (C-3''), 124.9 (C-5'', C-6'), 128.2 (C-5', C-7'), 130.4 (C-4'a), 130.5 (C-4''), 130.6 (C-4'), 131.2 (C-8'), 133.5 (C-2''), 133.9 (C-5''), 134.2 (C-6''), 135.3 (C-8'a), 141.3 (C-3''), 155.0 (C-2'), 155.4 (C-2''), 165.2 (C-1'').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1663.3 (100) [2 x M+Na]⁺, 844.1 (41) [M+Na]⁺.

HRMS für $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{INO}_3\text{Sn}$: ber. 844.1288 [M+Na]⁺, gef. 844.1285 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{INO}_3\text{Sn}$ (820.39).

7.3.8 4-(2-(5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-3-hydroxypent-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzonitril (374)



362 (60 mg, 0.118 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (1 mL) wurde mit NEt_3 (80 mg, 109 μL , 0.787 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (118 μL , 0.118 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **248** (21 mg, 0.079 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (28 mg, 0.036 mmol, 46%).

$R_f = 0.43$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206.0 nm (4.7962), 228.0 (4.9932).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3417$ cm^{-1} , 2955, 2925, 2870, 2852, 2224, 1461, 1251, 1217, 748.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, Sn[(CH_2)₃ CH_3]₃), 1.04-1.12 (m, 6 H, Sn[$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]₃), 1.24 (dq, $J = 14.5, 7.2$ Hz, 6 H, Sn[(CH_2)₂ CH_2CH_3]₃), 1.41-1.54 (m, 6 H, Sn[$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]₃), 1.59 (s_{br} , 1 H, 3-OH), 1.93 (dt, $J = 16.1, 6.4$ Hz, 2 H, 4- CH_2), 3.02 (dd, $J = 14.3, 6.7$ Hz, 2 H, 5- CH_2),

4.47 (t, $J = 6.4$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.58 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.92 (dd, $J = 8.2, 0.7$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.16 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.20 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.34 (ddd, $J = 8.2, 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.43-7.53 (m, 3 H, 6'-CH, 6''-CH, 5''-CH), 7.56 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 1.4$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.65 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.70 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.78 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 10.2 (Sn[$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$]₃), 13.7 (Sn[(CH_2)₃ CH_3]₃), 27.3 (Sn[(CH_2)₂ CH_2CH_3]₃), 29.1 (Sn[$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]₃), 33.0 (C-5), 37.7 (C-4), 62.2 (C-3), 80.6 (C-1), 95.4 (C-2), 106.2 (C-4'''), 114.3 (C-6'''), 116.0 (C-1''), 119.4 (4'''-CN), 120.4 (C-3''), 123.6 (C-1'), 124.9 (C-5''), 125.9 (C-6'), 127.1 (C-8'), 127.3 (C-7'), 127.6 (C-3'), 127.9 (C-4'), 127.9 (C-5'), 130.2 (C-4''), 132.5 (C-8'a), 133.2 (C-4'a), 133.5 (C-2'''), 133.9 (C-5'''), 134.1 (C-6''), 138.5 (C-2'), 141.3 (C-3'''), 155.4 (C-2''), 165.3 (C-1''').

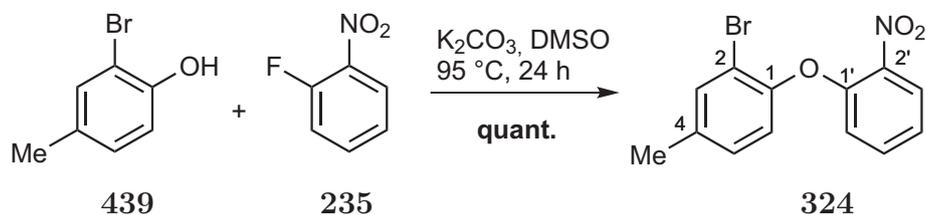
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1565.3 (100) [2 x M+Na]⁺, 794.0 (87) [M+Na]⁺.

HRMS für $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{BrNO}_2\text{Sn}$: ber. 794.1624 [M+Na]⁺, gef. 794.1640 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{BrNO}_2\text{Sn}$ (771.41).

7.4 Synthese der Methyl-substituierten Propargylalkohole 375, 376 & 377

7.4.1 2-Brom-4-methyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (324)



K_2CO_3 (739 mg, 5.35 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 1-Fluor-2-nitrobenzol (377 mg, 283 μL 2.67 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Brom-4-methylphenol (500 mg, 323 μL , 2.67 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethylsulfoxid (8 mL) gegeben und die Suspension für 24 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) und H_2O (15 mL) gegeben. Nach Extraktion mit EtOAc (3 x 25 mL) und Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie (SiO_2 , PET/EtOAc 30:1) gereinigt, um den Diphenylether als gelbliches Öl (846 mg, 2.74 mmol, quant.) zu isolieren.

$R_f = 0.31$ (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 195.0 nm (4.7422), 313.0 (3.4010).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3351\text{ cm}^{-1}$, 2924, 2868, 1608, 1595, 1527, 1479, 1350, 1251, 1046, 820, 776, 740.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 2.33 (s, 3 H, 4- CH_3), 6.78 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H, 3'-CH), 6.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.07-7.18 (m, 2 H, 5-CH, 5'-CH), 7.40-7.48 (m, 2 H, 3-CH, 4'-CH), 7.94 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-CH).

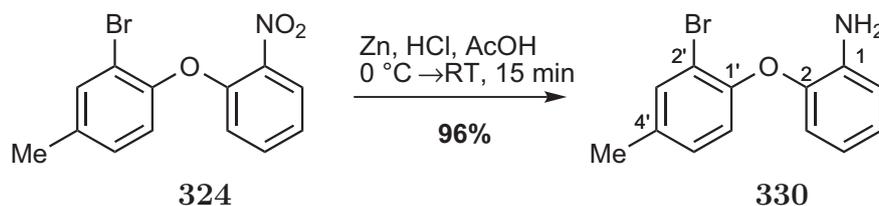
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 20.6 (4- CH_3), 114.9 (C-2), 118.4 (C-3'), 121.4 (C-6), 122.6 (C-5), 125.7 (C-6'), 129.5 (C-5'), 134.0 (C-3), 134.3 (C-4, C-4'), 136.7 (C-2'), 149.4 (C-1'), 150.5 (C-1).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 639.0 (100) [$2 \times \text{M} + \text{Na}$] $^+$, 330.0 (72) [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

HRMS für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$: ber. 329.9736 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, gef. 329.9738 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$ (308.13).

7.4.2 2-(2-Brom-4-methylphenoxy)anilin (330)



Essigsäure (10 mL) und konz. HCl (10 mL) wurden langsam bei 0 °C zu einer Lösung **324** (250 mg, 0.81 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (5 mL) gegeben und anschließend Zinkpulver (3.18 g, 48.68 mmol, 60.00 Äq.) in 15-20 Portionen im Abstand von 5-10 min hinzugefügt. Nach dem Aufwärmen auf RT wurde die Suspension für weitere 15 Min gerührt, danach wieder auf 0 °C gekühlt und mit 32%iger wässr. NH₃-Lösung (25 mL) auf pH = 10-11 gebracht. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 40 mL) wurde die Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 10:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl mit 96% Ausbeute (217 mg, 0.78 mmol).

R_f = 0.63 (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 197.0 nm (4.7240), 287.0 (3.6479).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3466 cm⁻¹, 3379, 3033, 2921, 1619, 1501, 1486, 1269, 1239, 1190, 1044, 743.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.29 (s, 3 H, 4'-CH₃), 3.84 (s, 2 H, 1-NH₂), 6.67 (ddd, *J* = 8.6, 7.1, 1.5 Hz, 1 H, 4-CH), 6.74 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1 H, 5'-CH), 6.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.80 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H, 6-CH), 6.91-7.03 (m, 2 H, 3-CH, 5-CH), 7.42 (d, *J* = 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH).

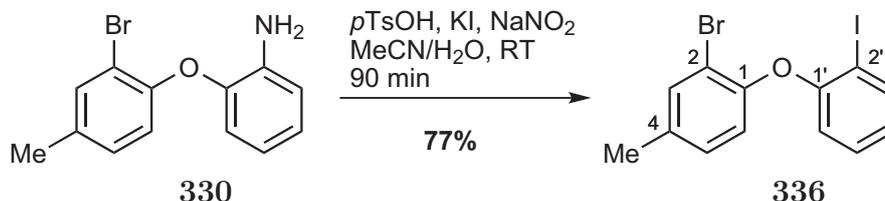
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 20.4 (4'-CH₃), 113.2 (C-2'), 116.3 (C-6), 118.4 (C-6'), 118.5 (C-4), 118.8 (C-5'), 124.6 (C-3), 129.1 (C-5), 133.8 (C-3'), 134.2 (C-4'), 137.9 (C-1), 143.4 (C-2), 151.3 (C-1').

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 579.0 (100) [2 x M+Na]⁺, 300.0/302.0 (58) [M+Na]⁺.

HRMS für C₁₃H₁₂BrNO: ber. 278.0175 [M+H]⁺, gef. 278.0173 [ESI-HRMS].

C₁₃H₁₂BrNO (278.14).

7.4.3 2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methylbenzol (336)



Eine Lösung des Amins **330** (207 mg, 0.744 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (4 mL) wurde zu *p*TsOH·H₂O (425 mg, 2.233 mmol, 3.00 Äq.), gegeben. Anschließend wurde bei 5-10 °C eine Lösung von NaNO₂ (103 mg, 1.488 mmol, 2.00 Äq.) und KI (309 mg, 1.861 mmol, 2.50 Äq.) in H₂O (1 mL) sehr langsam hinzugefügt und nach dem Erwärmen auf RT für 90 Min gerührt. Danach wurden ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL), H₂O (5 mL) und festes NaHSO₃ dazugegeben. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 15 mL) wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 30:1) erhielt man das Produkt als leicht gelbliches Öl (223 mg, 0.573 mmol) in 77% Ausbeute.

$R_f = 0.57$ (PET/EtOAc 20:1).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3350\text{ cm}^{-1}$, 3060, 2920, 1576, 1487, 1464, 1438, 1246, 1208, 1045, 1020.

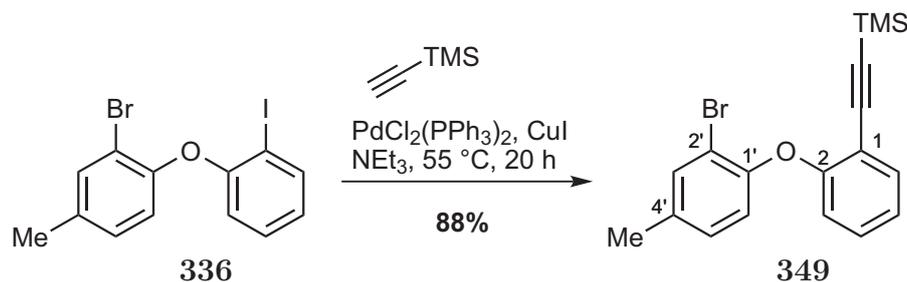
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.32 (s, 3 H, 4-CH₃), 6.67 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 6-CH), 6.84 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.05 (ddd, $J = 8.2, 2.0, 0.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.22 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.6$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.44 (d, $J = 1.4$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.84 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 20.5 (4-CH₃), 87.5 (C-2'), 114.4 (C-2), 117.4 (C-6'), 120.2 (C-6), 124.8 (C-4'), 129.2 (C-5), 129.4 (C-5'), 134.1 (C-3), 135.4 (C-4), 139.8 (C-3'), 150.6 (C-1), 156.2 (C-1').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 800.8 (100) [2 x M+Na]⁺, 410.9/412.9 (42) [M+Na]⁺.

HRMS für C₁₃H₁₀BrIO: ber. 410.8852 [M+Na]⁺, gef. 410.8852 [ESI-HRMS].

C₁₃H₁₀BrIO (389.03).

7.4.4 ((2-(2-Brom-4-methylphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (**349**)

TMS-Acetylen (59 mg, 85 μL , 0.599 mmol, 1.10 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (8.0 mg, 0.011 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (4.0 mg, 0.022 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **336** (220 mg, 0.563 mmol, 1.00 eq) in NEt_3 (8 mL) gegeben und für 20 h bei 55 °C gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (25 mL) wurde die Mischung mit 1 M HCl (3 x 15 mL) und ges. wässr. NaHCO_3 -Lösung (12 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO_2 , PET/EtOAc 40:1) lieferte das gewünschte Produkt als gelbliches Öl (166 mg, 0.462 mmol, 88%).

$R_f = 0.53$ (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 246.5 nm (4.2640), 258.5 (4.2973), 281.5 (3.6138), 289.5 (3.6560), 299.5 (3.5260).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2959 \text{ cm}^{-1}$, 2161, 1481, 1444, 1250, 1045, 865, 843.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.11 (s, 9 H, TMS), 2.29 (s, 3 H, 4'- CH_3), 6.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.89 (dd, $J = 8.2, 0.9$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.98 (ddd, $J = 8.3, 2.1, 0.7$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.06 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.25 (ddd, $J = 9.2, 7.5, 1.8$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.41 (dd, $J = 2.0, 0.6$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.48 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 6-CH).

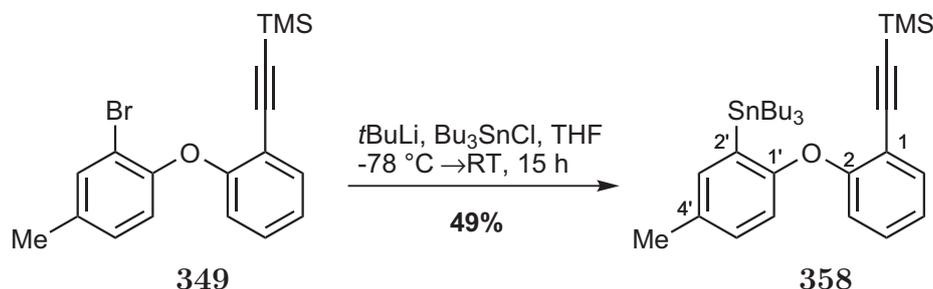
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = -0.1 (TMS), 20.4 (4'- CH_3), 99.8 (1- CC-TMS), 100.2 (1- CC-TMS), 113.4 (C-1), 115.5 (C-2'), 118.5 (C-6'), 119.1 (C-3), 123.6 (C-5), 128.8 (C-5'), 129.7 (C-4), 133.8 (C-3'), 134.0 (C-6, C-4'), 151.8 (C-1'), 157.2 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 381.0/383.0 (90) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 359.0/361.0 (90) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$: ber. 359.0461 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 359.0460 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$ (359.33).

7.4.5 Trimethyl((2-(4'-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethynyl)silan (358)



*t*BuLi (683 μ L, 1.092 mmol, 2.50 Äq., 1.60 M in Pentan) wurde zu einer Lösung von **349** (157 mg, 0.437 mmol, 1.00 Äq.) in THF (4 mL) bei -78 °C gegeben und die Lösung für 35 min gerührt. Anschließend wurde Bu_3SnCl (284 mg, 237 μ L, 0.874 mmol, 2.00 Äq.) langsam hinzugetropft und man ließ die Lösung über 14 h auf RT erwärmen. Nach 15 h wurden ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) und H_2O (5 mL) hinzugegeben, die Mischung mit EtOAc (3 x 15 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE \rightarrow PE/EtOAc 100:1) lieferte das Stannan als farbloses Öl (122 mg, 0.214 mmol) in 49% Ausbeute.

$R_f = 0.94$ (PET/EtOAc 100:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 247.0 nm (4.2111), 259.5 (4.2332), 292.5 (3.4560), 302.0 (3.3955).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3376$ cm^{-1} , 2956, 2924, 2871, 2853, 2160, 1466, 1443, 1242, 1203, 863, 842.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.15 (s, 9 H, TMS), 0.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.97-1.06 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.24 (dq, $J = 14.1$, 7.2 Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.40-1.52 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.31 (s, 3 H, 4'- CH_3), 6.69 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.70 (dd, $J = 8.3$, 0.9 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.94 (td, $J = 7.5$, 1.1 Hz, 1 H, 4-CH), 7.04 (ddd, $J = 8.3$, 2.3, 0.6 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.15 (ddd, $J = 8.3$, 7.4, 1.8 Hz, 1 H, 5-CH), 7.23 (d, $J = 3.1$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.46 (dd, $J = 7.6$, 1.7 Hz, 1 H, 6-CH).

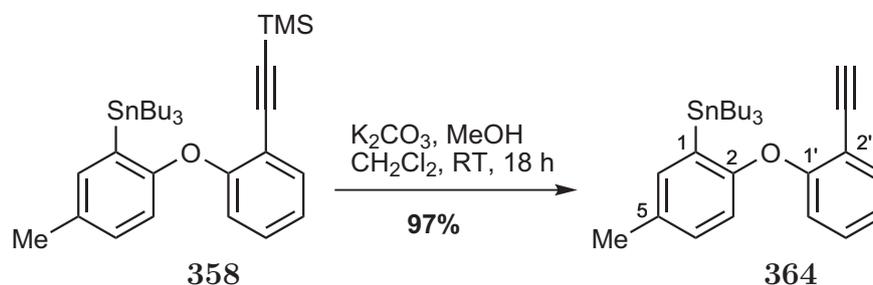
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 0.0 (TMS), 9.9 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.8 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 20.8 (4'- CH_3), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.2 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 98.8 (1- CC-TMS), 101.0 (1- CC-TMS), 114.5 (C-1), 117.2 (C-6'), 117.3 (C-3), 122.0 (C-5), 129.5 (C-4), 130.1 (C-5'), 132.6 (C-2'), 132.8 (C-4'), 134.2 (C-6), 137.8 (C-3'), 158.8 (C-1'), 159.0 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 593.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{OSiSn}$: ber. 593.2237 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 593.2230 [ESI-HRMS].

$C_{30}H_{46}OSiSn$ (569.48).

7.4.6 Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-methylphenyl)stannan (**364**)



K_2CO_3 (14 mg, 0.102 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **358** (116 mg, 0.204 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (1.5 mL) und CH_2Cl_2 (1.5 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (10 mL) und ges. $NaHCO_3$ -Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 100:1) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (98 mg, 0.197 mmol, 97%).

$R_f = 0.36$ (PET/EtOAc 100:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202.5 nm (4.7127), 291.0 (3.5895), 300.0 (3.5147).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3307 \text{ cm}^{-1}$, 2955, 2923, 2870, 2853, 1465, 1240, 751.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 0.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 0.96-1.04 (m, 6 H, $Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 1.24 (dq, $J = 14.1, 7.2$ Hz, 6 H, $Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 1.40-1.52 (m, 6 H, $Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 2.32 (s, 3 H, 5- CH_3), 3.18 (s, 1 H, 2'-CCH), 6.72 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.73 (dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.97 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.05 (ddd, $J = 8.2, 2.3, 0.7$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.19 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.23-7.26 (m, 1 H, 6-CH), 7.50 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH).

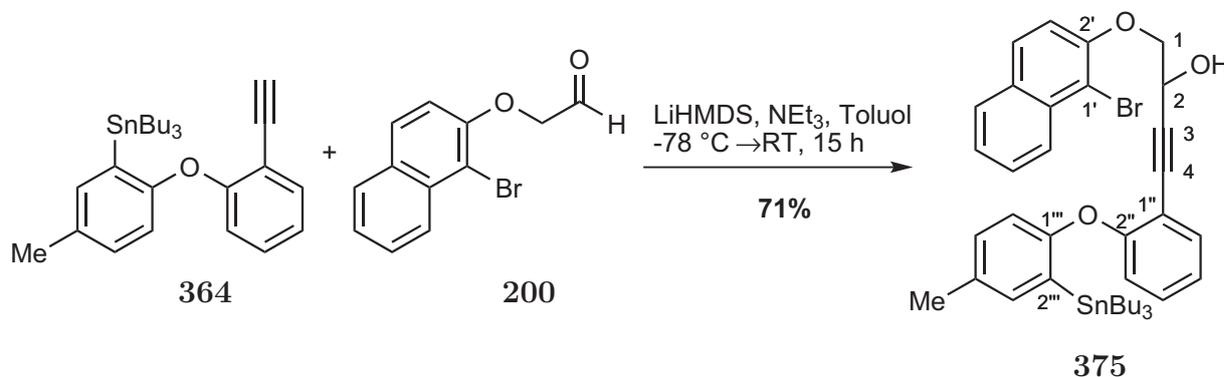
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 9.9 ($Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 13.7 ($Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 20.9 (5- CH_3), 27.4 ($Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 29.1 ($Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 79.8 (2'-CCH), 81.4 (2'-CCH), 113.3 (C-2'), 116.8 (C-3), 117.3 (C-6'), 122.1 (C-5'), 129.8 (C-4'), 130.2 (C-1, C-4), 132.9 (C-5), 134.1 (C-3'), 138.0 (C-6), 158.7 (C-1'), 159.3 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 521.2 (100) $[M+Na]^+$.

HRMS für $C_{27}H_{38}OSn$: ber. 521.1842 $[M+Na]^+$, gef. 521.1830 [ESI-HRMS].

$C_{27}H_{38}OSn$ (497.30).

7.4.7 1-(1-Brom-2-naphthoxy)-4-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (375)



364 (32 mg, 0.064 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (0.6 mL) wurde mit NEt_3 (43 mg, 59 μL , 0.429 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (64 μL , 0.064 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **200** (11 mg, 0.043 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1.5 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (23 mg, 0.031 mmol, 71%).

$R_f = 0.66$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206.0 nm (4.7770), 231.0 (4.9369), 283.0 (3.9661), 293.5 (3.9517), 322.5 (3.2877), 334.5 (3.3110).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3407 \text{ cm}^{-1}$, 2955, 2924, 2870, 2852, 1596, 1465, 1248, 1211, 1073, 750.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.79 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.94-1.08 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.19-1.27 (m, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.39-1.53 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 2.29 (s, 3 H, 4''- CH_3), 2.70 (s_{br} , 1 H, 2-OH), 4.18 (ddd, $J = 17.4, 9.6, 5.5$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 4.97 (dd, $J = 7.8, 3.2$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.65 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 3''-CH), 6.76 (dd, $J = 8.3, 0.7$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.98 (td, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.03 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.20 (ddd, $J = 9.1, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.20 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.23 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.41 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.45 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.56 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.76 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.20 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.7 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 20.8 (4''- CH_3), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.2 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 62.2 (C-2), 74.2 (C-1), 82.7 (C-4), 90.1 (C-3), 110.6 (C-1'), 113.6 (C-1''), 116.1 (C-3'), 116.8 (C-3''), 117.6 (C-6''), 122.4 (C-4''), 124.8 (C-6'), 126.3 (C-8'), 127.7 (C-7'), 128.0 (C-5'), 128.9 (C-4'), 129.9 (C-5''), 130.2 (C-5'''), 130.3

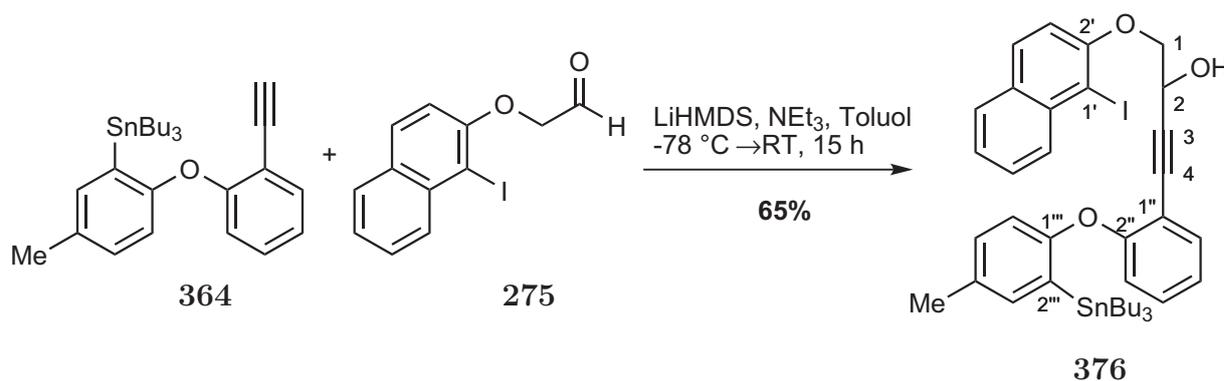
(C-4'a), 132.5 (C-2''), 132.6 (C-8'a), 132.9 (C-4''), 133.9 (C-6''), 137.8 (C-3''), 152.6 (C-2'), 158.4 (C-2''), 159.0 (C-1'').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1547.3 (100) [2 x M+Na]⁺, 785.1 (69) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₉H₄₇BrO₃Sn: ber. 785.1620 [M+Na]⁺, gef. 785.1621 [ESI-HRMS].

C₃₉H₄₇BrO₃Sn (762.40).

7.4.8 1-(1-Iod-2-naphthoxy)-4-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)but-3-in-2-ol (**376**)



364 (34 mg, 0.068 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (0.6 mL) wurde mit NEt₃ (46 mg, 63 µL, 0.456 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (68 µL, 0.068 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **275** (14 mg, 0.046 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1.5 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (24 mg, 0.030 mmol, 65%).

R_f = 0.62 (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 203.5 nm (4.7753), 233.0 (4.8661), 285.0 (3.9660), 323.0 (3.3766), 335.5 (3.3816).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3418 cm⁻¹, 2955, 2924, 2870, 2852, 1594, 1464, 1252, 1211, 1074, 749.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 0.96-1.10 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.20-1.29 (m, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.44-1.53 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 2.31 (s, 3 H, 4''-CH₃), 2.80 (s_{br}, 1 H, 2-OH), 4.19 (ddd, J = 17.2, 9.5, 5.5 Hz, 2 H, 1-CH₂), 5.01 (dd, J = 7.7, 3.2 Hz, 1 H, 2-CH), 6.67 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 3''-CH), 6.78 (dd, J = 8.3, 0.8 Hz, 1 H, 6''-CH), 6.99 (td, J = 7.6, 1.0 Hz, 1 H, 4''-CH), 7.04 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 1 H, 5''-CH), 7.13 (d, J = 8.9 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.21 (ddd, J = 9.1, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, 5''-CH), 7.26 (d, J = 1.8 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.40 (ddd, J = 8.0, 6.9, 1.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.48 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 1 H, 6''-CH), 7.54 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.2 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.73 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 4'-CH),

7.77 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.11 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

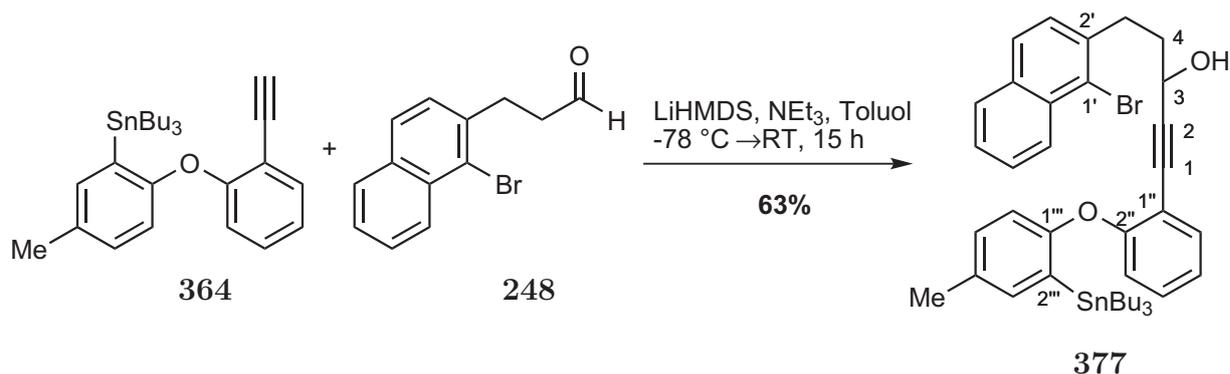
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.8 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 20.8 (4''-CH₃), 27.4 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.2 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 62.2 (C-2), 74.2 (C-1), 82.6 (C-4), 89.5 (C-3), 90.1 (C-1'), 113.6 (C-1''), 115.0 (C-3'), 116.8 (C-3''), 117.6 (C-6''), 122.4 (C-4'), 124.7 (C-6'), 128.1 (C-4', C-7'), 129.9 (C-5''), 130.2 (C-5'''), 130.3 (C-5'), 131.2 (C-8'), 132.4 (C-8'a), 132.6 (C-2'''), 133.9 (C-6'', C-4'''), 135.4 (C-4'a), 137.8 (C-3'''), 155.3 (C-2'), 158.4 (C-2''), 159.0 (C-1''').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1641.3 (77) [2 x M+Na]⁺, 833.1 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{IO}_3\text{Sn}$: ber. 833.1492 [M+Na]⁺, gef. 833.1498 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{IO}_3\text{Sn}$ (809.40).

