

**Untersuchungen zur Synthese
fluoreszenzaktiver aromatischer Polyzyklen
durch Palladium-katalysierte Domino-C–H-Aktivierungen**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm der

Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Christoph Eichhorst

aus Lübeck

Göttingen, 2014

Betreuungsausschuss:

Prof. Dr. Dr. *h.c.* L. F. Tietze

Prof. Dr. L. Ackermann

Mitglieder der Prüfungskommission:

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

Koreferent: Prof. Dr. L. Ackermann

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. U. Diederichsen

Prof. Dr. H. Laatsch

Prof. Dr. C. Steinem

Dr. A. Breder

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Oktober 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2011 bis September 2014
unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. *h.c.* L. F. Tietze angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. *h.c.* L. F. Tietze
für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung der hervorragenden Arbeitsbedingungen und
die gewährte Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit. Außerdem danke ich sehr herzlich für seine
Unterstützung und Förderung sowie sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

„A Fast Way to Fluorescence: A Fourfold Domino Reaction to Condensed Polycyclic Compounds“:

L. F. Tietze, C. Eichhorst, T. Hungerland, M. Steinert, *Chem. Eur. J.* **2014**, *early view*.

„An Efficient Domino Sonogashira/Double Carbopalladation/C–H Activation Leading to Fluorescent Polycyclic Aromatic Hydrocarbons“:

L. F. Tietze, C. Eichhorst, *Heterocycles* **2014**, *accepted*.

Publikationen unter Beteiligung des Autors dieser Arbeit:

„Efficient Synthesis of Helical Tetrasubstituted Alkenes as Potential Molecular Switches: A Two-Component Palladium-Catalyzed Triple Domino Process“:

L. F. Tietze, T. Hungerland, C. Eichhorst, A. Düfert, C. Maaß, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3668–3671.

„A facile synthesis of 3-substituted benzofurans and indoles through a palladium-catalyzed domino carbopalladation/CH-activation/isomerization process“

L. F. Tietze, T. Hungerland, J. Ammermann, C. Eichhorst, S. O. Reichmann, D. Stalke, *J. Indian Chem. Soc.* **2013**, *90*, 1537–1555.

Inhalt

1 Allgemeiner Teil	10
1.1 Einleitung	10
1.2 Domino-Reaktionen	11
1.3 Sonogashira-Reaktion	14
1.4 Carbopalladierung	16
1.5 C–H-Aktivierung.....	19
1.6 Fluoreszenz.....	24
2 Aufgabenstellung	30
2.1 Bisherige Forschungsergebnisse in der Arbeitsgruppe Tietze	30
2.2 Zielsetzung und Planung dieser Arbeit	36
3 Ergebnisteil.....	39
3.1 Untersuchungen zur Synthese von fluoreszenzaktiven Polyzyklen des Typs 107	39
3.1.1 Synthese des Dialkins 109a	39
3.1.2 Synthese der Aryliodide 108a und 108b	40
3.1.3 Synthese der Polyzyklen 107a-f durch die Domino-Reaktion	41
3.1.4 Mechanistische Überlegungen	45
3.1.5 Diskussion ausgewählter analytischer Daten von Verbindung 107b	46
3.1.6 Untersuchung der Fluoreszenz am Beispiel von Verbindung 107d	49
3.1.7 Untersuchungen zur Synthese dimerer Strukturen	51
3.2 Untersuchungen zur Synthese von fluoreszenzaktiven Polyzyklen des Typs 110	54
3.2.1 Synthese der Aryliodide vom Typ 111	55
3.2.2 Synthese der Dialkine vom Typ 112	56
3.2.3 Synthese der Polyzyklen 110a-i durch die Domino-Reaktion	57
3.2.4 Mechanistische Überlegungen	66
3.2.5 Diskussion ausgewählter analytischer Daten von Verbindung 110a	68
3.2.6 Untersuchung der Fluoreszenz am Beispiel von Verbindung 110a	71
3.2.7 Untersuchung der dynamischen Eigenschaften am Beispiel von Verbindung 110a	73
3.2.8 Untersuchungen zur Synthese weiterer Aryliodide vom Typ 111	74
3.2.9 Untersuchungen zur Synthese funktionalisierter Fluoreszenzfarbstoffe	76
3.2.10 Untersuchungen zur Synthese dimerer Strukturen	76
3.3. Untersuchungen zur Synthese von hydrophilen Polyzyklen des Typs 114	78
3.3.1 Synthese der Domino-Vorläufer vom Typ 115	78
3.3.2 Synthese der Polyzyklen 114a-g durch die Domino-Reaktion	80
3.3.3 Untersuchungen zur enantioselektiven Synthese	83

3.4 Untersuchungen zur Synthese von Polyalkenen mit tetrasubstituierten Doppelbindungen	85
3.4.1 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 116	85
3.4.2 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 117	87
3.4.3 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 118	89
3.4.4 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 119	90
3.4.5 Untersuchungen zur Synthese von Trialkenen des Typs 120	92
4 Zusammenfassung	95
5 Ausblick	98
6 Experimenteller Teil.....	99
6.1 Allgemeine Methoden	99
6.2 Synthese der Polyzyklen des Typs 107	101
6.2.1 Synthese des Dialkins 109a	101
6.2.2 Synthese der Aryliodide 108a und 108b	102
6.2.3 Synthese der Substrate 107a-f durch die Domino-Reaktion	106
6.2.4 Synthese des Tetraalkins 136	113
6.3 Synthese der Polyzyklen des Typs 110	114
6.3.1 Synthese der Aryliodide 111a-c	114
6.3.2 Synthese der Dialkine 112a-j	123
6.3.3 Synthese der Dialkine 151b-k durch die Sonogashira-Reaktion.....	152
6.3.4 Synthese der Polyzyklen 110a-i durch die Domino-Reaktion	165
6.3.5 Synthese weiterer Aryliodide vom Typ 111	176
6.3.6 Synthese funktionalisierter Polyzyklen vom Typ 161	179
6.3.7 Synthese des Dimers 162	181
6.4 Synthese der Polyzyklen des Typs 114	184
6.4.1 Synthese der Dialkine 115a-g	184
6.4.2 Synthese der Polyzyklen 114a-g durch die Domino-Reaktion	220
6.4.2 Synthese des Ketons 172	233
6.5 Untersuchungen zur Synthese der tetrasubstituierten Polyalkene 116-120	234
6.5.1 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 116	234
6.5.2 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 117	238
6.5.3 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 119	243
6.5.4 Untersuchungen zur Synthese von Trialkenen des Typs 120	251
7 Anhang	254
7.1 Kristallstrukturdaten.....	254
7.2 Abkürzungsverzeichnis	255
7.3 Literaturverzeichnis.....	257

7.4 Danksagungen	262
7.5 Lebenslauf	264

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Ein effizienter Weg zum Zielmolekül in möglichst wenigen Einzelschritten und ohne aufwändige Isolierung der jeweiligen Zwischenstufen ist das Ziel jeder organischen Synthese. So sollen komplexe organische Moleküle aus möglichst simplen Vorläufern erzeugt und diese dann in wenigen Reaktionsschritten zu den gewünschten Verbindungen, Naturstoffen oder funktionalen Substanzen, umgewandelt werden. Dies ist nicht nur im Hinblick auf die Ökonomie der Synthese von Belang, da Arbeitsschritte eingespart werden. Auch in ökologischer Hinsicht ist ein solches Ziel wünschenswert, da die Ersparnis an Arbeitsaufwand einhergeht mit der Ersparnis an Reagenzien, Lösungsmitteln und Energie, die für mehrere Reaktionen und die erforderlichen Aufarbeitungsschritte notwendig wären.

Eine Möglichkeit, zu einer solchen verkürzten Synthese zu gelangen, stellen Domino-Reaktionen dar. Sie erlauben es, mehrere Reaktionen in einer zu kombinieren, wobei keine intermediäre Aufarbeitung notwendig ist. Damit vereinfacht sich die Synthese um einen oder mehrere Schritte und die geforderte Einsparung von Arbeitsaufwand und Material kann erreicht werden.

Eine Weiterentwicklung der Effizienz dieser Methode kann durch übergangsmetallkatalysierte Domino-Reaktionen erfolgen. Da Katalysatoren nur in geringen Mengen benötigt werden, verringert deren Einsatz den Materialverbrauch um ein Vielfaches. Zudem eröffnen gerade übergangsmetallkatalysierte Reaktionen den Zugang zu vielfältigen Transformationen, welche die Synthese neuer, komplexer Strukturen ermöglichen.

Im Bereich der übergangsmetallkatalysierten Reaktionen spielen insbesondere C–H-Aktivierungen eine Schlüsselrolle. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Kreuzkupplungsreaktionen ermöglichen sie die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ohne die vorherige Funktionalisierung eines der Kupplungspartner.

Alle erwähnten Konzepte zeichnen sich durch ihre Effizienz aus. Demnach ist es erstrebenswert, eine Kombination dieser Methoden zu erreichen und über eine Domino-C–H-Aktivierung zur Synthese von Naturstoffmotiven oder funktionalen Materialien zu gelangen.

In der Forschungsgruppe Tietze konnten hierzu bereits entsprechende Erfolge in der Synthese tetrasubstituierter Alkene erzielt werden, die als potenzielle molekulare Schalter von besonderem Interesse sind.¹⁻³ Daneben ermöglichten Domino-C–H-Aktivierungen einen synthetischen Zugang zu Indolen und Benzofuranen⁴ sowie zu Acenaphthylenen.⁵

Ziel dieser Arbeit war es, Domino-C–H-Aktivierungen zu entwickeln, die zu fluoreszenzaktiven aromatischen Polyzyklen führen. Des Weiteren sollte die Möglichkeit einer Synthese helikaler tetrasubstituierter Polyalkene über diese Methode untersucht werden.

1.2 Domino-Reaktionen

Domino-Reaktionen stellen eine effektive Methode dar, um aus einfachen Grundbausteinen in möglichst wenigen Schritten komplexe Strukturen zu erzeugen, wobei eine Aufarbeitung der intermediär entstehenden Verbindungen entfällt.

Nach L. F. Tietze ist eine Domino-Reaktion definiert als „die Durchführung zweier oder mehrerer bindungsbildender Transformationen unter identischen Reaktionsbedingungen, in der die letzte Transformation jeweils an der im vorangegangenen Teilschritt entstandenen Funktionalität erfolgt.“⁶

Demnach unterscheidet sich der Begriff der Domino-Reaktion von dem ebenfalls häufig verwendeten Terminus der Tandem-Reaktion, die nicht dem Grundgedanken des Domino-Konzepts genügt, wonach jeder Schritt des Domino-Prozesses erst durch die ihm vorausgehende Transformation ermöglicht wird. Auch die Bezeichnung Kaskaden-Reaktion ist irreführend, da sie für zahlreiche andere chemische Prozesse verwendet wird (z.B. photochemische Reaktionen).

Die Verwendung von Domino-Reaktionen in der organischen Synthese bietet gegenüber herkömmlichen Methoden einige Vorteile: Wenn die Ausgangsstoffe des Domino-Prozesses leicht herzustellen sind, können über die Zusammenfassung von zwei oder mehr Reaktionsschritten die jeweiligen Einzelreaktionen samt Aufarbeitung eingespart und somit die Syntheseroute verkürzt werden. Damit ist das Konzept der Domino-Reaktion sowohl in ökonomischer als auch in ökologischer Hinsicht gewinnbringend. Hinzu kommt, dass die Bildung komplexer Strukturen aus einfachen Substraten ein wünschenswertes Syntheseziel darstellt, wobei die Einführung verschiedenster Funktionalitäten über einen einzelnen Prozess eine ebenso anspruchsvolle wie elegante Methode ist. Je mehr bindungsbildende Einzelschritte in einen Domino-Prozess integriert werden können, umso vorteilhafter ist dabei die Domino-Reaktion.

Eine genauere Klassifizierung der Domino-Reaktionen erfolgt über die Art der Einzelschritte. Besteht ein Domino-Prozess aus Einzelreaktionen desselben Typs, so spricht man von einer Homo-Domino-Reaktion. Sind die Einzelreaktionen verschiedener Art, so handelt es sich um eine Hetero-Domino-Reaktion. Beispiele für Typen von Einzelreaktionen, die in einer Domino-Reaktion kombiniert werden können, sind: kationische, anionische, radikalische, perizyklische oder auch Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen. In der Forschungsgruppe Tietze liegt der Fokus der aktuellen Forschung vor allem auf Palladium-katalysierten Domino-Reaktionen.

Domino-Reaktionen sind kein künstliches Konzept: In der Natur finden sich zahlreiche Beispiele für die Umsetzung von chemischen Reaktionen, die zu einem Domino-Prozess zusammengefasst sind. So enthalten unter anderem die Biosynthesen zahlreicher Alkaloide sowie des Porphyrin-Derivats Uroporphyrinogen III (**2**) (einem Vorläufer u.a. des Häm und des Chlorophylls) allesamt natürliche Domino-Reaktionen (Abbildung 1).^{7,8}

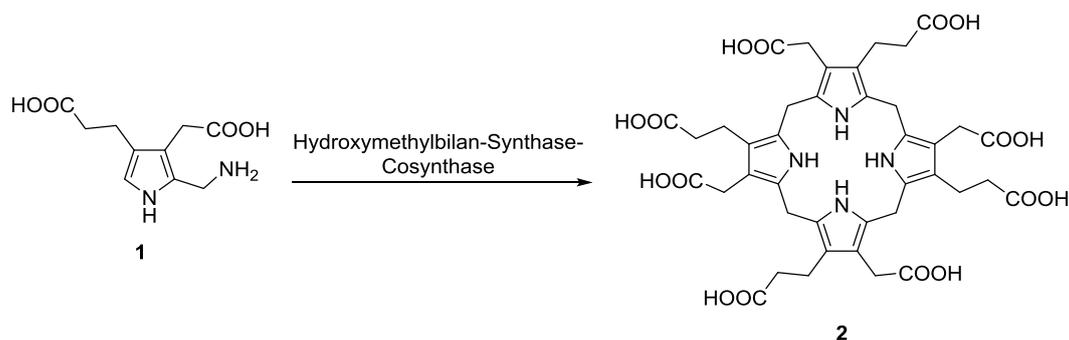


Abbildung 1: Biosynthese von Uroporphyrinogen III (**2**).^{7,8}

Als Beispiel einer Domino-Reaktion in der Totalsynthese sei hier die von Pattenden *et al.* entwickelte radikalvermittelte Domino-Zyklisierung konjugierter Elektrophore vom Typ **8** genannt, welche als Bausteine in der Synthese von Steroiden und anderen annelierten Polyzyklen dienen können (Abbildung 2).⁹

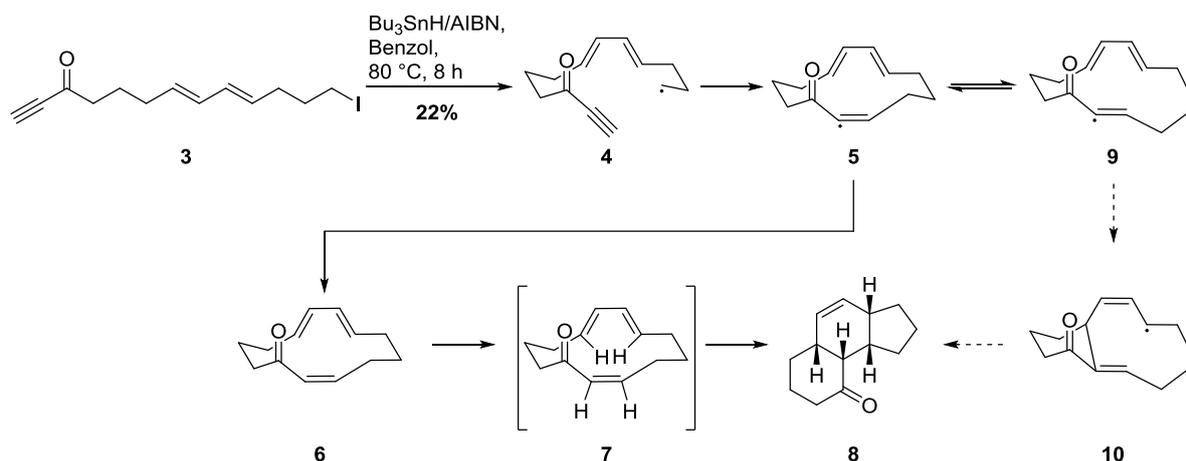


Abbildung 2: Domino-Zyklisierung zur Synthese von Steroidbausteinen des Typs **8**.⁹

Die Reaktion beginnt mit der Bildung des Radikals **4**, ausgelöst durch den Radikalstarter AIBN/ Bu_3SnH . In einer 13-*endo-dig*-Zyklisierung wird aus Verbindung **4** Radikal **5** erzeugt, welches nach Quenchen des Radikals zu Alkatrien **6** reagiert. In einer *in situ* erfolgenden intramolekularen Diels-Alder-Reaktion wird in 22% Ausbeute ausschließlich das *cis,syn,cis*-Diastereomer **8** über den *endo*-artigen Übergangszustand **7** gebildet. Eine ebenfalls denkbare radikalvermittelte Domino-6-*exo-trig*/5-*exo-trig*-Zyklisierung von **5**, welche über die Radikale **9** und **10** ebenfalls zu Produkt **8** führt, ist aufgrund dieser Diastereoselektivität unwahrscheinlich.^{8,9}

In der Forschungsgruppe Tietze liegt der Fokus neuerer Arbeiten auf Palladium-katalysierten Domino-Reaktionen. So konnten eine Reihe von Naturstoffen und deren Analoga sowie funktionale organische Moleküle wie tetrasubstituierte Alkene über entsprechende Domino-Reaktionen synthetisiert werden. Ein Beispiel ist die 2014 publizierte Synthese der Naturstoffe (–)-Blennolid C (**17**) und

(–)-Gonytolid C (**18**), welche beide über eine Domino-Wacker/Carbonylierung/Methoxylierung zugänglich gemacht wurden (Abbildung 3).¹⁰

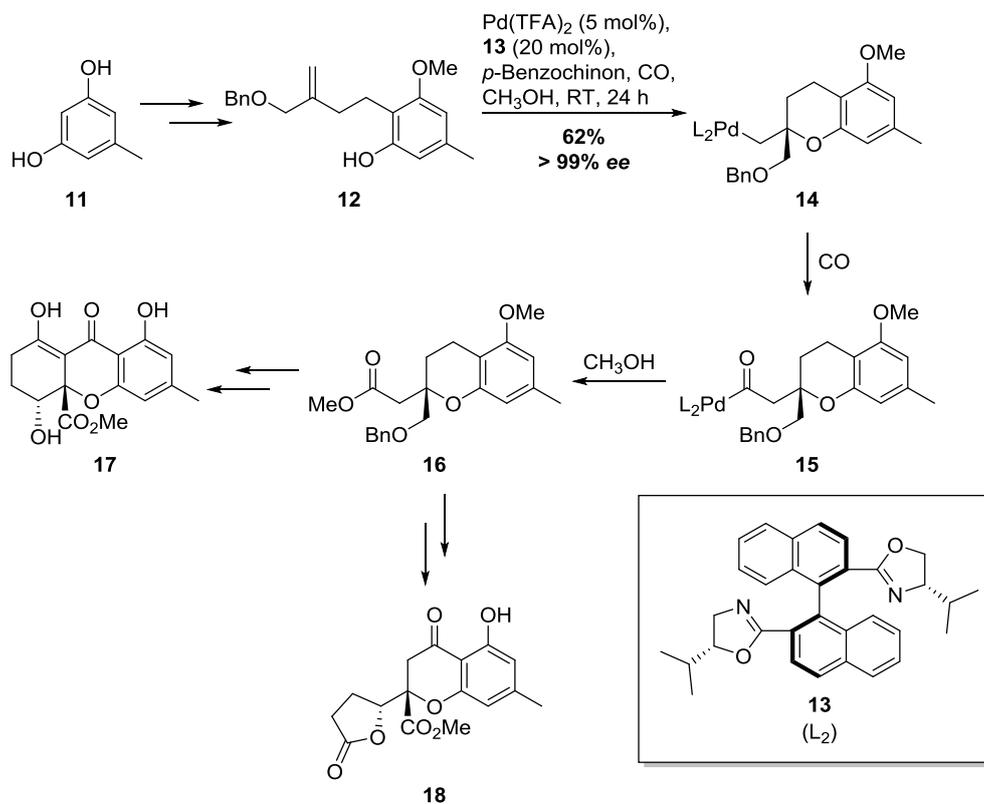


Abbildung 3: Synthese von (–)-Blennolid C (**17**) und (–)-Gonytolid C (**18**) über eine Domino-Wacker/Carbonylierung/Methoxylierung.¹⁰

Die Synthese erfolgte ausgehend vom kommerziell erhältlichen Orcinol (**11**), welches in sechs Stufen zum Domino-Vorläufer **12** umgesetzt wurde. Die Domino-Reaktion wurde mit 5 mol% $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ und 20 mol% des (*S,S*)-BOXAX-Liganden **13** in Methanol unter einer CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Reoxidans für den Wacker-Prozess diente *para*-Benzochinon. Der Domino-Mechanismus beginnt mit einer Wacker-Oxidation des Domino-Vorläufers **12** zu Heterozyklus **14**. Eine anschließende CO-Insertion liefert Carbonyl-Intermediat **15**, welches mit Methanol zu Methyl ester **16** reagiert. **16** wiederum diente als Ausgangsmaterial sowohl für die Synthese von (–)-Blennolid C (**17**) als auch von (–)-Gonytolid C (**18**). Bemerkenswert ist die hohe Enantioselektivität der Reaktion: Die Untersuchung verschiedener Derivate des (*S,S*)-BOXAX-Liganden ergab, dass 62% Ausbeute und über 99% Enantiomerenüberschuss erzielt werden konnten, wenn das *iso*-Propyl-Analogon **13** verwendet wurde.

1.3 Sonogashira-Reaktion

Die Sonogashira-(Hagihara-)Reaktion gehört zur Klasse der Kreuzkupplungsreaktionen. Innerhalb dieser Gruppe von Reaktionen stellt sie eine Ausnahme dar, da sich die Sonogashira-Reaktion ausschließlich zum Kuppeln von Alkinen mit aromatischen und olefinischen (Pseudo-)Halogeniden eignet und damit im Gegensatz zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen eine beschränkte Substratbreite besitzt.