7.4.9 5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (**377**)



364 (50 mg, 0.101 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (0.6 mL) wurde mit NEt_3 (68 mg, 93 μL , 0.670 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (101 μL , 0.101 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **248** (18 mg, 0.067 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1.5 mL) nach **AAV1** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (32 mg, 0.042 mmol, 63%).

$R_f = 0.81$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 228.0 nm (5.0108), 254.0 (4.2734), 285.5 (3.9964).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3405$ cm^{-1} , 2955, 2923, 2869, 2852, 1465, 1252, 1211, 1051, 749.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.94-1.07 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.17-1.26 (m, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.42-1.48 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.72 (s_{br} , 1 H, 3-OH), 2.03-2.09 (m, 2 H, 4-CH₂),

2.26 (s, 3 H, 4'''-CH₃), 3.11 (qdd, $J = 13.5, 9.2, 6.6$ Hz, 2 H, 5-CH₂), 4.57 (t, $J = 6.4$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.66 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 3''-CH), 6.78 (dd, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1 H, 6'''-CH), 7.00 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.03 (ddd, $J = 8.2, 2.2, 0.7$ Hz, 1 H, 5'''-CH), 7.20 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.22 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.28 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.45 (m, 2 H, 6'-CH, 6''-CH), 7.55 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.76 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.28 (dd, $J = 8.5, 0.9$ Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.0 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 20.8 (4'''-CH₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.2 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 33.2 (C-4), 37.7 (C-5), 62.5 (C-3), 81.7 (C-1), 94.3 (C-2), 114.1 (C-1''), 116.7 (C-6'''), 117.8 (C-3'''), 122.5 (C-4'''), 123.6 (C-1'), 125.8 (C-6'), 127.1 (C-8'), 127.2 (C-7'), 127.5 (C-3'), 127.9 (C-4'), 128.1 (C-5'), 129.6 (C-5''), 130.2 (C-5'''), 132.4 (C-8'a), 132.5 (C-2'''), 132.6 (C-4'''), 133.1 (C-4'a), 133.7 (C-6''), 137.8 (C-2'), 138.9 (C-3'''), 158.4 (C-2''), 159.2 (C-1''').

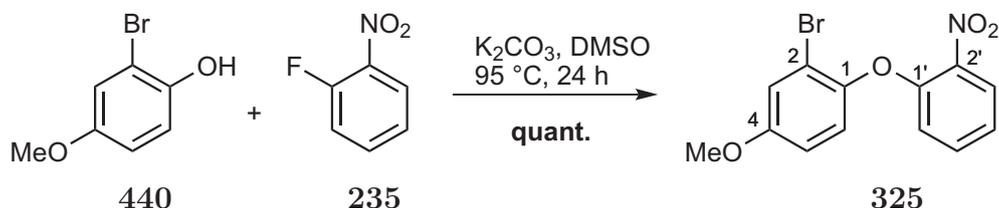
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1543.4 (64) [2 x M+Na]⁺, 783.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₄₀H₄₉BrO₂Sn: ber. 783.1828 [M+Na]⁺, gef. 783.1823 [ESI-HRMS].

C₄₀H₄₉BrO₂Sn (760.43).

7.5 Synthese der Methoxy-substituierten Propargylalkohole 378 & 379

7.5.1 2-Brom-4-methoxy-1-(2-nitrophenoxy)benzol (325)



K_2CO_3 (2.04 g, 14.78 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 2-Brom-4-methoxyphenol¹⁷⁰ **440** (1.50 g, 7.39 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Fluornitrobenzol **235** (1.04 g, 7.39 mmol, 1.00 Äq.) in DMSO (15 mL) gegeben und die Suspension für 24 h bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf ges. NH_4Cl -Lösung (20 mL) und H_2O (40 mL) gegeben. Nach Extraktion mit EtOAc (3 x 40 mL) und Trocknung über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie (SiO_2 , PET/EE 20:1) gereinigt, um den Diphenylether als gelbliches Öl (3.06 g, 9.44 mmol, quant.) zu isolieren.

$R_f = 0.15$ (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 199.0 nm (4.6751), 289.0 (3.6035).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 1610\text{ cm}^{-1}$, 1523, 1491, 1347, 1228.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 3.80 (s, 3 H, 4-OMe), 6.73 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H, 3'-CH), 6.86 (dd, $J = 8.9, 3.0$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.05 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.12 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.15 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.42 (ddd, $J = 8.5, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.93 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-CH).

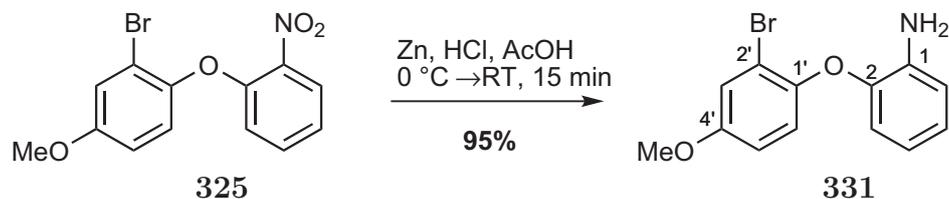
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 55.9 (4-OCH₃), 114.7 (C-5), 116.0 (C-2), 117.5 (C-3'), 118.8 (C-3), 122.3 (C-5'), 122.8 (C-6), 125.7 (C-6'), 133.9 (C-4'), 139.9 (C-2'), 145.0 (C-1), 151.0 (C-1'), 157.4 (C-4).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 670.9 (100) [$2 \times M+Na$]⁺, 346.0/348.0 (19) [$M+Na$]⁺.

HRMS für $C_{13}H_{10}BrNO_4$: ber. 345.9685 [$M+Na$]⁺, gef. 345.9680 [ESI-HRMS].

$C_{13}H_{10}BrNO_4$ (324.13).

7.5.2 2-(2-Brom-4-methoxyphenoxy)anilin (331)



Essigsäure (15 mL) und konz. HCl (15 mL) wurden langsam bei 0 °C zu einer Lösung **325** (500 mg, 1.54 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (10 mL) gegeben und anschließend Zinkpulver (6.10 g, 92.56 mmol, 60.00 Äq.) in mehreren Portionen im Abstand von 10 min hinzugefügt. Nach dem Aufwärmen auf RT wurde die Suspension für weitere 15 Min gerührt, danach wieder auf 0 °C gekühlt und mit 32%iger wässr. NH₃-Lösung (50 mL) auf pH = 10-11 gebracht. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 60 mL) wurde die Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 10:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl mit 95% Ausbeute (430 mg, 1.46 mmol).

$R_f = 0.38$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 197.5 nm (4.7133), 289.5 (3.7970).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3464\text{ cm}^{-1}$, 3366, 1619, 1487, 1202, 1034, 746.

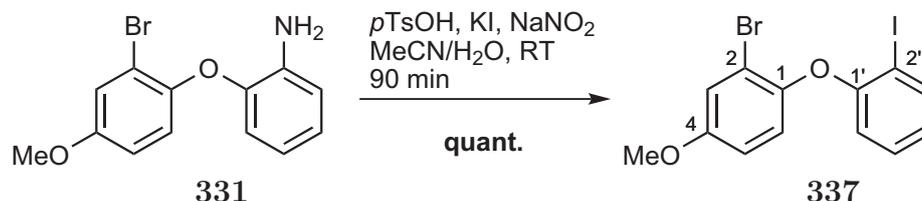
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 3.77 (s, 3 H, 4'-OMe), 3.87 (s, 2 H, 1-NH₂), 6.64 (d, $J = 4.6$ Hz, 1 H, 6-CH), 6.64 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.75-6.82 (m, 2 H, 4-CH, 5'-CH), 6.85-6.95 (m, 2 H, 5-CH, 6'-CH), 7.15 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 55.9 (4'-OMe), 114.3 (C-5'), 114.5 (C-2'), 116.2 (C-4), 117.4 (C-3), 118.4 (C-3'), 118.5 (C-6), 120.3 (C-6'), 124.0 (C-5), 137.5 (C-1), 144.3 (C-1'), 147.0 (C-2), 155.9 (C-4').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 611.0 (100) [2 x M+Na]⁺, 589.0 (31) [2 x M+H]⁺, 332.0/334.0 (16) [M+K]⁺, 316.0/318.0 (27) [M+Na]⁺, 294.0/296.0 (8) [M+H]⁺.

HRMS für C₁₃H₁₂BrNO₂: ber. 294.0124 [M+H]⁺, gef. 294.0125 [ESI-HRMS].

C₁₃H₁₂BrNO₂ (294.14).

7.5.3 2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methoxybenzol (**337**)

Eine Lösung von **331** (250 mg, 0.856 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (4 mL) wurde zu *p*TsOH·H₂O (488 mg, 2.567 mmol, 3.00 Äq.), gegeben. Anschließend wurde bei 5-10 °C eine Lösung von NaNO₂ (118 mg, 1.712 mmol, 2.00 Äq.) und KI (355 mg, 2.139 mmol, 2.50 Äq.) in H₂O (1.5 mL) langsam hinzugegossen und nach dem Erwärmen auf RT für 90 Min gerührt. Danach wurden ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL), H₂O (10 mL) und festes NaHSO₃ dazugegeben. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 20 mL) wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 40:1) erhielt man das Produkt als farblosen, kristallinen Feststoff (351 mg, 0.865 mmol) in quantitativer Ausbeute.

R_f = 0.50 (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 199.0 nm (4.7288), 276.5 (3.5811), 283.0 (3.6083).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1488 cm⁻¹, 1464, 1435, 1225.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 3.79 (s, 3 H, 4-OMe), 6.57 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1 H, 5-CH), 6.80 (ddd, *J* = 8.9, 5.3, 1.4 Hz, 1 H, 4'-CH), 6.84 (d, *J* = 2.9 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, 6-CH), 7.16 (d, *J* = 2.9 Hz, 1 H, 3-CH), 7.20 (ddd, *J* = 8.3, 7.4, 1.6 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.83 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1 H, 3'-CH).

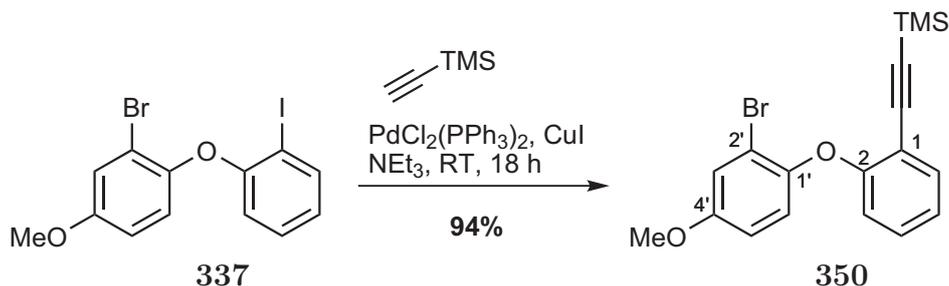
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 55.9 (4-OMe), 86.7 (C-2'), 114.4 (C-6'), 115.7 (C-2), 116.2 (C-5), 118.6 (C-3), 122.1 (C-6), 124.4 (C-4'), 129.3 (C-5'), 139.8 (C-3'), 146.4 (C-1), 156.7 (C-4), 156.8 (C-1').

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 832.8 (100) [2 x M+Na]⁺, 442.9/444.9 (48) [M+K]⁺, 426.9/428.9 (31) [M+Na]⁺.

HRMS für C₁₃H₁₀BrIO₂: ber. 426.8801 [M+Na]⁺, gef. 426.8790 [ESI-HRMS].

C₁₃H₁₀BrIO₂ (405.03).

7.5.4 ((2-(2'-Brom-4-methoxyphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (350)



TMS-Acetylen (104 mg, 150 μ L, 1.055 mmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (10 mg, 0.015 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (6 mg, 0.030 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **337** (285 mg, 0.704 mmol, 1.00 Äq) in NEt₃ (6 mL) und DMF (6 mL) gegeben und für 22 h bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (30 mL) wurde die Mischung mit 1 M HCl (3 x 20 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 60:1) lieferte das gewünschte Produkt als gelbes Öl (292 mg, 0.789 mmol, 94%).

$R_f = 0.41$ (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 197.0 nm (4.6516), 245.5 (4.2621), 258.5 (4.2677), 290.5 (3.8266), 299.5 (3.7655).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2959$ cm⁻¹, 2160, 1602, 1481, 1442, 1252, 1209, 1040, 843, 758.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.16 (s, 9 H, TMS), 3.77 (s, 3 H, 4'-OMe), 6.74-6.83 (m, 3 H, 3-CH, 5'-CH, 6'-CH), 7.02 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.14 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.22 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.47 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 6-CH).

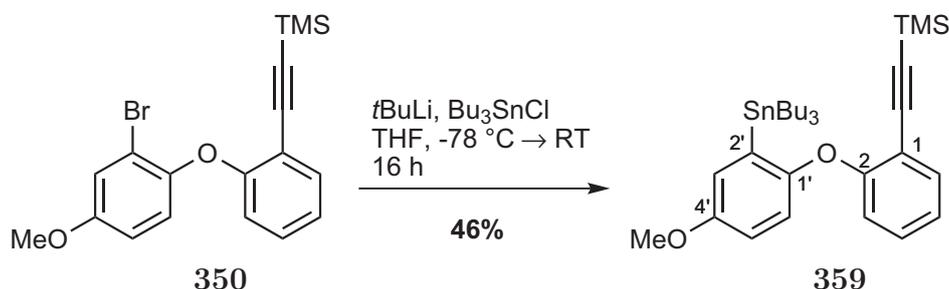
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = -0.0 (TMS), 55.9 (4'-OMe), 99.9 (1-CC-TMS), 100.0 (1-CC-TMS), 114.1 (C-5'), 114.7 (C-1), 114.9 (C-2'), 117.8 (C-3), 118.5 (C-3'), 120.3 (C-6'), 123.1 (C-5), 129.7 (C-4), 134.1 (C-6), 147.6 (C-1'), 155.9 (C-4'), 157.8 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 773.0 (100) [2 x M+Na]⁺, 397.0/399.0 (24) [M+Na]⁺.

HRMS für C₁₈H₁₉BrO₂Si: ber. 397.0230 [M+Na]⁺, gef. 397.0220 [ESI-HRMS].

C₁₈H₁₉BrO₂Si (375.33).

7.5.5 ((2-(4-Methoxy-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (359)



*t*BuLi (995 μL , 1.591 mmol, 2.50 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$, 1.60 M in Pentan) wurde zu einer Lösung von **350** (239 mg, 0.637 mmol, 1.00 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) in THF (4 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben und die Lösung für 30 min gerührt. Anschließend wurde Bu_3SnCl (415 mg, 345 μL , 1.274 mmol, 2.00 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) langsam hinzugegeben und man ließ die Lösung über 14 h auf RT erwärmen. Nach 16 h wurden ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) und H_2O (5 mL) hinzugegeben, die Mischung mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PET \rightarrow PET/EtOAc 50:1) lieferte das Rohprodukt des Stannans, welches nach HPLC-Reinigung als leicht gelbliches Öl (172 mg, 0.294 mmol, 46%) isoliert werden konnte.

HPLC (Kromasil RP-18,¹⁶⁹ präparative Säule): Eluens MeOH, Fluss = 12 mL/min, $t_R = 20.52$ min.

$R_f = 0.36$ (PET/EtOAc 100:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 246.5 nm (4.2792), 259.5 (4.2735), 294.5 (3.7858), 304.5 (3.7735).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2956\text{ cm}^{-1}$, 2925, 2871, 2853, 2160, 1580, 1466, 1248, 1201, 862, 842.

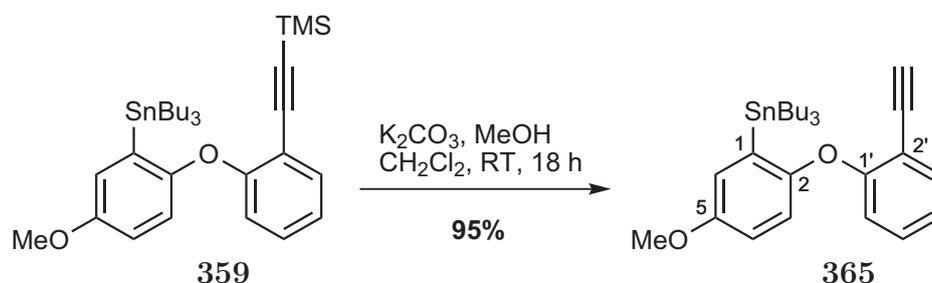
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 0.17 (s, 9 H, TMS), 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 0.96-1.04 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 1.22 (dq, $J = 14.7$, 7.2 Hz, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 1.40-1.50 (m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 3.79 (s, 3 H, 4'-OMe), 6.64 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.78 (mc, 2 H, 5'-CH, 6'-CH), 6.92 (td, $J = 7.5$, 1.1 Hz, 1 H, 5-CH), 6.99 (t, $J = 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.13 (ddd, $J = 8.4$, 7.4, 1.7 Hz, 1 H, 4-CH), 7.46 (dd, $J = 7.6$, 1.6 Hz, 1 H, 6-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 0.1 (TMS), 10.0 ($\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$), 13.8 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$), 27.3 ($\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 29.1 ($\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$), 55.6 (4'-OMe), 98.7 (1-CC-TMS), 101.1 (1-CC-TMS), 113.9 (C-1), 114.3 (C-5'), 116.3 (C-3), 118.9 (C-6'), 121.7 (C-5), 122.3 (C-3'), 129.4 (C-4), 134.3 (C-6), 135.0 (C-2'), 154.5 (C-4'), 155.6 (C-1'), 159.4 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1193.4 (24) [$2 \times \text{M} + \text{Na}$]⁺, 609.2 (100) [$\text{M} + \text{Na}$]⁺.

HRMS für $C_{30}H_{46}O_2SiSn$: ber. 609.2186 $[M+Na]^+$, gef. 609.2183 [ESI-HRMS].
 $C_{30}H_{46}O_2SiSn$ (585.48).

7.5.6 Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-methoxyphenyl)stannan (365)



K_2CO_3 (19 mg, 0.140 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **359** (164 mg, 0.280 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (1 mL) und CH_2Cl_2 (1 mL) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (10 mL) und ges. $NaHCO_3$ -Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PE→PE/EtOAc 100:1) erhielt man das Produkt als farbloses Öl (136 mg, 0.265 mmol, 95%).

$R_f = 0.23$ (PET/EtOAc 100:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202.5 nm (4.7154), 291.0 (3.7351), 300.0 (3.6940).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3305\text{ cm}^{-1}$, 2955, 2925, 2870, 2852, 1465, 1442, 1227, 1191, 752.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 0.92-1.05 (m, 6 H, $Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 1.22 (dq, $J = 14.6, 7.5$ Hz, 6 H, $Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 1.38-1.50 (m, 6 H, $Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 3.20 (s, 1 H, 2'-CCH), 3.80 (s, 3 H, 5-OMe), 6.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.79 (dd, $J = 8.8, 2.9$ Hz, 1 H, 4-CH), 6.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.95 (td, $J = 7.5, 0.9$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.00 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.17 (ddd, $J = 8.8, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.49 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH).

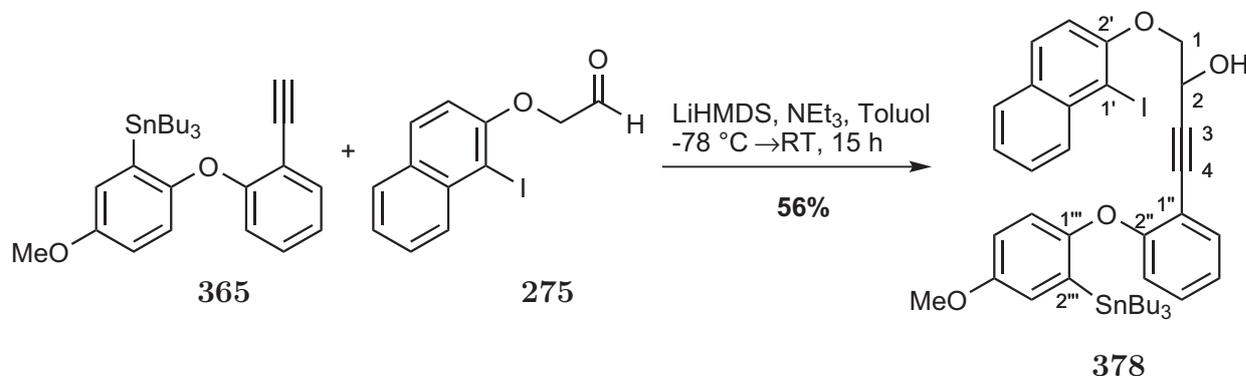
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 10.0 ($Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 13.7 ($Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 27.4 ($Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 29.1 ($Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 55.6 (5-OMe), 79.9 (2'-CCH), 81.3 (2'-CCH), 112.7 (C-2'), 114.4 (C-4), 115.9 (C-6'), 119.1 (C-3), 121.7 (C-4'), 122.5 (C-6), 129.8 (C-5'), 134.1 (C-3'), 135.1 (C-1), 154.1 (C-5), 155.8 (C-2), 159.9 (C-1').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 1049.3 (100) [2 x $M+Na$] $^+$, 537.2 (69) $[M+Na]^+$.

HRMS für $C_{27}H_{38}O_2Sn$: ber. 537.1791 $[M+Na]^+$, gef. 537.1785 [ESI-HRMS].

$C_{27}H_{38}O_2Sn$ (513.30).

7.5.7 1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-methoxy-2-(tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)but-3-in-2-ol (**378**)



365 (85 mg, 0.136 mmol, 1.64 Äq.) in Toluol (0.6 mL) wurde mit NEt_3 (112 mg, 153 μ L, 1.104 mmol, 10.93 Äq.), LiHMDS-Lösung (166 μ L, 0.166 mmol, 1.64 Äq., 1.00 M in Toluol) und **275** (31.5 mg, 0.101 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (47 mg, 0.057 mmol, 56%).

$R_f = 0.59$ (PET/EtOAc 5:1).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 0.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 0.93-1.06 (m, 6 H, $Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 1.21 (dt, $J = 22.1, 7.2$ Hz, 6 H, $Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 1.40-1.49 (m, 6 H, $Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 2.83 (s_{br} , 1 H, 2-OH), 3.77 (s, 3 H, 4''-OMe), 4.24 (ddd, $J = 17.1, 9.5, 5.4$ Hz, 2 H, 1- CH_2), 5.03 (dd, $J = 7.6, 3.3$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.70 (dd, $J = 8.4, 0.9$ Hz, 1 H, 3''-CH), 6.77 (d, $J = 5.0, 0.7$ Hz, 1 H, 5''-CH), 6.77 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.95 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.00 (dd, $J = 2.6, 0.7$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.18 (ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.6$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.39 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.46 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.53 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.3$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.73 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.77 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.10 (dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1 H, 8'-CH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 10.0 ($Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3$), 13.8 ($Sn[(CH_2)_3CH_3]_3$), 27.4 ($Sn[(CH_2)_2CH_2CH_3]_3$), 29.1 ($Sn[CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$), 55.6 (4''-OMe), 62.2 (C-2), 74.3 (C-1), 82.7 (C-4), 89.5 (C-1'), 89.9 (C-3), 113.0 (C-1''), 114.3 (C-5'''), 115.1 (C-3'), 116.6 (C-3''), 118.5 (C-6'''), 122.0 (C-5''), 122.4 (C-3''').

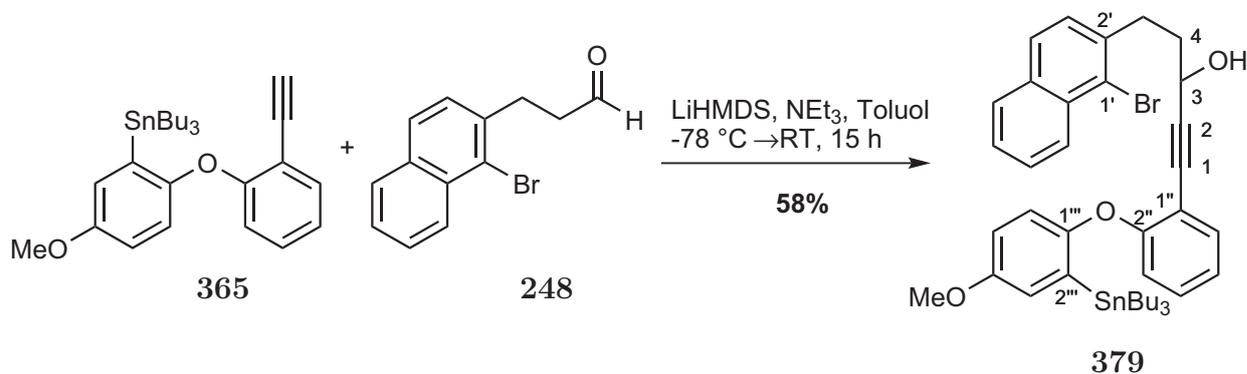
124.8 (C-6'), 128.1 (C-4'), 128.1 (C-7'), 129.8 (C-4''), 130.3 (C-8'a), 130.4 (C-5'), 131.2 (C-8'), 133.9 (C-6''), 134.7 (C-2'''), 135.4 (C-4'a), 154.5 (C-4'''), 155.3 (C-2'), 155.6 (C-1'''), 159.1 (C-2'').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 849.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₃₉H₄₇IO₃Sn: ber. 849.1441 [M+Na]⁺, gef. 849.1437 [ESI-HRMS].

C₃₉H₄₇IO₄Sn (825.40).

7.5.8 5-(1-Brom-2-naphthaloxy)-1-(2-(4-methoxy-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (379)



365 (70 mg, 0.136 mmol, 1.50 Äq.) in Toluol (0.6 mL) wurde mit NEt₃ (67 mg, 92 µL, 0.909 mmol, 10.00 Äq.), LiHMDS-Lösung (136 µL, 0.136 mmol, 1.50 Äq., 1.00 M in Toluol) und **248** (24 mg, 0.091 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) nach **AAV1** umgesetzt. Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als gelbes Öl (41 mg, 0.053 mmol, 58%).