1975 veröffentlichten Sonogashira *et al.* eine Variante der Castro-Stephens-Kupplung, die mit nur katalytischen Mengen einer Kupfer-(I)-Verbindung sowie katalytischen Mengen an Palladium(II) die Kupplung von terminalen Alkinen mit Arylhalogeniden ermöglichte. Damit entfiel der zuvor nötige stöchiometrische Einsatz der extrem stoßempfindlichen, explosiven Kupferacetylide.¹¹ Daneben zeichnet sich die Sonogashira-Reaktion durch eine Reihe weiterer Vorteile aus: So sind in den meisten Fällen Umsetzungen bei Raumtemperatur möglich, womit eine extrem hohe Toleranz der Reaktion gegenüber funktionalen Gruppen einhergeht. Ferner werden nur geringe Katalysatorbeladungen benötigt und auch große Ansätze lassen sich noch in guten Ausbeuten umsetzen. Des Weiteren ist die Reaktion relativ unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit und zum Teil auch gegenüber Luft. Einschränkungen ergeben sich lediglich durch unreaktive Arylhalogenide und sterisch überfrachtete Alkine, die bei höheren Temperaturen umgesetzt werden müssen. Bei der kupferkatalysierten Variante können außerdem Nebenreaktionen wie die Glaser-Kupplung auftreten.¹²

Der Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplung ähnelt dem der anderen Kreuzkupplungsreaktionen (Abbildung 4). Aus einer Palladium(0)- oder Palladium(II)-Verbindung (üblicherweise $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) wird zunächst die aktive Palladium(0)-Katalysatorspezies gebildet. Es folgt die oxidative Addition an ein Aryl- oder Alkenyl-Halogenid. Die daraus entstehende Palladium(II)-Verbindung reagiert in einem Transmetallierungsschritt mit einem Kupferacetylid zum entsprechenden Palladium(II)-Alkynyl-Komplex, welcher nach reduktiver Eliminierung das Kupplungsprodukt freigibt. Die verbleibende Palladium(0)-Spezies wiederum steht für weitere Transformationen zur Verfügung. Das Kupferacetylid wird durch die *in-situ*-Umsetzung eines terminalen Alkins mit einer Aminbase (HNEt_2 , NEt_3 , $(i\text{Pr})_2\text{NEt}$ o.ä.) und katalytischen Mengen Kupfer(I)-Bromid oder -Iodid gewonnen. Möglich ist auch eine kupferfreie Transformation, wobei hier eine stärkere Base erforderlich ist, um das terminale Alkin zu deprotonieren (z.B. $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$). Die Sonogashira-Reaktion liefert die besten Ergebnisse mit Aryliodiden und -triflaten. Bromide und Chloride sind weniger reaktiv und erfordern höhere Temperaturen. Diese Chemoselektivität kann von Vorteil sein, da sie die Umsetzung von aromatischen Iodiden und Triflaten in Gegenwart von Bromiden und Chloriden erlaubt. Wie bereits erwähnt, zeichnet sich die Sonogashira-Reaktion durch eine hohe Toleranz vieler verschiedener funktionaler Gruppen aus. Diese spiegelt sich auch in der Natur des Alkin-Kupplungspartners wider, der sowohl Alkyl- und Aryl- als auch Alkenyl-Reste tragen

kann. Auch eine Umsetzung mit silylgeschützten Alkinen ist möglich, sodass nach einer möglichen Entschützung ein terminales Alkin zur Verfügung steht.

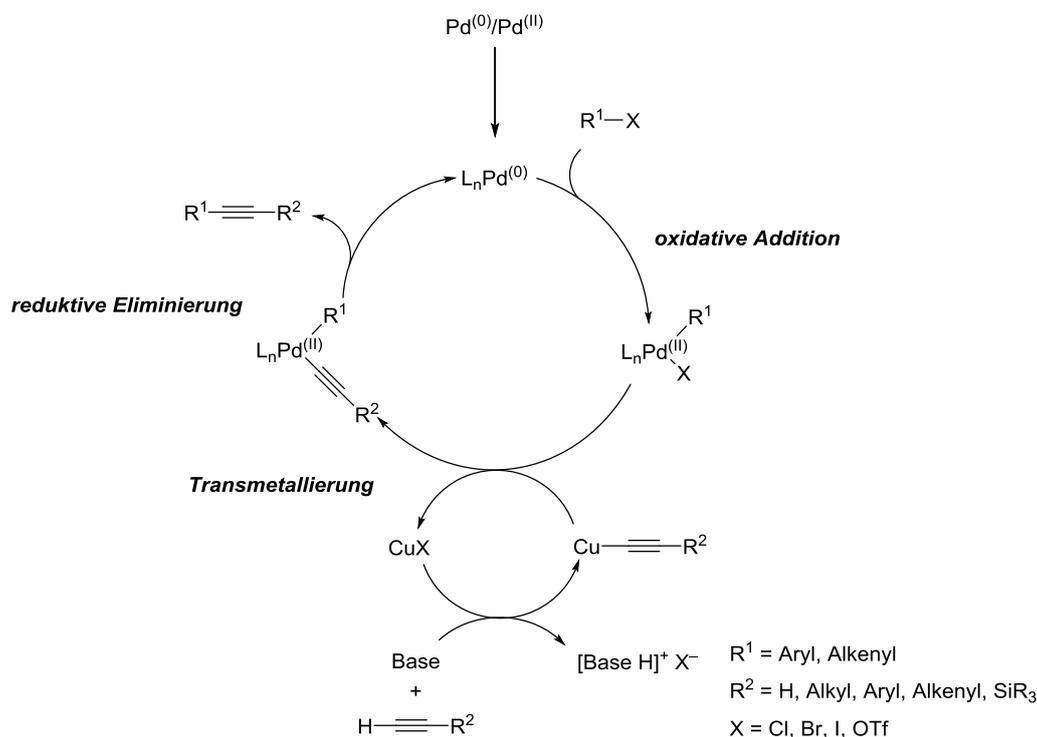


Abbildung 4: Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplung.¹²

Eine interessante Anwendung der Sonogashira-Kupplung findet sich in den Arbeiten von Müller *et al.*¹³ Über eine Eintopf-Multikomponenten-Reaktion mit einer Sequenz aus Sonogashira- und Glaser-Kupplungen sowie anschließender Zyklisierung konnten einfache Aryliodide (**20**) mit Trimethylsilylacetylen (**19**) über Dialkin-Intermediate des Typs **22** in 2,5-disubstituierte Furanen (**21**) umgewandelt werden (Abbildung 5).

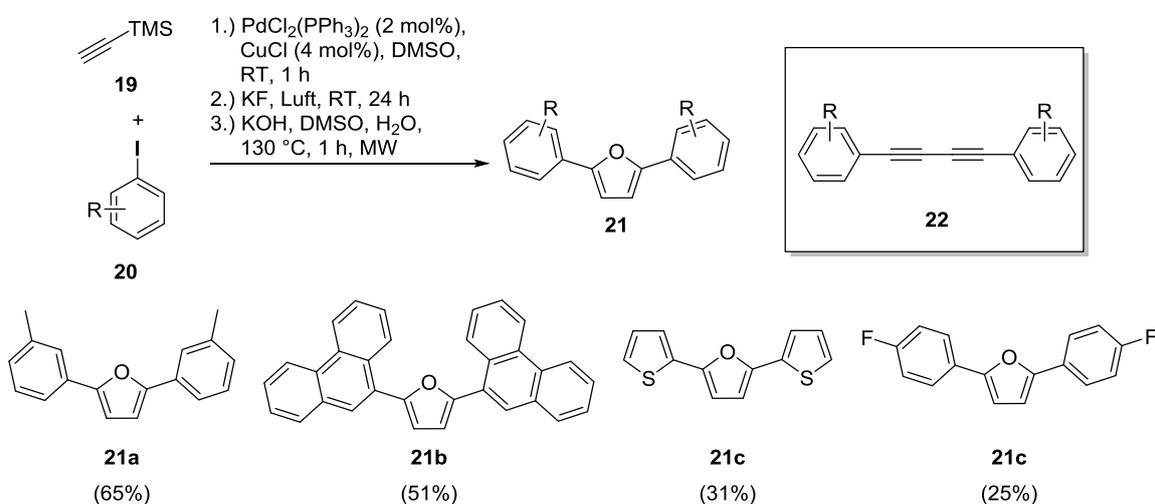


Abbildung 5: Synthese von 2,5-disubstituierten Furanen des Typs **21** über eine Eintopf-Sonogashira-Glaser-Zyklisierungssequenz (gezeigt ist eine Auswahl der synthetisierten Verbindungen).¹³

1.4 Carbopalladierung

Ein interessantes Instrument für C–C-Bindungsknüpfungen und vor allem Zyklisierungsreaktionen stellt die Carbopalladierung dar. Bei diesem Reaktionstypus handelt es sich um die Addition einer Palladium-Kohlenstoff-Spezies an eine C–C-Mehrfachbindung (Abbildung 6).¹⁴

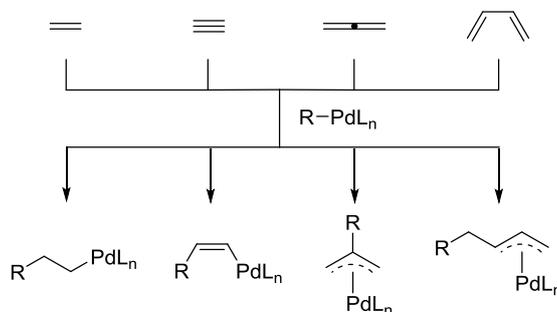


Abbildung 6: Addition von Palladium-Kohlenstoff-Verbindungen an C–C-Mehrfachbindungen (Carbopalladierung).

In der Folge kann eine Reihe weiterer Umsetzungen der entstehenden Palladium-Spezies erfolgen (Abbildung 7): So ist die direkte Umsetzung mit einem Nukleophil durchführbar (A), ebenso wie eine Reaktion mit Carbonylverbindungen (B) und weiteren C–C-Mehrfachbindungen (C). Aber auch Eliminierungen einer Palladium-Hydrid-Spezies (D) sind möglich, sofern ein β -*syn*-ständiges Wasserstoffatom existiert (Heck-Reaktion). Des Weiteren bietet das Konzept der Domino-Reaktion die Möglichkeit, andere Palladium-katalysierte Transformationen (z.B. Kreuzkupplungen) auf die Carbopalladierung folgen zu lassen (E).

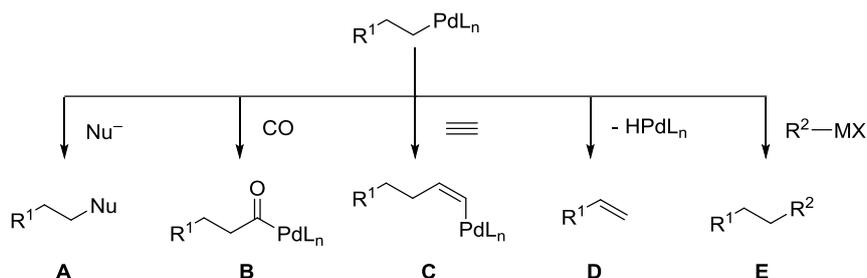


Abbildung 7: Mögliche Reaktionen infolge einer Carbopalladierung (vereinfachte Darstellung).

Der Mechanismus der Carbopalladierung erfolgt in einer strikten *syn*-Addition der Palladium-Spezies in die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Erklärt werden kann diese Selektivität, die insbesondere bei der Carbopalladierung von Alkinen von Bedeutung ist, durch einen konzertierten Mechanismus, bei dem ein unbesetztes *dsp*-Hybridorbital des Palladiums mit dem π -Orbital der C–C-Doppel- oder Dreifachbindung wechselwirkt. Gleichzeitig kommt es zur Interaktion des σ -Orbitals der Palladium-Kohlenstoff-Bindung mit dem antibindenden π^* -Orbital der Mehrfachbindung. Der Vorgang findet unter Erhalt der Stereoselektivität statt (Abbildung 8).¹⁵

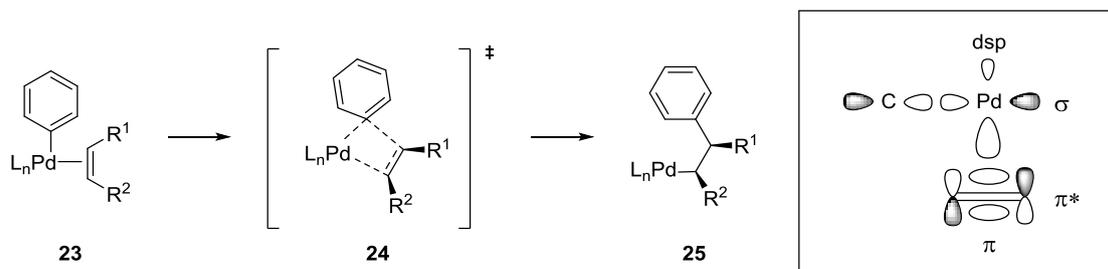


Abbildung 8: Erhalt der Stereoselektivität bei Carbopalladierungen.¹⁵

Die Regioselektivität der Carbopalladierung ist schwer vorherzusagen und hängt stark von Substituenteneffekten ab. Dabei spielen sowohl elektronische als auch sterische Faktoren eine Rolle. Eine vorhersagbare Selektivität gibt es hingegen bei intramolekularen Carbopalladierungen, die den Baldwin-Regeln zu Zyklisierungen unterliegen: In Abhängigkeit von der Größe des gebildeten Ringes kommt es entweder zu einer *exo-trig*- oder aber einer *endo-trig*-Zyklisierung (Abbildung 9).



Abbildung 9: Mögliche Ringbildungen infolge einer intramolekularen Zyklisierung.¹⁵

Während kleine bis mittlere Ringe dem *exo-trig*-Mechanismus von **26** zu **27** folgen, läuft die *endo-trig*-Zyklisierung von **28** zu **29** aufgrund der Spannung, die durch die Bildung der *Z*-Doppelbindung entsteht, erst bei größeren Ringen ab.^{15,16}

Von besonderem Interesse ist auch die Carbopalladierung von Alkinen, da diese den *syn*-selektiven Aufbau tetrasubstituierter Alkene ermöglicht. Gerade intramolekulare Reaktionen dieses Typs sind von Bedeutung, da hierbei zudem eine regioselektive Umsetzung erfolgt. Wie bereits in Abbildung 7 beschrieben, kann der Carbopalladierung außerdem eine große Anzahl an weiteren Palladium-katalysierten Reaktionen folgen. Diese Tatsache bietet die Möglichkeit zur Durchführung von Palladium-katalysierten Domino-Reaktionen mit einer oder mehreren Carbopalladierungen, der sich weitere Transformationen anschließen.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel einer solchen Domino-Reaktion lieferten Bäckvall *et al.* mit einer Domino-Carbozyklisierungs/Alkinylierungsreaktion (Abbildung 10).¹⁷ Hierbei beginnt der Mechanismus mit einer Insertion der katalytisch aktiven Palladium-Spezies in die Doppelbindung des Allens in Ausgangsstoff **30** und führt somit zu Dienyl-Palladium-Verbindung **31**. Diese reagiert in einer zweiten, intramolekularen Carbopalladierung mit der Dreifachbindung in **31**, wodurch die Vinyl-Palladium-Spezies **32** entsteht, welche nach Reaktion mit Alkin **33** und abschließender reduktiver Eliminierung zu Zielverbindung **34** umgesetzt wird. Die Transformation wurde unter oxidativen Bedingungen in einer Sauerstoffatmosphäre mit Benzochinon sowie Cobalt-Salophen als Reoxidantien durchgeführt. Damit konnte die katalytisch aktive Palladium(II)-Spezies wiedergewonnen und ein

Katalysezyklus etabliert werden. Die Reaktion wurde mit einer Reihe von Substraten durchgeführt, wobei unter modifizierten Bedingungen sogar interne Alkine als Substrate verwendet werden konnten. Insgesamt wurden so 23 Beispielverbindungen in Ausbeuten von bis zu 92% hergestellt.

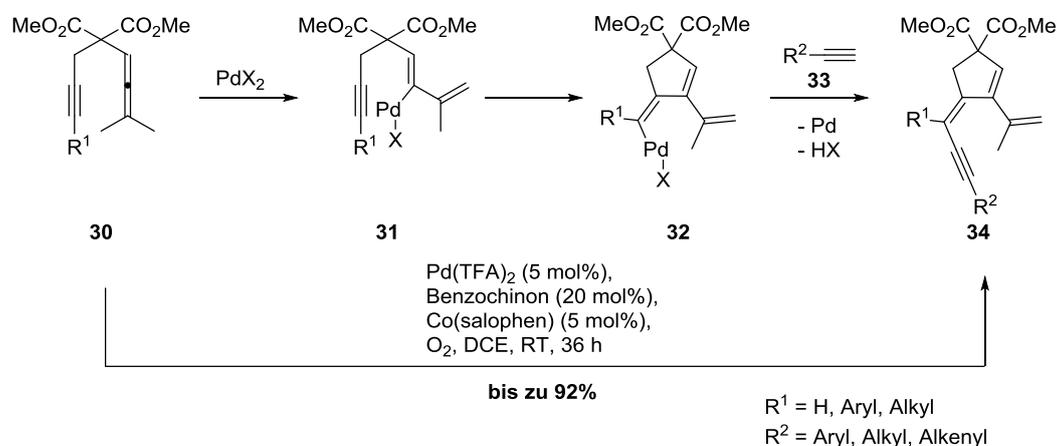


Abbildung 10: Domino-Carbozyklisierung/Alkinylierung nach Bäckvall.¹⁷

Das Beispiel verdeutlicht die Möglichkeit, mehrere Carbopalladierungen zu einem Domino-Prozess zusammenzufassen und diese Sequenz mit einer beliebigen Palladium-katalysierten Transformation zu beenden. Wie in Abbildung 10 dargestellt, konnte hierbei eine Dreifach-Domino-Reaktion, bestehend aus zwei Carbopalladierungen und einer terminierenden Palladium-katalysierten Alkinylierung, entwickelt werden.

1.5 C–H-Aktivierung

Unter dem Begriff der C–H-Aktivierung werden verschiedene Prozesse zusammengefasst, wie etwa die Funktionalisierung von Olefinen, die Aktivierung von C–H-Bindungen an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und die direkte Arylierung, also die C–C-Bindungsknüpfung unter Beteiligung von aromatischen Kohlenstoffatomen. In diesem Kapitel soll vor allem letztere beschrieben werden.

Die direkte Aktivierung von C–H-Bindungen ist von großem synthetischem Wert für die organische Chemie, da sie die unvermittelte Transformation relativ einfacher Substrate erlaubt. So muss bei einer herkömmlichen Kreuzkupplungsreaktion eine vorherige Funktionalisierung der eingesetzten Verbindungen vorgenommen werden, etwa, indem die entsprechende Organometallkomponente hergestellt wird. Dieser Schritt entfällt bei der C–H-Aktivierung und das Substrat kann direkt umgesetzt werden (Abbildung 11). Durch die Ersparnis von zusätzlichen Funktionalisierungs- und Aufarbeitungsschritten ist die C–H-Aktivierung damit sowohl ökonomisch als auch ökologisch deutlich eleganter als die herkömmliche Kreuzkupplungsreaktion.¹⁸

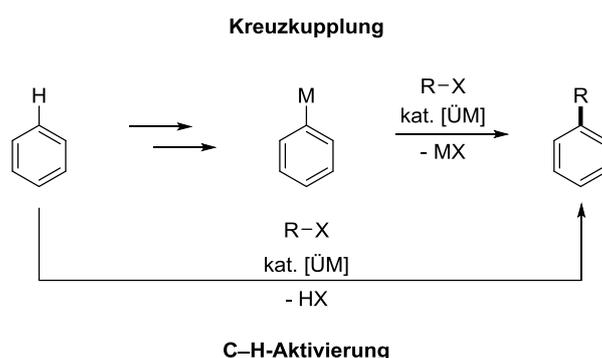


Abbildung 11: Vorzüge der C–H-Aktivierung gegenüber der klassischen Kreuzkupplung.

Eines der ersten Beispiele einer solchen C–H-Aktivierung wurde 1967 von Moritani und Fujiwara mit der Palladium-katalysierten Olefinierung von Benzol vorgestellt.¹⁹ Seither hat das Interesse an übergangsmetallkatalysierten Aktivierungen von C–H-Bindungen stetig zugenommen.

Die mechanistischen Aspekte des C–H-Aktivierungsprozesses sind noch nicht vollständig geklärt, da es offenbar Unterschiede in Abhängigkeit von Substrat, Katalysatormetall, Ligand, Lösungsmittel und allgemeinen Reaktionsbedingungen zu geben scheint. Für die Palladium-katalysierte direkte Arylierung werden hauptsächlich fünf mögliche Mechanismen diskutiert (Abbildung 12): So ist neben einem elektrophilen aromatischen Substitutionsmechanismus (A) auch ein S_E3 -Prozess (B) denkbar. Des Weiteren könnte die Aktivierung auch über eine σ -Bindungsmetathese (C) oder einen der Heck-Reaktion ähnelnden Mechanismus, bestehend aus einer Insertion des Palladiums in eine Doppelbindung des Benzolrings sowie anschließender Eliminierung einer Palladium-Hydrid-Spezies, ablaufen (D). Daneben wird auch eine oxidative Addition (E) diskutiert.²⁰

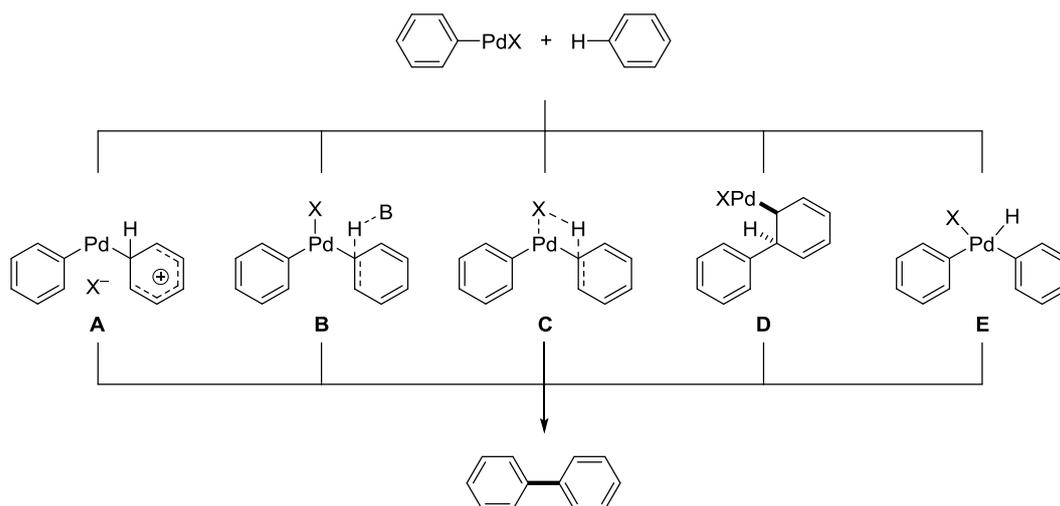


Abbildung 12: Diskutierte Mechanismen einer Palladium-katalysierten direkten Arylierung.²⁰

Untersuchungen zeigen, dass die Mechanismen einer konzertierten aromatischen Substitution (S_E3) sowie einer σ -Bindungsmetathese wahrscheinlich sind.¹⁸ So konnte der Heck-artige Prozess nach den Ergebnissen von entsprechenden intramolekularen Zyklisierungsreaktionen nicht bestätigt werden.²¹ Auch der Ablauf einer oxidativen Addition mit einer intermediär entstehenden Palladium(IV)-Verbindung wird mittlerweile weitgehend ausgeschlossen.¹⁸

Deuterierungsexperimente lieferten zudem Hinweise darauf, dass auch eine elektrophile aromatische Substitution weniger wahrscheinlich ist. So ergab die intramolekulare Arylierung von Verbindung **35** ein Gemisch aus dem Produkt der C–D-Aktivierung (**36**) und dem deuterierten Analogon (**36-d₁**), welches aus der entsprechenden C–H-Aktivierung resultiert (Abbildung 13).²² Der daraus berechnete kinetische Isotopeneffekt mit einem Wert von $k_H/k_D = 4.25$ liefert einen Anhaltspunkt dafür, dass der C–H-Bindungsbruch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Arylierung darstellt und somit entweder eine σ -Bindungsmetathese oder ein S_E3 -Prozess ablaufen. Ein ArS_E -Mechanismus kommt aus ebendiesen Gründen nicht infrage. Daneben lieferten Untersuchungen von Substituenteneffekten Gemische von Regioisomeren, die sich nicht mit den Erkenntnissen zur Regioselektivität von elektrophilen aromatischen Substitutionen in Einklang bringen lassen.²²

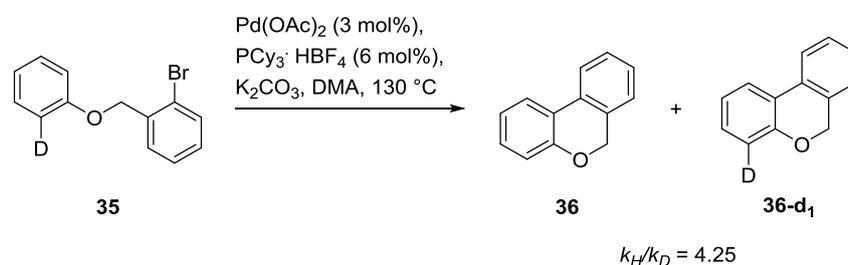


Abbildung 13: Deuterierungsexperiment zur mechanistischen Untersuchung der direkten Arylierung.²²

In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen wird auch ein basengestützter C–H-Aktivierungsprozess diskutiert. In einem konzertierten Metallierungs-Deprotonierungs-Prozess

(concerted metalation/deprotonation, CMD) wird hierbei das Proton des Aromaten unter Mitwirkung von Metall und eingesetzter Base (vorzugsweise Carbonat) abstrahiert (Abbildung 14). Der Mechanismus entspricht dabei ausdrücklich nicht dem der elektrophilen aromatischen Substitution.