R_f = 0.66 (PET/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.78 (t, *J* = 7.2 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 0.87-1.11 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.20 (dq, *J* = 14.4, 7.1 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.33-1.55 (m, 6 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 1.75 (s_{br}, 1 H, 3-OH), 2.12 (dd, *J* = 15.2, 6.8 Hz, 2 H, 4-CH₂), 3.16 (td, *J* = 7.7, 4.1 Hz, 2 H, 5-CH₂), 3.76 (s, 3 H, 4'''-OMe), 4.62 (t, *J* = 6.4 Hz, 1 H, 3-CH), 6.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 3''-CH), 6.75-6.81 (m, 2 H, 5'''-CH, 6'''-CH), 6.96 (td, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1 H, 5''-CH), 6.99 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H, 3'''-CH), 7.17 (ddd, *J* = 8.3, 7.6, 1.7 Hz, 1 H, 4''-CH), 7.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.41-7.49 (m, 2 H, 6'-CH, 6''-CH), 7.55 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.4 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.76 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H, 5'-CH), 8.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.0 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.7

(Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.1 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 33.2 (C-5), 37.8 (C-4), 55.6 (4'''-OMe), 62.5 (C-3), 81.7 (C-1), 94.1 (C-2), 113.4 (C-1''), 114.4 (C-5'''), 116.6 (C-3''), 118.6 (C-6'''), 122.0 (C-5''), 122.4 (C-3'''), 123.7 (C-1'), 125.8 (C-6'), 127.1 (C-7'), 127.2 (C-8'), 127.5 (C-4'), 127.9 (C-5'), 128.2 (C-3'), 129.6 (C-4''), 132.5 (C-8'a), 133.1 (C-4'a), 133.7 (C-6''), 134.8 (C-2'''), 138.9 (C-2'), 154.6 (C-4'''), 155.6 (C-1'''), 159.1 (C-2'').

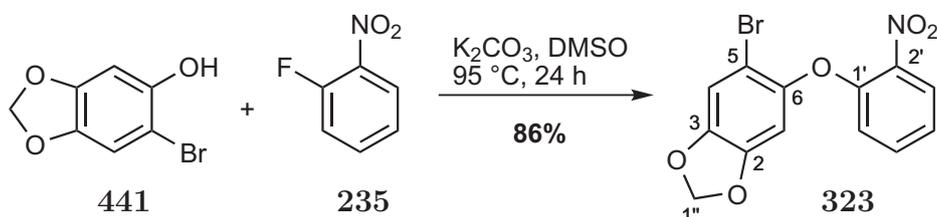
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 799.2 [M+Na]⁺.

HRMS für C₄₀H₄₉BrO₃Sn: ber. 799.1777 [M+Na]⁺, gef. 799.1762 [ESI-HRMS].

C₄₀H₄₉BrO₃Sn (776.43).

7.6 Untersuchungen zur Synthese von Methylenedioxy-substituierten und benzannellierten Alkinen

7.6.1 5-Brom-6-(2-nitrophenoxy)benzo[*d*][1,3]dioxol (323)



K_2CO_3 (1.27 g, 9.22 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 6-Brombenzo[*d*][1,3]dioxol-5-ol¹⁷¹ **441** (1.00 g, 4.61 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Fluornitrobenzol (650 mg, 487 μL , 4.61 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethylsulfoxid (15 mL) gegeben und die Suspension für 24 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Wasser (30 mL) und ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) gegeben. Nach Extraktion mit EtOAc (4 x 40 mL) und dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET/EtOAc 10:1) wurde der Diphenylether als farbloses Öl (1.34 g, 3.96 mmol, 86%) isoliert.

$R_f = 0.39$ (PET/EtOAc 5 :1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 201.5 nm (4.6614), 299.0 (3.8264).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 1602\text{ cm}^{-1}$, 1528, 1504, 1474, 1350, 1229, 1168.

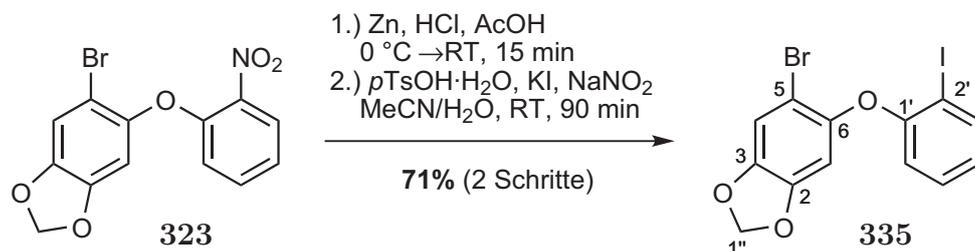
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 6.01 (s, 2 H, 1''-CH₂), 6.65 (s, 1 H, 1-CH), 6.79 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.04 (s, 1 H, 4-CH), 7.14 (ddd, $J = 8.6, 7.4, 1.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.45 (ddd, $J = 9.0, 7.4, 1.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.94 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 102.4 (C-1''), 103.7 (C-1), 106.2 (C-5), 112.6 (C-4), 117.8 (C-6'), 122.6 (C-4'), 125.8 (C-3'), 134.0 (C-5'), 140.1 (C-2'), 145.7 (C-2), 145.8 (C-6), 148.1 (C-3), 150.7 (C-1').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 359.9/361.9 (42) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 698.9 (42) $[2x\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrNO}_5$: ber. 361.9458 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 361.9458 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrNO}_5$ (338.11).

7.6.2 5-Brom-6-(2-iodphenoxy)benzo[*d*][1,3]dioxol (335)

Essigsäure (10 mL) und konz. HCl (10 mL) wurden langsam bei 0 °C zu einer Lösung **323** (250 mg, 0.739 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (5 mL) gegeben und anschließend Zinkpulver (2.90 g, 44.4 mmol, 60.00 Äq.) in mehreren Portionen im Abstand von 5-10 Min hinzugefügt. Nach dem Aufwärmen auf RT wurde die Suspension für weitere 15 Min gerührt, danach wieder auf 0 °C gekühlt und mit 32%iger wässr. NH₃-Lösung (25 mL) auf pH = 10-11 gebracht. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 40 mL) wurde die Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 10:1) lieferte das Rohprodukt als nicht trennbare Mischung aus Edukt und dem gewünschten Amin.

Eine Lösung des Rohproduktes (200 mg, 0.649 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (4 mL) wurde zu *p*TsOH·H₂O (370 mg, 1.947 mmol, 3.00 Äq.), gegeben. Anschließend wurde bei 5-10 °C eine Lösung von NaNO₂ (90 mg, 1.298 mmol, 2.00 Äq.) und KI (269 mg, 1.623 mmol, 2.50 Äq.) in H₂O (1 mL) sehr langsam hinzugefügt und nach dem Erwärmen auf RT für 90 Min gerührt. Danach wurden ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL), H₂O (5 mL) und festes NaHSO₃ dazugegeben. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 15 mL) wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 15:1) erhielt man das Produkt in Form farbloser Kristalle (212 mg, 0.506 mmol) in 71% Ausbeute über 2 Schritte.

$R_f = 0.51$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202.0 nm (4.6943), 284.0 (3.6403), 298.5 (3.7136).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1477$ cm⁻¹, 1463, 1224, 1172.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 5.98 (s, 2 H, 1''-CH₂), 6.52 (s, 1 H, 1-CH), 6.63 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.81 (ddd, $J = 7.8, 7.4, 1.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.04 (s, 1 H, 4-CH), 7.22 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.6$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.83 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH).

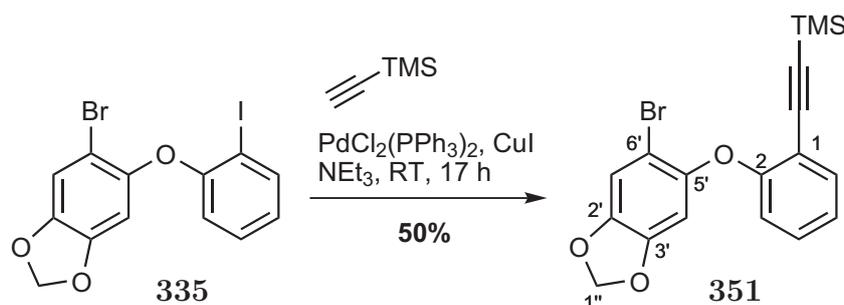
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 86.8 (C-2'), 102.2 (C-1''), 103.0 (C-1), 105.6 (C-5), 112.5 (C-4), 116.5 (C-6'), 124.7 (C-4'), 129.4 (C-5'), 139.8 (C-3'), 145.0 (C-3), 147.1 (C-6), 147.8 (C-2), 156.4 (C-1').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 442.8/440.8 (100) $[M+Na]^+$.

HRMS für $C_{13}H_8BrIO_3$: ber. 442.8574 $[M+Na]^+$, gef. 441.8576 [ESI-HRMS].

$C_{13}H_8BrIO_3$ (419.01).

7.6.3 ((2-(6-Brombenzo[*d*][1,3]dioxol-5-yloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (351)



TMS-Acetylen (50 mg, 73 μ L, 0.512 mmol, 1.10 Äq.), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (7 mg, 0.009 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (4 mg, 0.019 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasteten Lösung von **335** (195 mg, 0.465 mmol, 1.00 Äq) in NEt_3 (3 mL) und DMF (3 mL) gegeben und für 24 h bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von $EtOAc$ (30 mL) und 1 M HCl (25 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit $EtOAc$ (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO_2 , $PET/EtOAc$ 60:1) lieferte das gewünschte Produkt als farbloses Öl (90 mg, 0.231 mmol, 50%).

R_f = 0.53 ($PET/EtOAc$ 20:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 199.5 nm (4.5848), 246.0 (4.2694), 258.0 (4.2444), 292.0 (3.8678), 299.5 (3.8582).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm^{-1} , 2959, 2161, 1474, 1249, 1232, 1195, 1169, 1037, 872, 844, 756.

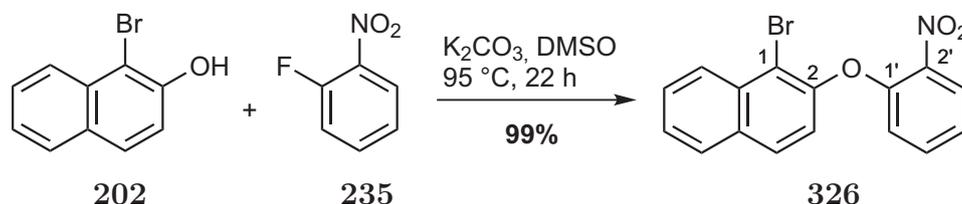
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 0.16 (s, 9 H, TMS), 5.94 (s, 2 H, 1''- CH_2), 6.43 (s, 1 H, 4'-CH), 6.82 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1 H, 3-CH), 7.02 (s, 1 H, 1'-CH), 7.04 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 1 H, 5-CH), 7.24 (ddd, J = 9.1, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, 4-CH), 7.47 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1 H, 6-CH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = -0.0 (TMS), 99.8 (1- CC -TMS), 100.1 (1- CC -TMS), 101.7 (C-4'), 102.0 (C-1''), 104.5 (C-6'), 112.3 (C-1'), 115.0 (C-1), 118.1 (C-3), 123.4 (C-5), 129.7 (C-4), 134.1 (C-6), 144.0 (C-2'), 147.6 (C-5'), 148.3 (C-3'), 157.5 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 801.0 (100) $[2 \times M+Na]^+$, 413.0/411.0 (48) $[M+Na]^+$.

HRMS für $C_{18}H_{17}BrO_3Si$: ber. 413.0003 $[M+Na]^+$, gef. 412.9994 [ESI-HRMS].
 $C_{18}H_{17}BrO_3Si$ (389.32).

7.6.4 1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)naphthalin (326)



K_2CO_3 (372 mg, 2.69 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 1-Brom-2-naphthol **202** (300 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Fluornitrobenzol **235** (190 mg, 142 μL , 1.35 mmol, 1.00 Äq.) in DMSO (5 mL) gegeben und die Suspension für 22 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Wasser (5 mL) und ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) gegeben. Nach Extraktion mit EtOAc (10 mL) und CH_2Cl_2 (2 x 10 mL) und dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (SiO_2 , PET/EtOAc 100:1) gereinigt, um den Diphenylether als farbloses Öl (460 mg, 1.34 mmol, 99%) zu isolieren.

$R_f = 0.31$ (PET:Et2O 10:1).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 6.79 (dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.17 (td, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.23 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.43 (ddd, $J = 9.1, 7.6, 1.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.53 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.0$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.64 (ddd, $J = 8.4, 7.0, 1.2$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.84 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.85 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-CH), 8.00 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-CH), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-CH).

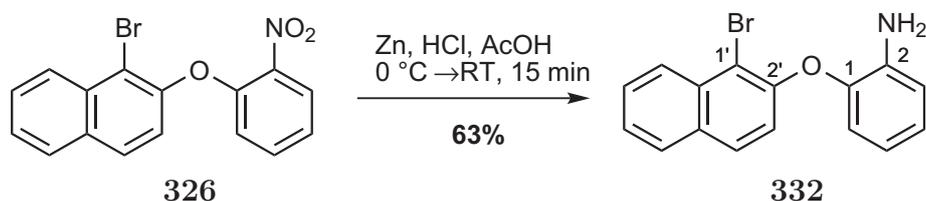
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 114.3 (C-1), 118.5 (C-6'), 120.3 (C-3), 122.8 (C-4'), 125.9 (C-3'), 126.3 (C-6), 126.9 (C-8), 128.1 (C-7), 128.2 (C-5), 129.6 (C-4), 131.9 (C-4a), 133.0 (C-8a), 134.1 (C-5'), 140.4 (C-2'), 149.5 (C-1'), 150.4 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 345.3/343.3 (38) $[M]^+$, 223.1/221.1 (100) $[M-C_6H_4NO_2]^+$, 195.0/193.0 (74) $[M-C_7H_4NO_3]^+$.

HRMS für $C_{16}H_{10}BrNO_3$: ber. 342.9844 $[M]^+$, gef. 342.9837 [EI-HRMS].

$C_{16}H_{10}BrNO_3$ (344.16).

7.6.5 2-(1-Brom-2-naphthoxy)anilin (332)



Essigsäure (10 mL) und konz. HCl (10 mL) wurden langsam bei 0 °C zu einer Lösung **326** (208 mg, 0.604 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (3 mL) gegeben und anschließend Zinkpulver (2.37 g, 36.3 mmol, 60.00 Äq.) in 15-20 Portionen im Abstand von 5-10 min hinzugefügt. Nach dem Aufwärmen auf RT wurde die Suspension für weitere 10 Min gerührt, danach wieder auf 0 °C gekühlt und mit 32%iger wässr. NH₃-Lösung (30 mL) auf pH = 10-11 gebracht. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 40 mL) wurde die Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 40:1) lieferte das Anilin als farbloses Öl (120 mg, 0.382 mmol, 63%).

$R_f = 0.19$ (PET:Et₂O 10:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202.0 nm (4.5158), 229.5 (4.8448), 283.0 (3.9986), 292.0 (3.9737), 331.0 (3.2520).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3467\text{ cm}^{-1}$, 3379, 3055, 1620, 1501, 1460, 1232, 1191, 742.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 3.91 (s, 2 H, 2-NH₂). 6.68 (ddd, $J = 8.0, 7.2, 1.6$ Hz, 1 H, 4-CH), 6.76 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.84 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1 H, 6-CH), 6.98 (ddd, $J = 7.8, 7.3, 1.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.11 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.46 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.60 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.73 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.27 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

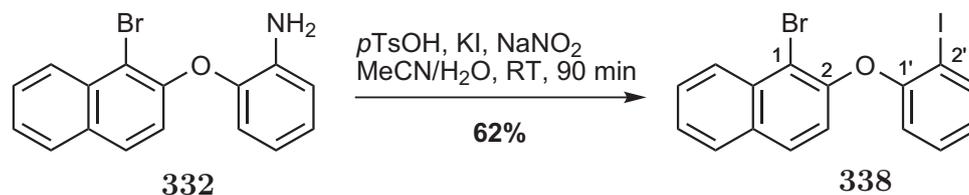
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 111.5 (C-1'), 116.4 (C-6), 118.5 (C-3'), 118.6 (C-4), 118.9 (C-3), 124.8 (C-5), 125.3 (C-6'), 126.5 (C-8'), 127.8 (C-7'), 128.1 (C-5'), 129.0 (C-4'), 131.0 (C-4'a), 133.1 (C-8'a), 138.1 (C-2), 143.5 (C-1), 151.4 (C-2').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316.0/314.0 (100) [M+H]⁺, 235.1 (98) [M-Br+H]⁺.

HRMS für C₁₆H₁₂BrNO: ber. 316.0155 [M+H]⁺, gef. 316.0147 [ESI-HRMS].

C₁₆H₁₂BrNO (314.18).

7.6.6 1-Brom-2-(2-iodphenoxy)naphthalin (338)



Eine Lösung von **332** (47 mg, 0.149 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (1 mL) wurde zu $p\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (85 mg, 0.448 mmol, 3.00 Äq.) gegeben. Anschließend wurde bei 5-10 °C eine Lösung von NaNO_2 (21 mg, 0.299 mmol, 2.00 Äq.) und KI (62 mg, 0.374 mmol, 2.50 Äq.) in H_2O (0.5 mL) sehr langsam hinzugefügt und nach dem Erwärmen auf RT für 90 min gerührt. Danach wurden ges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) und festes NaHCO_3 dazugegeben. Nach der Extraktion mit EtOAc (3 x 10 mL) wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO_2 , PET/EtOAc 100:1) erhielt man das Produkt als gelbliches Öl (39 mg, 0.092 mmol) in 62% Ausbeute.

$R_f = 0.63$ (PET/EtOAc 100:1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 6.68 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 6'-CH), 6.85 (td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.09 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.22 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.6$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.49 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.62 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.78 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.82 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.88 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-CH), 8.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-CH).

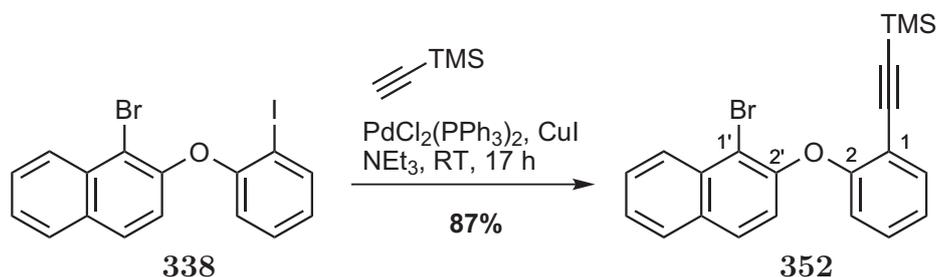
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 87.5 (C-2'), 113.2 (C-1), 117.6 (C-6'), 119.7 (C-3), 125.0 (C-4'), 125.8 (C-6), 126.8 (C-8), 127.9 (C-7), 128.1 (C-5), 129.1 (C-4), 129.5 (C-5'), 131.4 (C-4a), 133.2 (C-8a), 139.9 (C-3'), 150.7 (C-1'), 156.3 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 448.9/446.9 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{BrIO}$: ber. 448.8832 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 448.8829 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{BrIO}$ (425.06).

7.6.7 ((2-(1-Brom-2-naphthyloxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (352)



TMS-Acetylen (10 mg, 14 μL , 0.098 mmol, 1.10 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.3 mg, 0.002 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (1 mg, 0.004 mmol, 0.04 Äq.) wurden nacheinander zu einer sorgfältig entgasten Lösung von **338** (38 mg, 0.089 mmol, 1.00 Äq) in NEt_3 (1.5 mL) gegeben und für 24 h auf RT gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (20 mL) wurde die Reaktionsmischung mit 1 M HCl (2 x 10 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographische Reinigung (SiO_2 , PET) lieferte das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff (31 mg, 0.078 mmol, 87%).

$R_f = 0.29$ (PET/ EtOAc 100:1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = -0.03 (s, 9 H, TMS), 6.95 (dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, 1 H, 3-CH), 7.02 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.09 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.28 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4-CH), 7.45 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.51 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.59 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.28 (dd, $J = 8.5, 0.8$ Hz, 1 H, 8'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = -0.3 (TMS), 99.6 (1-CC-TMS), 100.5 (1-CC-TMS), 111.5 (C-1'), 115.6 (C-1), 118.5 (C-3'), 119.3 (C-3), 123.8 (C-5), 125.2 (C-6'), 126.5 (C-8'), 127.6 (C-7'), 128.0 (C-5'), 128.6 (C-4'), 129.8 (C-4), 130.9 (C-4'a), 133.1 (C-8'a), 134.1 (C-6), 151.8 (C-2'), 157.1 (C-2).

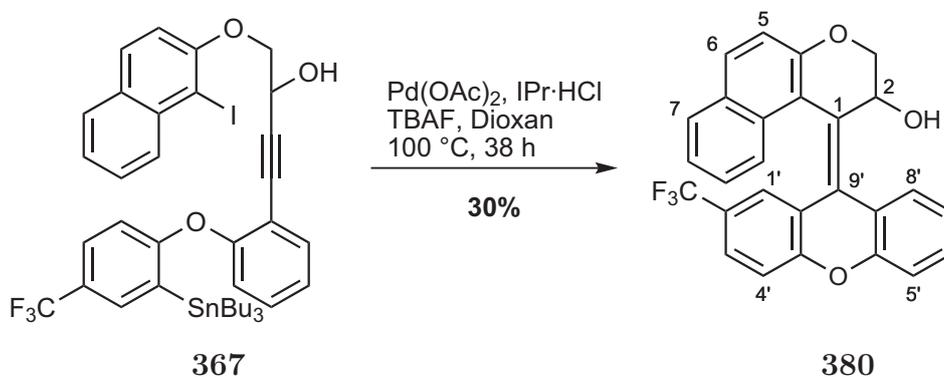
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 813.1 (100) $[2 \times \text{M} + \text{Na}]^+$, 417.0/419.0 (31) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$: ber. 417.0281 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, gef. 417.0270 [EI-HRMS].

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$ (395.36).

7.7 Synthese der helicalen Alkene

7.7.1 (*E*)-1-(2-(Trifluormethyl)-9*H*-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*f*]chromen-2-ol (380)



367 (20 mg, 0.023 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.6 mL) wurde mit Pd(OAc)₂ (0.5 mg, 0.002 mmol, 0.10 Äq.), IPr·HCl (1.0 mg, 0.002 mmol, 0.10 Äq.) und TBAF (51 μL, 0.051 mmol, 2.10 Äq., 1.00 M in THF) für 38 h nach **AAV4** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Alken als gelbes Harz (3.0 mg, 0.007 mmol, 30%).

R_f = 0.18 (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 225.0 nm (4.4776), 309.5 (3.7202), 323.5 (3.7824), 362.0 (3.7527), 378.0 (3.7830).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3418 cm⁻¹, 2924, 1326, 1239, 1165, 1122, 1107, 1065.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.71 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H, 2-OH), 4.49 (ddd, *J* = 14.8, 11.8, 3.9 Hz, 2 H, 3-CH₂), 5.22 (dd, *J* = 7.9, 4.7 Hz, 1 H, 2-CH), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, 9-CH, 7'-CH), 7.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, 5-CH), 7.12 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.36 (td, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1 H, 8-CH), 7.39 (dd, *J* = 7.6, 1.9 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.41 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H, 10-CH, 8'-CH), 7.49 (dd, *J* = 8.0, 7.0 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.74-7.79 (m, 3 H, 6-CH, 7-CH, 1'-CH), 7.83 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H, 5'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 65.4 (C-2), 76.0 (C-3), 116.8 (q, *J* = 14 Hz, C-2'), 117.3 (C-9, C-7'), 117.9 (C-5), 120.8 (C-1), 120.9 (C-10b), 124.2 (C-9'a), 125.2 (C-8), 125.9 (C-5'), 126.4 (C-6'), 126.5 (C-1'), 126.7 (C-9'), 127.0 (C-10, C-8', 2'-CF₃), 127.5 (C-4'), 127.7 (C-8'a), 129.1 (C-3'), 130.7 (C-6), 131.1 (C-6a), 132.4 (C-7), 139.1 (C-10a), 152.6 (C-4'c), 153.5 (C-4a), 159.8 (C-4'a).

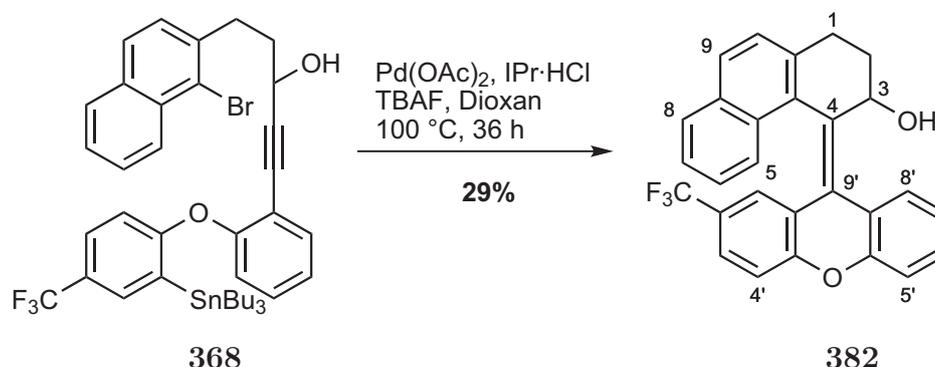
¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ_F [ppm] = -62.10 (s, 2'-CF₃).

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 915.2 (100) [2 x M+Na]⁺, 469.1 (96) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₇H₁₇F₃O₃: ber. 469.1022 [M+Na]⁺, gef. 469.1017 [ESI-HRMS].

$C_{27}H_{17}F_3O_3$ (446.42).

7.7.2 (*E*)-4-(2-(Trifluormethyl)-9*H*-xanthen-9-yliden)-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-3-ol (**382**)



368 (31 mg, 0.038 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.6 mL) wurde mit Pd(OAc)_2 (0.9 mg, 0.004 mmol, 0.10 Äq.), $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$ (1.6 mg, 0.004 mmol, 0.10 Äq.) und TBAF (80 μL , 0.080 mmol, 2.10 Äq., 1.00 M in THF) für 36 h nach **AAV4** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Alken als gelbes Harz in einer 1:1-Mischung des *E*- und *Z*-Isomers (5.0 mg, 0.011 mmol, 29%).