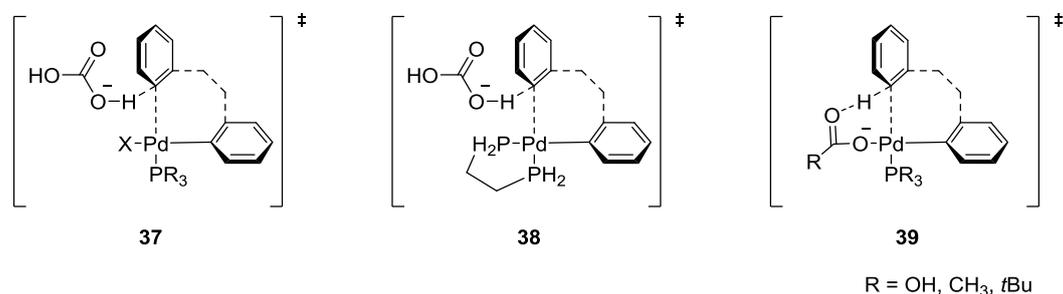


Abbildung 14: Basengestützte Mechanismen der C–H-Aktivierung.¹⁸

Diskutiert werden vor allem zwei grundlegende Mechanismen. Zum einen ist ein C–H-Aktivierungsprozess denkbar, bei dem in einem intermolekularen Protonen-Abstraktionsmechanismus das verwendete Carbonat als externe Base wirkt (**37**).^{18,23,24} Dieser Ablauf wird auch für sterisch anspruchsvolle sowie bidentate Phosphinliganden angenommen (**38**).²⁵ Zum anderen ist es auch möglich, dass das Carbonat als interne Base an das Palladium koordiniert und in einer intramolekularen Abstraktion die C–H-Bindung aktiviert (**39**). Dieser Prozess wird in ähnlicher Form auch für Acetate und Pivalate als Basen angenommen, wobei in letzterem Fall umstritten ist, ob das Pivalat nicht lediglich die Funktion eines Protonenshuttles zur Unterstützung des schlecht löslichen Carbonats übernimmt.^{26–29}

Problematisch bei Arylierungen ist die Herstellung einer Regioselektivität des C–H-Aktivierungsprozesses. In Abhängigkeit von der Art der Umsetzung stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung, um eine Regioselektivität zu erreichen. Die einfachste Möglichkeit ist die Durchführung intramolekularer C–H-Aktivierungen. Diese führen zu einer Zyklisierung und begrenzen daher ganz natürlich das Spektrum der möglichen Produkte. Des Weiteren ist die Ausnutzung sterischer Faktoren eine Möglichkeit. So können sterisch anspruchsvolle Gruppen am Substrat oder am Katalysatorkomplex eine Benachteiligung von schwerer zugänglichen Positionen bewirken. Ähnlich verhält es sich mit der Ausnutzung von elektronischen Faktoren: Die Wahl geeigneter Substituenten am Benzolring der C–H-Aktivierung ermöglicht eine gewisse Selektivität bei der Produktbildung.¹⁸ Dennoch sind diese Methoden in Hinblick auf die nur eingeschränkte Substratbreite eher unelegant. Einen Ausweg bietet die Verwendung von dirigierenden Gruppen. Hierbei handelt es sich in der Regel um Funktionalitäten mit Lewis-basischen Heteroatomen, die das Katalysatormetall koordinieren und somit in die räumliche Nähe der zu aktivierenden C–H-Bindung bringen. Üblicherweise werden *ortho*-dirigierende Gruppen eingesetzt, die eine C–H-Aktivierung in benachbarter Position bewirken. Hierbei handelt es sich um entsprechende Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen (Phenole, Carbamate, Pyridine etc.).^{30,31} Sanford *et al.* gelang es zum Beispiel, in einer Palladium-katalysierten Arylierung

selektiv die C–H-Bindung in *ortho*-Position zur jeweiligen dirigierenden Gruppe zu aktivieren (Abbildung 15).³²

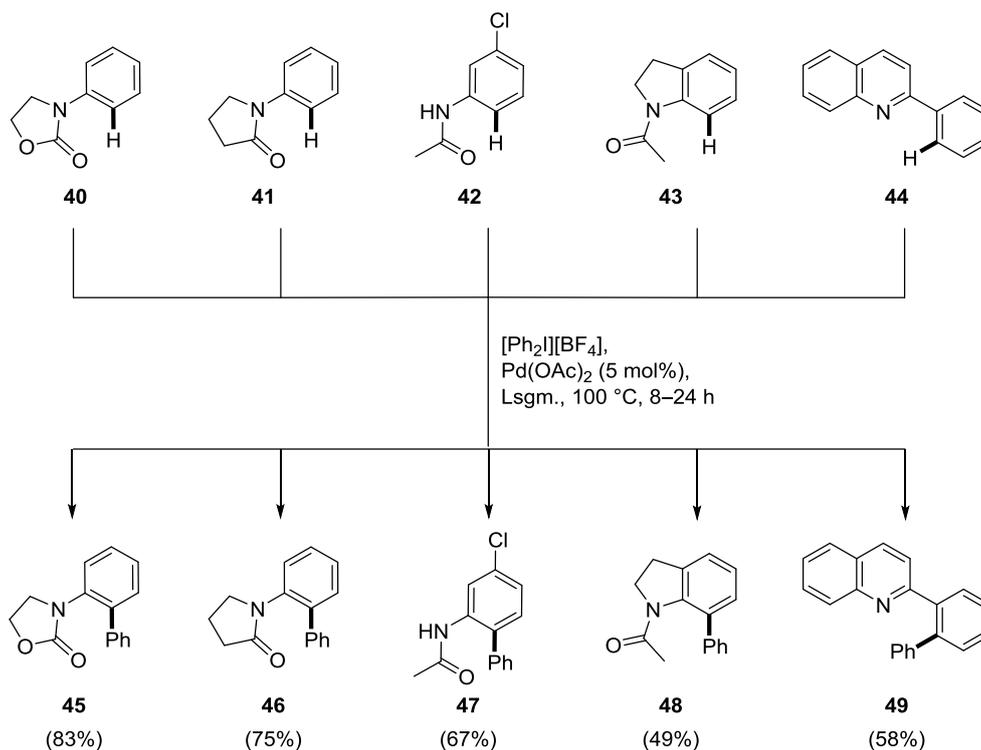


Abbildung 15: Regioselektive C–H-Aktivierung unter Verwendung *ortho*-dirigierender Gruppen.³²

Wie in der Abbildung veranschaulicht, führen diverse dirigierende Gruppen zu einer erfolgreichen selektiven C–H-Aktivierung. So konnten sowohl Oxazolidinon (**40**) und Pyrrolidinon (**41**) als auch freie (**42**) und annelierte (**43**) Amide eingesetzt werden, deren Heteroatome das Palladium koordinierten und dirigierten. Auch aromatische Stickstoffverbindungen in der entsprechenden Position (**44**) führten zu einer selektiven Arylierung in moderaten Ausbeuten.

Als Beispiel für eine Anwendung der C–H-Funktionalisierung in der Totalsynthese sei hier die von Lautens *et al.* 2014 entwickelte Synthese von (+)-Linorexpin (**61**) genannt (Abbildung 16).³³ Schlüsselschritt dieser Synthese ist eine Variante der Catellani-Reaktion, bei der es zu einer Norbornen-gestützten Palladium-katalysierten C–H-Aktivierung kommt.^{34,35} Nach einer oxidativen Addition der katalytisch aktiven Palladium(0)-Spezies an Substrat **50** kommt es zur Insertion der daraus entstehenden Palladium-Verbindung in die Doppelbindung des Norbornen-Moleküls (**51**). Da kein β -ständiges Wasserstoffatom in der geeigneten Ausrichtung für eine β -Hydrid-Eliminierung vorliegt, kann die resultierende Spezies **52** in einem intramolekularen elektrophilen Angriff des Palladiums zu Palladazyklus **53** reagieren, welcher ebenfalls eine Eliminierung des Palladiums erschwert. Der folgende mechanistische Ablauf ist umstritten: Nach Catellani reagiert Verbindung **53** in einer weiteren oxidativen Addition mit Alkylbromid **54** zu Palladium(IV)-Intermediat **55**, welches nach reduktiver Eliminierung bei gleichzeitiger *ortho*-Alkylierung und anschließender Decarbopalladierung von Norbornen zu Molekül **56** umgesetzt wird (Pfad A).^{34,35} Gemäß Echavarren

wird **56** dagegen über den zweikernigen Palladiumkomplex **57** erzeugt (Pfad B).³⁶ Beide Routen enden mit einer Heck-Reaktion, welche **56** mit *tert*-Butylacrylat **58** kuppelt und nach reduktiver Eliminierung Alken **60** freigibt. Dieses diente als Vorläufer für die Synthese von (+)-Linoxepin (**61**). Besonders bemerkenswert ist hierbei die Regioselektivität der C–H-Aktivierung, die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zu erreichen wäre. In diesem Fall wird sie durch die Verwendung von Norbornen (**51**) als Shuttle bewirkt, welches das katalytisch aktive Palladium an die gewünschte Position bringt und nach einer Retro-Carbopalladierung wieder zur Verfügung steht.

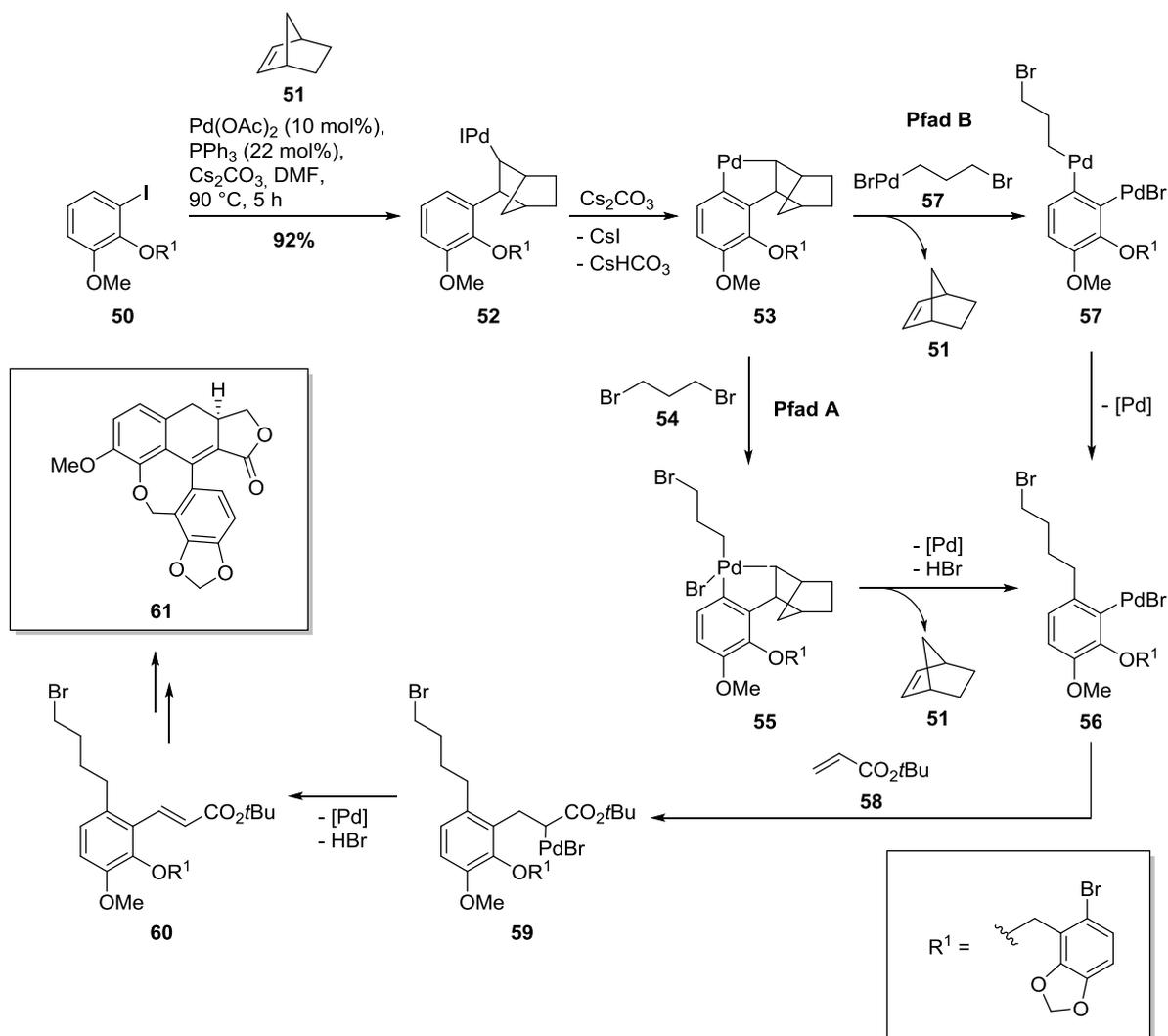


Abbildung 16: Synthese von (+)-Linoxepin (**61**) über eine Norbornen-gestützte C–H-Aktivierung.³³

1.6 Fluoreszenz

Die Bestrahlung eines Moleküls mit Licht einer spezifischen Frequenz kann die Überführung des Moleküls in einen angeregten Zustand bewirken. Spontane und durch einfallendes Licht hervorgerufene stimulierte Emission können in Abhängigkeit von den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten eine Relaxation in den energetischen Grundzustand bewirken. Diese Relaxation kann auf verschiedene Arten erfolgen, wie das modifizierte Jablonski-Diagramm in Abbildung 17 zeigt.

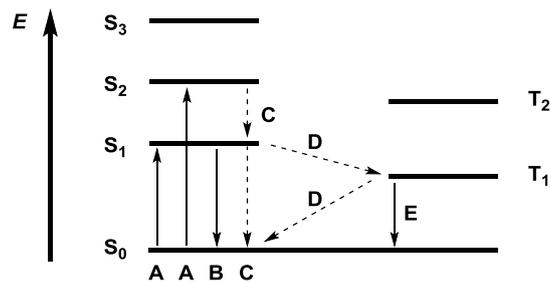


Abbildung 17: Modifiziertes Jablonski-Diagramm zur Darstellung verschiedener energetischer Übergänge (A: Absorption, B: Fluoreszenz, C: innere Konversion, D: Interkombination, E: Phosphoreszenz).³⁷

Demnach sind nach einer Absorption (A) von Licht Übergänge vom Grundzustand S_0 , der in der Regel ein Singulettzustand ist, in höhere Singulettzustände (z.B. S_1 , S_2 , ...) möglich, welche die angeregten Zustände darstellen. Für die Relaxation in den Grundzustand ergeben sich verschiedene Möglichkeiten: So kann sie durch Emission von Strahlung erfolgen, welche als Fluoreszenz sichtbar wird (B). Eine weitere Möglichkeit ist der strahlungslose Übergang. Dieser kann zwischen Energiezuständen gleicher Spinmultiplizität stattfinden und wird als innere Konversion (internal conversion, C) bezeichnet. Möglich ist auch ein Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität (D). Diese sogenannte Interkombination (intersystem crossing) bezeichnet einen eigentlich verbotenen Übergang mit Spinumkehr, der das Molekül aus seinem Singulett- in einen angeregten Triplettzustand T_1 überführt. Aus diesem kann das System dann durch strahlungslose Interkombination (D) oder die Emission von Strahlung in Form von Phosphoreszenz (E) in den Grundzustand S_0 relaxieren. Diese Übergänge sind allesamt spinverboten, weswegen die Phosphoreszenz im Vergleich zur Fluoreszenz schwächer und zeitlich verzögert auftritt.³⁷ Eine weitere Möglichkeit ist die Übertragung der überschüssigen Energie auf ein Akzeptormolekül, die strahlungslos abläuft. Das Akzeptormolekül wiederum kann unter anderem durch Fluoreszenz wieder in den Grundzustand relaxieren. Dieses Phänomen des sogenannten Förster-Resonanzenergietransfers (FRET) wird vor allem zur Bestimmung molekularer Abstände genutzt.³⁸

Anwendung findet das Phänomen der Fluoreszenz vor allem im Bereich des Imaging, also der Visualisierung von Zellkompartimenten oder anderen biologischen Systemen durch

Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von biologischen und physiologischen Prozessen auf zellulärer Ebene.

Dabei hängt die Verwendbarkeit eines Fluorophors von seinen Eigenschaften ab. Von Bedeutung für die Fluoreszenzspektroskopie sind vor allem folgende physikalische Parameter:³⁹

- Die Absorptions- und die Emissionswellenlänge des Farbstoffs
- Die Differenz aus beiden (der sogenannte Stokes-Shift)
- Die Lebensdauer der Fluoreszenz
- Die Quantenausbeute (der Quotient aus emittierten und absorbierten Photonen)
- Die Photostabilität des Fluorophors

Die Wellenlänge der Absorption und Emission spielt eine entscheidende Rolle für die Eignung des Fluorophors als Fluoreszenzmarker. Grundsätzlich sind längerwellig absorbierende und emittierende Farbstoffe von größerem Interesse für biologische Imaging-Methoden, da das energiearme Licht tiefer in das Gewebe eindringt und zudem eine störende Autofluoreszenz der Zellbestandteile vermieden wird. Dagegen kann das Wissen über den Stokes-Shift Grundlage für die Untersuchung mittels Stokes-Shift-Spektroskopie sein, die eine exakte Methode zur Bestimmung von Fluorophoren in komplexen Mischungen darstellt.⁴⁰ Parameter wie die Fluoreszenzlebensdauer und die von ihr abhängige Quantenausbeute sind für die Durchführung von Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM) sowie von Fluoreszenz-Polarisationsmessungen von Bedeutung. Diese Methoden liefern deutlich genauere und weiterreichende Aussagen über die zu untersuchenden Abläufe in Organismen als gewöhnliche Fluoreszenzmessungen. Die Photostabilität wiederum beschreibt die Anfälligkeit des Moleküls für Photobleaching-Reaktionen, welche das Molekül und seine Fluoreszenzeigenschaften zerstören und von der Struktur des Fluorophors und den experimentellen Bedingungen abhängen. In Messmethoden wie FRAP (Fluorescence Recovery after Photobleaching) ist Photobleaching ausdrücklich erwünscht und wird zur Untersuchung der Mobilität in Membranen verwendet.³⁸

Im Folgenden werden typische Klassen von Fluoreszenzfarbstoffen kleiner Molekülgröße vorgestellt, die in biologischen Untersuchungen Anwendung finden. Als erstes Beispiel seien die Cumarin-Derivate genannt, deren Grundgerüst in zahlreichen Naturstoffen und Pharmazeutika wiederzufinden ist. Eine typische Synthese erfolgt über eine Pechmann-Kondensation zwischen Resorcin (**62**) und β -Ketoester **63** (Abbildung 18).⁴¹

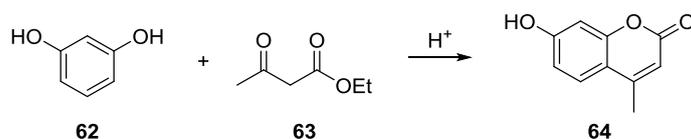


Abbildung 18: Typische Synthese von Cumarin-Grundgerüsten.⁴¹

Das entstehende 4-Methyl-7-hydroxycumarin (**64**) absorbiert im UV-Bereich ($\lambda = 360$ nm) und emittiert blaues Licht ($\lambda = 450$ nm).³⁹ Modifizierte Strukturen wie 7-Aminocumarin können die problematische pH-Sensitivität von **64** mindern und bilden zudem den Ausgangspunkt für das Labeling von Proteinen und die Verwendung als fluorophore Enzymsubstrate.⁴²⁻⁴⁴

Eine weitere Klasse von Fluorophoren stellen die sogenannten BODIPY-Farbstoffe (boron dipyrromethene) dar, welche auf einem heterozyklischen Grundgerüst basieren. Die Synthese erfolgt hierbei über eine Vilsmeier-Haack-analoge Kupplung der Pyrrole **65** und **66**, welche nach Umsetzung mit BF_3 -Diethyletherat zu BODIPY-Derivat **67** reagieren (Abbildung 19).⁴⁵

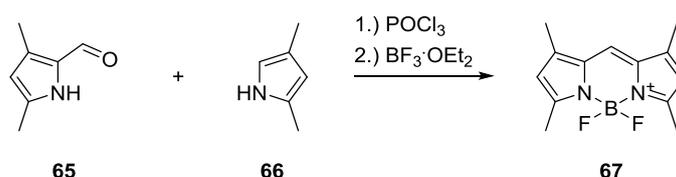


Abbildung 19: Synthese von BODIPY-Derivaten.⁴⁵

Die Absorptionsbande von Verbindung **67** liegt bei $\lambda = 505$ nm, die der Emission bei $\lambda = 516$ nm. Die Wellenlängen können zu deutlich längerwelligen Bereichen verschoben werden, wenn etwa das verbrückende Kohlenstoffatom durch einen Stickstoff ersetzt wird. Ein bathochromer Effekt ergibt sich auch durch die Substitution der Fluor-Liganden am Bor durch Benzolringe.³⁹ BODIPY-Farbstoffe zeichnen sich vor allem durch ihre Ladungsneutralität und die Unempfindlichkeit der Fluoreszenzaktivität gegen Umwelteinflüsse aus, weswegen sie oft in Membranen zum Einsatz kommen. Weitere Anwendungsgebiete sind die Verwendung als Donoren in FRET oder BRET (Biolumineszenz-Resonanzenergietransfer).⁴⁶

Ein Klassiker unter den Fluoreszenzfarbstoffen sind die Fluoresceine. In der ursprünglichen Synthese wird Fluorescein (**69**) über eine Reaktion zwischen Phthalsäureanhydrid (**68**) und Resorcin (**62**) in einer Schmelze aus Zink(II)-Chlorid hergestellt (Abbildung 20).⁴⁷ Mildere Bedingungen führen über eine Umsetzung in Säure zu Fluorescein.⁴⁸