$R_f = 0.59$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 231.0 nm (4.6021), 325.0 (3.9178).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte aufgrund seiner Komplexität und der sich überlappenden Signale im aromatischen Bereich nicht zugeordnet werden. Nachfolgend sind die Signale der *E/Z*-Mischung angegeben: 1.89-2.00 (m, 2H), 2.16-2.33 (m, 3H), 2.51 (s, 1 H), 2.70 (dt, $J = 16.6, 6.4$ Hz, 1 H), 2.85-2.92 (m, 1 H), 2.94-3.02 (m, 1 H), 3.19 (ddd, $J = 17.0, 7.6, 4.5$ Hz, 1 H), 5.11 (t, $J = 4.6$ Hz, 1 H), 5.14 (dd, $J = 5.2, 4.1$ Hz, 1 H), 6.81 (s, 1 H), 6.93 (t, $J = 7.9$ Hz, 4 H), 7.11 (td, $J = 8.1, 0.9$ Hz, 2 H), 7.21 (m, $J = 8.4, 7.2, 1.6$ Hz, 1 H), 7.22 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.30 (td, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 1 H), 7.32-7.42 (m, 5 H), 7.49 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.50 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.51 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.61 (dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1 H), 7.66 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.69-7.71 (m, 1 H), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 8.02 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte wegen der fehlenden Zuordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zugeordnet werden. Nachfolgend sind die Signale der *E/Z*-Mischung angegeben: 26.3, 35.5, 67.0, 116.7, 117.4, 120.6, 121.1, 124.2, 124.6, 124.9, 125.0, 125.3, 125.9, 126.0, 126.3, 126.6, 126.8, 126.9, 126.9, 127.0, 127.1, 127.1, 127.5, 127.5, 127.6, 127.8, 128.3, 129.1, 129.1, 129.2, 130.2, 131.1, 131.2,

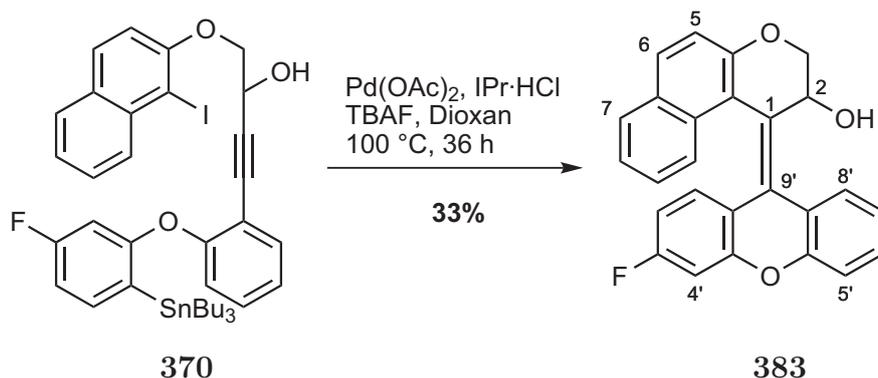
131.5, 132.3, 133.2, 135.8, 135.8, 136.5, 138.3, 139.2, 140.2, 152.4, 152.8, 159.8, 160.6.

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 913.3 (78) [2 x M+Na]⁺, 467.1 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₈H₁₉F₃O₂: ber. 467.1229 [M+Na]⁺, gef. 467.1221 [ESI-HRMS].

C₂₈H₁₉F₃O₂ (444.44).

7.7.3 (*E*)-1-(3-Fluor-9*H*-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*f*]chromen-2-ol (383)



370 (32 mg, 0.039 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.6 mL) wurde mit Pd(OAc)₂ (0.9 mg, 0.004 mmol, 0.10 Äq.), IPr·HCl (1.7 mg, 0.004 mmol, 0.10 Äq.) und TBAF (83 μL, 0.083 mmol, 2.10 Äq., 1.00 M in THF) für 36 h nach **AAV4** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Alken als gelben Feststoff in einer 1:0.8-Mischung des *E*- und *Z*-Isomers (5.2 mg, 0.013 mmol, 33%).

R_f = 0.16 (PE/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 195.5 nm (4.6192), 223.0 (4.6786), 319.5 (3.8854), 354.5 (3.9853).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 815.2 (100) [2 x M+Na]⁺, 419.1 (62) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₆H₁₇FO₃: ber. 419.1054 [M+Na]⁺, gef. 419.1051 [ESI-HRMS].

C₂₆H₁₇FO₃ (396.41).

(*E*)-Isomer:

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 1.79 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H, 2-OH), 4.64-4.77 (m, 2 H, 3-CH₂), 5.80 (d, *J* = 5.2 Hz, 1 H, 2-CH), 6.04 (td, *J* = 8.6, 2.6 Hz, 1 H, 2'-CH), 6.49 (dd, *J* = 8.8, 6.3 Hz, 1 H, 1'-CH), 6.88 (dd, *J* = 9.3, 2.6 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.01 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1 H, 9-CH), 7.12 (ddd, *J* = 7.6, 6.4, 1.0 Hz, 1 H, 7-CH), 7.13-7.18 (m, 1 H, 5-CH), 7.21-7.25 (m, 2 H, 6'-CH, 10-CH), 7.30 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H, 8'-CH), 7.37 (ddd, *J* = 8.7, 7.3, 1.6 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.46 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.65 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, 8-CH), 7.72 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, 6-CH).

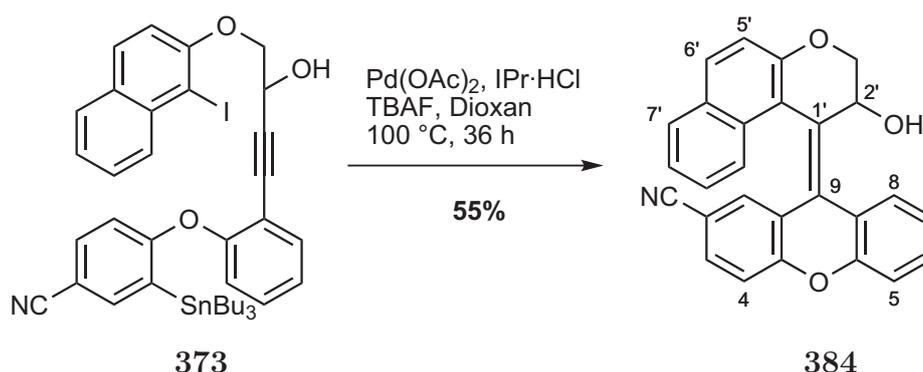
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 65.1 (C-2), 74.2 (C-3), 104.0 (d, $J = 25$ Hz, C-4'), 110.0 (d, $J = 25$ Hz, C-2'), 113.5 (C-10b), 116.4 (C-5), 116.9 (C-8'), 120.6 (d, $J = 4$ Hz, E-9'a), 122.1 (C-9'), 123.3 (C-7), 123.4 (C-6'), 124.0 (C-10), 124.2 (C-8'a), 126.1 (C-9), 127.4 (C-5'), 127.9 (C-8), 128.5 (C-1), 128.6 (d, $J = 20$ Hz, C-1'), 128.8 (C-7'), 129.2 (C-10a), 130.3 (C-6a), 130.6 (C-6), 153.9 (C-4'c), 154.0 (d, $J = 12$ Hz, C-4'a), 154.1 (C-4a), 161.9 (d, $J = 247$ Hz, C-3').

(Z)-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 1.81 (dd, $J = 7.4$ Hz, 1 H, 2-OH), 4.64-4.77 (m, 2 H, 3- CH_2), 5.71 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.33 (ddd, $J = 8.3, 7.3, 1.2$ Hz, 1 H, 7'-CH), 6.54 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1 H, 8'-CH), 6.93-6.99 (m, 3 H, 2'-CH, 6'-CH, 8-CH), 7.04 (dd, $J = 9.2, 2.6$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.13-7.18 (m, 3 H, 5'-CH, 5-CH, 10-CH), 7.21-7.25 (m, 1 H, 1'-CH), 7.43 (dd, $J = 8.6, 6.1$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 9-CH), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 6-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 65.3 (C-2), 74.1 (C-3), 104.5 (d, $J = 25$ Hz, C-4'), 110.5 (d, $J = 25$ Hz, C-2'), 113.6 (C-10b), 118.0 (C-5, C-5'), 121.2 (d, $J = 4$ Hz, C-9'a), 122.3 (C-9'), 122.9 (C-7'), 123.4 (C-10), 124.1 (C-1'), 124.8 (C-8'a), 126.0 (C-6'), 127.4 (C-8'), 128.0 (C-9), 128.2 (C-8), 128.5 (C-1), 128.8 (C-7), 129.2 (C-10a), 130.6 (C-6a), 130.6 (C-6), 152.8 (C-4'c), 154.1 (C-4a), 155.3 (d, $J = 12$ Hz, C-4'a), 162.3 (d, $J = 247$ Hz, C-3').

7.7.4 (E)-9-(2-Hydroxy-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromen-1-yliden)-9H-xanthen-2-carbonitril (384)



373 (42 mg, 0.051 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.6 mL) wurde mit Pd(OAc)_2 (1.1 mg, 0.005 mmol, 0.10 Äq.), $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$ (2.2 mg, 0.005 mmol, 0.10 Äq.) und TBAF (108 μL , 0.108 mmol, 2.10 Äq., 1.00 M in THF) für 36 h nach **AAV4** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 20:1) lieferte das Alken als gelbes Harz (11.0 mg, 0.028 mmol, 55%).

$R_f = 0.12$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 197.0 nm (4.7296), 239.5 (4.5077), 310.0 (3.7194), 323.5 (3.7854), 362.0 (3.8006), 377.0 (3.8008).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 4.47 (ddd, $J = 14.8, 11.8, 3.9$ Hz, 2 H, 3'-CH₂), 5.18 (dd, $J = 4.6, 3.1$ Hz, 1 H, 2'-CH), 6.84 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H, 4-CH, 8-CH), 7.08 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.17 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.37-7.41 (m, 3 H, 3-CH, 7-CH, 1-CH), 7.43 (td, $J = 7.5, 1.9$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.48 (dd, $J = 7.9, 7.1$ Hz, 1 H, 8'-CH), 7.75 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.77 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 9'-CH), 7.78 (dd, $J = 7.0, 2.3$ Hz, 1 H, 10'-CH), 7.81 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H, 7'-CH).

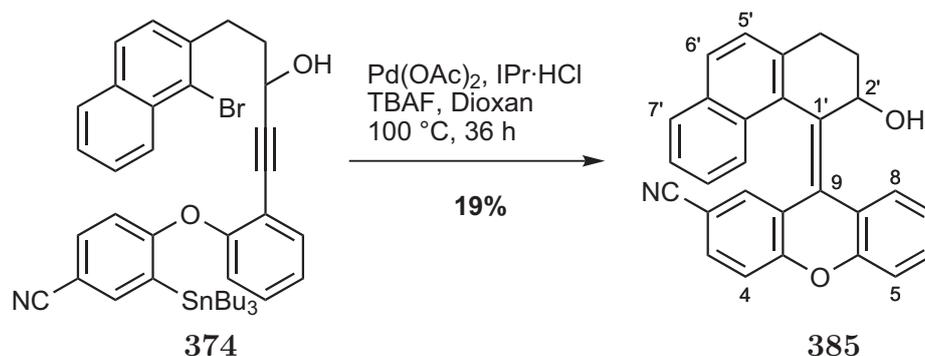
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 65.3 (C-2'), 76.1 (C-3'), 105.9 (C-2), 117.2 (C-4, C-8), 117.9 (C-5'), 118.5 (2-CN), 120.8 (C-10'b), 121.4 (C-5), 123.5 (C-9), 124.2 (C-9a), 125.8 (C-1), 125.9 (C-7'), 126.4 (C-8'), 126.6 (C-9'), 127.4 (C-1'), 128.0 (C-8a), 129.3 (C-6), 130.9 (C-6'), 131.1 (C-6'a), 132.4 (C-10'), 133.9 (C-3, C-7), 138.8 (C-10'a), 151.6 (C-4c), 153.6 (C-4'a), 160.8 (C-4a).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 829.2 (83) [2 x M+Na]⁺, 426.1 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₇H₁₇NO₃: ber. 426.1101 [M+Na]⁺, gef. 426.1093 [ESI-HRMS].

C₂₇H₁₇NO₃ (403.43).

7.7.5 (*E*)-9-(2-Hydroxy-2,3-dihydrophenanthren-4(1*H*)-yliden)-9*H*xanthen-2-carbonitril (**385**)



374 (21 mg, 0.027 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.6 mL) wurde mit Pd(OAc)₂ (0.6 mg, 0.003 mmol, 0.10 Äq.), IPr·HCl (1.2 mg, 0.003 mmol, 0.10 Äq.) und TBAF (57 μL , 0.057 mmol, 2.10 Äq., 1.00 M in THF) für 36 h nach **AAV4** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Alken als gelbes Harz (1.9 mg, 0.005 mmol, 19%).

$R_f = 0.16$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 230.0 nm (4.2342), 237.0 (4.2325), 327.5 (3.5642).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 2.18-2.39 (m, 3 H, 2'-OH, 3'-CH₂), 2.82-3.23 (m, 2 H, 4'-CH₂), 5.12 (s, 1 H, 2'-CH), 6.84 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H, 4-CH, 8-CH), 7.16 (dd, $J = 8.0, 1.1$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.32 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.36-7.39 (m, 2 H, 3-CH, 10'-CH), 7.39 (dd, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.43 (td, $J = 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.49 (dd, $J = 7.9, 7.0$ Hz, 1 H, 8'-CH), 7.64 (d, $J = 6.9$ Hz, 1 H, 9'-CH), 7.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 1-CH, 6'-CH), 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 7'-CH).

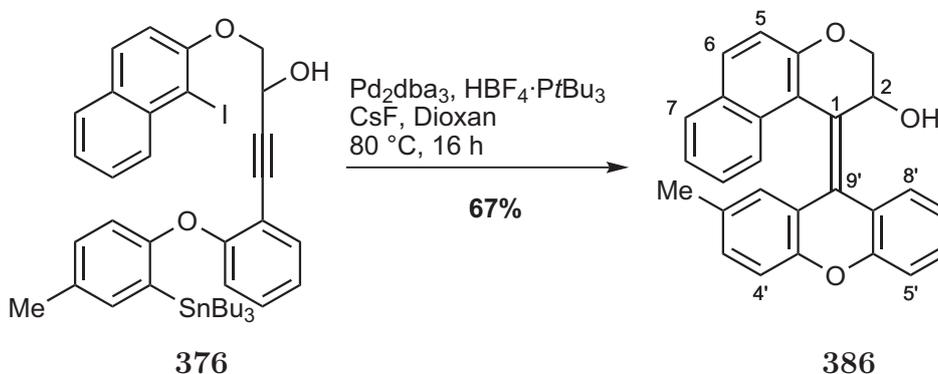
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 24.5 (C-4'), 35.7 (C-3'), 65.8 (C-2'), 105.8 (C-2), 117.3 (C-4, C-8), 118.6 (2-CN), 121.3 (C-5), 124.2 (C-9'), 125.6 (C-3), 126.2 (C-1), 126.7 (C-7'), 126.8 (C-10'b), 127.1 (C-5'), 127.5 (C-8'), 127.7 (C-1'), 128.2 (C-8a), 129.0 (C-9a), 129.3 (C-6), 132.4 (C-6''), 133.8 (C-10'), 138.3 (C-10'a), 139.9 (C-4'a), 151.9 (C-4c), 160.9 (C-4a).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 825.3 (83) [2 x M+Na]⁺, 424.1 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₂₈H₁₉NO₂: ber. 424.1308 [M+Na]⁺, gef. 424.1300 [ESI-HRMS].

C₂₈H₁₉NO₂ (401.46).

7.7.6 (*E*)-1-(2-Methyl-9*H*-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*f*]chromen-2-ol (386)



376 (9.5 mg, 0.012 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.6 mL) wurde mit Pd₂dba₃ (0.6 mg, 0.001 mmol, 0.05 Äq.), HBF₄·PtBu₃ (0.4 mg, 0.001 mmol, 0.10 Äq.) und CsF (4 mg, 0.027 mmol, 2.20 Äq.) in Dioxan (0.2 mL) für 16 h nach **AAV3** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL), H₂O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc 20:1) lieferte das Alken als gelbes Harz in einer 1:1-Mischung des *E*- und *Z*-Isomers (3.0 mg, 0.008 mmol, 67%).

$R_f = 0.34$ (PET/EtOAc 5:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 226.0 (4.5158), 307.0 (3.5843), 322.5 (3.6628), 356.0 (3.7936).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 807.3 (100) [2 x M+Na]⁺, 415.1 (97) [M+Na]⁺.

HRMS für $C_{27}H_{20}O_3$: ber. 415.1305 $[M+Na]^+$, gef. 415.1295 [ESI-HRMS].

$C_{27}H_{20}O_3$ (392.45).

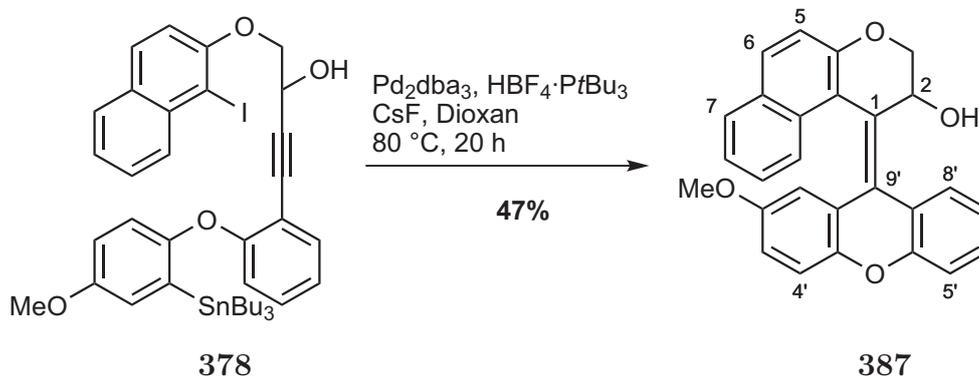
(E)-Isomer:

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 1.74 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H, 2-OH), 2.41 (s, 3 H, 2'- CH_3), 4.70-4.80 (m, 2 H, 3- CH_2), 5.83 (s, 1 H, 2-CH), 6.29 (ddd, $J = 8.1, 7.4, 1.3$ Hz, 1 H, 7'-CH), 6.52 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H, 8'-CH), 6.91-6.96 (m, 2 H, 6'-CH, 8-CH), 6.93 (m_c , 1 H, 9-CH), 7.15 (dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.19-7.24 (m, 4 H, 1'-CH, 4'-CH, 7-CH, 5-CH), 7.63 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 10-CH), 7.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6-CH).

(Z)-Isomer:

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 1.52 (s, 3 H, 2'- CH_3), 1.77 (d, $J = 6.6$ Hz, 1 H, 2-OH), 4.70-4.80 (m, 2 H, 3- CH_2), 5.85 (s, 1 H, 2-CH), 6.28 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H, 1'-CH), 6.73 (ddd, $J = 8.3, 2.1, 0.6$ Hz, 1 H, 4'-CH), 6.91-6.96 (m, 1 H, 8-CH), 7.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 3'-CH), 6.93 (m_c , 1 H, 9-CH), 7.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.19-7.24 (m, 2 H, 7'-CH, 7-CH), 7.29 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.35 (ddd, $J = 8.3, 7.2, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 8'-CH), 7.63 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 10-CH), 7.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 6-CH).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = Das ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der Komplexität des 1H -NMR-Spektrums nicht vollständig zugeordnet werden. Nachfolgend sind die Signale der *E/Z*-Mischung angegeben: 20.1 (*Z*- CH_3), 21.2 (*E*- CH_3), 65.1 (*E*-C-2, *Z*-C-2), 74.3 (*E*-C-3, *Z*-C-3), 113.8 (*E*-C-10b), 113.9 (*Z*-C-10b), 115.9 (*Z*-C-3'), 116.4 (*Z*-C-5), 116.6, 116.9 (*Z*-C-5'), 118.0, 118.0, 122.4 (*E*-C-7'), 122.9, 122.9, 123.1 (*Z*-C-3'), 123.2, 124.1, 124.2, 124.2, 124.3, 124.5, 125.1, 125.5, 125.6, 125.7 (*Z*-C-8), 125.8 (*E*-C-8), 127.3 (*Z*-C-8'), 127.4, 127.5 (*E*-C-8'), 127.6, 127.8, 128.0 (*Z*-C-1'), 128.0 (*E*-C-6'), 128.6 (*Z*-C-4', *Z*-C-6'), 129.2, 129.2, 129.4, 130.2 (*E*-C-6), 130.4 (*Z*-C-6), 130.6, 130.7, 131.9, 132.5, 151.1, 152.4, 153.3, 154.0, 154.0, 154.5.

7.7.7 (*E*)-1-(2-Methoxy-9*H*-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*f*]-chromen-2-ol (387)

378 (26 mg, 0.032 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (0.6 mL) wurde mit Pd_2dba_3 (1.4 mg, 0.002 mmol, 0.05 Äq.), $\text{HBF}_4 \cdot \text{PtBu}_3$ (0.9 mg, 0.003 mmol, 0.10 Äq.) und CsF (11 mg, 0.069 mmol, 2.20 Äq.) in Dioxan (0.2 mL) für 16 h nach **AAV3** umgesetzt.

Aufarbeitung: ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL), H_2O (5 mL), EtOAc (3 x 10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/ EtOAc 20:1) lieferte das Alken als gelbes Harz in einer 1:1-Mischung des *E*- und *Z*-Isomers (6.0 mg, 0.015 mmol, 47%).

$R_f = 0.32$ (PE/ EtOAc 5:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 201.0 nm (4.6244), 227.5 (4.6782), 306.5 (3.7294), 359.5 (3.9837).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 839.3 (100) [$2 \times \text{M} + \text{Na}$] $^+$, 431.1 (80) [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

HRMS für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4$: ber. 431.1254 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, gef. 431.1244 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (408.45).

(*E*)-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 2.74 (s, 3 H, 2'- OCH_3), 4.66-4.76 (m, 2 H, 3- CH_2), 5.84 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H, 2-CH), 6.15 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H, 1'-CH), 6.56 (dd, $J = 8.8, 3.0$ Hz, 1 H, 3'-CH), 6.91-6.98 (m, 1 H, 6'-CH), 7.05 (td, $J = 8.9, 1.3$ Hz, 1 H, 9-CH), 7.06 (d, $J = 8.9$ Hz, 4'-CH), 7.12 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.17 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 8-CH), 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.39 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 10-CH), 7.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 8'-CH), 7.67 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 7-CH), 7.71 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 6-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 56.0 (2'- OCH_3), 65.3 (C-2), 74.2 (C-3), 110.1 (C-1'), 113.8 (C-10b), 116.8 (C-3'), 117.3 (C-9), 117.4 (*Z*-4'), 118.2 (C-8), 123.2 (C-7'), 123.7 (C-1'), 124.2 (C-5'), 124.4 (C-10), 124.5 (C-9'), 125.0 (C-8a'), 125.2 (C-9a'), 125.9 (C-6'), 126.3 (C-4'), 127.4 (*Z*-3'), 127.8 (C-7), 127.9 (C-8'), 129.1 (C-1), 130.3 (C-6), 131.3 (C-10a), 147.1 (C-2'), 153.3 (C-4a'), 154.3 (C-4c'), 154.8 (C-4a).

(Z)-Isomer:

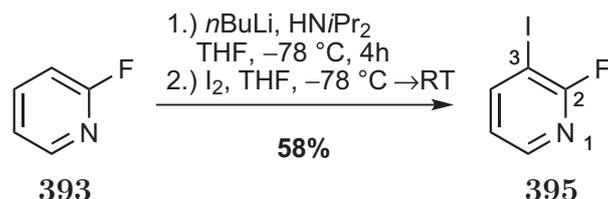
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 3.84 (s, 3 H, 2'-OCH₃), 4.61-4.74 (m, 2 H, 3-CH₂), 5.74 (d, J = 1.3 Hz, 1 H, 2-CH), 6.30 (ddd, J = 8.3, 7.3, 1.2 Hz, 1 H, 7'-CH), 6.55 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1 H, 6'-CH), 6.91-6.98 (m, 2 H, 3'-CH, 8'-CH), 7.02 (d, J = 2.9 Hz, 1 H, 1'-CH), 7.14 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.18 (dd, 1 H, 5-CH), 7.21 (td, J = 7.7, 1.3 Hz, 1 H, 9-CH), 7.24 (d, J = 8.9 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.28 (dd, J = 8.2, 1.1 Hz, 1 H, 7-CH), 7.37 (ddd, J = 8.0, 7.0, 1.5 Hz, 1 H, 8-CH), 7.55 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 1 H, 10-CH), 7.71 (d, J = 8.9 Hz, 1 H, 6-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 54.8 (2'-OCH₃), 65.9 (C-2), 74.1 (C-3), 112.8 (C-1'), 114.0 (C-10b), 114.0 (C-3'), 116.4 (C-5'), 116.9 (C-7), 117.4 (C-4'), 122.3 (C-7'), 122.9 (C-9), 123.3 (C-9'), 123.5 (C-5), 123.7 (C-1'), 124.6 (C-8a'), 125.8 (C-9a'), 127.4 (C-3'), 127.7 (C-10), 128.1 (C-8'), 128.9 (C-8), 129.2 (C-1), 130.5 (C-6), 130.6 (C-10a), 148.6 (C-2'), 153.8 (C-4a'), 154.0 (C-4c'), 155.2 (C-4a).

8 Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Pyridin-Typs C

8.1 Synthese der Alkine 409 & 410

8.1.1 3-Fluor-2-iodpyridin (395)



*n*Butyllithium (20.6 mL, 51.5 mmol, 1.00 Äq., 2.50 M in THF) und Diisopropylamin (5.21 g, 7.3 mL, 51.5 mmol, 1.00 Äq.) wurden in THF (22 mL) bei -78 °C zu Lithiumdiisopropylamin umgesetzt. Die auf -78 °C gekühlte LDA-Lösung wurde bei -78 °C zu einer Lösung von 2-Fluorpyridin (5.00 g, 51.5 mmol, 1.00 Äq.) in THF (43 mL) gegeben und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde Iod (13.1 g, 51.5 mmol, 1.00 Äq.) in THF (15 mL) über 10 min hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe von konz. HCl (1.0 mL) und Wasser (10 mL) wurde das Gemisch auf RT erwärmt und anschließend mit ges. NaHSO₃-Lösung (50 mL) und Wasser (100 mL) versetzt und mit K₂CO₃ auf pH = 8-9 gebracht. Nach Extraktion mit Et₂O (3 x 100 mL) und Trocknung über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie

(SiO₂, PET/Et₂O 100:1) gereinigt, um den Diarylether als gelblichen Feststoff (6.65 g, 29.8 mmol, 58%) zu erhalten.

R_f = 0.56 (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 227.0 nm (2.6158), 269.5 (2.4678).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm⁻¹, 1427.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 6.94 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.9 Hz, 1 H, 5-H), 8.14 (m, 2 H, 4-H, 6-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 75.9 (C-3), 122.6 (C-5), 147.1 (C-4), 150.0 (C-6), 161.9 (d, J = 242 Hz, C-2).

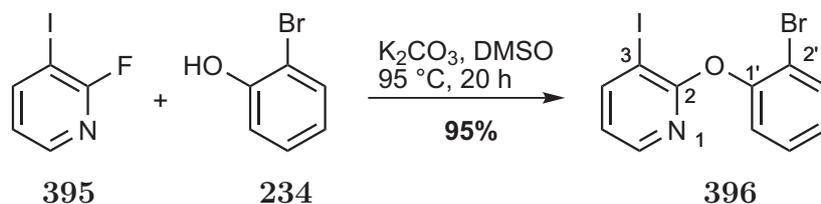
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ_F [ppm] = -54.52 (d, J = 7.9 Hz, 2-F).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 223.0 (100) [M]⁺.

HRMS für C₅H₃FIN: ber. 223.9367 [M+H]⁺, gef. 223.9368 [ESI-HRMS].

C₅H₃FIN (222.99).