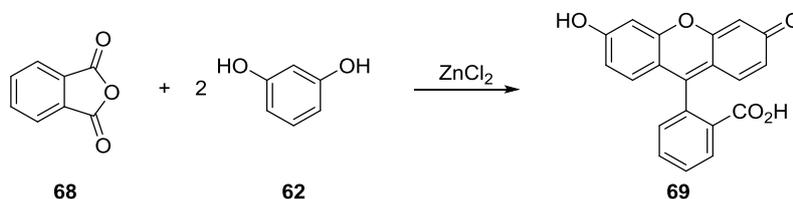


Abbildung 20: Ursprüngliche Synthese von Fluorescein (**69**).⁴⁷

Fluorescein (**69**) absorbiert Licht bei $\lambda = 491$ nm und emittiert bei $\lambda = 510$ nm. Die Wellenlängen können durch Modifikationen in den längerwelligen Bereich verschoben werden, allerdings geschieht dies oft auf Kosten der Quantenausbeute, so zum Beispiel bei dem Fluorescein-Derivat Rose Bengal. Erfolgreicher ist dagegen die Einführung annelierter Benzolringe, ebenso wie die Substitution des Xanthen-Sauerstoffs durch eine Dimethyl-Kohlenstoff- oder Dimethyl-Silicium-Funktionalität, die

starke bathochrome Effekte hervorrufen. Fluoresceine können außerdem leicht funktionalisiert werden, um sie mit biologisch aktiven Molekülen zu koppeln.³⁹ Sie werden daher unter anderem als Enzym-Substrate verwendet.⁴⁹ Des Weiteren dienen sie in der retinalen Angiographie als Marker.⁵⁰

Rhodamine können als die Amin-Gegenstücke des Fluoresceins betrachtet werden. Im Gegensatz zu diesem sind sie deutlich photostabiler, weniger pH-sensitiv und zudem in ihren Emissionseigenschaften besser zu steuern.³⁹ Die ursprüngliche Synthese des Prototyps Sulforhodamin B (**72**) erfolgt mittels einer Kondensation von Aminophenol **70** mit Benzaldehyd **71** und anschließender Oxidation mit Eisen(III)-Chlorid (Abbildung 21).⁵¹

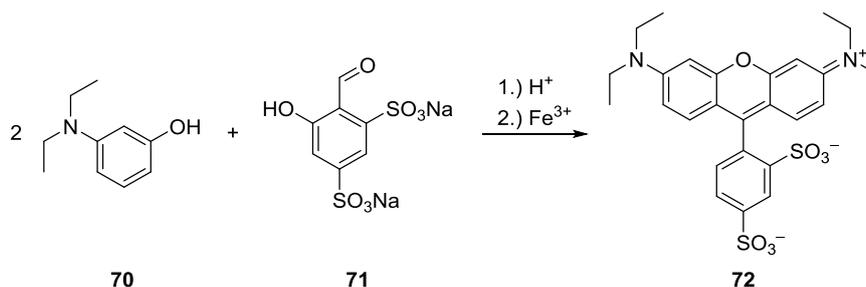


Abbildung 21: Ursprüngliche Synthese von Sulforhodamin B (**72**).⁵¹

Neuere Synthesen erfolgen direkt aus Fluorescein-Derivaten über eine Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung.⁵² Sulforhodamin B (**72**) absorbiert im grünen ($\lambda = 565$ nm) und emittiert im gelben ($\lambda = 586$ nm) Spektralbereich. Die Einführung von Carboxyl- anstelle von Sulfonyl-Gruppen erlaubt eine Verwendung als Label und führt zudem zu einem leichten hypsochromen Effekt, ebenso wie Modifikationen an der Aminoalkyl-Kette. Desgleichen kann ähnlich wie beim Fluorescein der Xanthen-Sauerstoff durch Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Tellur-Gruppen ersetzt und damit eine Farbvertiefung erreicht werden.³⁹ Verwendung finden Rhodamin-Farbstoffe unter anderem als Label in der Fluoreszenzmikroskopie sowie in der Untersuchung von Enzymaktivitäten.^{53,54}

Strukturelle Analoga der Fluoresceine und Rhodamine sind die Phenoxazine, die ebenfalls ein Xanthen-Grundgerüst aufweisen und durch rotverschobene Fluoreszenzspektren auffallen, die zudem stark von der Polarität des Mediums abhängen. Der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse ist das Resorufin (**74**). Dieses wird über eine Kondensation von Nitrosoresorcin **73** mit Resorcin (**62**) gewonnen (Abbildung 22).⁵⁵

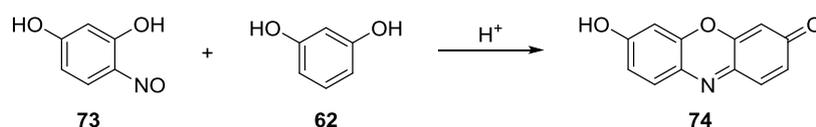


Abbildung 22: Synthese von Resorufin (**74**) als Prototyp der Phenoxazine.⁵⁵

Resorufin absorbiert bei $\lambda = 572$ nm und emittiert gelbes Licht bei $\lambda = 585$ nm. Die für die Analoga typische Rotverschiebung kann wie bei Fluoresceinen und Rhodaminen über Alkylamino-Substituenten oder annelierte Bezolringe erreicht werden. Außerdem ermöglicht eine Dimethyl-

Kohlenstoff-Gruppe anstelle des Xanthen-Sauerstoffs auch hier einen bathochromen Effekt.³⁹ Bei dem Derivat Nil-Rot zeigt sich zudem ein hypsochromer Effekt in unpolaren Medien, weswegen dieser Farbstoff für Untersuchungen von Lipid-Membranen verwendet wird.⁵⁶ Weitere Anwendungsbereiche sind auch hier die Untersuchung von Enzym-Aktivitäten sowie die histologische Forschung.^{57,58} Cyanine sind die sechste Klasse der Fluoreszenzfarbstoffe und vor allem wegen ihrer großen Extinktionswerte, der gut modulierbaren Strukturen und ihrer extremen Photostabilität beliebt. Ein Beispiel ist der Farbstoff Cy3 (**77**), welcher über eine Kondensation zwischen Indolinium-Salz **75** und Triethylorthoformat (**76**) erzeugt werden kann (Abbildung 23).⁵⁹

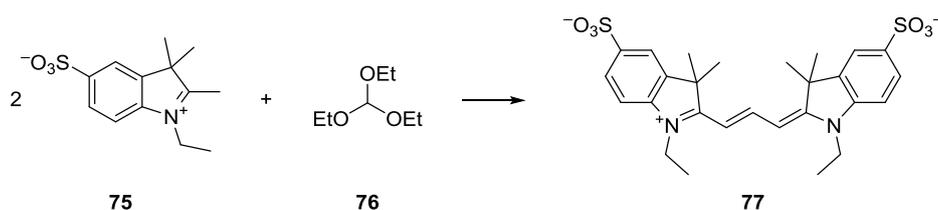


Abbildung 23: Synthese von Cyanin-Farbstoff Cy3 (**77**).⁵⁹

Neuere Darstellungsmethoden erfolgen über eine Festphasensynthese. Cy3 absorbiert bei $\lambda = 554$ nm und emittiert gelbes Licht bei $\lambda = 568$ nm, wobei diese Werte durch die Verlängerung oder Verkürzung der zentralen Polyen-Kette moduliert werden können. Ein ähnlich effektiver Weg ist außerdem die Synthese von Cumarin-, Fluorescein- oder Rhodamin-Hybriden, die eine Übertragung der Modulierungsmöglichkeiten dieser Verbindungen auf die Cyanine erlauben. Somit können auch hier enorme bathochrome Effekte erzielt werden.³⁹ Wegen ihrer strukturellen Variabilität werden Cyanin-Farbstoffe vor allem im Labeling von Zellmembranen oder DNA-Strängen eingesetzt.⁶⁰⁻⁶²

Ein weiterer Anwendungsbereich für fluoreszente Moleküle ist die Verwendung als chemische Sensoren. Hierbei handelt es sich um Moleküle, die nach einer chemischen Reaktion mit dem nachzuweisenden Stoff (z.B. Ionen) eine (optisch) wahrnehmbare Veränderung eingehen. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind die pH-Indikatoren, jedoch wurden, auch auf der Basis der bereits erwähnten Farbstoffe, chemische Sensoren entwickelt, die auch andere Ionen nachweisen können. So gelang es Guo *et al.* 2011, einen Sensor für Cyanid-Ionen zu synthetisieren (Abbildung 24).⁶³

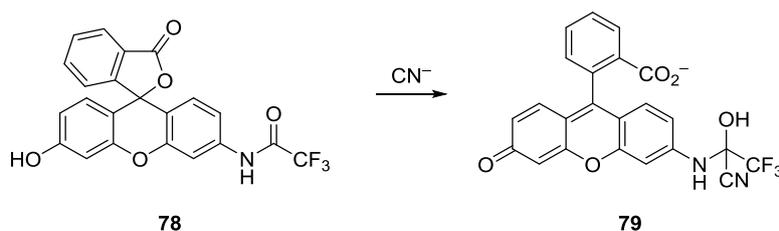


Abbildung 24: Maßgebliche chemische Reaktion des Sensors für Cyanid-Ionen.⁶³

Dieser ist in seiner Spirolactonform (**78**) nicht fluoreszent und farblos. Die Zugabe von Cyanid-Ionen in einem Methanol-Wasser-Gemisch führt dagegen zu einer chemischen Reaktion zwischen dem Cyanid-Ion und der Carbonyl-Gruppe in **78**, nach der das gebildete Addukt in einer Ringöffnungsreaktion zum fluoreszenzaktiven Rhodamin-Derivat **79** umlagert. Der Sensor ist äußerst selektiv für Cyanid-Ionen, andere Anionen lösen keine oder nur geringe Fluoreszenz aus.

2 Aufgabenstellung

2.1 Bisherige Forschungsergebnisse in der Arbeitsgruppe Tietze

In der Forschungsgruppe Tietze wurden verschiedene Ansätze verfolgt, um über Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungsreaktionen funktionale organische Moleküle herzustellen. Dabei standen vor allem tetrasubstituierte Alkene mit helikaler Chiralität im Fokus, die als mögliche molekulare Schalter dienen können. Aber auch andere Verbindungsklassen wurden erfolgreich synthetisiert, wie im Folgenden erläutert wird.

In den Arbeiten von F. Lotz gelang die Synthese von Acenaphthylenen des Typs **83** über eine Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung, die ausgehend von Alkin **80** erfolgte (Abbildung 25).^{5,64}

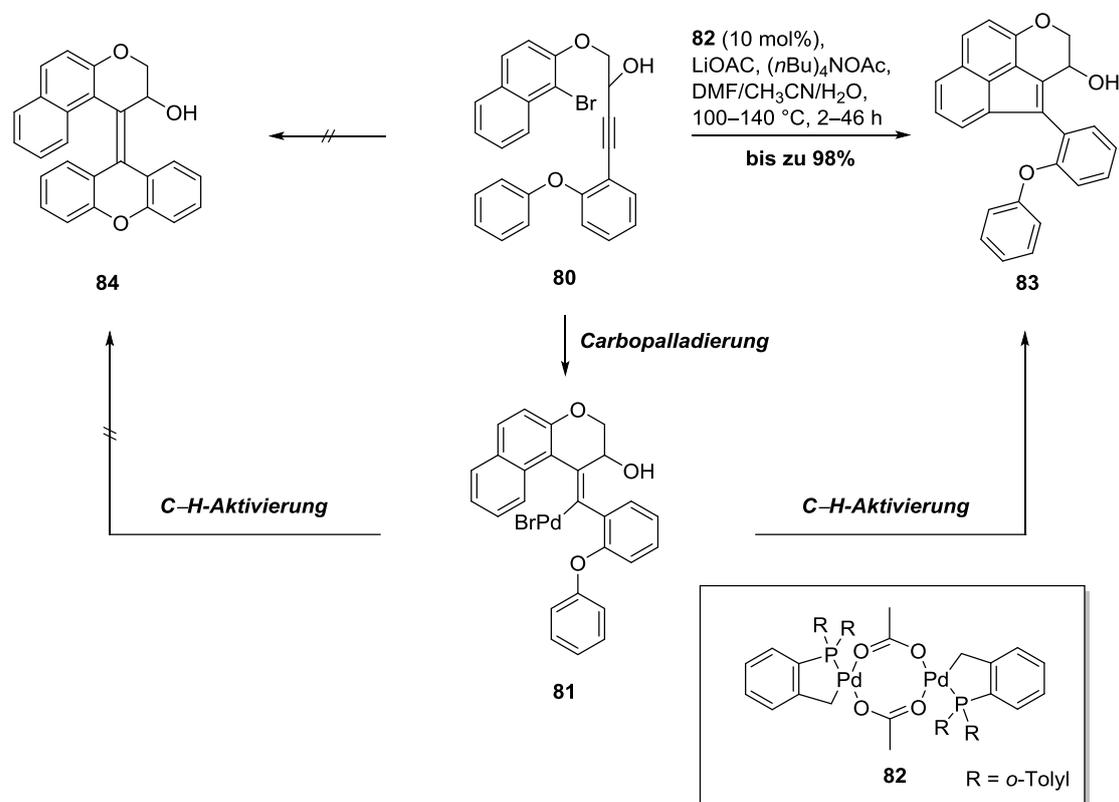


Abbildung 25: Synthese von Acenaphthylenen des Typs **83**.^{5,64}

Die Umsetzung wurde mit dem von Herrmann und Beller entwickelten Palladazyklus **82** mit LiOAc und $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ als Base und einem Lösungsmittelgemisch aus DMF, Acetonitril und Wasser bei Temperaturen von 100 bis 140 °C in der Mikrowelle oder im Ölbad durchgeführt.⁶⁵ Die Domino-Reaktion führte über eine Carbopalladierung zunächst zu **81** und schließlich mittels einer C–H-Aktivierung am Naphthyl-Substituenten zu Acenaphthylen **83**. Eine ebenfalls denkbare C–H-Aktivierung am unteren Phenoxy-Substituenten von **81** zum tetrasubstituierten Alken **84** wurde

dagegen nicht beobachtet. Unter Verwendung der genannten Bedingungen konnten verschieden substituierte Acenaphthylene in Ausbeuten von bis zu 98% synthetisiert werden.

Die Synthese von tetrasubstituierten Alkenen gelang schließlich über eine Domino-Carbopalladierung/Heck-Reaktion. Ausgehend von Verbindung **85**, bei der die untere Phenyl- durch eine Cyclohexenyl-Einheit substituiert wurde, erfolgte die Umsetzung über Carbopalladierungsprodukt **86** zum Cyclohexenyl-basierten tetrasubstituierten Alken **87** in bis zu 84% Ausbeute (Abbildung 26).

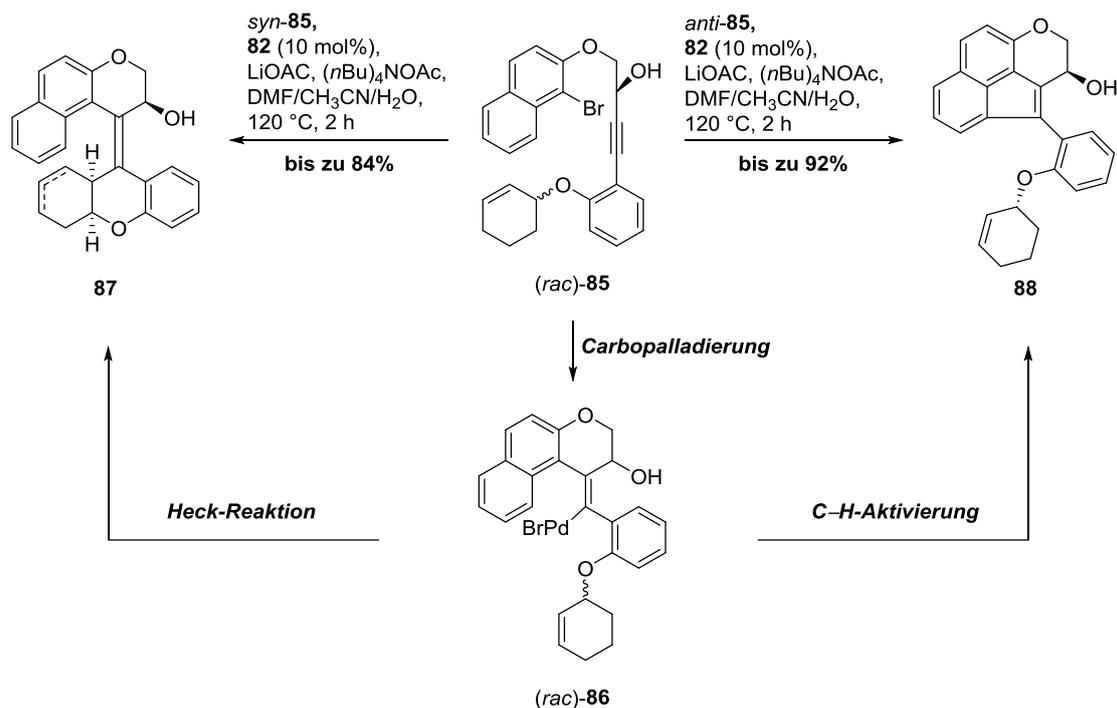


Abbildung 26: Synthese von tetrasubstituierten Alkenen des Typs **87** und Acenaphthylenen des Typs **88**.⁶⁴

Interessanterweise gelang die Transformation jedoch ausschließlich mit dem *syn*-Diastereomer der Ausgangsverbindung **85**. Die *anti*-Verbindung führte dagegen unter identischen Reaktionsbedingungen zum Acenaphthylen **88**, ein Produkt der bereits beschriebenen Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung. Dieses Ergebnis deutet auf einen diastereodiskriminierenden Verlauf der Domino-Reaktion hin. Für einen effektiven und praktischen Zugriff auf tetrasubstituierte Alkene erwies sich dieser Ansatz jedoch als ungeeignet, da Produkt **87** Isomerisierungen der Doppelbindung im Cyclohexenyl-System unterlag und die Reaktion folglich zu Produktgemischen führte.

In den Arbeiten von M. A. Düfert wurde ebenfalls versucht, tetrasubstituierte Alkene über eine Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung zu erhalten (Abbildung 27).⁶⁶ Dabei sollte die C–H-Aktivierung am Naphthylring von Ausgangsverbindung **89** erfolgen, wohingegen die oxidative Addition am unteren Phenyl-Substituenten stattfinden sollte. Eine Bildung des entsprechenden Acenaphthylens wäre damit nicht mehr möglich. Die Reaktion wurde mit Pd(OAc)₂ als Katalysator

und $[\text{Pd}t\text{Bu}_4][\text{HBF}_4]$ als Ligand mit K_2CO_3 als Base in Toluol bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Durch eine β -Hydrid-Eliminierung des Palladiums im Anschluss an die Carbopalladierung kam es jedoch lediglich zur Bildung des Vinylketons **90**. Das erwünschte Produkt **84** wurde hingegen nicht beobachtet.

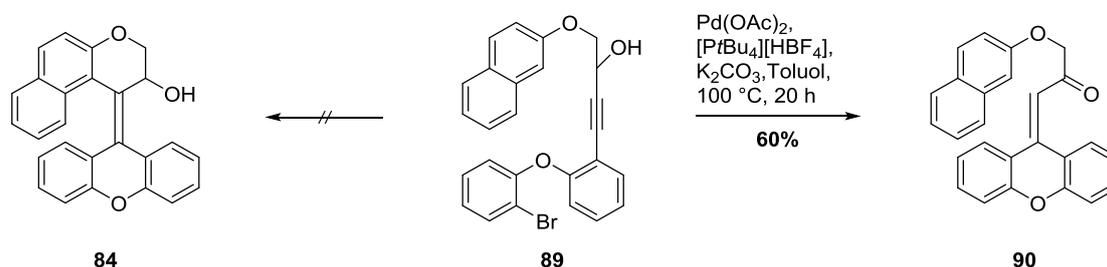


Abbildung 27: Untersuchungen zur Domino-Reaktion von **89**.⁶⁶

Da die Synthese der entsprechenden tetrasubstituierten Alkene über eine Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung an der Selektivität der C–H-Aktivierung scheiterte, wurde eine alternative Synthesestrategie erarbeitet: Anstelle der bisher verwendeten unfunktionierten Domino-Vorläufer wurden nun Stannane des Typs **91** eingesetzt, um über eine Domino-Carbopalladierung/Stille-Reaktion die erwünschten Strukturen vom Typ **84** zu erhalten. Die Domino-Reaktion erfolgte unter Verwendung von Pd_2dba_3 und $[\text{Pd}t\text{Bu}_4][\text{HBF}_4]$ als Katalysatorsystem mit Cäsiumfluorid als Base in 1,4-Dioxan bei $80\text{ }^\circ\text{C}$. Die entsprechenden tetrasubstituierten Alkene vom Typ **84** konnten in bis zu 70% Ausbeute erhalten werden (Abbildung 28).^{66–68}

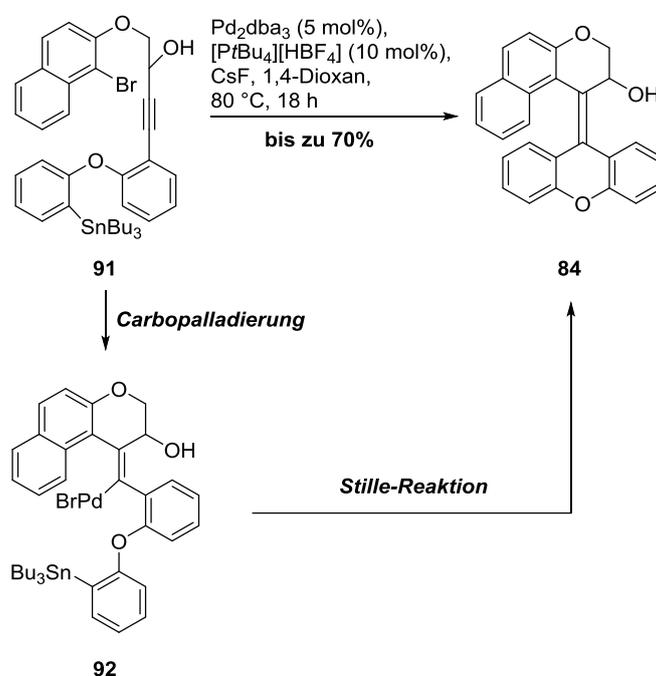


Abbildung 28: Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs **84** über eine Domino-Carbopalladierung/Stille-Reaktion.^{66–68}

In weiteren Untersuchungen konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Domino-Reaktion diastereoselektiv erfolgt. Dieses wird der Vorkoordination des Palladiums durch die Hydroxyl-Gruppe zugeschrieben.

In den Arbeiten von T. Hungerland wurde die Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung erstmalig erfolgreich zur Synthese von tetrasubstituierten Alkenen eingesetzt: Die Substitution des Naphthylrings durch einen einfachen Benzolring ermöglichte die C–H-Aktivierung am unteren aromatischen System, da eine Reaktion zum sonst erhaltenen Acenaphthylen nicht möglich war. Die Reaktion erfolgte ausgehend von Alkin **93**, welches unter Einfluss von 20 mol% Pd(OAc)₂ und 1.00 Äq. PPh₃ mit K₂CO₃ als Base in DMF über Carbopalladierungsprodukt **94** zum tetrasubstituierten Alken **95** reagierte. Über diese Methode konnte eine Reihe von Derivaten synthetisiert werden, die neben verschiedenen Substituenten auch unterschiedliche Ringgrößen des oberen Cycloalkyl-Systems enthielten. Die Reaktion verlief in guten bis exzellenten Ausbeuten von bis zu 99% (Abbildung 29).^{2,3,69}

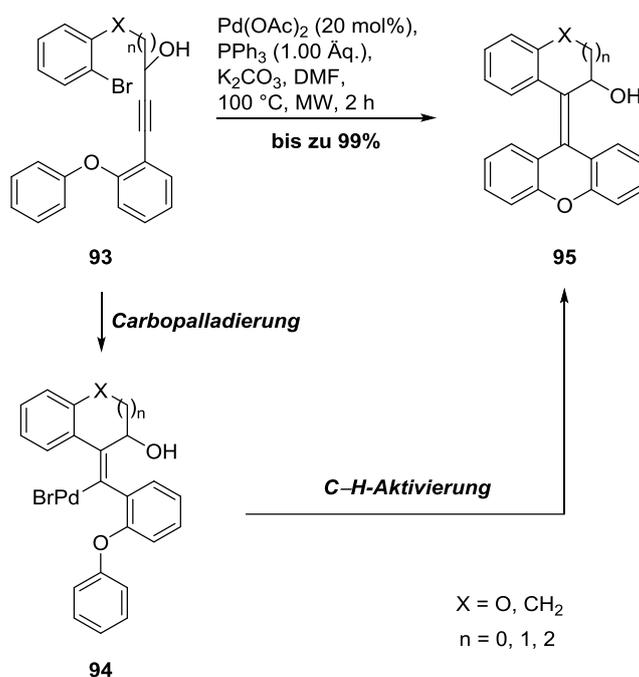


Abbildung 29: Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung zur Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs **95**.^{2,3,69}

In einem Versuch, auch Naphthyl-basierte tetrasubstituierte Alkene über eine Domino-C–H-Aktivierung zu synthetisieren, wurde ein gegenüber den Arbeiten von M. A. Düfert modifiziertes System verwendet, das im oberen Teil des Systems einen weiteren Benzolring enthielt, um die ansonsten auftretende β -Hydrid-Eliminierung zu unterbinden (vgl. Abbildung 27).

Die Synthese über die bereits bekannte Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung gelang in guten Ausbeuten. In einer Erweiterung des Domino-Prozesses konnte zusätzlich die vorausgehende Sonogashira-Reaktion in die Domino-Transformation integriert werden. Über die resultierende

Zweikomponenten-Domino-Sonogashira/Carbopalladierung/C–H-Aktivierungsreaktion wurden unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Katalysator, PPh_3 als Ligand und $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ als Base tetrasubstituierte Alkene des Typs **100** in Ausbeuten von bis zu 96% synthetisiert (Abbildung 30).^{1,69}

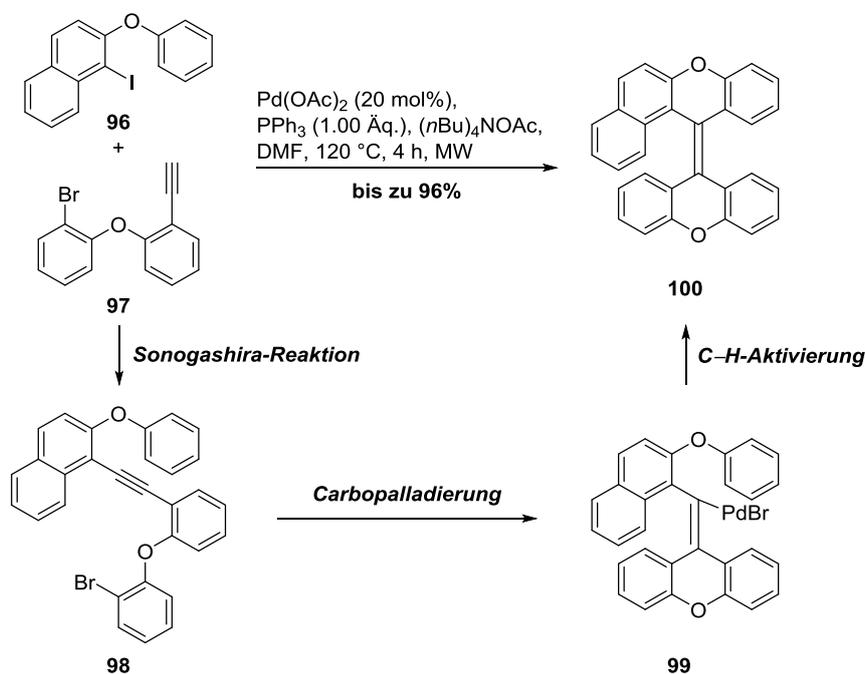


Abbildung 30: Synthese von tetrasubstituierten Alkenen des Typs **100** über eine Domino-Sonogashira/Carbopalladierung/C–H-Aktivierung.^{1,69}

Die Substratbreite dieser Domino-Reaktion wurde in der Masterarbeit von J. Ammermann zur Synthese von heterozyklischen Verbindungen des Typs **106** erweitert.^{4,70}

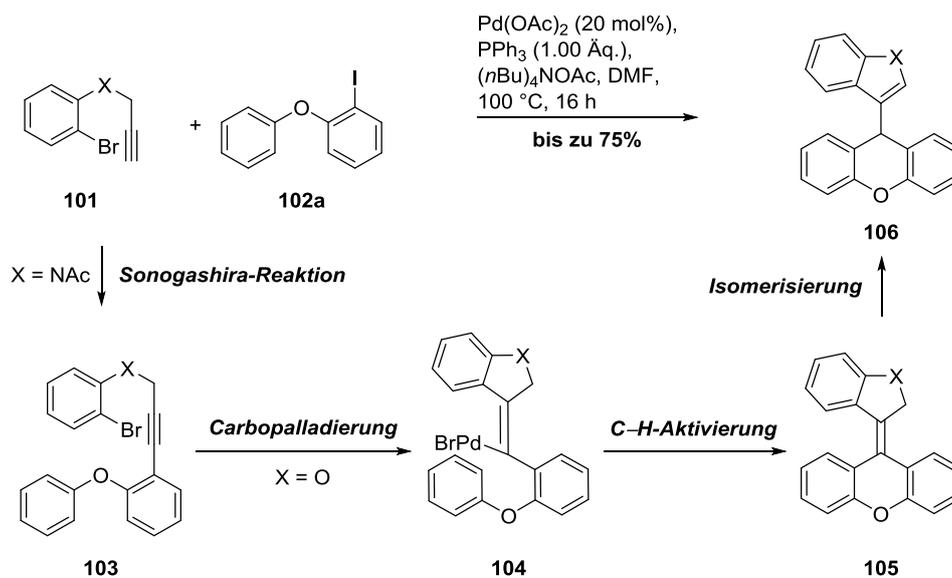


Abbildung 31: Synthese heterozyklischer Verbindungen des Typs **106** über eine Domino-Sonogashira/Carbopalladierung/C–H-Aktivierung/Isomerisierungsreaktion.^{4,70}

In dieser Sequenz schloss sich der Domino-C–H-Aktivierung eine Doppelbindungsisomerisierung an, da die tetrasubstituierten Alkene **105** sich auf diesem Wege zu aromatisierten Strukturen des Typs **106** stabilisierten (Abbildung 31). Die Domino-C–H-Aktivierung/Isomerisierung wurde ausschließlich bei heterozyklischen Fünfringen beobachtet. In Ausbeuten von bis zu 75% konnten unter den bereits von T. Hungerland verwendeten Reaktionsbedingungen Indole des Typs **106** hergestellt werden. Die entsprechenden Benzofurane wurden über einen Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung/Isomerisierungsprozess unter Ausschluss der Sonogashira-Reaktion synthetisiert.

2.2 Zielsetzung und Planung dieser Arbeit

Aufbauend auf den vorangegangenen Forschungsergebnissen sollte eine Ausdehnung des Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungsprozesses auf die effektive Synthese weiterer funktionaler Moleküle vorgenommen werden. Domino-Reaktionen stellen eine elegante Methode dar, um aus einfachen Vorläufern komplexe Strukturen zu erzeugen. Eine in den Domino-Prozess eingeschlossene C–H-Aktivierung ist gegenüber herkömmlichen Kreuzkupplungsreaktionen noch eleganter, da keine vorhergehenden Funktionalisierungen nötig sind und damit noch einfachere Vorläufer Verwendung finden können. Je mehr Schritte in den Domino-Prozess integriert werden, umso effizienter und synthetisch anspruchsvoller ist dieser. In dieser Arbeit sollten deswegen erweiterte Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Reaktionen entwickelt und diese zur Synthese von fluoreszenzaktiven polyzyklischen Kohlenwasserstoffen verwendet werden.

Zum einen sollten dabei Xanthen-Derivate des Typs **107** synthetisiert werden, die durch einen entsprechenden Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Prozess zugänglich wären. In insgesamt vier Schritten würden vier neue Bindungen geknüpft und drei Ringsysteme geformt werden. Für die Domino-Reaktion schienen die Aryliodide vom Typ **108** und das Dialkin **109a** geeignet, wobei Substratbreite und Limitation der Reaktion durch Variation der Substituenten am Aryliodid bestimmt werden sollten (Abbildung 32).

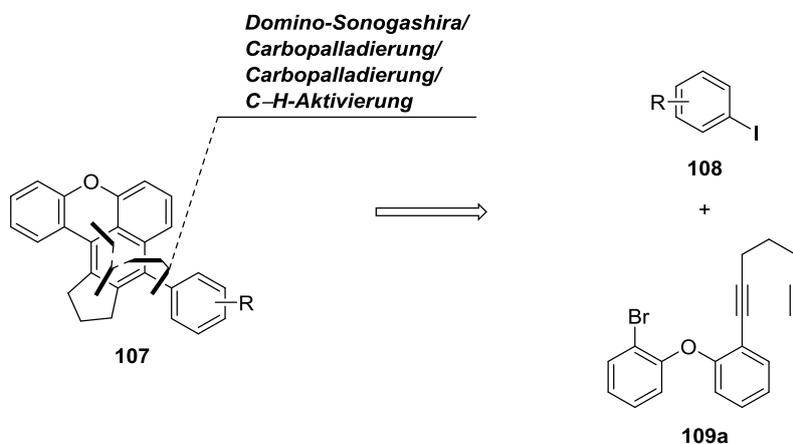


Abbildung 32: Retrosynthetischer Ansatz zum Aufbau von fluoreszenzaktiven aromatischen Polyzyklen des Typs **107**.

Nach erfolgter Synthese würden Untersuchungen zur Fluoreszenz der hochkonjugierten Zielverbindungen erfolgen. Des Weiteren sollte auch die Möglichkeit einer Synthese von dimeren Analoga des Moleküls **107** analysiert werden, die über eine zweifache Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung erfolgen könnte. Dimere Domino-Prozesse wurden bislang nur selten berichtet, bieten jedoch äußerst effiziente Ansätze für die Synthese pseudosymmetrischer Naturstoffe oder Polymere.

Um die Fluoreszenzaktivität zu intensivieren und zudem die Absorption in längerwellige Bereiche des Vis-Bereichs zu verschieben, sollte eine Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C-H-Aktivierung zur Synthese von Polyzyklen des Typs **110** entwickelt werden. Die gebildeten Xanthen-Derivate würden zwei annellierte Naphthylinge enthalten, wodurch ein bathochromer Effekt hervorgerufen werden sollte (Abbildung 33). Damit böte die Domino-Reaktion einen Zugang zu noch komplexeren hochkonjugierten Strukturen. Bei der geplanten Reaktion würden insgesamt vier neue Bindungen sowie drei neue Ringsysteme in einem Reaktionsprozess gebildet werden.

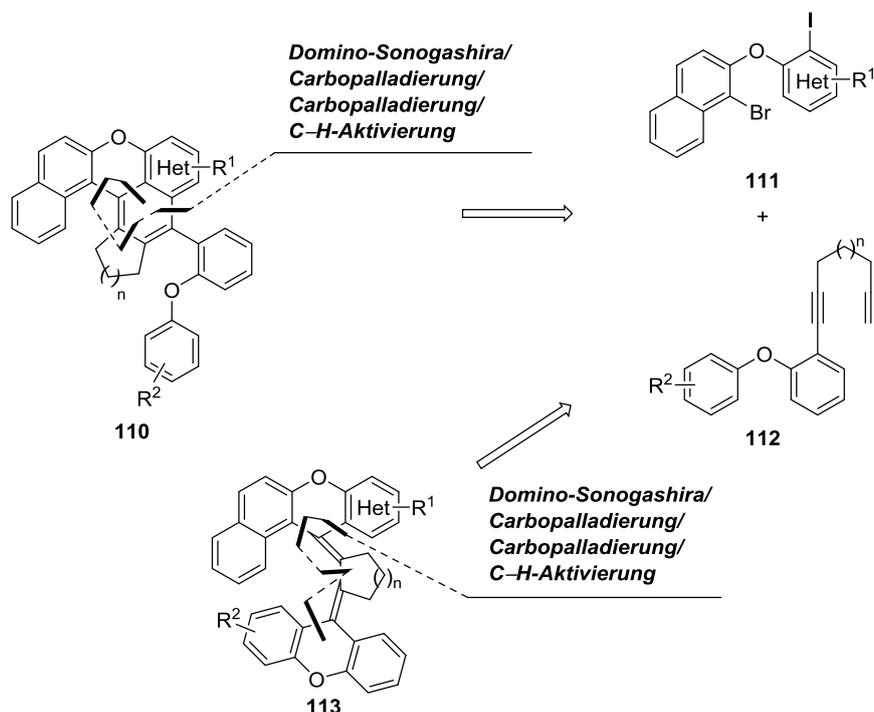


Abbildung 33: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von fluoreszenzaktiven Polyzyklen des Typs **110** sowie tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **113**.

Eine Variation der Substrate sollte auch hier Aufschluss über die Toleranz der Domino-Reaktion gegenüber verschiedenen Funktionalitäten und Substituenten sowie deren Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften von **110** geben.

Denkbar wäre auch die Bildung von tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **113** aus identischen Ausgangsverbindungen. Diese Strukturen sind aufgrund ihrer helikalen Chiralität von besonderem Interesse in der Anwendung als molekulare Schalter. Gleichzeitig wäre der Aufbau von zwei konjugierten tetrasubstituierten Doppelbindungen in einer vierfachen Domino-Reaktion ein erstrebenswertes Synthesziel, da sich somit der Zugang zu weiteren komplexen Strukturen eröffnen würde.

In einem anderen Ansatz zur Synthese von hochkonjugierten aromatischen Polyzyklen sollte zudem versucht werden, hydrophile Derivate vom Typ **114** herzustellen. Diese sollten über eine bessere

Löslichkeit als die bereits beschriebenen Polyzyklen verfügen und zudem eine größere Modifizierbarkeit über die Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Außerdem würde das Vorliegen von zwei Stereozentren im Substrat den enantio- und diastereoselektiven Aufbau der Produkte ermöglichen und interessante Aufschlüsse über die Stereochemie der zentralen Domino-Reaktion zulassen. Die Synthese von **114** wurde über eine Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung angestrebt (Abbildung 34).

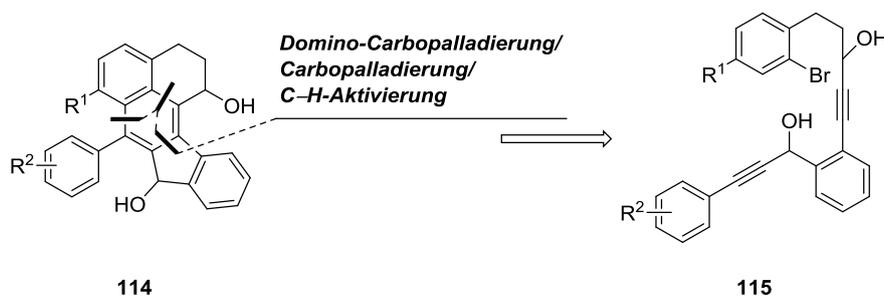


Abbildung 34: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von hydrophilen Polyzyklen des Typs **114**.

Neben der Synthese von fluorophoren polyzyklischen Kohlenwasserstoffen sollten auch Untersuchungen zur Herstellung tetrasubstituierter Dialkene durch entsprechende Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs- bzw. (116), -Heck- (117) oder -Kreuzkupplungsreaktionen (118) erfolgen. Auch wäre eine Erweiterung der Domino-Reaktion um eine zusätzliche Carbopalladierung von synthetischem Interesse, die dann in einer Domino-Sonogashira/Dreifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung zu tetrasubstituierten Trialkenen des Typs **119** führen würde (Abbildung 35).

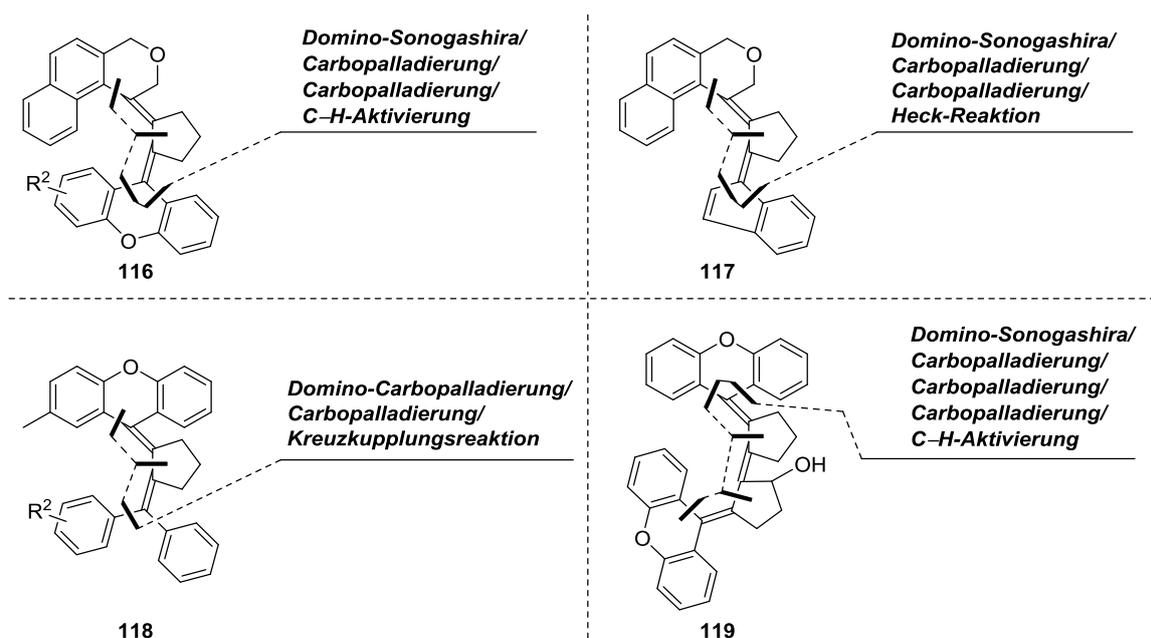


Abbildung 35: Untersuchungen zur Synthese tetrasubstituierter Dialkene (**116–118**) und Trialkene (**119**).

3 Ergebnisteil

3.1 Untersuchungen zur Synthese von fluoreszenzaktiven

Polyzyklen des Typs 107

Bisherige Forschungsbestrebungen in der Abteilung Tietze hatten sich auf Dreifach-Domino-Reaktionen beschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher Zweikomponenten-Vierfach-Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungsreaktionen zur Synthese von hochkonjugierten Polyzyklen des Typs **107** entwickelt werden. Als Ausgangsverbindungen schienen die Aryliodide vom Typ **108** sowie das Dialkin **109a** geeignet (Abbildung 36).

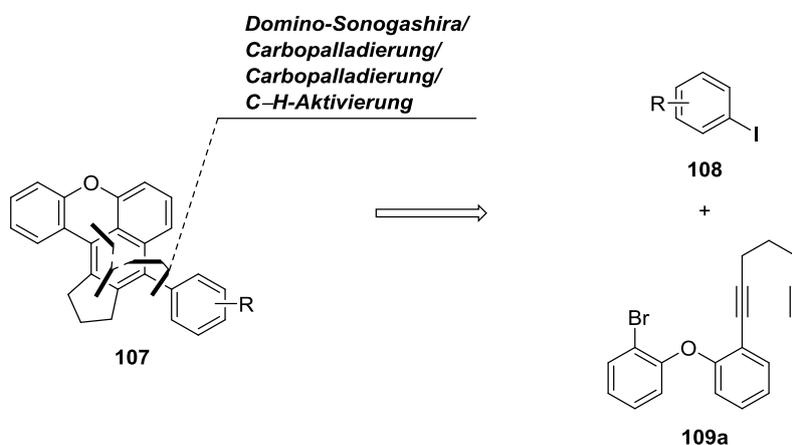


Abbildung 36: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von fluoreszenzaktiven Polyzyklen des Typs **107**.

Dabei wurden verschiedene Derivate des Aryliodids **108** eingesetzt, um die Toleranz der Domino-Reaktion gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen und den Einfluss dieser Gruppen auf die Reaktionsergebnisse zu untersuchen.

3.1.1 Synthese des Dialkins **109a**

Die Synthese des Domino-Vorläufers **109a** erfolgte über einen im Arbeitskreis Tietze bekannten Ansatz.⁶⁶ Dieser beginnt mit einer nukleophilen aromatischen Substitution zwischen 2-Bromphenol (**120a**) und 2-Fluornitrobenzol (**121a**), die in quantitativer Ausbeute zu Biarylether **122a** umgesetzt wurden. Dieser wurde in einer anschließenden Reduktion der Nitrogruppe in das Amin **123a** überführt, welches in 86% Ausbeute erhalten werden konnte. In einer Sandmeyer-Reaktion nach Bedingungen von Knochel *et al.* wurde Aryliodid **124a** in 87% Ausbeute aus **123a** erzeugt.⁷¹ Verbindung **124a** wurde abschließend in einer Sonogashira-Reaktion mit PdCl₂(PPh₃)₂ und Kupfer(I)-Iodid als Katalysatorsystem und einem Überschuss an 1,6-Heptadiin (5 Äq.) in Triethylamin als

Lösungsmittel zum erwünschten Dialkin **109a** umgesetzt. Die Transformation erfolgte in 72% Ausbeute für die Sonogashira-Reaktion sowie in einer sehr guten Gesamtausbeute von 54% über vier Stufen (Abbildung 37).

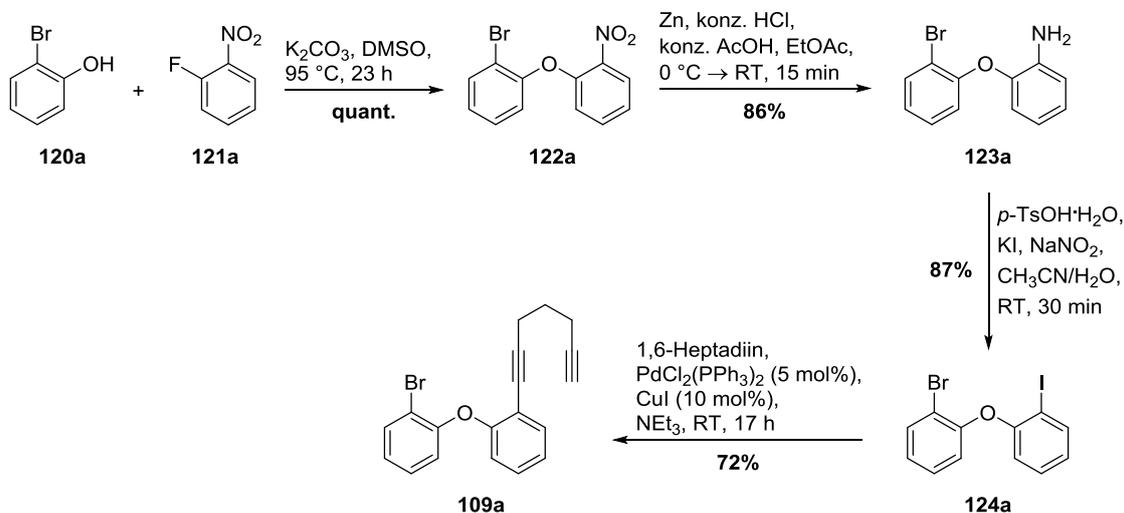


Abbildung 37: Synthese des Dialkins **109a**.