8.1.2 2-(2-Bromphenoxy)-3-iodpyridin (396)



K₂CO₃ (1.24 g, 8.97 mmol, 2.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 2-Fluor-3-iodpyridin (1.00 g, 4.49 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Bromphenol (776 mg, 4.49 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethylsulfoxid (10 mL) gegeben, die Suspension für 20 h bei 95 °C gerührt und anschließend ges. NH₄Cl-Lösung und H₂O (20 mL) hinzugefügt. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) und Trocknung über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (SiO₂, PE/Et₂O 10:1) gereinigt, um den Diarylether als weißen Feststoff (1.60 g, 4.25 mmol, 95%) zu erhalten.

R_f = 0.26 (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 279.5 nm (4.7087).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1572 cm⁻¹, 1411, 1241, 1014, 757.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 6.74 (dd, J = 7.6, 4.8 Hz, 1 H, 5-CH), 7.08-7.16 (m, 1 H, 5'-CH), 7.21 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.36 (ddd, J = 8.1, 7.4, 1.6 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.62 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 1 H, 3'-CH), 8.03 (dd, J = 4.8, 1.7 Hz, 1 H, 6-CH), 8.14 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 1 H, 4-CH).

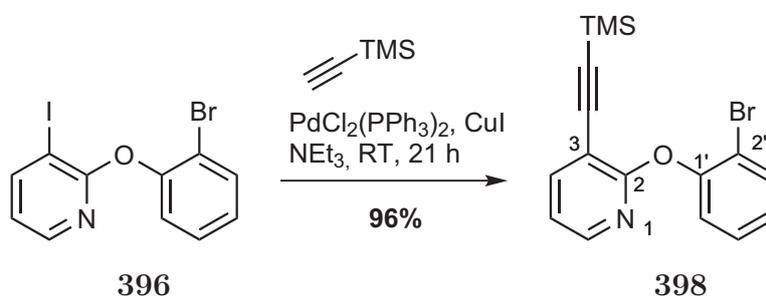
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = 79.7 (C-5), 116.8 (C-1'), 119.8 (C-3'), 123.9 (C-3), 126.6 (C-5'), 128.4 (C-4'), 133.5 (C-6'), 146.5 (C-6), 149.1 (C-4), 151.2 (C-2'), 161.2 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 377.0 (2) $[\text{M}]^+$, 296 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 204.0 (2) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{IN}]^+$, 169.1 (40) $[\text{M}-\text{Br}-\text{I}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrINO}$: ber. 375.8834 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 397.8653 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 375.8828, 397.8648 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrINO}$ (375.99)

8.1.3 2-(2-Bromphenoxy)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridin (398)



Zu einer entgasteten Lösung von 2-(2-Bromphenoxy)-3-iodopyridin **396** (1.00 g, 2.66 mmol, 1.00 Äq.) in NEt_3 (15 mL) wurde Trimethylsilyl-Acetylen (287 mg, 2.93 mmol, 1.10 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (37.0 mg, 0.05 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (21.0 mg, 0.11 mmol, 0.04 Äq.) gegeben. Anschließend wurde das Gemisch 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf EtOAc (25 mL) gegeben und mit 1 M Salzsäure (15 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , PET/ Et_2O 20:1) gereinigt und das Produkt als weißer Feststoff (885 mg, 2.56 mmol, 96%) erhalten.

$R_f = 0.34$ (PE/ Et_2O 10:1).

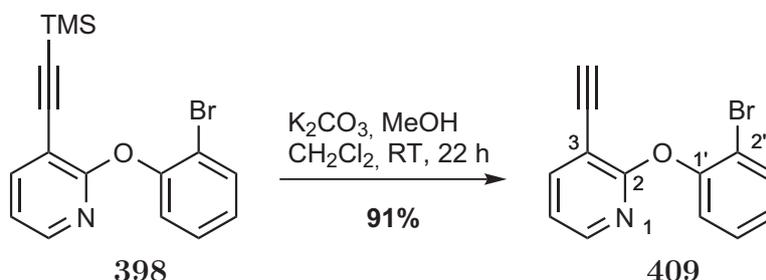
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} [ppm] = 0.25 (s, 9 H, TMS), 6.94 (dd, $J = 7.5, 5.0$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.09 (ddd, $J = 8.0, 7.3, 1.6$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.23 (dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.35 (ddd, $J = 8.1, 7.3, 1.6$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.62 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.80 (dd, $J = 7.5, 1.9$ Hz, 1 H, 6-CH), 8.02 (dd, $J = 5.0, 1.9$ Hz, 1 H, 4-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} [ppm] = -0.03 (TMS), 98.1 (3-CC-TMS), 101.2 (3-CC-TMS), 108.3 (C-3), 115.1 (C-1'), 118.3 (C-5'), 123.5 (C-5), 126.1 (C-3'), 128.5 (C-4'), 132.5 (C-2'), 142.1 (C-4), 146.5 (C-6), 152.3 (C-6'), 165.0 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 345.0/347.0 (5) $[\text{M}]^+$, 332.1 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 266.2 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 236.1 (15) $[\text{M}-\text{Br}-\text{CH}_3-\text{CH}_3]^+$.

HRMS für $C_{16}H_{16}BrNOSi$: ber. 370.0057 $[M+Na]^+$, gef. 370.0057 [ESI-HRMS].
 $C_{16}H_{16}BrNOSi$ (346.29).

8.1.4 2-(2-Bromphenoxy)-3-ethinylpyridin (409)



K_2CO_3 (16 mg, 0.105 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **398** (73 mg, 0.211 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (1 mL) und CH_2Cl_2 (1 mL) gegeben und für 22 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (10 mL) und ges. $NaHCO_3$ -Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET:Et₂O 10:1) erhielt man das Produkt als leicht gelbliches Öl (52 mg, 0.191 mmol, 91%).

$R_f = 0.34$ (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206.0 nm (4.4438), 286.0 (3.7894).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3291 \text{ cm}^{-1}$, 1567, 1470, 1417, 1259, 1209, 891.

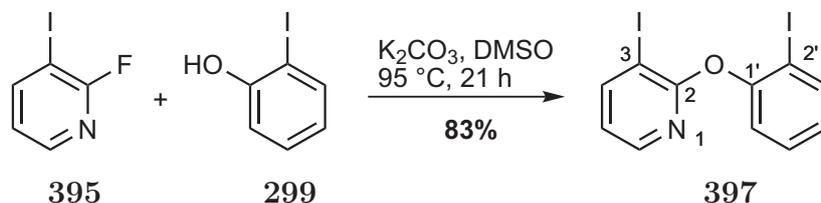
¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 3.41 (s, 1 H, 3-CCH), 6.96 (dd, $J = 7.5$, 5.0 Hz, 1 H, 5-CH), 7.12 (ddd, $J = 8.0$, 7.4, 1.6 Hz, 1 H, 5'-CH), 7.23 (dd, $J = 8.0$, 1.7 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.36 (ddd, $J = 8.2$, 7.4, 1.6 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.62 (dd, $J = 8.0$, 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH), 7.85 (dd, $J = 7.5$, 1.9 Hz, 1 H, 6-CH), 8.05 (dd, $J = 5.0$, 1.9 Hz, 1 H, 4-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 77.7 (3-CCH), 83.4 (3-CCH), 107.0 (C-3), 116.7 (C-2'), 118.1 (C-5'), 124.1 (C-5), 126.6 (C-6'), 128.4 (C-4'), 133.5 (C-3'), 143.1 (C-4), 147.0 (C-6), 150.7 (C-1'), 162.8 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298.0/296.0 (100) $[M]^+$.

HRMS für $C_{13}H_8BrNO$: ber. 295.9681 $[M+Na]^+$, gef. 295.9681 [ESI-HRMS].

$C_{13}H_8BrNO$ (274.11).

8.1.5 2-(2-Iodphenoxy)-3-iodpyridin (**397**)

Zu einer Lösung von 2-Fluor-3-iodpyridin **395** (500 mg, 2.24 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Iodphenol **299** (493 mg, 2.24 mmol, 1.00 Äq.) in DMSO (10 mL) wurde K_2CO_3 (620 mg, 4.49 mmol, 2.00 Äq.) gegeben und die Suspension für 21 h bei 95 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Wasser (20 mL) gegeben. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) und dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie (SiO_2 , PET/ Et_2O 30:1) gereinigt, um den Diarylether als weißen Feststoff (784 mg, 1.85 mmol, 83%) zu isolieren.

$R_f = 0.28$ (PE/ Et_2O 10:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 197.5 nm (4.5694), 278.5 (3.7247).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1571 \text{ cm}^{-1}$, 1463, 1408, 1236, 1017.

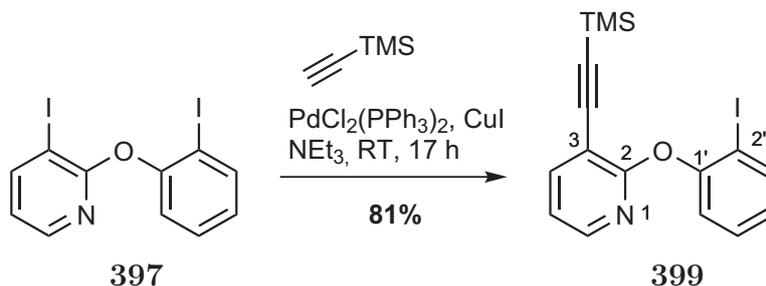
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 6.75 (dd, $J = 7.6, 4.8$ Hz, 1 H, 5-CH), 6.98 (dt, $J = 7.7, 7.6, 1.5$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.15 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.39 (ddd, $J = 8.0, 7.5, 1.5$ Hz, 1 H, 5'-CH), 7.86 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-CH), 8.03 (dd, $J = 4.8, 1.7$ Hz, 1 H, 6-CH), 8.15 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 4-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 80.2 (C-3), 90.8 (C-2'), 119.9 (C-3'), 123.2 (C-5), 126.9 (C-5'), 129.4 (C-4'), 139.6 (C-6'), 146.7 (C-6), 149.0 (C-4), 153.9 (C-1'), 160.9 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 445.9 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 423.9 (8) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{I}_2\text{NO}$: ber. 445.8509 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef. 445.8521 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{I}_2\text{NO}$ (422.99).

8.1.6 2-(2-Iodphenoxy)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridin (**399**)

Zu einer entgasteten Lösung von **397** (200 mg, 0.473 mmol, 1.00 Äq.) in NEt₃ (3 mL) wurde Trimethylsilyl-Acetylen (49 mg, 71 μ L, 0.496 mmol, 1.05 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (6.6 mg, 0.009 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (3.6 mg, 0.019 mmol, 0.04 Äq.) gegeben. Anschließend wurde das Gemisch 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf Et₂O (15 mL) gegeben, mit 1 M HCl (2 x 10 mL) und ges. NaHCO₃-Lsg. (10 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, PET/Et₂O 20:1) gereinigt und das Produkt als farbloses Öl (151 mg, 0.384 mmol, 81%) erhalten.

R_f = 0.27 (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 211.0 nm (4.4198), 242.0 (4.2223), 253.0 (4.2221), 291.5 (3.9822).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2160, 1566, 1466, 1416, 1249, 1217, 861, 843.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.25 (s, 9 H, TMS), 6.91-6.99 (m, 2 H, 5-CH, 5'-CH), 7.17 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1 H, 6'-CH), 7.37 (ddd, J = 8.1, 7.4, 1.5 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.81 (dd, J = 7.5, 1.9 Hz, 1 H, 6-CH), 7.85 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1 H, 3'-CH), 8.02 (dd, J = 5.0, 1.9 Hz, 1 H, 4-CH).

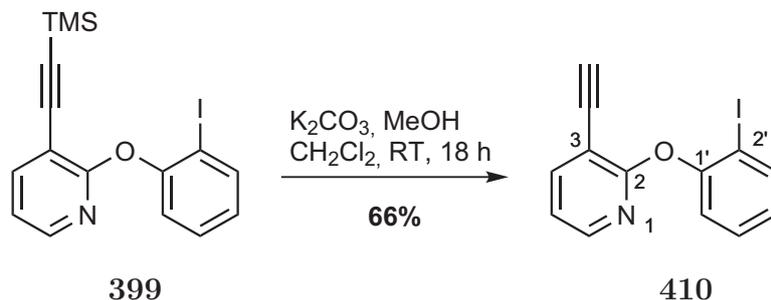
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 0.0 (TMS), 90.6 (C-2'), 98.6 (3-CC-TMS), 101.4 (3-CCT-MS), 108.7 (C-3), 118.1 (C-5'), 122.9 (C-5), 126.5 (C-3'), 129.25 (C-4'), 139.5 (C-6'), 142.7 (C-4), 146.4 (C-6), 153.8 (C-1'), 162.4 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 394.0 (100) [M+H]⁺.

HRMS für C₁₆H₁₆INOSi: ber. 394.0119 [M+H]⁺, gef. 394.0118 [ESI-HRMS].

C₁₆H₁₆INOSi (393.29).

8.1.7 2-(2-Iodophenoxy)-3-ethinylpyridin (410)



K_2CO_3 (10 mg, 0.070 mmol, 0.50 Äq.) wurde zu einer Lösung von **399** (55 mg, 0.140 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (1 mL) und CH_2Cl_2 (1 mL) gegeben und für 22 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde der Feststoff in CH_2Cl_2 (10 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PET:Et₂O 30:1) erhielt man das Produkt als leicht gelbliches Öl (30 mg, 0.093 mmol, 66%).

$R_f = 0.22$ (PE/Et₂O 10:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 193.0 nm (4.5391), 226.0 (4.3138), 286.5 (3.8432).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3277 \text{ cm}^{-1}$, 1565, 1416, 1256, 1203.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 3.42 (s, 1 H, 3-CCH), 6.93-7.01 (m, 2 H, 5-CH, 5'-CH), 7.18 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.39 (dt, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.84 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.87 (dd, $J = 1.5$ Hz, 1 H, 6-CH), 8.07 (dd, $J = 5.0, 1.9$ Hz, 1 H, 4-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 77.8 (3-CCH), 83.4 (3-CCH), 91.0 (C-2'), 107.4 (C-3), 118.1 (C-5'), 123.3 (C-5), 126.9 (C-3'), 129.4 (C-4'), 139.6 (C-6'), 143.1 (C-4), 147.0 (C-6), 153.6 (C-1'), 162.8 (C-2).

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 344.0 (100) [M+Na]⁺.

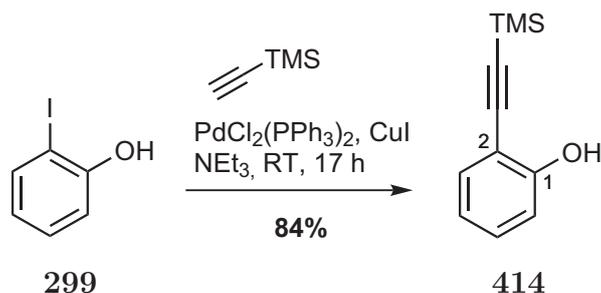
HRMS für C₁₃H₈INO: ber. 321.9723 [M+H]⁺, gef. 321.9722 [ESI-HRMS].

C₁₃H₈INO (321.11).

9 Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Lacton-Typs D

9.1 Synthese des Propargylalkohols 412

9.1.1 2-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenol (414)



Zu einer entgasteten Lösung von 2-Iodphenol (1.50 g, 6.82 mmol, 1.00 Äq.) in NEt₃ (15 mL) wurde TMS-Acetylen (737 mg, 1.07 ml, 7.50 mmol, 1.05 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (48 mg, 0.07 mmol, 0.01 Äq.) und CuI (52 mg, 0.27 mmol, 0.04 Äq.) gegeben. Anschließend wurde das Gemisch 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf Diethylether (100 mL) gegeben, mit 1 M Salzsäure (2 x 50 mL) und ges. NaHCO₃-Lsg. (50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, PET/Et₂O 100:1) gereinigt und das Produkt als farblose Flüssigkeit (1.09 g, 5.71 mmol, 84%) erhalten.

R_f = 0.49 (PE/Et₂O 40:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 210.0 nm (4.3310), 244.0 (4.0754), 255.5 (4.1517), 295.0 (3.6633), 303.0 (3.6654).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3509 cm⁻¹, 2960, 2151, 1484, 1251, 871, 843, 754.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.27 (s, 9 H, TMS), 5.82 (s, 1 H, 1-OH), 6.83 (dt, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1 H, 4-CH), 6.92 (dd, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 1 H, 6-CH), 7.22 (ddd, *J* = 8.3, 7.6, 1.7 Hz, 1 H, 5-CH), 7.32 (ddd, *J* = 7.6, 1.7, 0.4 Hz, 1 H, 3-CH).

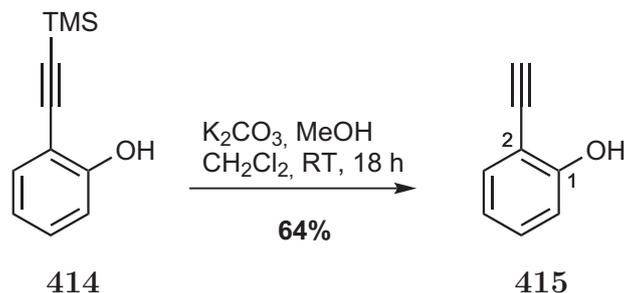
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 0.07 (TMS), 98.9 (2-CC-TMS), 102.3 (2-CC-TMS), 109.4 (C-2), 114.4 (C-6), 120.1 (C-4), 130.6 (C-5), 131.5 (C-3), 156.9 (C-1).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 190.5 (18) [M]⁺, 175.3 (100) [M-CH₃]⁺.

HRMS für C₁₁H₁₄OSi: ber. 213.0706 [M+Na]⁺, gef. 213.0707 [ESI-HRMS].

C₁₁H₁₄OSi (190.31).

9.1.2 2-Ethynylphenol (415)



K_2CO_3 (2.37 g, 17.10 mmol, 3.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von **414** (1.09 g, 5.71 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (10 mL) und CH_2Cl_2 (10 mL) gegeben und für 19 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Anteile im Vakuum wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 (50 mL) und ges. wässriger NaHCO_3 -Lösung (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PET/ Et_2O 10:1) lieferte das Produkt als farblose Flüssigkeit (434 mg, 3.67 mmol, 64%), welche innerhalb weniger Stunden eine tiefviolette Farbe annahm.

$R_f = 0.35$ (PE/ Et_2O 10:1).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 205.5 nm (4.5480), 236.0 (4.0249), 246.0 (4.0350), 290.5 (3.6243), 299.0 (3.6189).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3507 \text{ cm}^{-1}$, 3288, 1573, 1485, 1449, 1289, 1224, 1173, 755.

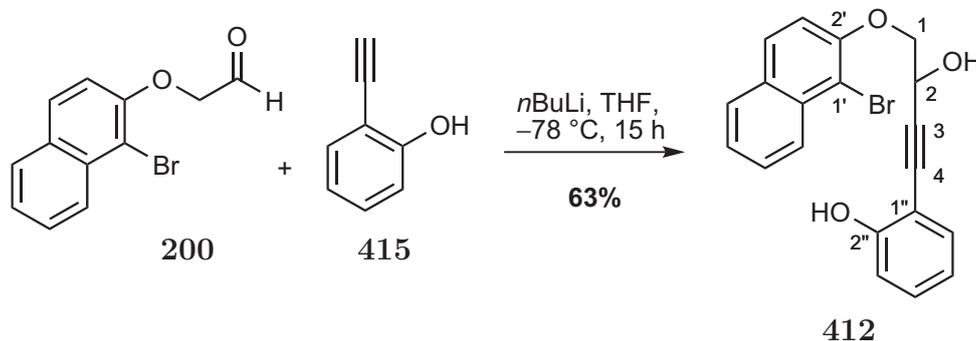
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 3.45 (s, 1 H, 2-CCH), 5.78 (s_{br} , 1 H, 1-OH), 6.86 (dt, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 4-CH), 6.94 (dd, $J = 8.3, 0.6$ Hz, 1 H, 6-CH), 7.26 (ddd, $J = 8.5, 7.5, 1.6$ Hz, 1 H, 5-CH), 7.36 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 3-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 78.3 (2-CCH), 84.3 (2-CCH), 108.2 (C-2), 114.8 (C-6), 120.3 (C-4), 130.9 (C-5), 131.9 (C-3), 157.2 (C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 118 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$: ber. 118.0419 $[\text{M}]^+$, gef. 118.0413 [EI-HRMS].

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ (118.13).

9.1.3 2-(4-(1-Brom-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenol (**412**)

Eine Lösung von *n*BuLi (226 μ L, 0.508 mmol, 3.00 Äq., 2.25 M in Hexan) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von **415** (30 mg, 0.254 mmol, 1.50 Äq.) in THF (1 mL) gegeben und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Lösung bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (15 Min) gerührt, man liess auf RT erwärmen (30 Min.) und rührte noch 1 h auf RT. Nachdem die Lösung wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wurde, wurde eine Lösung des Aldehyds **200** (45 mg, 0.169 mmol, 1.00 Äq.) in THF (2.5 mL) langsam per Spritzenpumpe über 10 h hinzugefügt. Nach dem Ende der Reaktion ließ man die Lösung auf RT erwärmen und fügte ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) und H_2O (5 mL) hinzu. Anschließend wurde die Lösung mit Et_2O (3 x 10 mL) extrahiert und nach dem Trocknen über MgSO_4 das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , PE/ Et_2O 3:1 \rightarrow 1:2) als gelbliches Öl erhalten (40 mg, 0.107 mmol, 63%).

$R_f = 0.81$ (Et_2O).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 209.5 nm (4.5845), 231.0 (4.8698), 249.5 (4.2033), 283.5 (3.9275), 293.5 (3.9345), 322.5 (3.3019), 333.5 (3.3299).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3386\text{ cm}^{-1}$, 3125, 1503, 1278, 1066, 805, 745.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ_H [ppm] = 4.40-4.46 (m, 2 H, 1- CH_2), 5.08 (td, $J = 5.9, 4.0$ Hz, 1 H, 2-CH), 5.99 (d, $J = 17.8$ Hz, 1 H, 2-OH), 6.84 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1 H, 5''-CH), 6.95 (dd, $J = 8.2, 0.9$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.26 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.8$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.33 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 6''-CH), 7.55 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-CH), 7.69 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H, 3'-CH), 7.71 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7'-CH), 8.02 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 4'-CH), 8.07 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.19 (dd, $J = 8.5, 0.8$ Hz, 1 H, 8'-CH), 9.84 (s, 1 H, 2''-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 62.2 (C-2), 74.1 (C-1), 81.0 (C-4), 92.7 (C-3), 108.2 (C-1''), 110.5 (C-1'), 115.0 (C-3''), 115.8 (C-3'), 120.2 (C-5''), 124.9 (C-6'), 126.3 (C-8'), 127.9 (C-7'), 128.0 (C-4'), 129.2 (C-5'), 130.4 (C-4'a), 130.9 (C-4''), 131.8 (C-6''), 132.9 (C-8'a), 152.3 (C-2'), 157.1 (C-2'').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 405.0 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

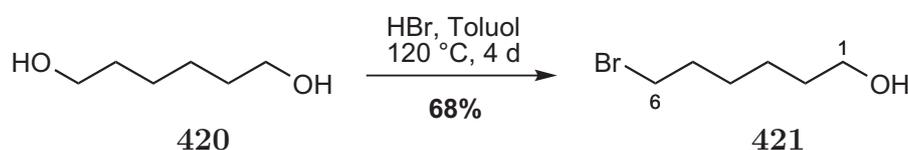
HRMS für $C_{20}H_{15}BrO_3$: ber. 405.0097 $[M+Na]^+$, gef. 405.0087 [ESI-HRMS].

$C_{20}H_{15}BrO_3$ (383.24).

10 Untersuchungen zur Synthese von funktionalisierten Monomerbausteinen

10.1 Synthese des Alkohols 419

10.1.1 6-Bromohexanol (421)



Eine 47%ige wässr. HBr-Lösung (5.6 mL, 50.8 mmol, 1.20 Äq.) wurde zu einer Mischung von 1,6-Hexandiol (5.0 g, 42.3 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (120 mL) gegeben und für 46 h bei 120 °C gerührt. Nach Zugabe von weiterer HBr-Lösung (2.1 mL, 18.6 mmol, 0.44 Äq.) wurde die Mischung für weitere 48 h gerührt und man ließ anschließend auf RT abkühlen. Nach Zugabe von EtOAc (100 mL) wurde mit 1 M NaOH-Lösung (100 mL), ges. NaCl-Lösung (100 mL) und Phosphat-Pufferlösung (100 mL, pH = 7.0) gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PET/EtOAc 1:1) lieferte das Produkt als farblose Flüssigkeit (5.18 g, 28.8 mmol, 68%).

$R_f = 0.26$ (PE/Et₂O 2:1).

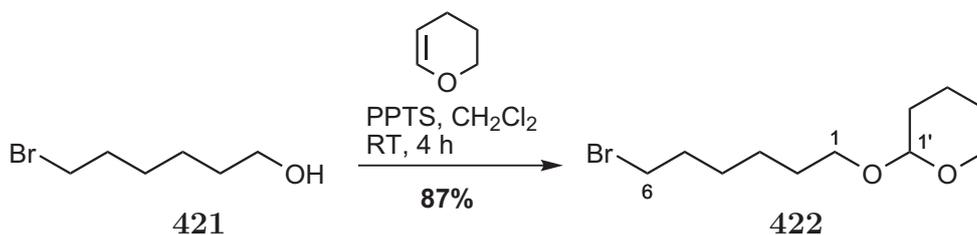
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H [ppm] = 1.29-1.49 (m, 4 H, 3-CH₂, 4-CH₂), 1.56 (dt, $J = 13.7, 6.6$ Hz, 2 H, 2-CH₂), 1.84 (dt, $J = 11.0, 6.7$ Hz, 2 H, 5-CH₂), 3.39 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H, 1-CH₂), 3.62 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, 6-CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $CDCl_3$): δ_C [ppm] = 25.0 (C-3), 28.0 (C-4), 32.5 (C-2), 32.7 (C-5), 33.9 (C-6), 62.7 (C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 162.0/164.0 (8) $[M-OH]^+$, 134.0/136.0 (21) $[M-CH_2CH_2OH]^+$, 83.0 (100) $[M-OH_2-Br]^+$.

HRMS für $C_6H_{13}BrO$: ber. 205.0022 $[M+Na]^+$, gef. 205.0038 [ESI-HRMS].

$C_6H_{13}BrO$ (181.07).

10.1.2 2-(6-Bromhexyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (422)

PPTS (69 mg, 0.28 mmol, 0.10 Äq.) wurde zu einer Lösung von 6-Bromhexanol **421** (500 mg, 2.76 mmol, 1.00 Äq.) und 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (348 mg, 379 μ L, 4.14 mmol, 1.50 Äq.) in CH_2Cl_2 (4 mL) gegeben und für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NaHCO_3 -Lösung (5 mL) und H_2O (15 mL) wurde mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine anschließende säulenchromatographische Reinigung (PET/EtOAc 30:1) ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit (640 mg, 2.41 mmol, 87%).

$R_f = 0.41$ (PET/EtOAc 20:1).