3.1.2 Synthese der Aryliodide **108a** und **108b**

Die Synthese der Aryliodide **108a** und **108b** als Kupplungspartner für die Domino-Reaktion erfolgte ebenfalls über literaturbekannte Darstellungen. Aryliodid **108a** wurde wegen der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Naphthyl-Systems gewählt. Des Weiteren sollte hiermit die Möglichkeit der Bildung einer Dialken-Struktur untersucht werden (vgl. Mechanismus Abbildung 43). Zur Synthese erfolgte zunächst eine Iodierung des kommerziell erhältlichen Naphthols **125** unter Verwendung von Kaliumiodid, Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure in Methanol bei 0 °C. Das entsprechende Iodnaphthol **126** wurde in 72% Ausbeute erhalten und in einer anschließenden nukleophilen aromatischen Substitution mit 4-Fluornitrobenzol (**121b**) zum Biarylether **108a** in 78% Ausbeute umgesetzt (Abbildung 38).^{69,72}

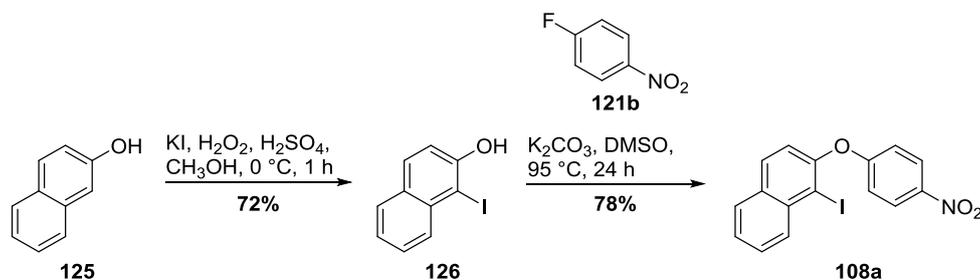


Abbildung 38: Synthese des Aryliodid-Bausteins **108a**.^{69,72}

Als weiterer Synthesebaustein wurde das Aryliodid **108b** mit einer Vinyl-Gruppe gewählt. Diese sollte zur Untersuchung der Selektivität der terminalen C–H-Aktivierung gegenüber inter- und intramolekularen Heck-Reaktionen dienen, die durch die enthaltene terminale Doppelbindung möglich waren (vgl. Abbildung 41). Die Synthese begann mit einer Oxidation des kommerziell erhältlichen Benzylalkohols **127** mittels MnO_2 in Dichlormethan, welche in 77% Ausbeute zum Benzaldehyd **128** führte. Eine anschließende Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphonium-Bromid und *n*-Butyllithium als Base führte zum Alken **108b**, das aufgrund seiner Instabilität direkt in der Domino-Reaktion eingesetzt werden musste. Die Ausbeute der Wittig-Reaktion betrug 81% (Abbildung 39).^{73,74}

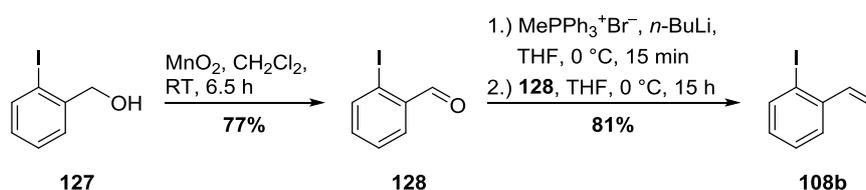


Abbildung 39: Synthese des Aryliodids **108b**.^{73,74}

Die ebenfalls eingesetzten Vorläufer **108c–e** waren kommerziell erhältlich. Auf die Synthese von Aryliodid **108f** wird in Kapitel 3.2.2 (vgl. Abbildung 54) näher eingegangen (Abbildung 40).

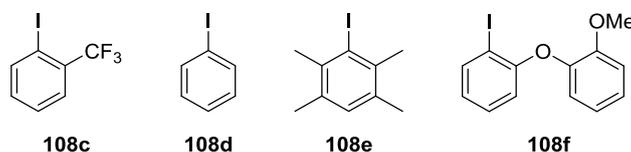


Abbildung 40: Weitere Aryliodid-Vorläufer für die Domino-Reaktion.

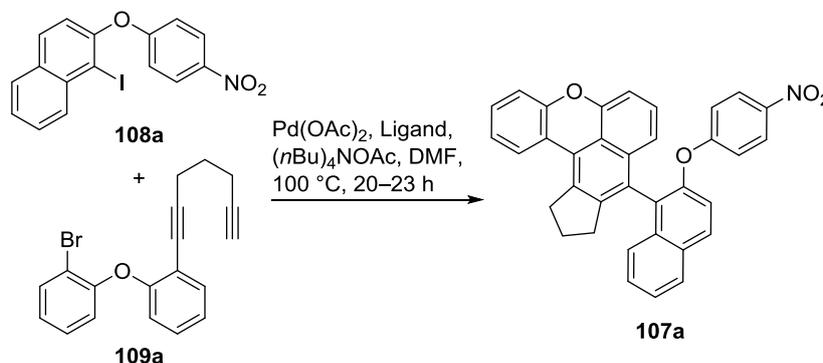
3.1.3 Synthese der Polyzyklen **107a–f** durch die Domino-Reaktion

Die Ausbeuten der Domino-Reaktion mit den Modellsubstraten Aryliodid **108a** und Dialkin **109a**, die zu Polyzyklus **107a** führte, wurden zunächst durch den Einsatz verschiedener Liganden optimiert. Die besten Ausbeuten lieferte mit 81% eine Kombination von 10 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit der fünffachen Menge an Triphenylphosphin sowie $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ als Base in DMF als Lösungsmittel bei 100 °C, die in Eintrag 6 von Tabelle 1 hervorgehoben ist.

Zu Beginn der Optimierungen wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und Triphenylphosphin im Verhältnis 1:5 bei 20 mol% Katalysatorbeladung mit der Base $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ in DMF als Lösungsmittel bei 100 °C verwendet. Diese Bedingungen hatten sich in Vorgängerarbeiten bewährt.⁶⁹ Das gewünschte Produkt **107a** wurde hierbei in 60% Ausbeute erhalten (Tabelle 1, Eintrag 1). Ein Austausch von PPh_3 durch andere Liganden führte zu geringeren Ausbeuten. So wurde bei der Verwendung des elektronenreichen Liganden PCy_3 **107a** in nur 53% Ausbeute isoliert (Eintrag 2). Der sterisch

anspruchsvolle und elektronenreiche SPhos-Ligand führte wie auch die ionische Spezies $[\text{PrBu}_4][\text{HBF}_4]$ mit 49% ebenfalls zu niedrigen Ausbeuten (Einträge 3 und 4). Auch die Umsetzung mit dem bidentaten dppe-Liganden ergab geringere Ausbeuten. Hier wurden nur 16% von **107a** gebildet (Eintrag 5). Damit führte der bereits in früheren Arbeiten erfolgreich eingesetzte Triphenylphosphin-Ligand zu den besten Ergebnissen. Weitere Versuche widmeten sich einer Reduktion der Katalysatorbeladung. Dabei konnte die Ausbeute deutlich gesteigert werden, wenn 10 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit Triphenylphosphin im etablierten Verhältnis von 1:5 eingesetzt wurden. Hierbei wurde eine sehr gute Ausbeute von 81% Ausbeute erreicht (Eintrag 6). Dagegen ergaben geringere Katalysatormengen keine weitere Erhöhung der Ausbeute. Dennoch konnten sowohl mit 5 mol% als auch mit 1 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und der jeweils fünffachen Menge an PPh_3 mit 67% bzw. 66% Ausbeute immer noch bessere Ergebnisse erzielt werden als mit 20 mol% Katalysatorbeladung (Einträge 7 und 8).

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]



Eintrag	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [mol%]	Ligand	Ligand [mol%]	Ausbeute [%] ^[b]
1	20	PPh_3	100	60
2	20	PCy_3	100	53
3	20	SPhos	100	49
4	20	$[\text{PrBu}_4][\text{BF}_4]$	100	49
5	20	dppe	50	16
6	10	PPh_3	50	81
7	5	PPh_3	25	67
8	1	PPh_3	5	66

[a] **108a** (1.00 Äq.), **109a** (1.05 Äq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Ligand, $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ (6.00 Äq.), DMF, 100 °C, 20–23 h; [b] Isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie.

Die auf diese Weise optimierten Bedingungen (vgl. Tabelle 1, Eintrag 6) wurden schließlich für die Synthese weiterer Derivate des Polyzyklus **107** verwendet. Dabei wurden verschiedene Substituenten am Aryliodid **108** eingesetzt, die sowohl elektronisch als auch sterisch veränderte Eigenschaften des Aryliodids bewirkten. Die Umsetzung von Dialkin **109a** mit dem vinyl-substituierten Aryliodid **108b**

lieferte das entsprechende Domino-Produkt **107b** in einer Ausbeute von 54%. Interessant ist, dass keine entsprechenden Nebenprodukte in signifikanter Menge beobachtet wurden, die aus ebenfalls denkbaren inter- und intramolekularen (Domino-)Heck-Reaktionen resultieren könnten (Abbildung 41). Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die mögliche intramolekulare Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/Heck-Reaktion gelegt, welche die Bildung von hochinteressanten tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **129** zur Folge hätte. Das entsprechende Produkt wurde jedoch nicht beobachtet. Demnach scheint die Domino-C–H-Aktivierung der Domino-Heck-Reaktion gegenüber bevorzugt zu sein. Die mehrheitliche Umsetzung zum Domino-C–H-Aktivierungsprodukt **107b** zeigte außerdem, dass auch mögliche intermolekulare Heck-Reaktionen, wie zum Beispiel die Dimerisierung von **108b** zu Verbindung **130**, der einleitenden Sonogashira-Reaktion des Domino-Prozesses gegenüber benachteiligt sind. Lediglich die gegenüber den anderen Substraten leicht verminderte Ausbeute liefert einen Hinweis darauf, dass derartige Nebenreaktionen in Anteilen eine Rolle spielen könnten.

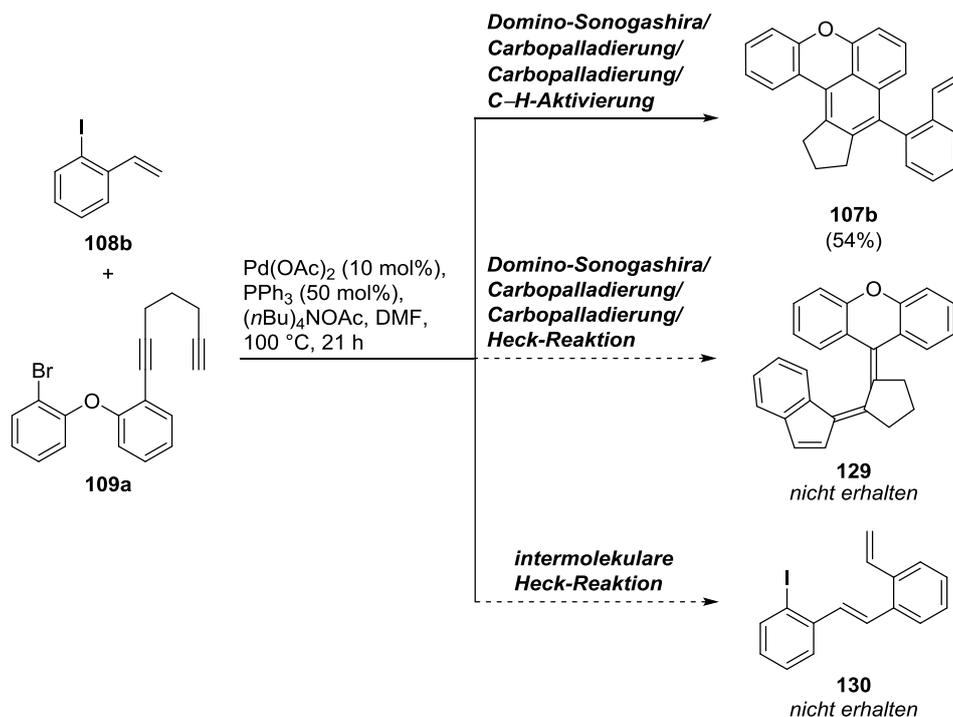


Abbildung 41: Reaktion des vinyl-substituierten Aryliodids **108b** mit **109a** sowie mögliche Nebenreaktionen.

Als weiteres Aryliodid wurde **108c** umgesetzt, das eine elektronenziehende CF_3 -Gruppe enthielt. In diesem Fall konnte mit 97% Ausbeute der beste Wert für die hier untersuchte Domino-Reaktion erzielt werden. Auch das elektronisch neutrale Iodbenzol (**108d**) lieferte mit 90% exzellente Ausbeuten bei einer Verwendung als Reaktionspartner im Vierfach-Domino-Prozess. Zur Untersuchung der Auswirkung von sterischen Faktoren auf das Iodatome des Aryliodids wurde außerdem Derivat **108e** umgesetzt. Hier ist die Halogen-Funktionalität durch zwei benachbarte Methylgruppen abgeschirmt. Zudem sorgen die insgesamt vier Methylsubstituenten an **108e** für einen gewissen

Elektronenreichtum. Die Umsetzung erfolgte zu 64%, womit die Ausbeute geringer war als für das unsubstituierte Substrat **107d**. Dies kann sowohl elektronische als auch sterische Gründe haben. Um diese Ursachen näher zu bestimmen, wurde ebenfalls das elektronenreiche Aryliodid **108f** umgesetzt, welches mit einer Methoxyphenoxy-Gruppe in *ortho*-Position substituiert war. Das entsprechende Domino-Produkt **107f** wurde in 80% Ausbeute isoliert; ein Ergebnis, das sterische Ursachen für die verminderte Ausbeute von **107e** nahelegt. Insgesamt scheinen jedoch elektronenarme und elektrisch neutrale Aryliodide etwas bessere Ausbeuten zu liefern als ihre elektronenreichen Analoga, wie die guten Ergebnisse für die Domino-Produkte **107a**, **107c** und **107d** zeigen. Dies scheint vor allem für eine bevorzugte Umsetzung elektronenarmer Derivate im Sonogashira-Prozess zu sprechen, da nur in diesem die elektronische Struktur des Aryliodids eine signifikante Rolle spielen dürfte. Bemerkenswert ist die enorme Toleranz der Domino-Reaktion gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen. So scheinen problematische Substrate wie Nitro- und Vinylgruppen keinen nennenswerten Nebenreaktionen zu unterliegen.

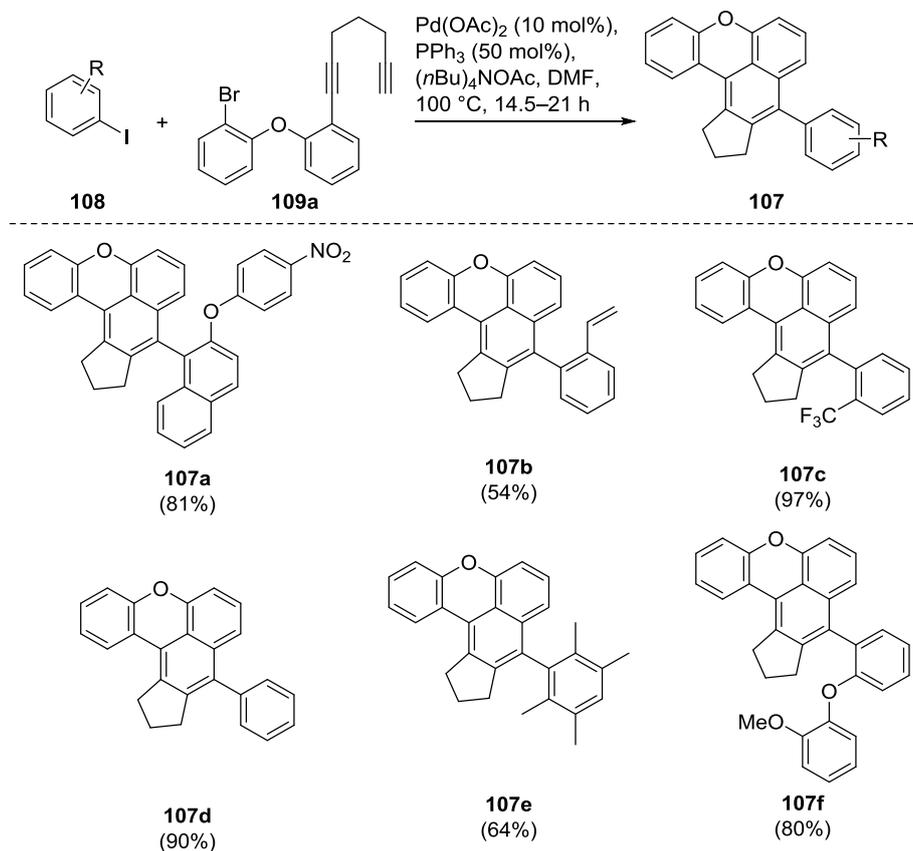


Abbildung 42: Produkte der Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung.

3.1.4 Mechanistische Überlegungen

Die Produkte des Typs **107** werden vermutlich in einer Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung gebildet (Abbildung 43). Nach einer Sonogashira-Reaktion, die Aryliodid **108a** mit Dialkin **109a** zu Dialkin **131a** koppelt, kommt es anschließend zur ersten Carbopalladierung. Bei dieser wird intramolekular ein Sechsering geformt, die ebenfalls enthaltene Vinyl-Palladium-Funktionalität in Intermediat **132a** steht als reaktives Zentrum für weitere Reaktionen zur Verfügung.

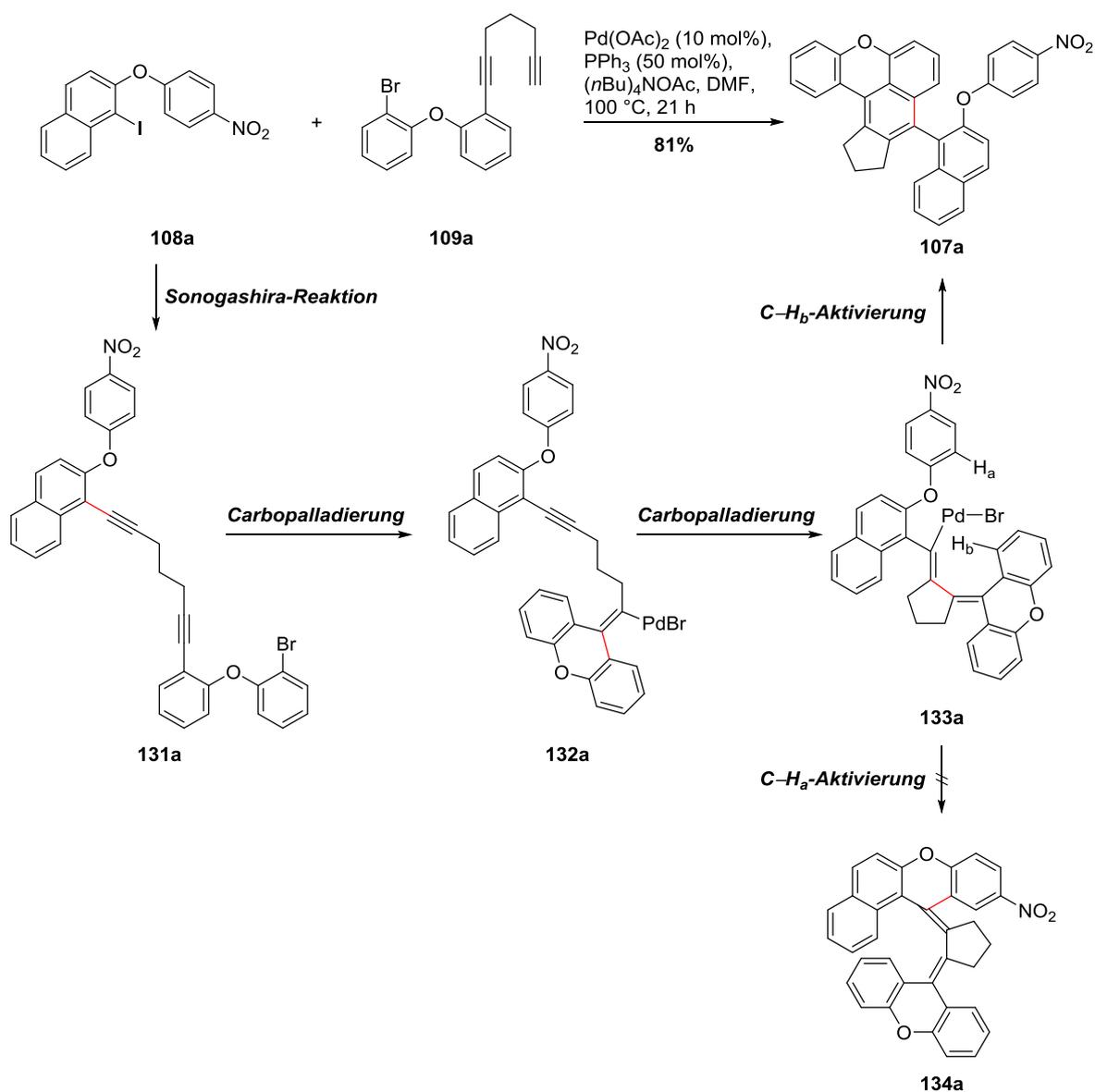
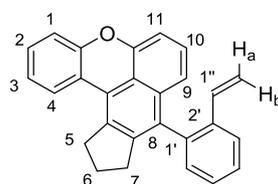


Abbildung 43: Postulierter Mechanismus der Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung (Liganden und beteiligte Basen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

In einem nächsten Schritt, der zweiten Carbopalladierung, findet eine weitere Zyklisierung statt, bei der ein Cyclopentan-Ring gebildet wird (Intermediat **133a**). Dieses Molekül enthält ebenfalls eine

reaktive Vinyl-Palladium-Spezies, welche zum Abschluss der Reaktion eine C–H-Aktivierung eingeht. Bei Aktivierung von Proton H_b führt diese zur Bildung des aromatischen Produkts **107a**. Zu beachten ist, dass die in den zwei Carbopalladierungen gebildeten Doppelbindungen Teil des aromatischen Systems werden, indem sie einen annelierten Benzolring bilden. Diese Aromatisierung scheint Grundlage der enormen Triebkraft dieser Reaktion zu sein. Eine ebenfalls denkbare Aktivierung des Protons H_a , die zum vollständig substituierten Alken **134a** führt, ist demnach aus energetischen Gründen unwahrscheinlich und konnte auch nicht beobachtet werden. Für den C–H-Aktivierungsprozess wird eine Acetat-vermittelte Protonenabstraktion angenommen, wie sie bereits in Abbildung 14 vorgestellt wurde. Es konnten keine der postulierten Zwischenprodukte oder gequenchten Derivate der intermediären Palladium-Spezies isoliert werden.