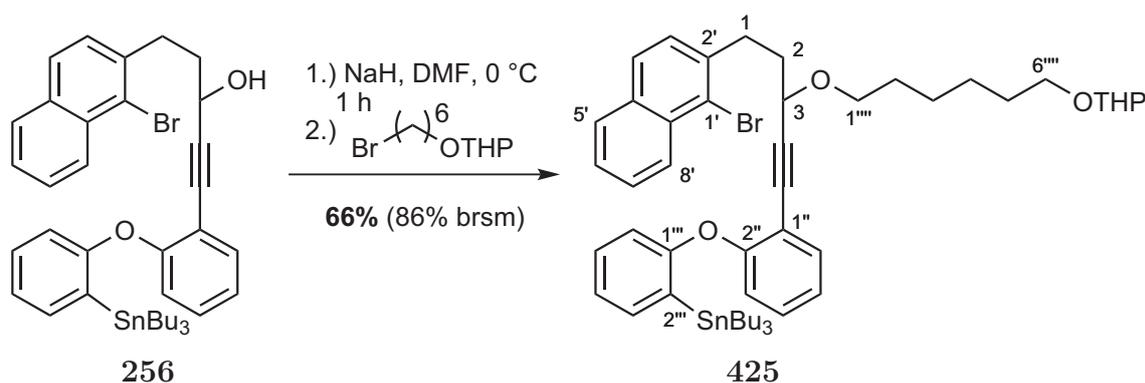
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H [ppm] = 1.33-1.94 (m, 15 H), 3.33-3.45 (m, 3 H, 1- CH_{2A} , 6- CH_2), 3.46-3.58 (m, 1 H, 5'- CH_{2B}), 3.68-3.80 (m, 1 H, 1- CH_{2A}), 3.87 (ddd, $J = 11.0, 7.1, 3.6$ Hz, 1 H, 5'- CH_{2B}), 4.58 (t, $J = 3.5$ Hz, 1 H, 1'-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ_C [ppm] = 19.7 (C-3'), 25.5 (C-4'), 25.5 (C-4), 28.0 (C-3), 29.6 (C-2), 30.8 (C-2'), 32.8 (C-5), 33.9 (C-6), 62.3 (C-1), 67.4 (C-5'), 98.8 (C-1').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 553.2 (31) $[2 \times \text{M} + \text{Na}]^+$, 287.1/289.1 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

HRMS für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$: ber. 287.0617 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, gef. 287.0620 [ESI-HRMS].

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$ (265.19).

10.1.3 (2-(2-(5-(1-Brom-2-naphthyl)-3-(6-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)hexyloxy)pent-1-ynyl)phenoxy)phenyl)tributylstannan (425)

NaH (2.7 mg, 0.067 mmol, 1.00 Äq., 60% in Mineralöl) wurde in einem Kolben vorgelegt und eine Lösung des Stannans **256** (50 mg, 0.067 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (0.5 mL) bei 0 °C hinzugegeben. Nach 1 h bei 0 °C wurde das THP-geschützte Bromhexanol **422** (18 mg, 0.067 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und über 16 h auf RT erwärmt. Danach wurden ges. NH₄Cl-Lösung (5 mL) und H₂O (15 mL) zugetropft, mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PET/EtOAc 30:1) konnte das Produkt als farbloses Öl in 66% Ausbeute, 86% brsm (41 mg, 0.044 mmol) isoliert werden.

R_f = 0.31 (PET/EtOAc 20:1).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 228.0 nm (4.9736), 254.0 (4.2387), 275.5 (3.9083), 285.0 (3.9384).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3362 cm⁻¹, 2929, 2868, 2854, 1486, 1461, 1431, 1250, 1219, 1078, 1033, 753.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.78 (t, J = 7.3 Hz, 9H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 0.98-1.06 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.21 (dq, J = 14.5, 7.2 Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.30-1.40 (d, J = 3.3 Hz, 3 H, THP, 2''''-5''''-CH₂), 1.40-1.63 (m, 13H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), THP, 1''''-5''''-CH₂), 1.63-1.92 (m, 3 H, THP, 2''''-5''''-CH₂), 2.06 (m, J = 17.8, 9.3 Hz, 2 H, 1-CH₂), 3.08 (m_c, J = 6.3 Hz, 2 H, 2-CH₂), 3.20-3.55 (m, 4H, 6''''-CH_{2A}, 1''''-CH₂, THP-CH₂), 3.57-3.75 (m, 2 H, 6''''-CH_{2B}, THP-CH₂), 3.78-3.88 (m, 1 H, THP-CH₂), 4.16 (t, J = 6.6 Hz, 1 H, 3-CH), 4.55 (t, J = 3.3 Hz, 1 H, THP-CH), 6.68 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 6'''-CH), 6.80 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 3''-CH), 7.04 (dt, J = 7.6, 1.1 Hz, 1 H, 4'''-CH), 7.06 (dt, J = 7.2, 0.9 Hz, 1 H, 5'''-CH), 7.16-7.28 (m, 3 H, 3'-CH, 4''-CH, 5''-CH), 7.40-7.51 (m, 3 H, 6'-CH, 6''-CH, 3'''-CH), 7.54 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.3 Hz, 1 H, 7'-CH), 7.64 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, 4'-CH), 7.76 (d, J = 7.7 Hz, 1 H, 5'-CH), 8.28 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, 8'-CH).

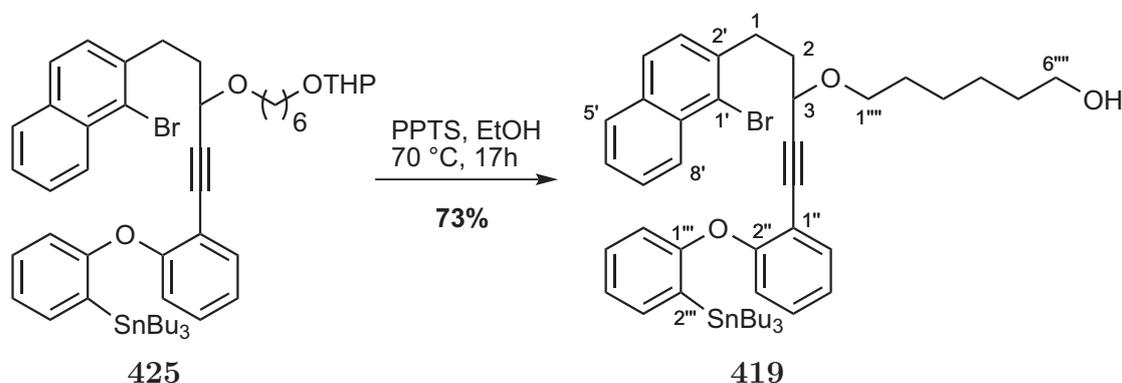
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.0 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.8 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 19.8 (THP), 25.5 (THP), 26.2 (C-3'''), 26.2 (C-4'''), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.2 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 29.8 (C-5'''), 30.9 (THP), 33.3 (C-1), 35.8 (C-2), 62.3 (C-3), 67.6 (C-6'''), 68.8 (THP), 69.3 (C-1'''), 81.8 (C-5), 93.1 (C-4), 98.8 (THP), 115.2 (C-1''), 116.2 (C-6'''), 118.6 (C-3''), 122.9 (C-4''), 123.1 (C-5'''), 123.7 (C-1'), 125.7 (C-6'), 127.1 (C-8'), 127.1 (C-7'), 127.3 (C-4'), 127.6 (C-5'), 128.3 (C-3'), 129.5 (C-4''), 129.6 (C-5''), 132.2 (C-2'''), 132.5 (C-8'a), 133.1 (C-4'a), 133.8 (C-3'''), 137.3 (C-6''), 139.1 (C-2'), 157.8 (C-2''), 161.7 (C-1''').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 953.3 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₅₀H₆₇BrO₄Sn: ber. 953.3137 [M+Na]⁺, gef. 953.3148 [ESI-HRMS].

$C_{50}H_{67}BrO_4Sn$ (930.68).

10.1.4 6-(5-(1-Brom-2-naphthyl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)-pent-1-in-3-yloxy)hexan-1-ol (419)



Eine Mischung von PPTS (3 mg, 0.012 mmol, 0.40 Äq.) und **425** (24 mg, 0.026 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH (1 mL) wurde für 17 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, PET/EtOAc 10:1), um das Produkt als farbloses Öl (17 mg, 0.019 mmol) mit 73% Ausbeute zu erhalten.

$R_f = 0.35$ (PET/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] = 0.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 0.98-1.06 (m, 6 H, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 1.21 (dq, $J = 14.5, 7.2$ Hz, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 1.30-1.40 (m, 4H, 2'''-5'''-CH₂), 1.40-1.63 (m, 9 H, Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃, 2'''-5'''-CH₂), 1.85 (m_c, 1 H, 2'''-5'''-CH₂), 2.07 (dt, $J = 16.5, 7.7$ Hz, 2 H, 1-CH₂), 3.09 (m_c, 2 H, 2-CH₂), 3.28 (m_c, 1 H, 1'''-CH_{2A}), 3.40 (t, $J = 6.8$ Hz, 1 H, 6'''-OH), 3.57-3.68 (m, 3 H, 1'''-CH_{2B}, 6'''-CH₂), 4.17 (t, $J = 6.6$ Hz, 1 H, 3-CH), 6.69 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 6''-CH), 6.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 3''-CH), 7.01 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 4''-CH), 7.03 (td, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 1 H, 5''-CH), 7.16-7.28 (m, 3 H, 3'-CH, 4''-CH, 5''-CH), 7.40-7.50 (m, 3 H, 6'-CH, 6''-CH, 3''-CH), 7.54 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 1.4$ Hz, 1 H, 7'-CH), 7.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 4'-CH), 7.76 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 5'-CH), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8'-CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C [ppm] = 10.0 (Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃), 13.8 (Sn[(CH₂)₃CH₃]₃), 25.7 (C-4'''), 26.2 (C-3'''), 27.4 (Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃), 29.2 (Sn[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃), 29.8 (C-5'''), 32.8 (C-1), 33.3 (C-2), 35.8 (C-2'''), 63.0 (C-3), 68.8 (C-6'''), 69.3 (C-1'''), 81.8 (C-5), 93.0 (C-4), 115.1 (C-1''), 116.2 (C-6'''), 118.6 (C-3'''), 122.9 (C-4'''), 123.1 (C-5'''), 123.7 (C-1'), 125.7 (C-6'), 127.1 (C-8'), 127.1 (C-7'), 127.3 (C-4'), 127.9 (C-5'), 128.2 (C-3'), 129.5 (C-4''), 129.6 (C-5''), 132.2 (C-2''),

132.5 (C-8'a), 133.1 (C-4'a), 133.8 (C-3'''), 137.3 (C-6''), 139.1 (C-2'), 157.8 (C-2''), 161.6 (C-1''').

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 869.3 (100) [M+Na]⁺.

HRMS für C₄₅H₅₉BrO₃S: ber. 869.2561 [M+Na]⁺, gef. 869.2561 [ESI-HRMS].

C₄₅H₅₉BrO₃Sn (846.56).

Teil IV

Anhang

1 Kristallstrukturen

Kristallstrukturanalyse

Einkristalle von (*rac*)-**197** und (*rac*)-**257** wurden auf einer *Mitegen*-Schleife in schnell gekühltem Perfluoropolyether befestigt. Die Beugungsdaten wurden bei 100(2) K auf einem *Bruker* SMART 6000 Diffraktometer (*Incoatec* optics, Cu K α -Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å) aufgenommen. Die Daten wurden mit *SAINTE*¹⁷² integriert und es wurde eine empirische Absorption (*SADABS*)¹⁷³ angewendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden bestimmt (*SHELXS-97*)¹⁷⁴ und gegen F^2 mittels der *full-matrix least-squares*-Methode verfeinert (*SHELXL-97*).¹⁷⁴ Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome, die an C-Atome gebunden sind, wurden isotrop mit einem Reitmodell bestimmt, deren U_{iso} -Parameter auf Werte von $1.2U_{eq}$ des damit verbundenen Kohlenstoffatoms beschränkt wurden. An Sauerstoff gebundene Wasserstoffatome wurden frei (**197**) oder mit Abstandsbeschränkungen verfeinert und deren U_{iso} -Parameter auf Werte von $1.5U_{eq}$ des damit verbundenen Sauerstoffatoms beschränkt (**257**).

Die Kristallstrukturdaten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

	(<i>rac</i>)- 197	(<i>rac</i>)- 257
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ O ₃	C ₂₇ H ₂₀ O ₂
CCDC No.	710367	710368
Formula weight	378.40	376.43
Temperature (K)	100(2)	100(2)
Wavelength (Å)	1.54178 Å	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	34.633(5)	34.173(5)
<i>b</i> (Å)	6.646(2)	6.704(2)
<i>c</i> (Å)	16.353(4)	16.712(4)
α (°)	90	90
β (°)	106.62(3)	102.82(2)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	3606.7(15)	3733.2(15)
<i>Z</i>	8	8
$D_{calcd.}$ (Mg/m ³)	1.394	1.339
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.723	0.653

F(000)	1584	1584
θ range for data collection (°)	2.66 to 68.22	2.65 to 74.49
Index ranges	$-39 \leq h \leq 37$	$-38 \leq h \leq 42$
	$-7 \leq k \leq 7$	$-8 \leq k \leq 8$
	$-17 \leq l \leq 19$	$-20 \leq l \leq 19$
Reflections collected / independent	14103 / 3195	25678 / 3708
R (int)	0.0416	0.0294
Data / restraints / parameters	3195 / 0 / 266	3708 / 1 / 269
Goodness-of-fit on F^2	1.017	1.038
Final R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0344$	$R1 = 0.0332$
	$wR2 = 0.0804$	$wR2 = 0.0839$
Final R (all data)	$R1 = 0.0523$	$R1 = 0.0349$
	$wR2 = 0.0894$	$wR2 = 0.0853$
Largest difference peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.160 / -0.155	0.249 / -0.220

Tabelle 40: Strukturdaten und Verfeinerungsparameter von (*rac*)-**197** und (*rac*)-**257**.

2 Berechnete TD-DFT-Übergänge von OS-1 und OS-2

Die quantenmechanischen Methoden sind Kapitel II.6.2.1 zu entnehmen.

Übergang	Energie [eV]	Wellenlänge [λ]	Oszillatorstärke
1	3,3821	366,58	0,3462
2	3,8684	320,51	0,0193
3	4,0635	305,11	0,0228
4	4,1515	298,65	0,0323
5	4,3988	281,86	0,0248
6	4,4986	275,61	0,0166
7	4,5496	272,52	0,0154
8	4,6482	266,74	0,0523
9	4,7006	263,76	0,0836
10	4,7319	262,02	0,0786
11	4,8554	255,35	0,0871
12	4,9220	251,90	0,0159

Tabelle 41: Mittels TD-DFT-berechnete (B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) (Acetonitril)) Übergänge des *P*-Diastereomers von OS-1.

Übergang	Energie [eV]	Wellenlänge [λ]	Oszillatorstärke
1	2,8216	439,41	0,4032
2	3,4616	358,17	0,0084
3	3,7517	330,47	0,0211
4	3,8563	321,51	0,0189
5	3,9565	313,36	0,0036
6	3,9877	310,92	0,0239
7	4,2877	289,16	0,0476
8	4,3346	286,04	0,0188
9	4,4858	276,39	0,1387
10	4,5432	272,90	0,0707
11	4,5881	270,23	0,0039
12	4,6171	268,53	0,0588

Tabelle 42: Mittels TD-DFT-berechnete (B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) (Acetonitril)) Übergänge des *M*-Diastereomers von OS-1.

Übergang	Energie [eV]	Wellenlänge [λ]	Oszillatorstärke
1	3,6046	343,96	0,3090
2	3,9559	313,41	0,0229
3	4,1673	297,52	0,0377
4	4,3014	288,24	0,0038
5	4,4815	276,66	0,0417
6	4,5764	270,92	0,0237
7	4,6137	268,73	0,0479
8	4,7303	262,11	0,0401
9	4,7430	261,41	0,0257
10	4,7604	260,45	0,0746
11	4,8618	255,02	0,0619
12	4,9660	249,67	0,0112

Tabelle 43: Mittels TD-DFT-berechnete (B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) (Acetonitril)) Übergänge des *P*-Diastereomers von OS-2.

Übergang	Energie [eV]	Wellenlänge [λ]	Oszillatorstärke
1	3,5631	347,97	0,2561
2	3,9185	316,41	0,0482
3	4,1494	298,80	0,0632
4	4,3136	287,43	0,0060
5	4,4324	279,72	0,0161
6	4,4883	276,24	0,0865
7	4,5618	271,79	0,0052
8	4,7241	262,45	0,0410
9	4,7660	260,14	0,0309
10	4,8060	257,98	0,0933
11	4,9123	252,40	0,0205
12	4,9227	251,86	0,0353

Tabelle 44: Mittels TD-DFT-berechnete (B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) (Acetonitril)) Übergänge des *M*-Diastereomers von OS-2.

3 UV/VIS-Spektren

3.1 Änderung der Absorptionsspektren unter Bestrahlung

Die folgenden Absorptionsspektren wurden nach dem im Kapitel II.6.3.1 dargestellten Versuchsaufbau aufgenommen (200 W Hg/Xe-Lampe, Messintervall = 0.4 min, $\lambda = 300\text{-}500\text{ nm}$).

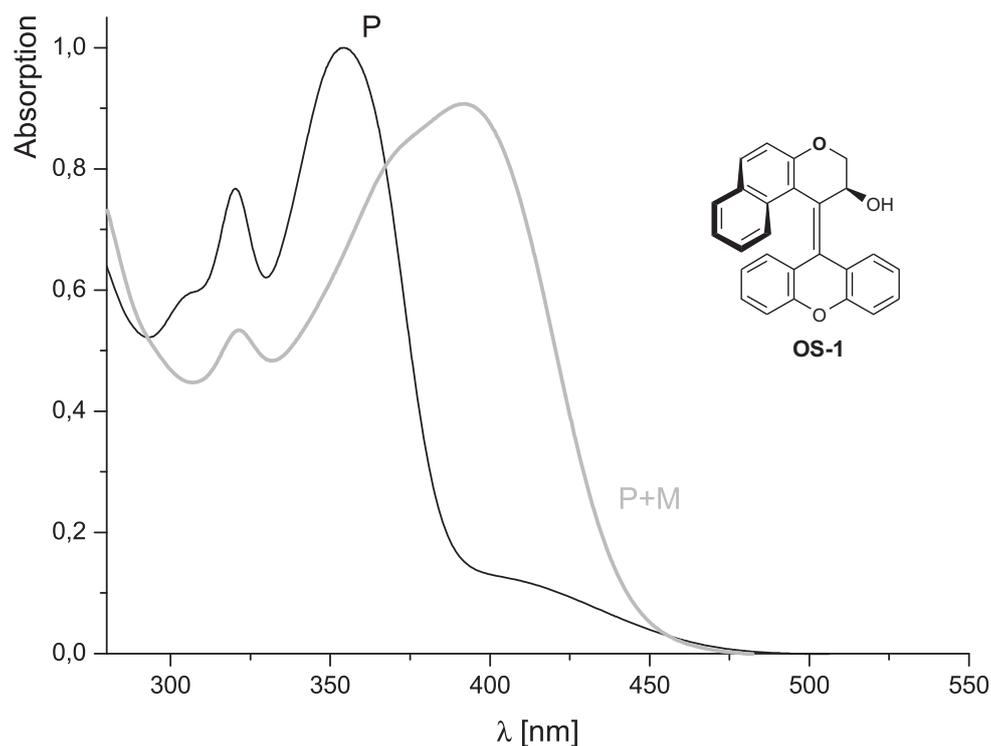


Abbildung 144: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-1 unter Bestrahlung.

Das zeitabhängige Absorptionsspektrum von OS-2 wurde bereits besprochen und ist auf S. 133 zu finden. Das Spektrum von OS-3 zeigte keinerlei Änderung und ist deswegen nicht abgebildet. In den UV/VIS-Spektren wird die Ab- oder Zunahme der Absorption einer Probe durch Pfeile kenntlich gemacht.

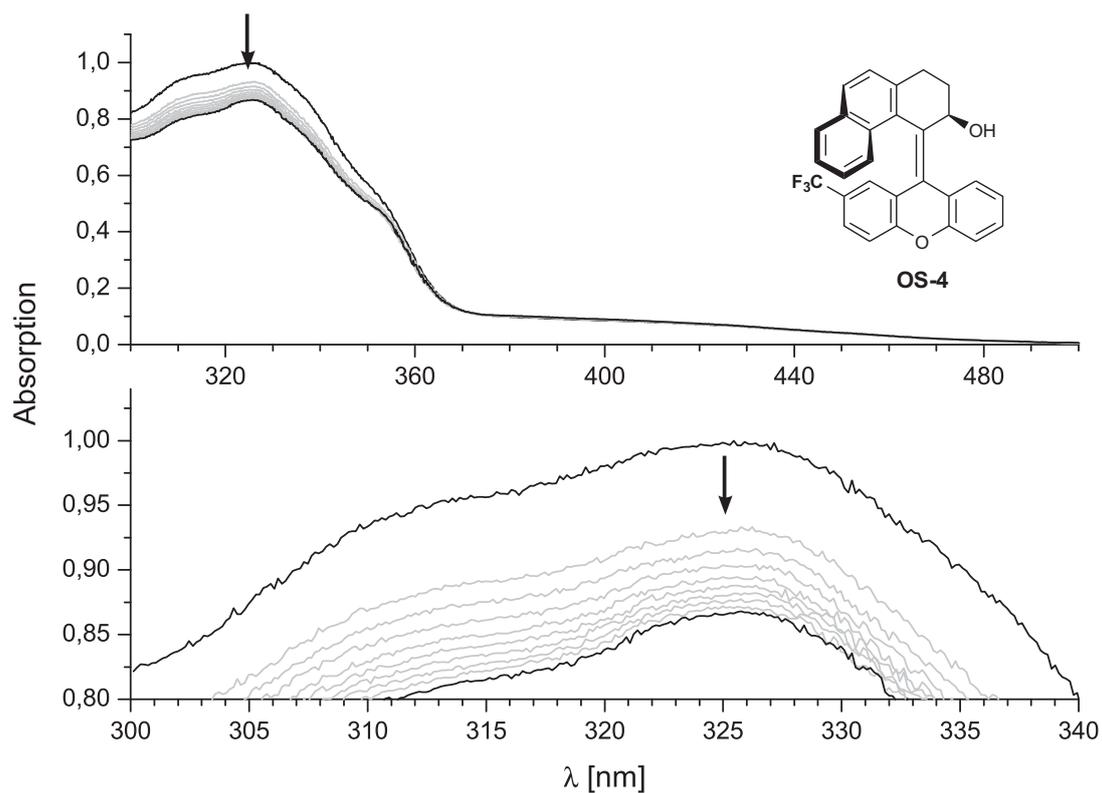


Abbildung 145: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-4 unter Bestrahlung.

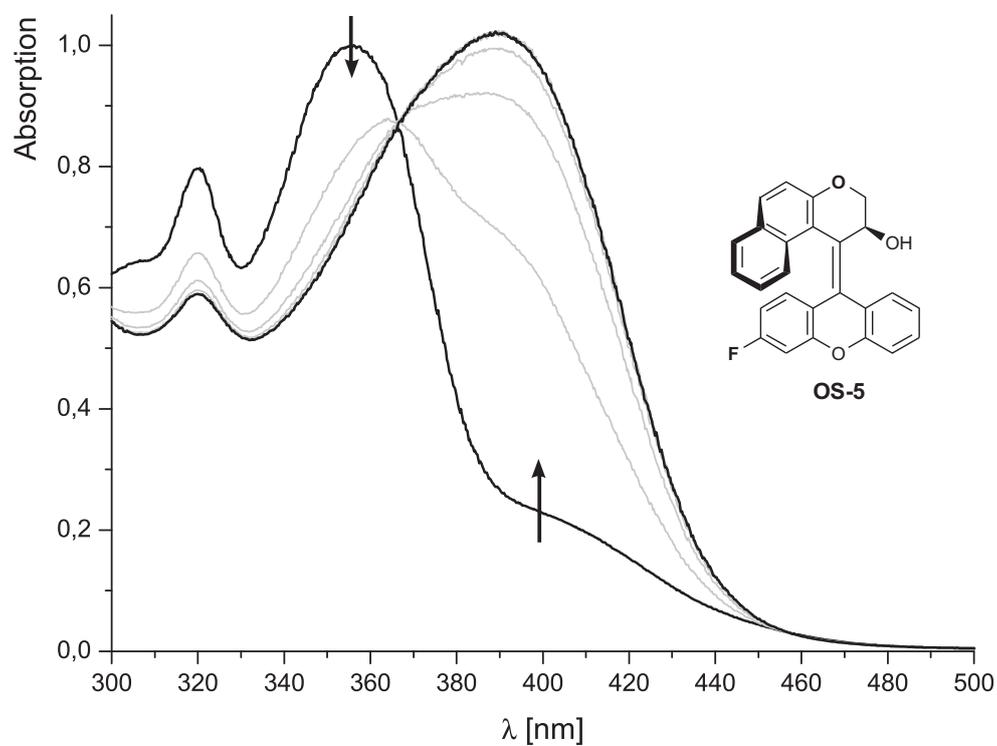


Abbildung 146: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-5 unter Bestrahlung.

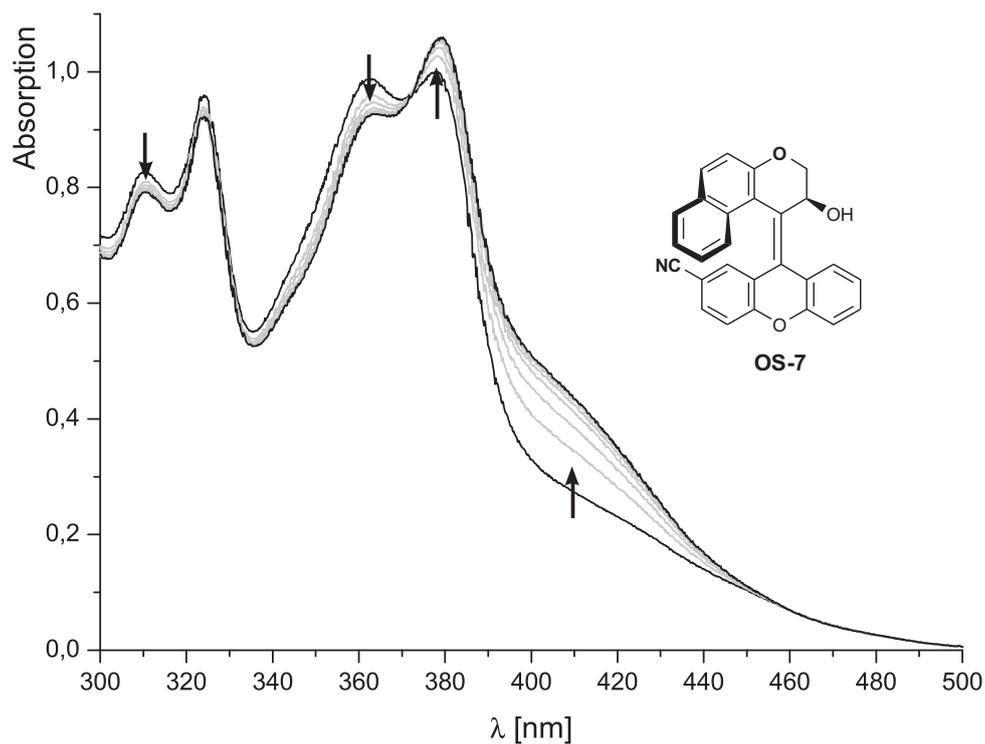


Abbildung 147: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-7 unter Bestrahlung.

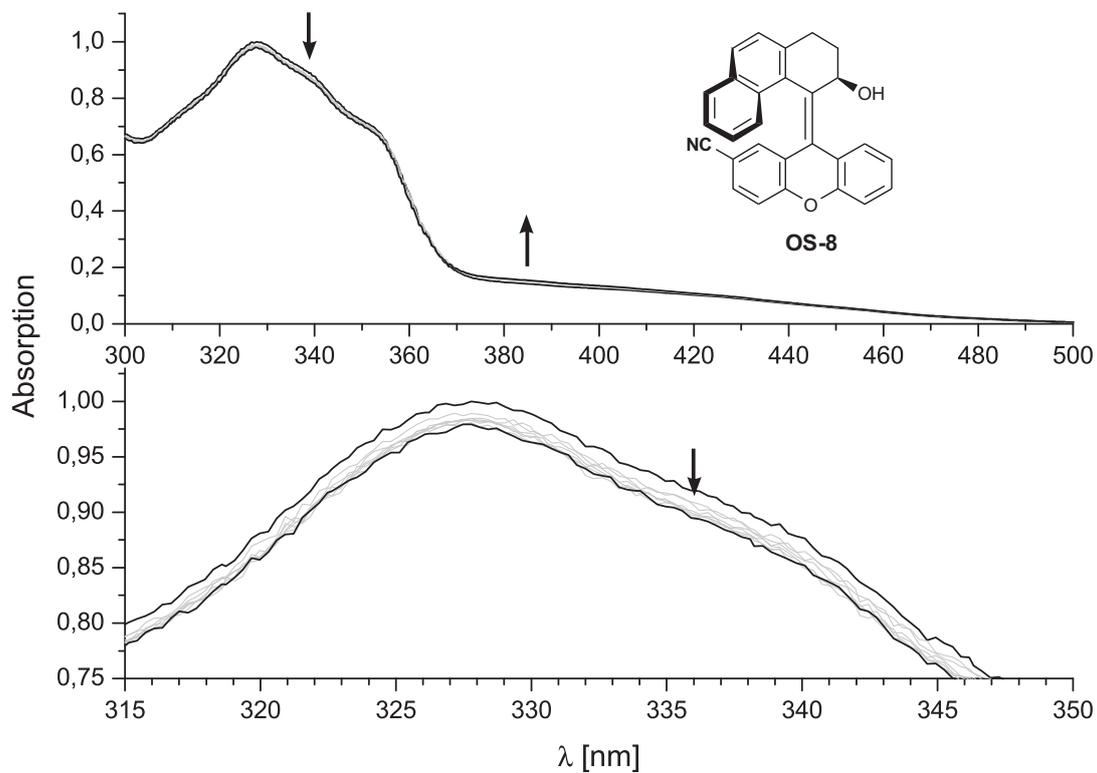


Abbildung 148: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-8 unter Bestrahlung.

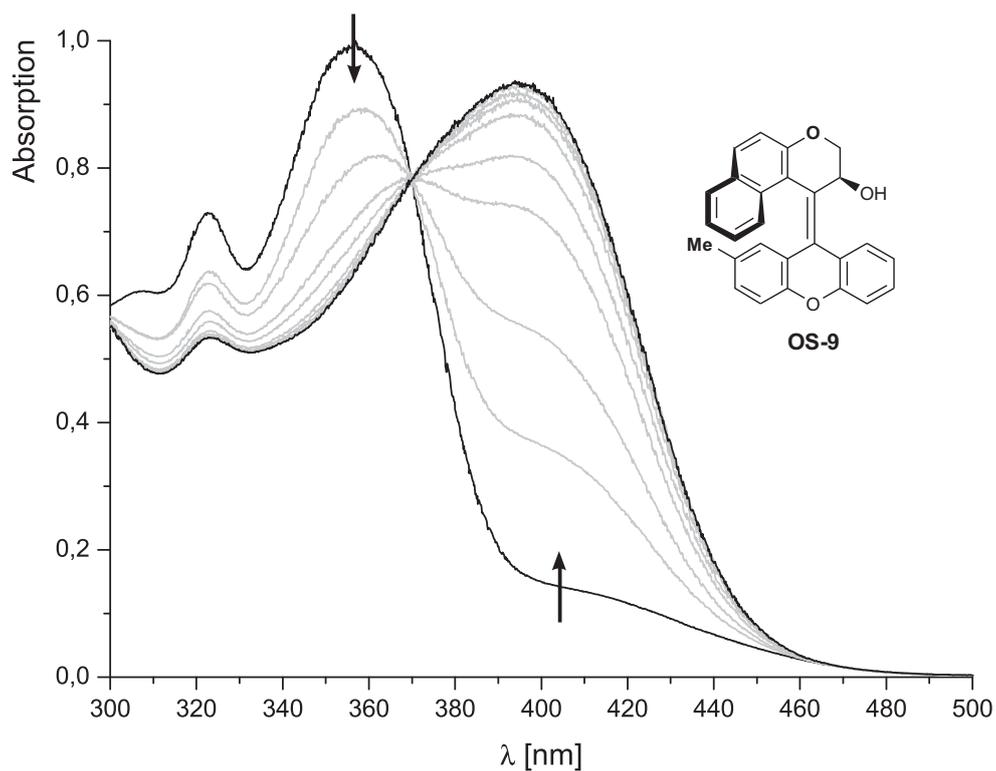


Abbildung 149: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-9 unter Bestrahlung.

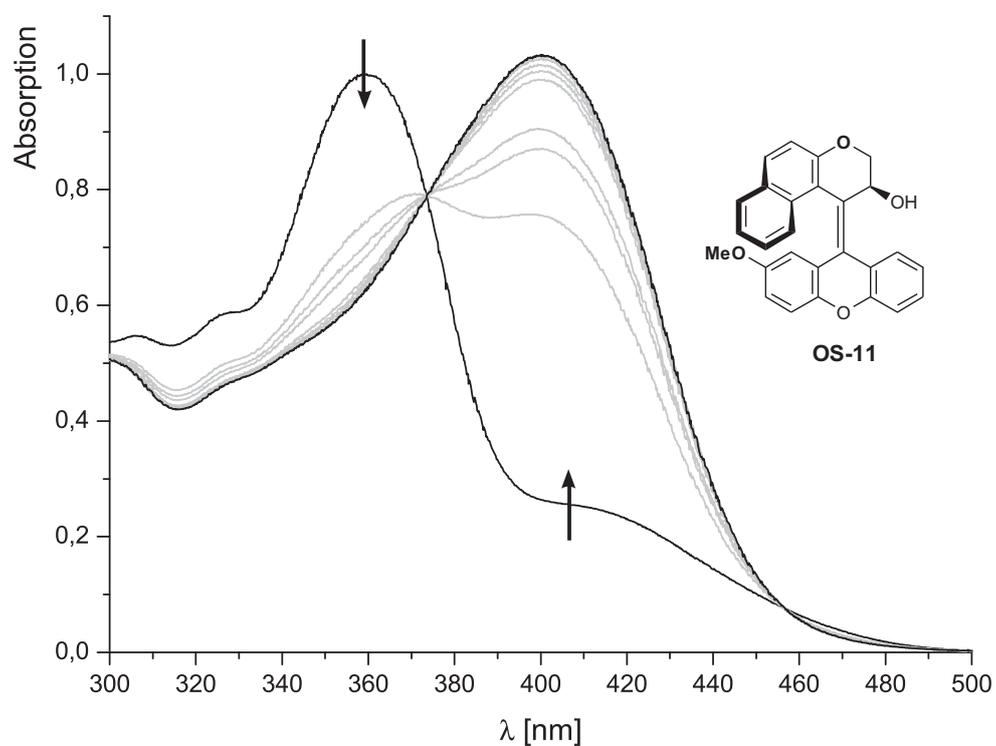


Abbildung 150: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-11 unter Bestrahlung.

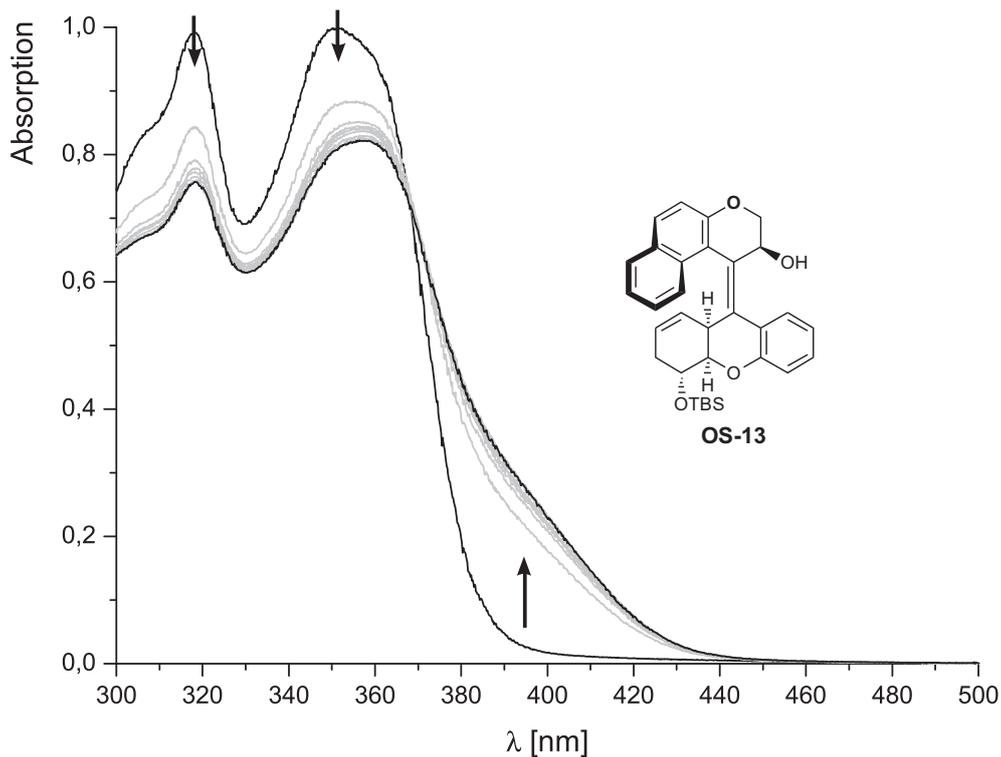


Abbildung 151: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-13 unter Bestrahlung.

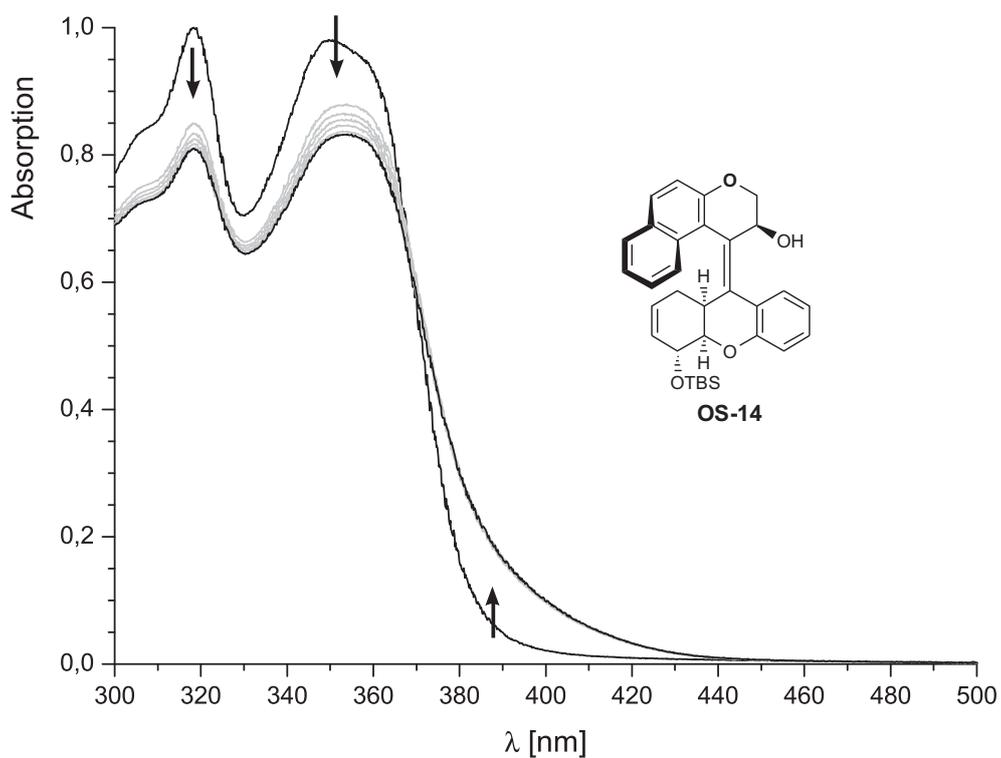


Abbildung 152: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-14 unter Bestrahlung.

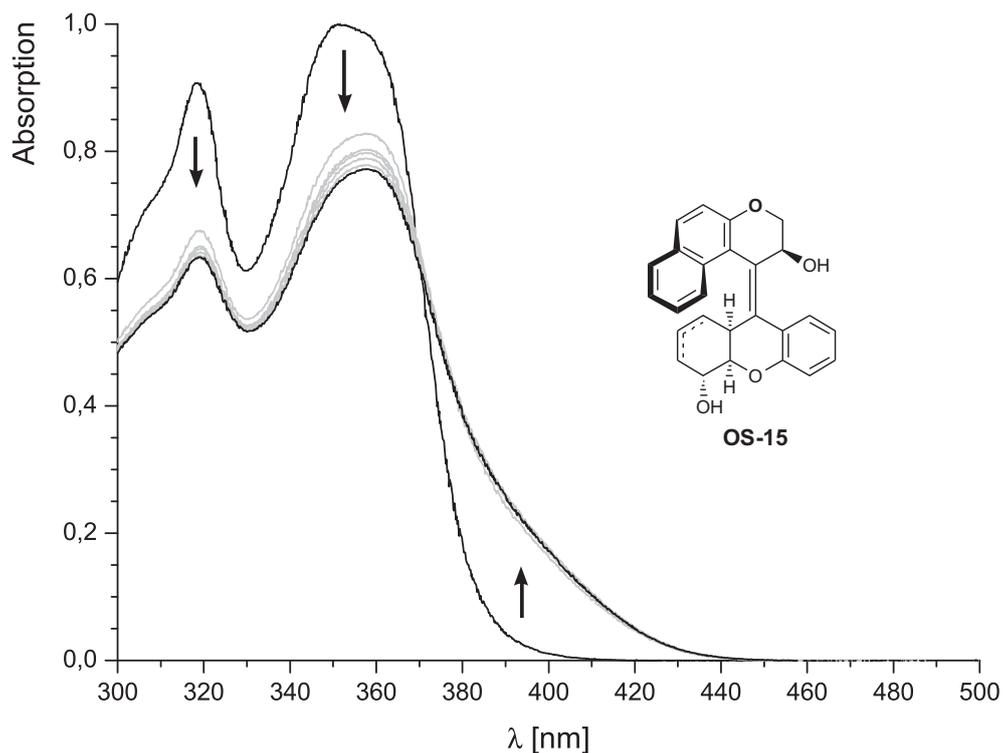


Abbildung 153: Änderung des UV/VIS-Spektrums von OS-15 unter Bestrahlung.

3.2 Photochemische Schaltuntersuchungen

Die folgenden Kinetikuntersuchungen wurden nach dem im Kapitel II.6.3.1 dargestellten Versuchsaufbau aufgenommen (200 W Hg/Xe-Lampe). Die zur Darstellung gewählte Wellenlänge zeigt möglichst große Differenzen und gibt am besten den zeitlichen Verlauf wieder.

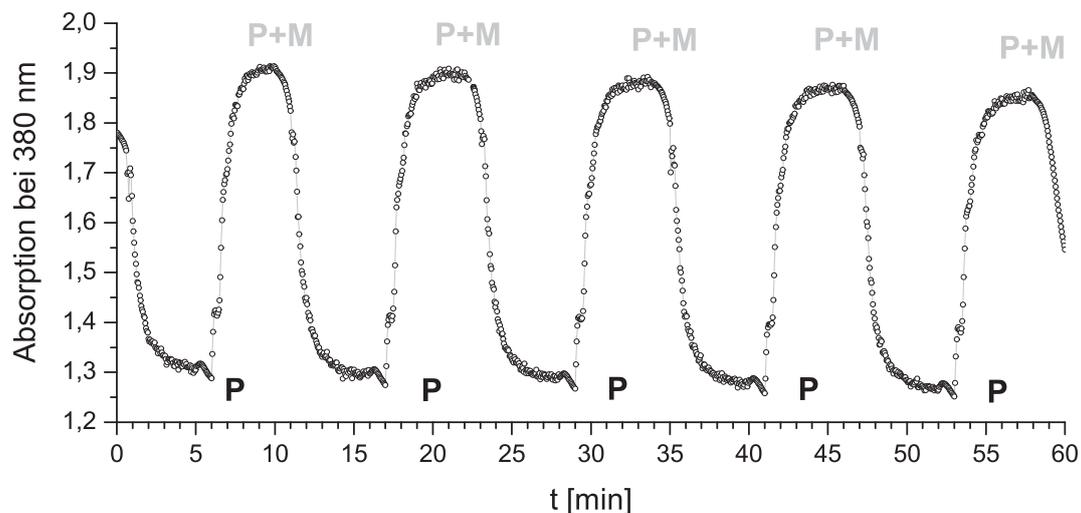


Abbildung 154: Schaltvorgang von OS-1 unter Bestrahlung.¹⁶⁵

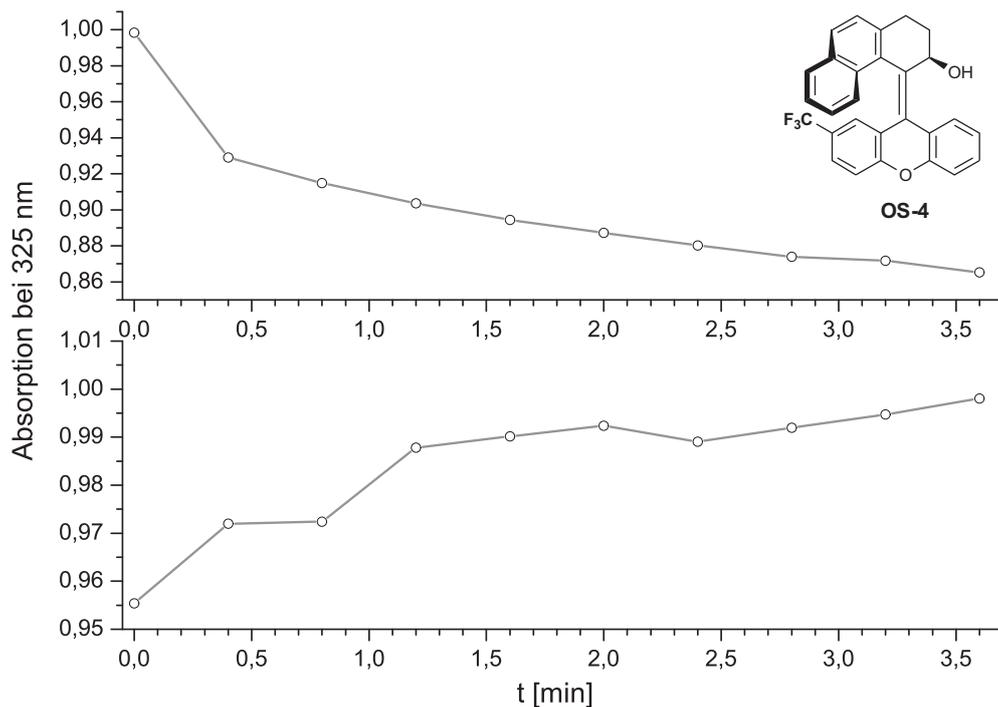


Abbildung 155: Schaltvorgang von OS-4 unter Bestrahlung. Unten wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt.

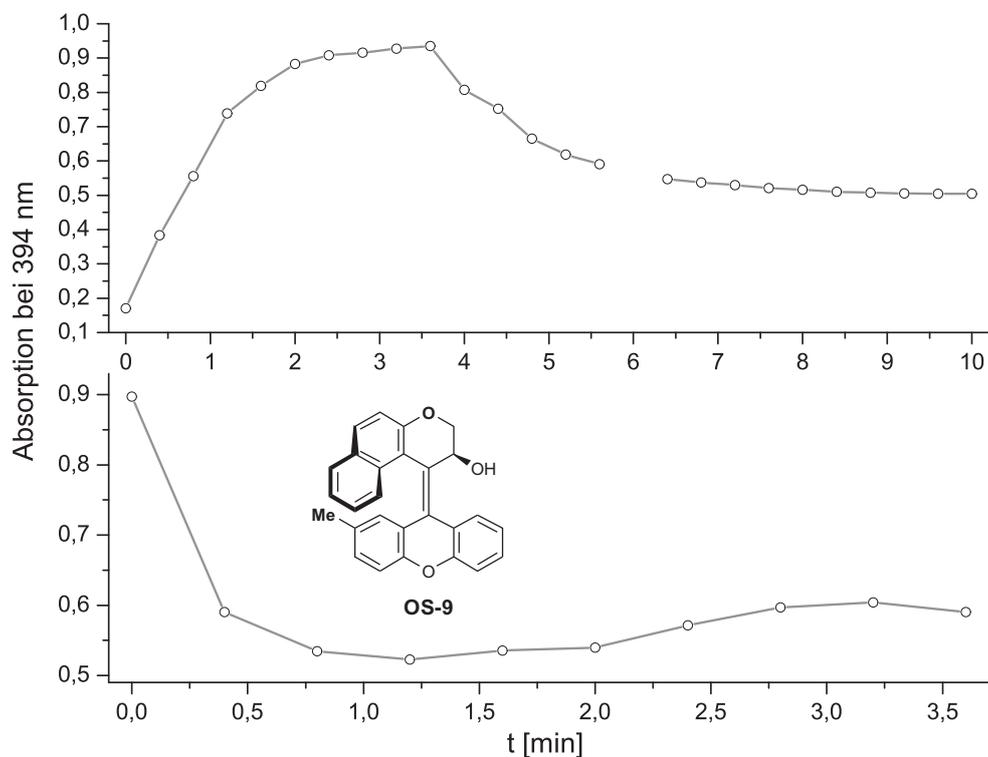


Abbildung 156: Schaltvorgang von OS-9 unter Bestrahlung. Unten wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt. Keine vollständige photochemische und thermische Rückkehr zur *P*-Form.

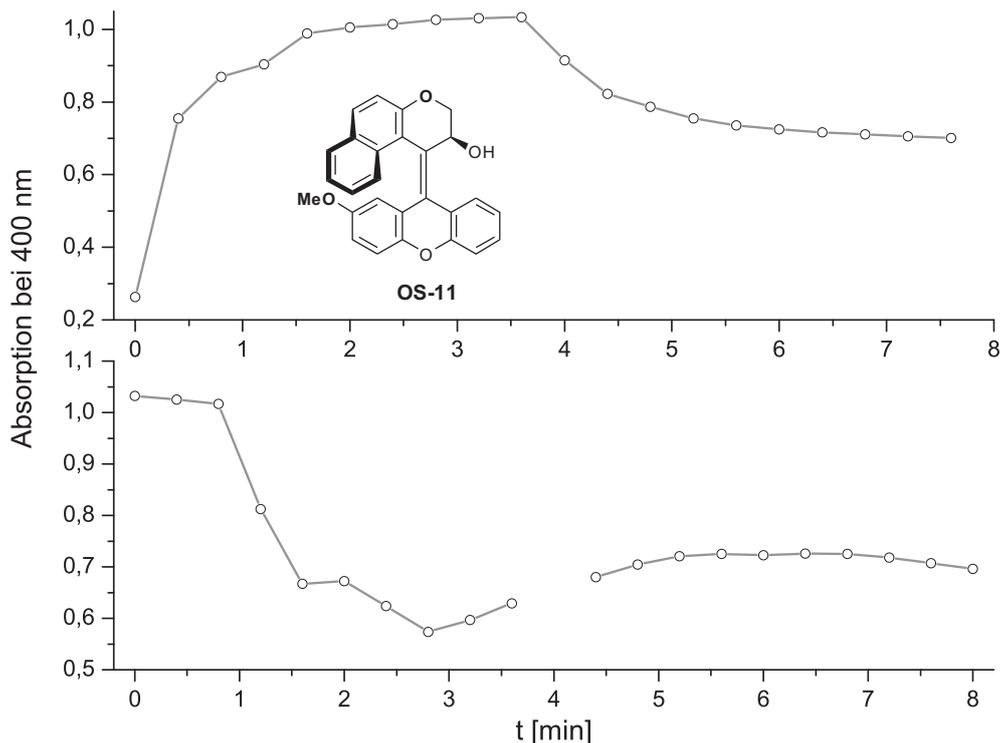


Abbildung 157: Schaltvorgang von OS-11 unter Bestrahlung. Unten wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt. Keine vollständige photochemische und thermische Rückkehr zur *P*-Form.

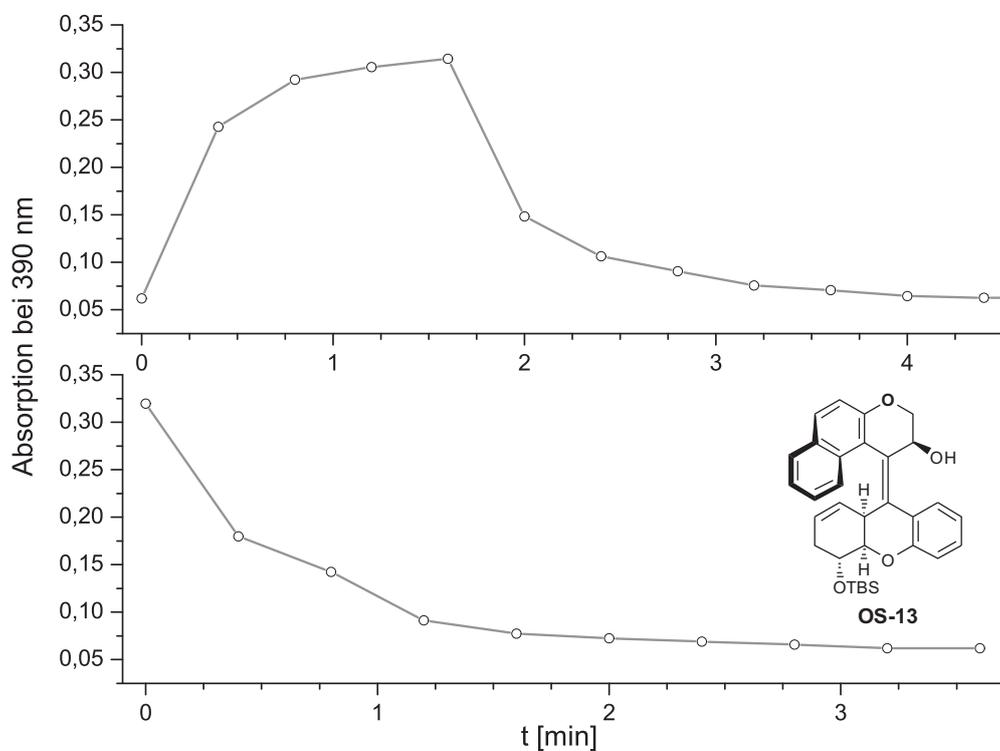


Abbildung 158: Schaltvorgang von OS-13 unter Bestrahlung. Unten wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt.