3.1.5 Diskussion ausgewählter analytischer Daten von Verbindung **107b**



107b

Alle isolierten Verbindungen wurden mittels gängiger Analysemethoden charakterisiert. Exemplarisch sollen im Folgenden die analytischen Daten von Verbindung **107b** diskutiert werden. Die in Benzol- d_6 aufgenommenen 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind in Abbildung 44 und Abbildung 45 dargestellt. Eine genauere Zuordnung der Signale erfolgte über entsprechende zweidimensionale NMR-Spektren (COSY, HSQC und HMBC) sowie über die unterschiedlichen Intensitäten der Signale im ^{13}C -NMR, womit quartäre von anderen Kohlenstoffatomen unterschieden werden konnten. Im 1H -NMR-Spektrum resonieren die Protonen des aliphatischen Fünfrings bei $\delta = 1.69$, 2.51 und 2.93 ppm. Dabei werden die Protonen der Methylen-Gruppe in 6-Position bei $\delta = 1.69$ ppm als Pseudo-Pentett abgebildet, während die Signale der Wasserstoffatome 7- H_2 und 5- H_2 aufgrund der Nähe zum aromatischen System weiter zu tiefem Feld verschoben bei $\delta = 2.51$ und 2.93 ppm als Dublett von Dubletts bzw. Triplet von Dubletts vorzufinden sind. Eine exaktere Auflösung des Kopplungsmusters war aufgrund der sehr kleinen Fernkopplungen nicht möglich. Die Protonen der terminalen Doppelbindung resonieren, durch den Anisotropiekegel der Doppelbindung beeinflusst, bei $\delta = 4.90$ ppm ($2''$ - H_a) bzw. $\delta = 5.90$ ppm ($2''$ - H_b) jeweils als Dublett von Dubletts. Zu unterscheiden sind sie dabei deutlich anhand ihrer jeweiligen Kopplungskonstanten. Zunächst koppeln die beiden geminalen Protonen $2''$ - H_a und $2''$ - H_b mit einer Kopplungskonstante von $J = 1.2$ Hz miteinander, die in beiden Signalen wiederzufinden ist. Während $2''$ - H_a in einer typischen *Z*-Kopplung von $J = 10.9$ Hz mit $1''$ -H koppelt, findet sich im Signal von $2''$ - H_b eine charakteristische *E*-Kopplung von $J = 17.5$ Hz. Dementsprechend resoniert der vicinale Kopplungspartner $1''$ -H als stark aufgespaltenes

Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.51$ ppm. Tieffeldverschoben folgen die Signale der aromatischen Protonen 3-H und 9-H, die als Multipllett bei $\delta = 6.88$ – 6.94 ppm zu finden sind. Noch weiter entschirmt sind die anderen Protonen des Xanthen-Gerüsts: So resonieren 2-H, 10-H und 11-H alle im Bereich von $\delta = 6.96$ – 7.02 ppm, ihre Signale überlagern sich zu einem Multipllett. Das Signal von 1'-H kann dagegen als Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.09$ ppm beobachtet werden kann. Die Tieffeldverschiebung der Signale dieser Protonen resultiert vermutlich aus der Nähe zum elektronenziehenden Sauerstoffatom. Weiter zu tiefem Feld verschoben resoniert Proton 6'-H, welches als Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.12$ ppm zu sehen ist und wahrscheinlich durch sterische und anisotrope Effekte des benachbarten Polyzyklus entschirmt wird. Als Multipllett bei $\delta = 7.18$ – 7.25 ppm sind die Signale der Protonen 3'-H und 5'-H zu beobachten. Am weitesten ins Tieffeld verschoben sind die Signale von 4'-H und 4-H, welche jeweils als Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.68$ bzw. 7.77 ppm resonieren. Die Signale der Protonen des vinyl-substituierten Benzolrings sind dabei vermutlich durch den entschirmenden Effekt der konjugierten Doppelbindung zu tiefem Feld verschoben, während 4-H aller Wahrscheinlichkeit nach durch den benachbarten Benzolring beeinflusst wird.

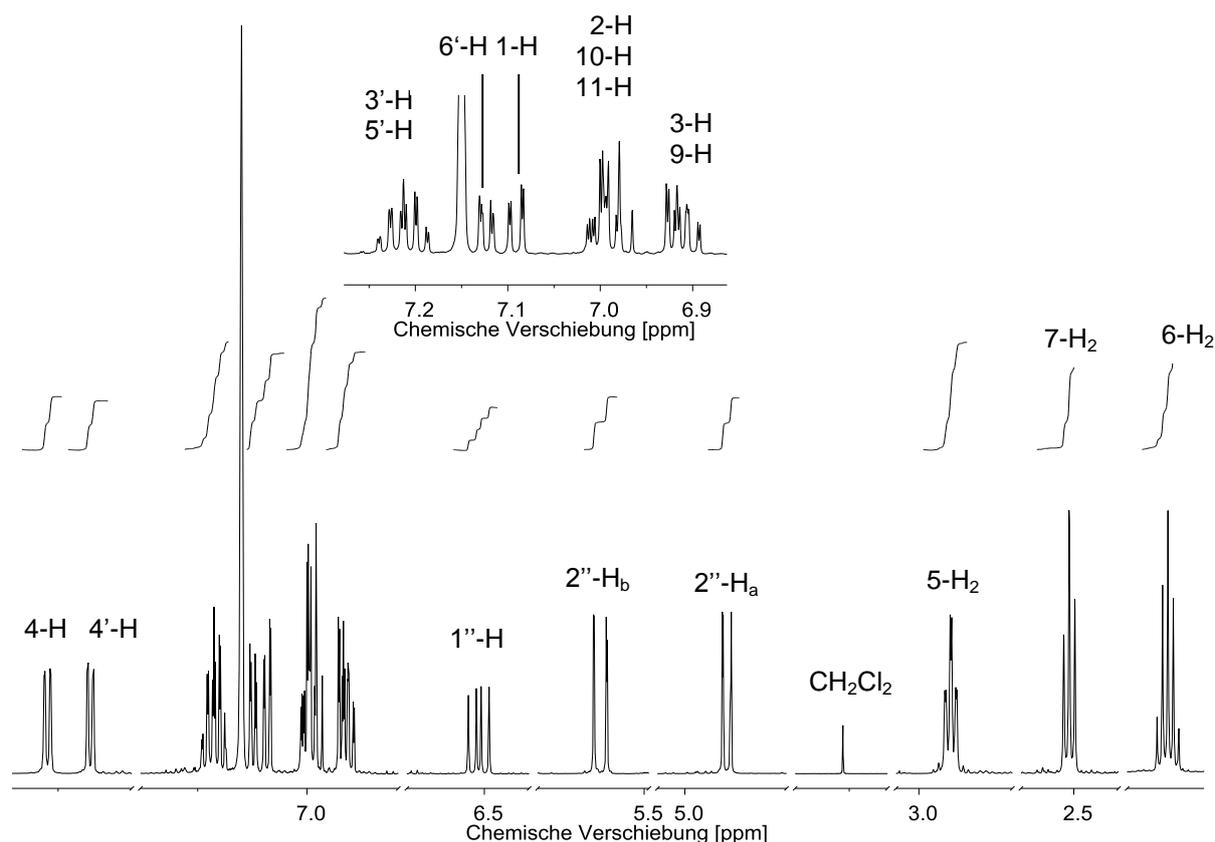


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **107b** in C_6D_6 bei 600 MHz.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **107b** weist im Hochfeldbereich zunächst die Signale der Kohlenstoffatome des aliphatischen Fünfrings auf, die bei $\delta = 25.5$ (C-6), 32.1 (C-7) und 35.4 pm (C-5) resonieren. Dabei sind C-5 und C-7 vermutlich durch die Nähe zum aromatischen System stärker entschirmt als C-6. Es folgt das Signal des aromatischen Kohlenstoffatoms des Naphthylrings

C-9 bei $\delta = 108.0$ ppm. Dieses unterliegt als Brückenkopfatom zwischen zwei aromatischen Ringen aufgrund der erhöhten Ladungsdichte einer leichten Hochfeldverschiebung. Zudem scheint der Anisotropiekegel der nahen Doppelbindung die Verschiebung des Signals von C-9 zu beeinflussen. Bei ähnlicher Verschiebung resoniert das Doppelbindungskohlenstoffatom C-2'', welches bei $\delta = 114.6$ ppm zu finden ist und wahrscheinlich durch den mesomeren Effekt des konjugierten Benzolrings eine höhere Ladungsdichte besitzt. Die Xanthen-Kohlenstoffatome C-1 und C-11 resonieren bei $\delta = 117.1$ bzw. 118.6 ppm. Hier polarisiert das benachbarte Sauerstoffatom vermutlich die aromatischen Kohlenstoffbindungen und schirmt die beiden Signale dementsprechend ab. Nicht exakt zuordenbar waren die Signale der Brückenkopfatome C-4b und C-8b, die bei $\delta = 122.3$ und 122.4 ppm zu beobachten sind. Bei $\delta = 123.0$ ppm sind die Signale für C-3 der Xanthen-Einheit sowie für das Brückenkopfatom C-4a zu finden. Die aromatischen Kohlenstoffatome von C-4', C-10 und C-4 resonieren dagegen bei $\delta = 125.5$, 126.9 und 127.1 ppm. Die Signale bei $\delta = 127.9$ und 128.4 ppm entsprechen den Atomen C-3' und C-5', wobei die genaue Zuordnung nicht möglich war.

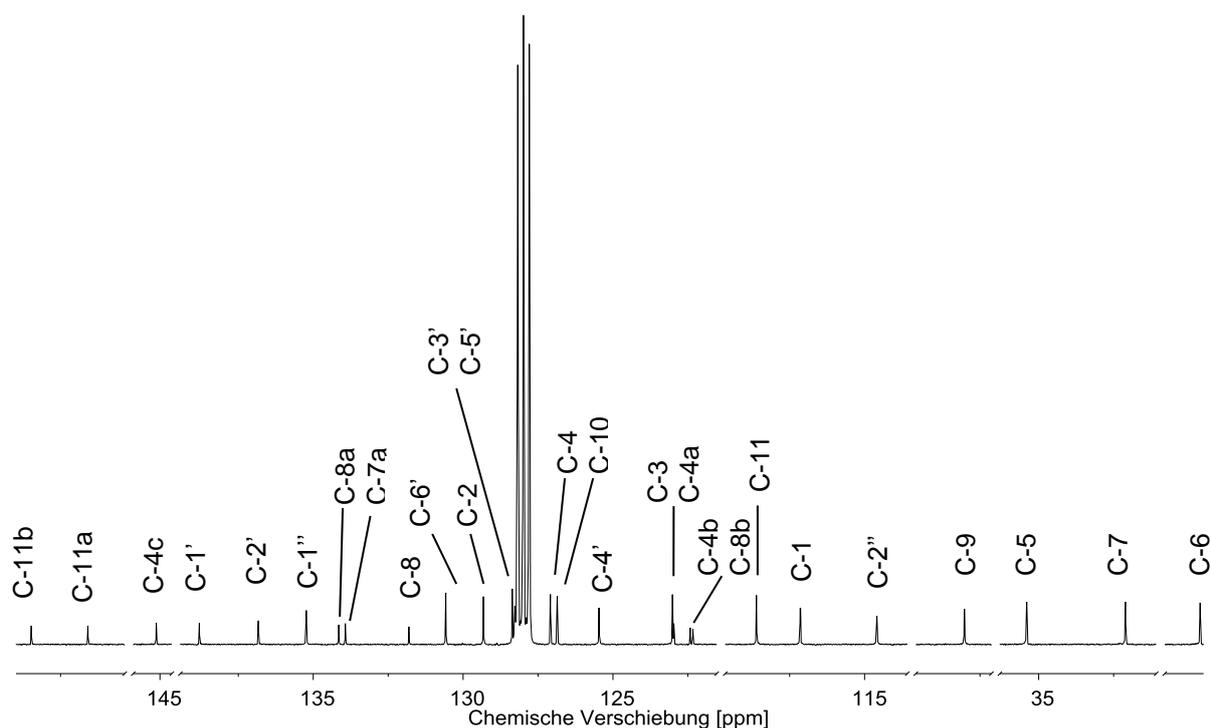


Abbildung 45: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **107b** in C_6D_6 bei 126 MHz.

Diese Signale unterlagen alle weniger starken Effekten durch benachbarte Gruppen. Bei $\delta = 129.3$, 130.6 und 131.8 ppm sind die Resonanzen der Atome C-2, C-6' und C-8 zu beobachten. Die Brückenkopfatome C-7a und C-8a wiederum resonieren bei $\delta = 133.9$ und 134.2 ppm. Hier könnte wie bei C-6' und C-8 der entschirmende Einfluss des jeweils benachbarten aromatischen Systems eine Rolle spielen. Es folgt das Signal des Doppelbindungsatoms C-1'', welches aufgrund des mesomeren Effekts wegen der Nähe zum Aromaten weit im Tieffeld bei $\delta = 135.2$ ppm resoniert. Ebenso stark

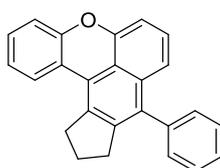
entschirmt sind die benachbarten aromatischen Kohlenstoffatome C-2' und C-1', deren Signale bei $\delta = 136.8$ und 138.8 ppm zu finden sind. Auch hier spielen vermutlich entschirmende Effekte, die von Doppelbindung und Xanthen-Gerüst ausgehen, eine Rolle. Eine ähnliche Verschiebung weist auch das Brückenkopfatom C-4c auf, welches bei $\delta = 145.1$ ppm resoniert. Die stärkste Tieffeldverschiebung besitzen die Signale der Biaryletherkohlenstoffe C-11a und C-11b, die bei einer charakteristischen Verschiebung von $\delta = 151.6$ bzw. 153.5 ppm zu beobachten sind. Sie werden durch das elektronegative Sauerstoffatom stark entschirmt.

Die molekulare Masse von **107b** konnte per EI-MS- und ESI-HRMS-Messung bewiesen werden. Im EI wurde der Molekülionen-Peak mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 360.1$ und einer Intensität von 100% gefunden. Im ESI-HRMS konnte die kalkulierte exakte Masse von $m/z = 360.1509$ durch eine gefundene Masse von $m/z = 360.1499$ für das Addukt $[M+H]^+$ bestätigt werden.

Im IR-Spektrum sind vor allem die charakteristischen Signale der Valenzschwingung der C–C-Doppelbindung bei $\tilde{\nu} = 1625$ cm^{-1} zu sehen. Daneben zeigen sich bei $\tilde{\nu} = 1500$ bis 1600 cm^{-1} auch die Banden der Streckschwingungen der aromatischen C–C-Doppelbindungen. Zwischen $\tilde{\nu} = 1300$ und 1100 cm^{-1} sind zudem die C–O-Valenzschwingungen des aromatischen Ethers abgebildet. Im Bereich von weniger als $\tilde{\nu} = 900$ cm^{-1} sind die typischen Resonanzen von Schwingungen im aromatischen Gerüst zu erkennen. Diese sind stark abhängig vom Substitutionsmuster der in **107b** enthaltenen Benzolringe. Auch die C–H-Streckschwingung der terminalen Doppelbindung resoniert in diesem Bereich.

Während bei $\lambda = 222$ und 254 nm im UV/Vis-Spektrum Absorptionsbanden erkennbar sind, die auch bei einfachen aromatischen Verbindungen aufgrund der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nachweisbar sind, sind vor allem die Absorptionsbanden bei $\lambda = 352$, 366 und 382 nm charakteristisch für diese Verbindungsklasse: Diese Absorption bei längeren Wellenlängen konnte bei den jeweiligen Domino-Vorläufern nicht beobachtet werden. Sie resultiert vor allem aus der Erweiterung des konjugierten aromatischen Systems in der Domino-Reaktion und der damit einhergehenden Annäherung von HOMO und LUMO, welche die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge auch bei größeren Wellenlängen ermöglicht. Wie im folgenden Kapitel beschrieben, sind diese Wellenlängen von besonderem Interesse für die Messung der Fluoreszenzspektren.

3.1.6 Untersuchung der Fluoreszenz am Beispiel von Verbindung 107d



107d

Mit Ausnahme von Molekül **107a**, welches vermutlich wegen der Nitrogruppe nicht fluoreszent ist, weisen alle synthetisierten Moleküle Fluoreszenzaktivität auf. Diese resultiert wahrscheinlich aus dem in den Verbindungen enthaltenen Xanthen-Gerüst, welches in ähnlicher Form in klassischen Fluoreszenzfarbstoffen wie Fluoresceinen und Rhodaminen zu finden ist (vgl. Abbildungen 20 und 21). Am Beispiel von Verbindung **107d** sollen im Folgenden die Fluoreszenzeigenschaften dieser Verbindungsklasse untersucht werden.

Das UV/Vis-Spektrum von Molekül **107d** weist neben den auch bei den Vorläufermolekülen zu findenden Absorptionsbanden bei $\lambda = 223, 256$ und 261 nm zusätzlich Banden bei über $\lambda = 350$ nm auf. Diese treten auch bei den Molekülen **107a-f** in Erscheinung (Abbildung 46). Demnach scheint die Fluoreszenz aus Anregungen in ebendiesem Wellenlängenbereich zu resultieren. Dem folgend wurden Fluoreszenzmessungen unter anderem bei Anregungen im Bereich von $\lambda = 352$ bzw. 367 nm durchgeführt. Bei beiden Anregungswellenlängen konnte eine scharfe Emissionsbande beobachtet werden, deren Maximum eindeutig zu erkennen war. Eine Anregung bei $\lambda = 367$ nm führt hierbei zu einer klar erkennbaren Emissionsbande mit einem Maximum bei $\lambda = 436$ nm. Demnach ergibt sich ein Stokes-Shift von 69 nm für eine Anregung bei $\lambda = 367$ nm. Die Verbindung absorbiert also im UV- und emittiert im blauen Bereich des Lichtspektrums (Abbildung 47).

Die Fluoreszenzeigenschaften der Domino-Produkte ähneln damit denen von einfachen Cumarin-Analoga. So absorbiert das eingangs beschriebene 4-Methyl-7-hydroxycumarin (**64**, vgl. Abbildung 18) UV-Licht bei $\lambda = 360$ nm und emittiert blaues Licht bei $\lambda = 450$ nm. Verwendung finden derartige Verbindungen im Labeling von Proteinen und als fluorophore Substrate von Enzymen. Dies könnte auch ein mögliches Anwendungsziel der hier synthetisierten Produkte sein, die zudem weitaus weniger pH-sensitiv sind als viele Cumarin-Derivate.

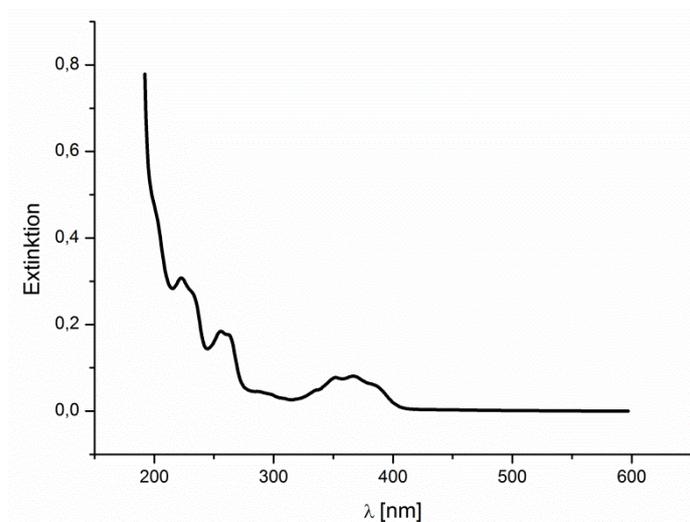


Abbildung 46: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **107d** in Acetonitril.

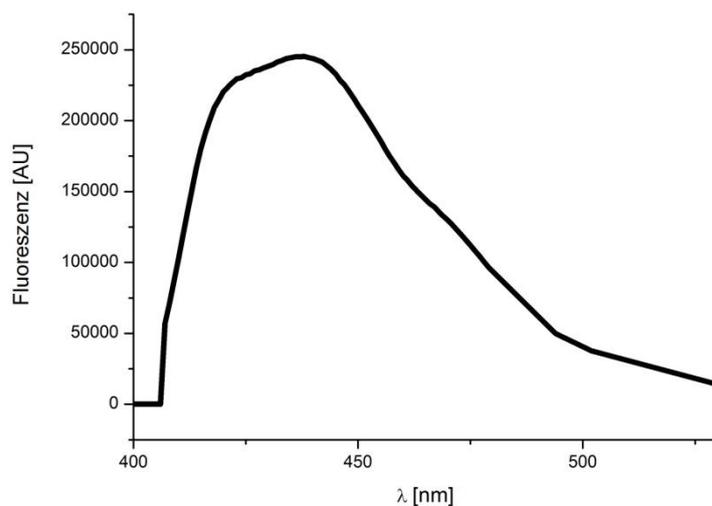


Abbildung 47: Fluoreszenzspektrum von Verbindung **107d** in Acetonitril (Anregungswellenlänge: $\lambda = 364$ nm).

3.1.7 Untersuchungen zur Synthese dimerer Strukturen

In einer Ergänzung zu der bereits vorgestellten Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung sollten außerdem dimere Strukturen aufgebaut werden, die aufgrund des vergrößerten aromatischen Systems längerwelliges Licht emittieren könnten als Verbindungen des Typs **107**. Die Synthese sollte über eine zweifache Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung erfolgen (Abbildung 48).

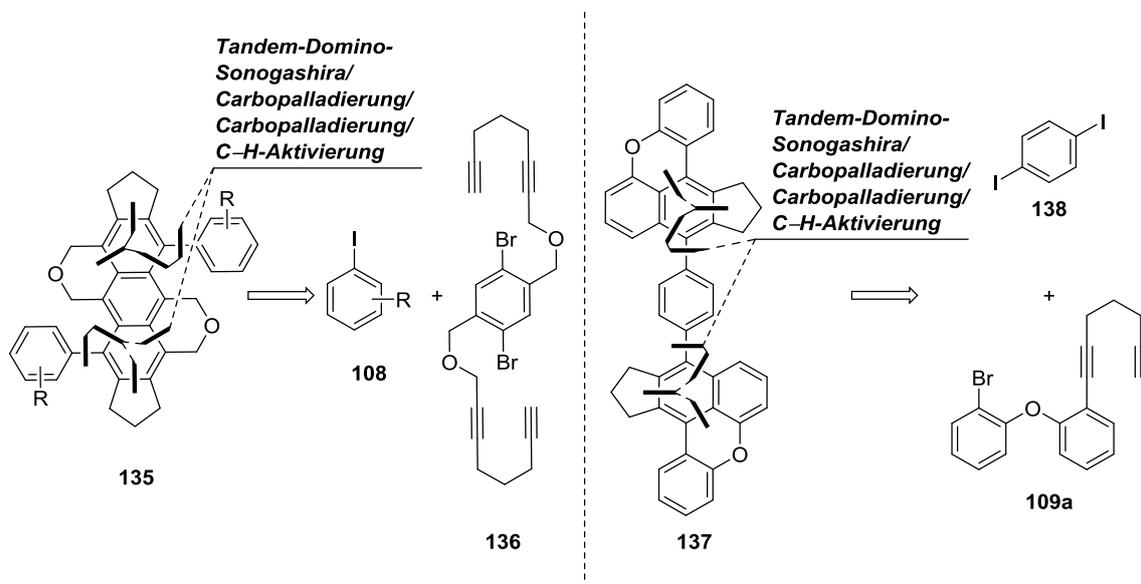


Abbildung 48: Retrosynthetischer Ansatz zum Aufbau der polyzyklischen Verbindungen **135** und **137**.

Eine solche Reaktion stellt ein seltenes Beispiel für eine dimere Domino-Reaktion dar, die vor allem als effizientes Synthesewerkzeug dienen könnte. Schließlich verbindet sie das Konzept der Tandem- mit dem der Domino-Reaktion und erlaubt dadurch den eleganten Aufbau von

(pseudo-)symmetrischen Strukturen. Diese kommen in zahlreichen Naturstoffmotiven und anderen interessanten Verbindungen vor, die über eine derartige Tandem-Domino-Reaktion leicht zugänglich wären. Zwei verschiedene Syntheserouten wurden verfolgt: Die Umsetzung von Aryliodiden des Typs **108** mit *Bis*(dialkinen) des Typs **136** sollte den Zugriff auf Polyzyklus **135** ermöglichen. In einem anderen Ansatz sollte Dialkin **109a** mit 1,4-Diodbenzol (**138**) zum Dimer **137** umgesetzt werden.