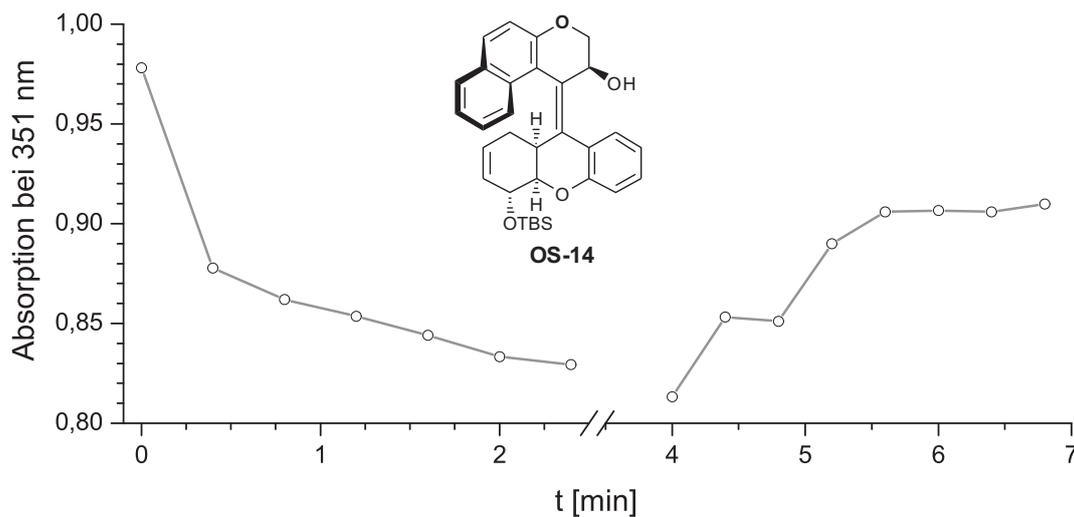


Abbildung 159: Schaltvorgang von OS-14 unter Bestrahlung. Rechts wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt.

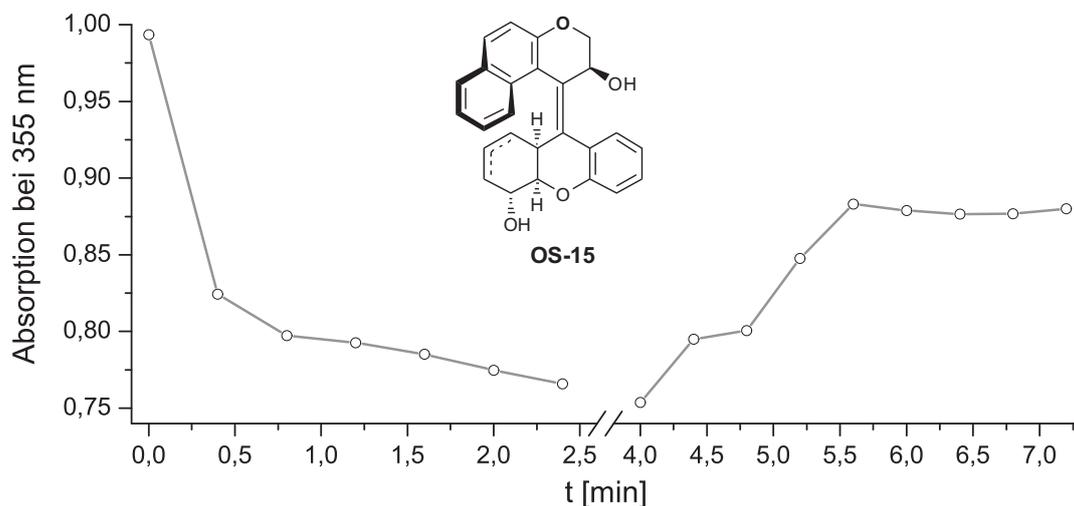


Abbildung 160: Schaltvorgang von OS-15 unter Bestrahlung. Rechts wurde der Verlauf unter thermischen Bedingungen dargestellt.

Die restlichen Abbildungen der Schaltexperimente von OS-2, OS-5 und OS-7 wurden bereits auf S. 139f. dargestellt.

4 Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	h	Stunde(n)
Ac	Acetyl	HPLC	High performance liquid chromatography
Äq.	Äquivalente	HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
ber.	berechnet	Hz	Hertz
brsm	bezogen auf zurückgewonnenes Edukt	IC	Innere Konversion
Bu	Butyl	<i>i</i> Pr	Isopropyl
CD	Circulardichroismus	IPr·HCl	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-chlorid
Cy	Cyclohexyl	ISC	Intersystem crossing
d	Tag(e)	Kat.	Katalysator
dba	(<i>E,E</i>)-Dibenzylidenaceton	konz.	konzentriert
DBU	Diaza(1,3)bicyclo[5.4.0]undecan	L	Ligand
DC	Dünnschichtchromatogramm	LDA	Lithiumdiisopropylamid
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid	LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilylazid
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Lsg.	Lösung
DIP	Di(isopinocampheyl)boran	<i>m</i>	<i>meta</i>
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
DMDO	Dimethyldioxiran	Me	Methyl
DME	1,2-Dimethoxyethan	min	Minute(n)
DMF	Dimethylformamid	MS	Molsieb
DMP	Dess-Martin Periodinan	MS	Massenspektrometrie
DMSO	Dimethylsulfoxid	MW	Mikrowelle
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen	NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
EDG	Elektronendonorgruppe	NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -Oxid
ee	Enantiomerenüberschuss	<i>o</i>	<i>ortho</i>
EI	Elektronenstoßionisation	<i>o</i> -Tol	2-Methylphenyl; <i>ortho</i> -Toluoyl
ESI	Elektrosprayionisation	<i>p</i>	<i>para</i>
Et	Ethyl	PE	<i>n</i> -Pentan
EtOAc	Essigsäureethylester	PET	Petrolether
EWG	Elektronenakzeptorgruppe	PG	Schutzgruppe
FD	Felddesorptionsionisation	Ph	Phenyl
gef.	gefunden	pin	Pinacol(at)
ges.	gesättigt	Piv	Pivaloyl

ppm	parts per million	TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunk- tionaltheorie
PPTS	Pyridinium <i>p</i> -Toluolsulfonat		
pTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	TFA	Trifluoressigsäure
pTSAA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäureanhydrid	TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
py	Pyridin	THF	Tetrahydrofuran
quant.	quantitativ	THP	Tetrahydropyran
rac.	racemisch	TMEDA	Tetra- <i>N</i> -Methylethylendiamin
RT	Raumtemperatur	TMS	Trimethylsilyl
S	Singulett-Zustand	TPAP	Tetra- <i>n</i> Propylammonium- Perruthenat
(S)	Lösungsmittel		
Sdp.	Siedepunkt	Tos	Toluolsulfonyl
SM	Edukt	UV	Ultraviolett
T	Temperatur	VIS	Visueller Bereich (380-750 nm)
T	Triplett-Zustand	wässr.	wässrig
TBAF	Tetra- <i>n</i> Butylammoniumfluorid	*	angeregter Zustand
TBS	<i>tert</i> -Butyl-dimethylsilyl		
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl		

Literatur

- [1] *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld*, (Eds.: V. Balzani, M. Venturi, A. Credi), Wiley-VCH, **2003**.
- [2] *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 409–522 (molecular machines special issue).
- [3] *Molecular Switches*, (Ed.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, **2001**.
- [4] *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 1–3*, (Eds.: J. C. Crano, R. J. Guglielmetti), Springer, **1999**.
- [5] A. S. Matharu, S. Jeeva, P. S. Ramanujam, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1868–1880.
- [6] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267–8310.
- [7] H. Dürr in *Photochromism: Molecules and Systems* (Eds.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, pp. 1–14.
- [8] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789–1816.
- [9] N. V. Mockus, D. Rabinovich, J. L. Petersen, J. J. Rack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1458–1461.
- [10] A. Mannschreck, *Chemie in unserer Zeit* **1968**, *2*, 149–153.
- [11] H. Nakamichi, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4270–4273.
- [12] M. R. Banghart, A. Mourot, D. L. Fortin, J. Z. Yao, R. H. Kramer, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1–6.
- [13] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [14] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1739.
- [15] B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6635–6652.
- [16] A. A. Kulago, E. M. Mes, M. Klok, A. Meetsma, A. M. Brouwer, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 666–679.
- [17] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468–5470.
- [18] W. F. Jager, J. C. de Jong, B. de Lange, N. P. M. Huck, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 348–350.
- [19] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741–1753.
- [20] R. P. Lemieux, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 100–110.
- [21] N. Hampp, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755–1776.
- [22] B. L. Feringa, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 602–603.
- [23] D. H. R. Barton, B. J. J. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 305–307.
- [24] J. Buter, S. Wassenaar, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4045–4060.

- [25] T. C. Pijper, D. Pijper, M. M. Pollard, F. Dumur, S. G. Davey, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 825–838.
- [26] K. M. Gericke, D. I. Chai, N. Bieler, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1447–1451.
- [27] A. Pinto, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3291–3295.
- [28] M. Arthuis, R. Pontikis, J.-C. Florent, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2234–2237.
- [29] H. Yu, R. N. Richey, J. Mendiola, M. Adeva, C. Somoza, S. A. May, M. W. Carson, M. J. Coghlan, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1915–1918.
- [30] M. Catellani, F. Frignani, A. Rangoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 119–122.
- [31] M. Catellani, *Synlett* **2003**, 298–313.
- [32] Y. Yang, S.-F. Zhu, C.-Y. Zhou, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14052–14053.
- [33] Y. Wang, E. A. F. Fordyce, F. Y. Chen, H. W. Lam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7350–7353.
- [34] B. Stenne, J. Timperio, J. Savoie, T. Dudding, S. K. Collins, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2032–2035.
- [35] M. Shindo, S. Mori, *Synlett* **2008**, 2231–2243.
- [36] A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698–4745.
- [37] V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 73–78.
- [38] T. N. Mitchell in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, A. de Meijere), Wiley-VCH, **2004**, Chapter 3, pp. 125–161.
- [39] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. Reactions* **1997**, *50*, 1–652.
- [40] M. Kosugi, K. Fugami, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 50–53.
- [41] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524.
- [42] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704–4734.
- [43] L. S. Santos, G. B. Rosso, R. A. Pilli, M. N. Eberlin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5809–5812.
- [44] J. F. Hartwig, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5373–5374.
- [45] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **1992**, 2177–2180.
- [46] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- [47] H. Kurosawa, S. Ogoshi, Y. Kawasaki, S. Murai, M. Miyoshi, I. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2813–2814.
- [48] H. Kurosawa, H. Kajimaru, S. Ogoshi, H. Yoneda, K. Miki, N. Kasai, S. Murai, I. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8417–8424.
- [49] A. Vitagliano, B. Aakermark, S. Hansson, *Organometallics* **1991**, *10*, 2592–2599.

- [50] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **1998**, *17*, 954–959.
- [51] R. Álvarez, O. N. Faza, C. S. López, Ángel R. de Lera, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 35–38.
- [52] J. W. Labadie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6129–6137.
- [53] J. Ye, R. K. Bhatt, J. R. Falck, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1–5.
- [54] A. L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978–8985.
- [55] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **2003**, *22*, 1305–1309.
- [56] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5905–5911.
- [57] J. I. Levin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6211–6214.
- [58] W.-S. Kim, H.-J. Kim, C.-G. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14288–14289.
- [59] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585–9595.
- [60] V. Farina, B. Krishnan, D. R. Marshall, G. P. Roth, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5434–5444.
- [61] A. L. Casado, P. Espinet, A. M. Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11771–11782.
- [62] A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8704–8705.
- [63] A. H. Roy, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2004**, *23*, 194–202.
- [64] A. Gillie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4933–4941.
- [65] A. Moravskiy, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4182–4186.
- [66] F. O. A. Ito, Y. Nakamura, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1868–1880.
- [67] M. K. Loar, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4174–4181.
- [68] F. Ozawa, T. Hidaka, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 253–263.
- [69] P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1519–1529.
- [70] J. E. Leibner, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 449–450.
- [71] D. C. Harrowven, I. L. Guy, *Chem. Commun.* **2004**, 1968–1969.
- [72] P. Renaud, E. Lacote, L. Quaranta, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2123–2126.
- [73] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2411–2413.
- [74] A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6343–6348.
- [75] S. P. H. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1132–1132.
- [76] G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 119–122.
- [77] J. R. Naber, S. L. Buchwald, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 957–961.

- [78] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [79] S. F. Martin, J. M. Humphrey, A. Ali, M. C. Hillier, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 866–867.
- [80] M. D. Shair, T. Y. Yoon, K. K. Mosny, T. C. Chou, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9509–9525.
- [81] A. C. Gyorkos, J. K. Stille, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8465–8472.
- [82] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- [83] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [84] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- [85] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7.
- [86] L. F. Tietze, I. Hiriyakkanavar, H. P. Bell, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3453–3516.
- [87] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, P. W. N. M. V. Kees Vrieze, *Organometallics* **1992**, *11*, 1598–1603.
- [88] M. Shibasaki, E. M. Vogl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 1–15.
- [89] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79.
- [90] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [91] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460.
- [92] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 1–8.
- [93] W. Cabri, I. Candiani, S. DeBernardinis, F. Francalanci, S. Penco, R. Santo, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5796–5800.
- [94] L. F. Tietze, R. Schimpf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1089–1091.
- [95] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1673–1676.
- [96] L. F. Tietze, A. Modi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1959–1964.
- [97] M. Malacria, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 289–306.
- [98] E. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365–393.
- [99] E. Negishi, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 323–334.
- [100] A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5121–5131.
- [101] L. F. Tietze, F. Lotz, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4676–4684.
- [102] M. Leibeling, D. C. Koester, M. Pawliczek, S. C. Schild, D. B. Werz, *Nat. Chem. Biol.* **2010**, *6*, 199–201.
- [103] M. Leibeling, D. C. Koester, M. Pawliczek, D. Kratzert, B. Dittrich, D. B. Werz, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 3656–3667.

- [104] T. Sugihara, C. Coperet, Z. Owczarczyk, L. S. Harring, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7923–7924.
- [105] K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123–2132.
- [106] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989–7000.
- [107] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211.
- [108] T. Jeffery, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, *19*, 1287–1289.
- [109] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2667–2670.
- [110] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 481–483.
- [111] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2373.
- [112] a) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1848; b) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848–1849.
- [113] D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000**, 1619–1620.
- [114] M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687–11688.
- [115] J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527–2572.
- [116] X. Du, M. Suguro, K. Hirabayashi, A. Mori, T. Nishikata, N. Hagiwara, K. Kawata, T. Okeda, H. F. Wang, K. Fugami, M. Kosugi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3313–3316.
- [117] J. Ruan, X. Li, O. Saidi, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2424–2425.
- [118] J. H. Delcamp, A. P. Brucks, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11270–11271.
- [119] K. S. Yoo, J. O'Neill, S. Sakaguchi, R. Giles, J. H. Lee, K. W. Jung, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 95–101.
- [120] O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 200–202.
- [121] L. F. Tietze, K. Thede, F. Sannicolo, *Chem. Commun.* **1999**, 1811–1812.
- [122] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *113*, 1417–1419.
- [123] A. B. Machotta, B. F. Straub, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13455–13463.
- [124] W.-Q. Wu, Q. Peng, D.-X. Dong, X.-L. Hou, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9717–9725.
- [125] A. B. Dounay, P. G. Humphreys, L. E. Overman, A. D. Wroblewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5368–5377.

- [126] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–163.
- [127] L. F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2006**.
- [128] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, S. A. Snyder, *Chem. Commun.* **2003**, 551–564.
- [129] K. U. Wendt, G. E. Schulz, E. J. Corey, D. R. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2812–2833.
- [130] W. M. Bandaranayake, J. E. Banfield, D. S. C. Black, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 902–903.
- [131] K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, R. E. Zipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5560–5562.
- [132] C. Chen, M. E. Layton, S. M. Sheehan, M. D. Shair, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7425–7425.
- [133] Berücksichtigt wurden Publikation der Jahre 1981–2009, die das Wort "molecular switch" enthielten. Die erste chemisch-synthetische Arbeit auf diesem Gebiet ist: P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 854–856.
- [134] F. Lotz, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, **2007**.
- [135] D. Mikame, T. Hamada, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, 828–828.
- [136] E. N. Jacobsen, F. Kakiuchi, R. G. Konsler, J. F. Larrow, M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 773–776.
- [137] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431.
- [138] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295–4298.
- [139] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685–4696.
- [140] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723.
- [141] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155.
- [142] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6086–6087.
- [143] W. Yu, Y. Mei, Y. Kang, Z. Hua, Z. Jin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3217–3219.
- [144] D. B. Collum, A. J. McNeil, A. Ramirez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3002–3017.
- [145] Die Kristallstrukturen wurden durch Tobias Beck im Arbeitskreis Sheldrick im Anorganisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen verfeinert.
- [146] E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synlett* **2007**, 81–84.
- [147] J. Iskra, S. Stavber, M. Zupan, *Synlett* **2004**, 1869–1873.
- [148] J. P. Parikh, W. E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5505–5507.

- [149] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336.
- [150] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [151] Die absolute Stereochemie wurde durch Noyori's semiempirische Regel, durch Vergleich der Reduktion ähnlicher Verbindungen und durch Vergleich der optischen Rotation verwandter Strukturen ermittelt: a) K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738–8739; b) T. Graening, V. Bette, J. Neudörfl, J. Lex, H.-G. Schmalz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4317–4320; c) D. P. G. Emmerson, W. P. Hems, B. G. Davis, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 207–210; d) S. Takano, M. Setoh, O. Yamada, K. Ogasawara, *Synthesis* **1993**, 1253–1256.
- [152] D. R. Cefalo, J. I. Henderson, H. H. Mokri, *US-Patent 7087755*, **2005**.
- [153] B. Liu, K. K. Moffett, R. W. Joseph, B. D. Dorsey, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1779–1782.
- [154] J. M. Chong, M. A. Heuft, P. Rabbat, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5837–5838.
- [155] A. N. Pinchuk, M. A. Rampy, M. A. Longino, R. W. S. Skinner, M. D. Gross, J. P. Weichert, R. E. Counsell, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2155–2165.
- [156] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.
- [157] S. T. Repinec, R. J. Sension, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10380–10385.
- [158] L. Nikowa, D. Schwarzer, J. Troe, J. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4827–4835.
- [159] C. Müller, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, **2005**.
- [160] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209–20.
- [161] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [162] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [163] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. D. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [164] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.

- [165] Die Messungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durch T. Lenzer und K. Oum durchgeführt.
- [166] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 5th ed., **2004**.
- [167] Die verwendeten Chargen des Liganden waren entweder gekauft von TCI oder wurden hergestellt nach: a) A.J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H.A. Craig, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534; b) L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem* **2007**, *3*, No. 22.
- [168] Die ee-Werte wurden durch analytische HPLC bestimmt: Daicel Chiralpak IB-Säule, Eluens Hexan/iPrOH 90:10, 0.8 mL Fluss.
- [169] Säulenspezifikationen: Kromasil 100 C18 RP-Säule, Säulenlänge 250 mm, Säulendurchmesser 20 mm, Korngröße 7 μm . Vorsäule: Kromasil 100 C18 RP-Säule, Säulenlänge 50 mm, Säulendurchmesser 20 mm, Korngröße 5 μm .
- [170] Das Edukt wurde synthetisiert nach: D. P. Curran, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3142–3147.
- [171] Das Edukt wurde synthetisiert nach: Z. Novak, G. Timari, A. Kotschy, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7509–7513.
- [172] Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- [173] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Universität Göttingen, **1996**.
- [174] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

Danksagung

Ein ganz großes Dankeschön geht an alle Mitarbeiter der unterschiedlichen Analytik-Abteilungen: Mit Abstand allen voran Martin Weitemeyer, Christiane Siebert, Carola Zolke und das geistige Oberhaupt der NMR-Abteilung, Reinhard Machinek, für das Aufnehmen jedweder *”Ich-weiss-es-ist-halb-vier-aber-wenn-ich-heute-noch-das-¹H-und-evtl-das-¹³C-bekäme-wäre-das-super”*-Spektren und vor allem für die letzten sechs Monate der Dissertation, in der ich jeden Tag mit gefühlten 3-4 vollen Charakterisierungen das 300er, 500er und 600er lahmgelegt habe. Györgyi Sommer-Udvarnoki, Gabriele Krökel, Frank Hambloch und Holm Frauendorf danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, auch wenn gelegentlich das MS-Roulette zuschlug. Ich danke Evelyn Pfeil für das Messen der Drehwerte, IR- und UV-Spektren, sowie Olaf Senge für die Bestimmung der *ee*-Werte, das Ermitteln der Trennbedingungen jeglicher Substanzmischungen und für die Gefahr, der er seine Säulen für mich ausgesetzt hat (*”Triethylamin in der Probe? Ach das sind doch nur ein paar Mikroliter. Die Säulen müssen das aushalten...”*). Außerdem möchte ich Martina Pretor für die Unterstützung während der Vorlesungsvor- und -nachbereitungen und ihre Hilfe bei jeglichen Computerproblemen danken. Zusätzlich möchte ich mich ganz herzlich bei Rainer Oswald bedanken, ohne dessen Hilfe die theoretischen Untersuchungen nicht möglich gewesen wären. Der GWDG danke ich für die Bereitstellung der Rechenressourcen zur Durchführung der DFT-Untersuchungen.

Für das Korrekturlesen danke ich - allen voran - Simone Dietz (*”Ich hätte da nochmal 70 Seiten Ex-Teil, bist du mit den ersten 60 schon durch?”*) sowie Christian Ducho, Tim Hungerland, Kawon Oum und Thomas Lenzer. Außerdem geht ein Gruß an Matthias Bischoff für die interessante Zeit, in der wir beide das SFB-Büro unser Heim nennen durften.

Ich danke Kawon Oum und Thomas Lenzer für den netten Empfang in Siegen und die unbürokratische Zusammenarbeit.

Großer Dank für die Leihgaben an Chemikalien, ähem, den *”Wissenstransfer”* der Abteilungen Ackermann/Tietze gehen an Andreas Althammer, Sabine Fenner & Harish Kumar. Zusätzlich möchte ich Andi für das sonntägliche Frühstück (um halb 10!), die Münchner Anekdoten und die tieferen Einblicke in das Leben eines Exilbayern danken.

Für die nette Unterhaltungen, die Toleranz gegenüber jeglichen musikalischen Ausfällen meinerseits (*”Na Pinky wot di Brain, na Pinky...”*) und die angenehme Laboratmosphäre über die letzten drei Jahre danke ich Matthias Bischoff, Nina Schützenmeister, Simone Dietz und Arne Heins. Zusätzlich geht Dank an Simone für die allgemeine

Laborbespaßung, das stoische Ertragen meiner manisch-depressiven Phasen (" *Simone, mein Leben ist so s****e*") und die zahlreichen heiteren Anekdoten aus ihrem farbenfrohen Kasseler Freundes-/Familienkreis. Christian Raith und Tim Hungerland danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit beim gemeinsamen Betreuen der dräuenden Lehrveranstaltungen. Meinen Kommilitonen Matthäus Kopczynski und Tobias Beck danke ich für die Gesellschaft samt fachlichen wie auch nichtfachlichen Ratschlägen während der letzten drei Jahre. Danke an Daniel Werz und Christian Ducho für nachmittägliche/abendliche Diskussionen auf den Institutsfluren, beim Mittag oder einem Bier, erhellende Momente und allerlei Interessantes. Außerdem danke ich allen anderen Mitgliedern der Abteilungen Tietze und Werz, die mir immer in chemischen und menschlichen Belangen beseite gestanden und die Zeit in der Uni im Flug haben vergehen lassen.

Die Düsseldorfer Crew bleibt immer noch unvergessen: Angefangen bei Christian Löffel-send, dem empathischsten Menschen, den ich kenne, der nicht müde wird, uns gegenüber sein eigenes RPG anzupreisen; Thomas Decker aka der "Realschüler", dessen Konversationen - ob nun ernst gemeint oder auch nicht - und seinen Wandel vom Rebell zum Pseudospießer ich miterleben durfte (" *Also, in meinen neuen Caddy passen...*"); Oliver Hackmann, dem ich vor allem für jegliche Kult-Runden bis um fünf/halb sechs und den allgemeinen Kokolores danken möchte; Christine Beilstein, Nadine Stiller und ganz besonders Paul Filippow als letzter verbliebener Haufen der Schloßgymnasiums-Mannschaft, auch wenn ich mir bei Nadine zu meiner Schande niemals sicher war, wo sie genau wohnte.

Ich möchte mich ganz herzlich beim Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des deutschen Volkes für die ideelle und finanzielle Unterstützung während der Promotion bedanken.

Für die vorbehaltlose Unterstützung in allen Lebenslagen danke ich ganz besonders meinen Eltern, ohne deren Unterstützung diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre.

Den größten Dank schulde ich jedoch Svenia, die die letzten zwei Jahre die beste Vorkosterin (kulinarisch wie auch musikalisch), Partybegleiterin und DJ-Groupie, wachsames Auge, psychische Aufbauhilfe, Serienmitfiebernde und nicht zuletzt Mitbewohnerin auf unserer 80 €-Couch war, die man sich vorstellen konnte. Dankeschön für alles. Das Versprechen habe ich übrigens gehalten.

Meine akademischen Lehrer waren u.a. die folgenden Professoren und Dozenten:

G. Beuermann, P. Botschwina, J. Brockmöller, A. de Meijere, H. Desel, U. Diederichsen, G. Eckold, I. Fleming, M. Gaunt, C. Griesinger, U. Klingebiel, T. Lenzer, S.V. Ley, J. Magull, F. Meyer, N.C. Mösch-Zanetti, E. Oetjen, I. Patterson, H.W. Roesky, K. Samwer, S. Schmatz, C. Schulzke, G.M. Sheldrick, M. Suhm, J. Troe, L.F. Tietze, S. Tsogoeva, A. Zeeck und W. Zimmermann.

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Marcel Alexander Diefert
Geburtsdatum: 7. 8. 1981
Geburtsort: Düsseldorf
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

SCHULAUUSBILDUNG

1988 - 1992 Evangelische Gemeinschaftsgrundschule, Düsseldorf-Benrath
1992 - 1998 Schloßgymnasium Düsseldorf-Benrath
1998 - 1999 Lincoln High school, Lincoln, Nebraska, USA
1999 - 2001 Schloßgymnasium Düsseldorf-Benrath
5/2001 Allgemeine Hochschulreife

HOCHSCHULAUUSBILDUNG

seit 10/2002 Studium der Chemie an der Georg-August-Universität, Göttingen
10/2004 Diplomvorprüfung, Note "sehr gut"
10/2005 - 2/2006 Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. S.V. Ley an der University of Cambridge, Cambridge, Großbritannien.
Studies towards the total synthesis of Lyngbouillose
7/2006 - 1/2007 Diplomarbeit unter Leitung von Prof. L.F. Tietze an der Georg-August-Universität, Göttingen
Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Domino-Amidierungs-Michael-Reaktion für die Synthese von Cephalotaxin
5/2007 Diplomprüfung, Note "mit Auszeichnung"
7/2007 - 5/2010 Promotion unter Leitung von Prof. L.F. Tietze an der Georg-August-Universität, Göttingen
Tetrasubstituierte helicale Alkene als molekulare Schalter – Synthese durch Pd-katalysierte Dominoreaktionen und photochemische Untersuchung
7/9/2010 Disputation