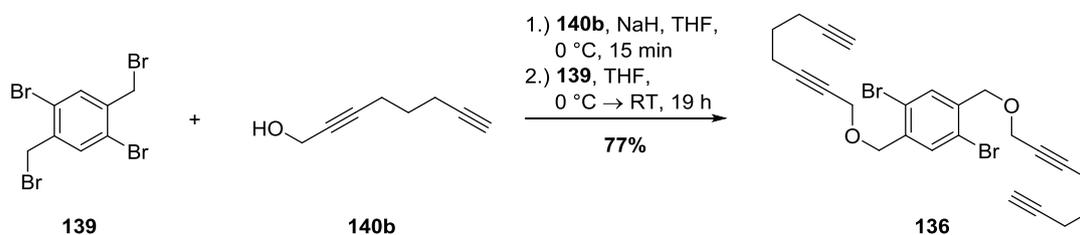
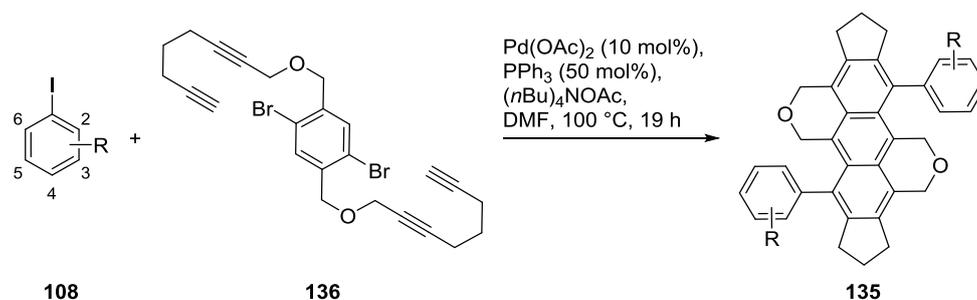


Abbildung 49: Synthese von *Bis*(dialkin) **136**.

Die Synthese des *Bis*(dialkins) **136** erfolgte ausgehend vom literaturbekannten Tetrabromid **139**, welches im Arbeitskreis zur Verfügung stand.⁷⁵ In einer dimeren nukleophilen Substitution zwischen **139** und dem ebenfalls literaturbekannten Alkohol **140b** wurde **136** in 77% Ausbeute gewonnen (Abbildung 49).⁷⁶ Die Synthese von **140b** wird in Kapitel 3.4.2 (vgl. Abbildung 81) erläutert.

Die Umsetzung von **136** mit Aryliodiden vom Typ **108** in der Tandem-Domino-Reaktion zum Polyzyklus **135** wurde mit den etablierten Bedingungen mit Pd(OAc)₂ und Triphenylphosphin als Katalysatorsystem und (nBu)₄NOAc als Base sowie DMF als Lösungsmittel bei 100 °C durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Aryliode als Kupplungspartner eingesetzt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Untersuchungen zur Tandem-Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung.



Eintrag	108	R	Zielprodukt	Ergebnis
1	108c	2-CF ₃	135a	141 (quant.) ^[b]
2	108d	H	135b	Produktgemisch
3	108e	2,3,5,6-Me ₄	135c	Produktgemisch
4	108g	4-Me	135d	Produktgemisch
5	108h	2-Ph	135e	Produktgemisch

[a] **136** (1.00 Äq.), **108** (2.40 Äq.), Pd(OAc)₂ (10 mol%), PPh₃ (50 mol%), (nBu)₄NOAc (6.00 Äq.), DMF, 100 °C, 19 h; [b] vgl. Abbildung 50.

Die Untersuchungen führten jedoch in keinem Fall zum erwünschten Produkt. Im Fall von Substrat **108c** wurde lediglich das Produkt der dimeren Sonogashira-Reaktion **141** in quantitativer Ausbeute erhalten (Tabelle 2, Eintrag 1; Abbildung 50).

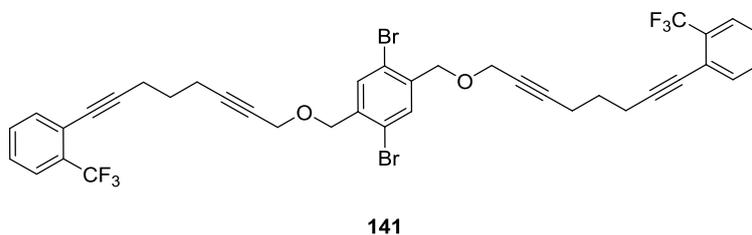


Abbildung 50: Erhaltenes Produkt der Umsetzung von **108c** mit **136** unter Domino-Bedingungen.

Damit konnte zumindest ein postuliertes Zwischenprodukt des Mechanismus der Domino-Reaktion nachgewiesen und der vermutete Beginn des Domino-Prozesses mit der Sonogashira-Reaktion bestätigt werden. Die anderen Umsetzungen führten dagegen zu Produktgemischen, wie im Dünnschichtchromatogramm zu sehen war, und wurden daher nicht weiter untersucht.

Die Reaktion von Dialkin **109a** mit 1,4-Diodbenzol (**138**) führte ebenfalls nicht zum erwünschten Ergebnis. Stattdessen konnten auch hier nur zahlreiche Produkte im Dünnschichtchromatogramm detektiert werden (Abbildung 51), weswegen auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde. Möglicherweise kam es auch bei dieser Transformation zum nur unvollständigen Ablauf der Domino-Reaktion und damit zur Bildung entsprechender Zwischenprodukte.

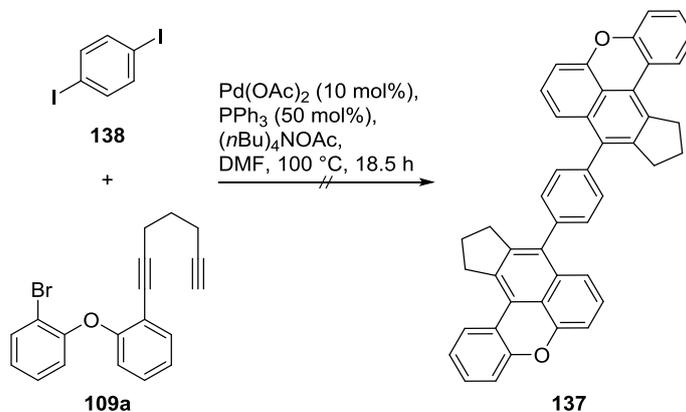


Abbildung 51: Untersuchungen zur Synthese von Polyzyklus **137** über eine Tandem-Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung.

3.2 Untersuchungen zur Synthese von fluoreszenzaktiven Polyzyklen des Typs 110

Um die Fluoreszenzeigenschaften der synthetisierten Polyzyklen vom Typ **107** zu optimieren, indem beispielsweise die Emission in längerwellige Bereiche verschoben und die Fluoreszenzintensität verstärkt wurde, sollten auch Polyzyklen des Typs **110** synthetisiert werden (Abbildung 52).

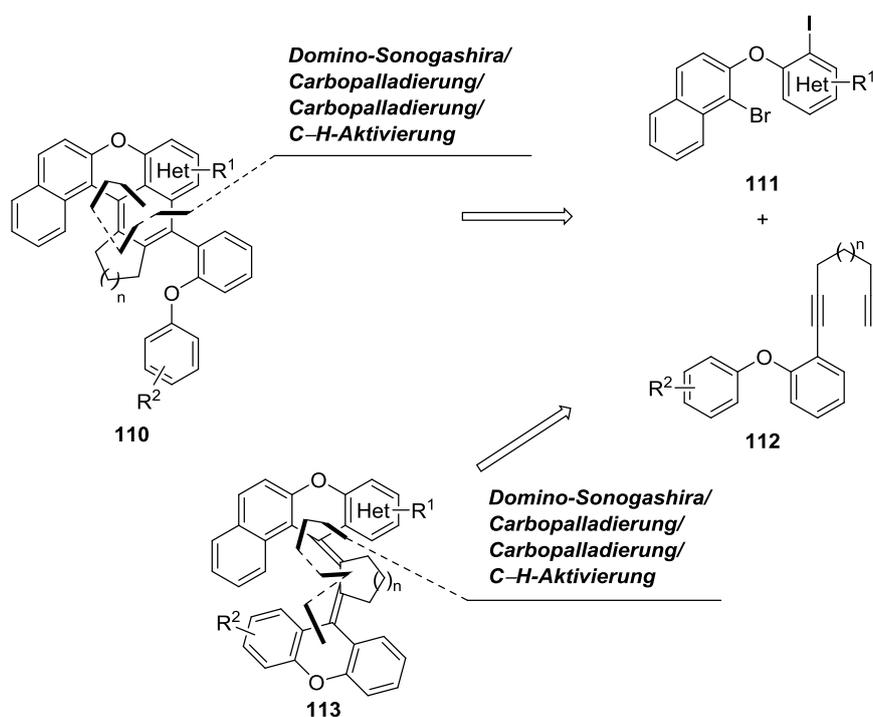


Abbildung 52: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von Polyzyklen des Typs **110**.

Diese enthielten einen zusätzlichen konjugierten Naphthylring, der verbesserte Emissionseigenschaften gegenüber den Polyzyklen vom Typ **107** bewirken sollte. Auch hier erfolgte die Darstellung über eine vierfache Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C-H-Aktivierungs-Reaktion, die vier neue Bindungen sowie drei neue Ringe in einem Reaktionsprozess generieren sollte. Ausgangsverbindungen waren Aryliodide des Typs **111** sowie Dialkine vom Typ **112**. Des Weiteren sollte die Möglichkeit der Synthese von tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **113** untersucht werden. Diese würde ebenfalls durch eine Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C-H-Aktivierung erfolgen, wobei die C-H-Aktivierung am unteren Ring erfolgen müsste. Derartige Strukturen sind aufgrund der Tatsache, dass zwei tetrasubstituierte Doppelbindungen in einem Schritt aufgebaut werden, von besonderem synthetischem Interesse. Außerdem besitzen sie aufgrund ihrer helikalen Struktur ein Potenzial in der Anwendung als molekulare Schalter. Modifizierte Reaktionsbedingungen sowie unterschiedliche Substitutionsmuster sollten einen Zugang zu **113** ermöglichen.

3.2.1 Synthese der Aryliodide vom Typ 111

Die Aryliodide **111a-c** wurden über ein im Arbeitskreis Tietze etabliertes Protokoll synthetisiert (Abbildung 53).⁶⁶

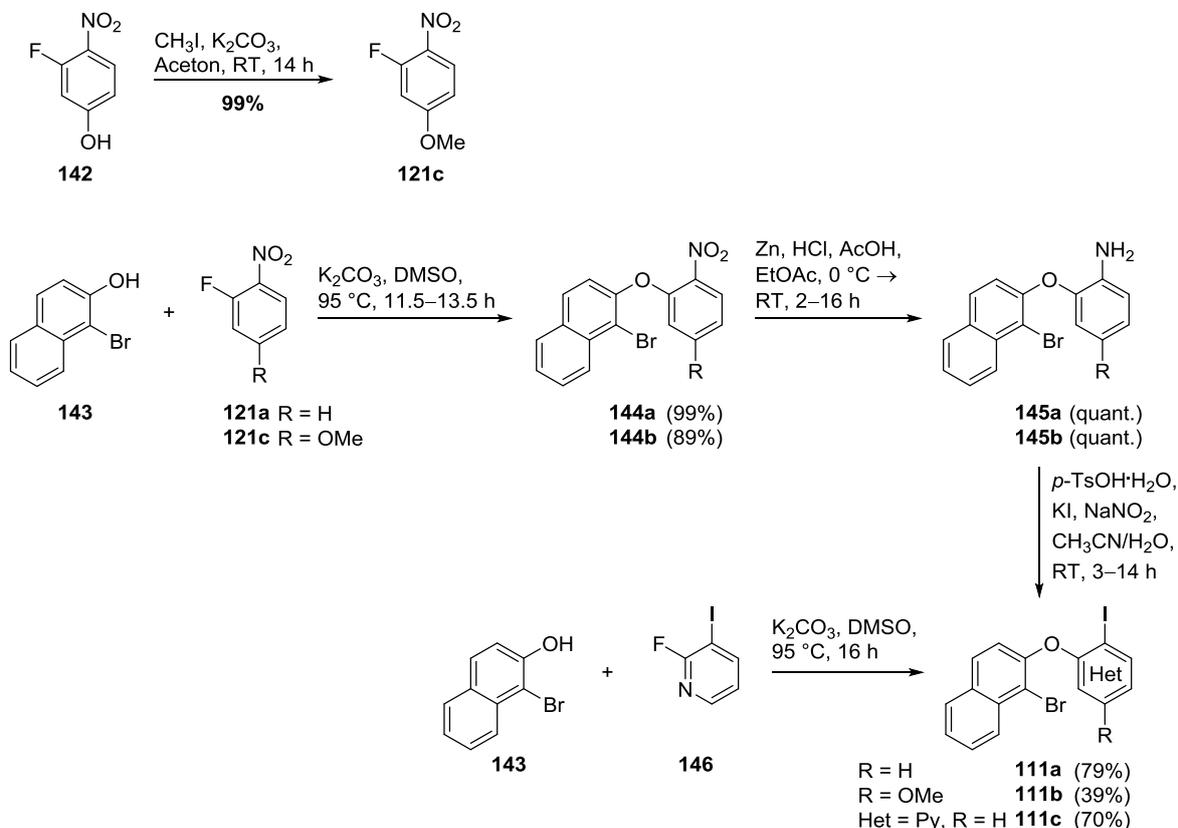


Abbildung 53: Synthese der Aryliodide vom Typ 111.

Zunächst wurde der für die Synthese eines Methoxy-substituierten Aryliodids benötigte Fluornitroaromat **121c** mittels einer nukleophilen Substitution hergestellt.⁷⁷ Dazu wurde Fluornitrophenol **142** unter basischen Bedingungen mit Methyljodid umgesetzt. Die Synthese der Aryliodide **111a** und **111b** begann mit einer nukleophilen aromatischen Substitution zwischen Naphthol **143** und den Fluornitrobenzolen **121a** und **121c** in DMSO bei 95 °C in 99 bzw. 89% Ausbeute. Es folgte eine Reduktion der Nitrogruppe zu den entsprechenden Aminen **145a** und **145b** mithilfe von Zink in konzentrierter Salz- und Essigsäure, die in beiden Fällen quantitativ ablief. Eine Sandmeyer-Reaktion unter Bedingungen nach Knochel *et al.* lieferte schließlich die Aryliodide **111a** und **111b** in 79 bzw. 39% Ausbeute.⁷¹ Das elektronenarme Aryliodid **111c** konnte direkt über die nukleophile aromatische Substitution aus dem entsprechenden Fluoriodaromaten **146** dargestellt werden. Die Umsetzung erfolgte dabei in 70% Ausbeute.

3.2.2 Synthese der Dialkine vom Typ 112

Die Synthese der Dialkine **112a-g** erfolgte über ein ähnliches Protokoll. In einer nukleophilen aromatischen Substitution wurden zunächst verschiedene Phenole **147b-g** mit Fluornitrobenzol **121a** gekuppelt (Abbildung 54). Die Synthese erfolgte in Ausbeuten von 88% bis zu quantitativem Umsatz. Anschließend wurde die Nitrogruppe mit Zink in konzentrierter Salz- und Essigsäure zur Aminofunktion reduziert, wobei die entsprechenden Amine **149b-g** in über 90% Ausbeute erhalten wurden.

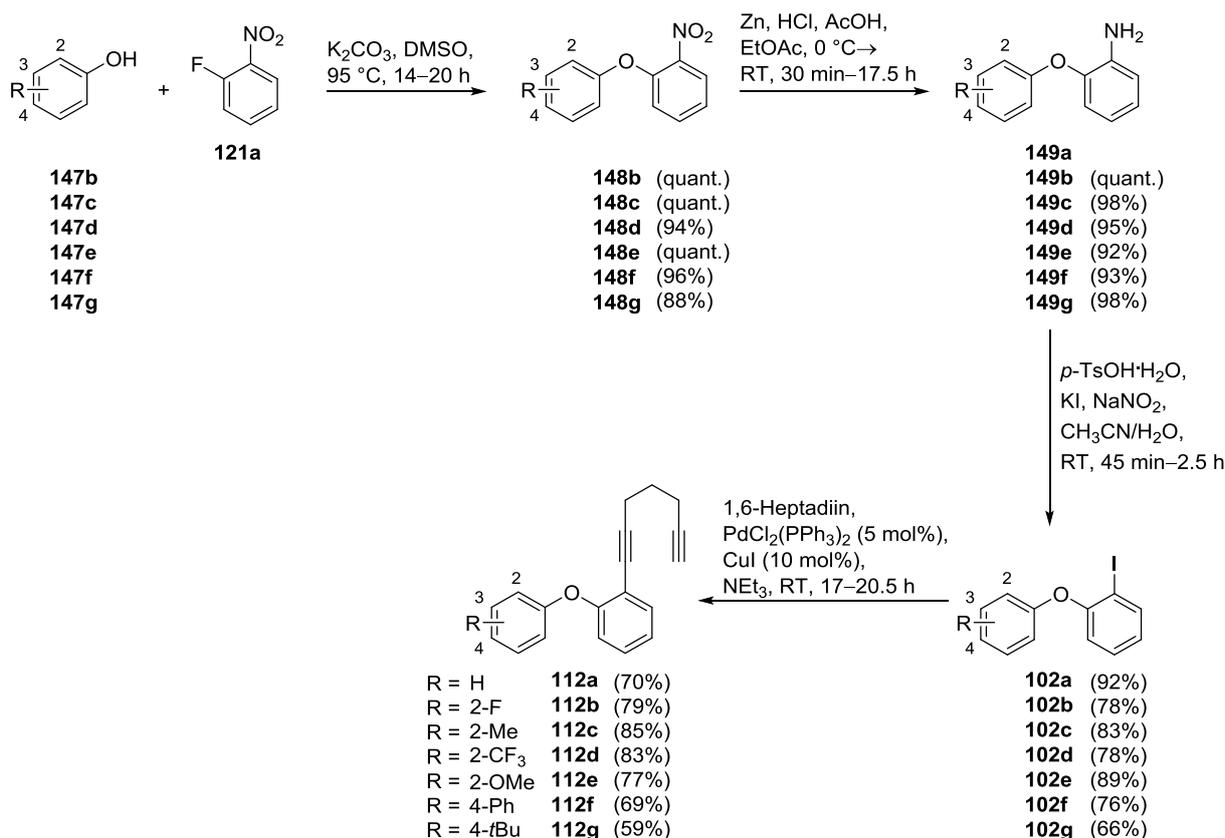


Abbildung 54: Synthese der Dialkine **112a-g**.

Die nachfolgende Sandmeyer-Reaktion nach Bedingungen von Knochel *et al.* in wässrigem Acetonitril mit Kaliumiodid und Natriumnitrit als Reagenzien und *para*-Toluolsulfonsäure als Säure führte zu den entsprechenden Aryliodiden **102a-g** in 66 bis 92% Ausbeute.⁷¹ Das unsubstituierte Phenoxylanilin **149a** war kommerziell erhältlich und wurde direkt in der Sandmeyer-Reaktion umgesetzt. Es folgte eine Sonogashira-Reaktion, welche die Aryliodide **102a-g** mit überschüssig eingesetztem 1,6-Heptadiin (5–7 Äq.) kuppelte. Als Katalysatorsystem wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und Kupfer(I)-Iodid in Triethylamin verwendet. Die entsprechenden Dialkine **112a-g** konnten dabei in 59 bis 85% Ausbeute gewonnen werden.

Außerdem sollte der im Produkt auftretende Cyclopentyl-Ring durch unterschiedlich große aliphatische Ringe ersetzt werden. Dazu wurde Aryliodid **102a** mit Diinen von unterschiedlicher Kettenlänge gekuppelt. Die Bedingungen dieser Sonogashira-Reaktion entsprachen denen für die Kupplung der Aryliodide mit 1,6-Heptadiin. Die verschiedenen Dialkine **112h-j**, die zu Vier-, Sechs- und Sieben-Ringen im Produkt führen sollten, konnten in guten Ausbeuten von 61 bis 68% erhalten werden (Abbildung 55).

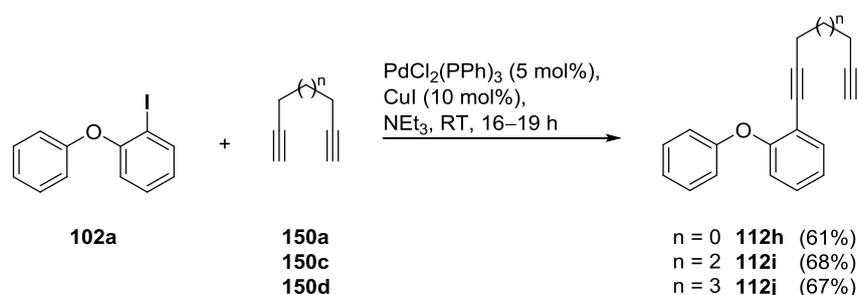


Abbildung 55: Synthese der Dialkine **112h-j**.

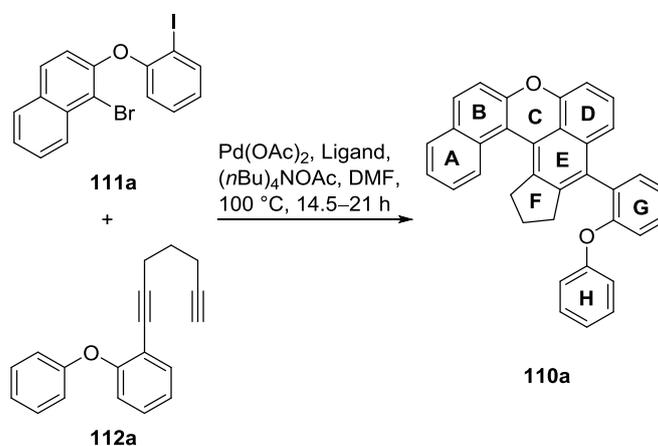
3.2.3 Synthese der Polyzyklen **110a-i** durch die Domino-Reaktion

Die Ausbeuten der Domino-Reaktion mit den Modellsubstraten Aryliodid **111a** und Dialkin **112a**, die zu Polyzyklus **110a** führte, wurden zunächst durch den Einsatz verschiedener Liganden optimiert. Die besten Ausbeuten lieferte mit 73% dabei eine Kombination von 1 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit der fünffachen Menge an Triphenylphosphin sowie $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ als Base in DMF als Lösungsmittel bei 100 °C, die in Eintrag 8 von Tabelle 3 hervorgehoben ist.

Zu Beginn der Optimierungsexperimente wurden die Reaktionsbedingungen probiert, die sich bereits in Vorgängerarbeiten als effektiv erwiesen hatten und auch bei der Synthese der bereits vorgestellten Polyzyklen vom Typ **107** eingesetzt wurden.⁶⁹ Mit 10 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und Triphenylphosphin im Verhältnis 1:5 als Katalysatorsystem und $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ als Base in DMF bei 100 °C konnte Verbindung **110a** in 45% Ausbeute isoliert werden, wenn **111a** und **112a** im Verhältnis 1:1.4 eingesetzt wurden (Tabelle 3, Eintrag 1). Ein umgekehrtes Verhältnis mit einem Überschuss an Aryliodid **111a** von 1.1 Äquivalenten lieferte dagegen eine gesteigerte Ausbeute von 62% unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen (Eintrag 2). Diese Reaktionsbedingungen wurden daher mit anderen Liganden getestet, wobei keiner zu ähnlich hohen Ausbeuten wie Triphenylphosphin führte. So wurden mit der ionischen Spezies $[\text{PrBu}_4][\text{HBF}_4]$ ebenso wie mit dem elektronenreichen PCy_3 nur 11% an **110a** erhalten. (Einträge 3 und 4). Das *N*-heterocyclische Carben (NHC) $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ ergab nur 20% Ausbeute (Eintrag 5). Mit dem elektronenarmen $\text{P}(4\text{-Cl-Ph})_3$ -Liganden wurden 57% Ausbeute erzielt (Eintrag 6). Dieser ist dem Triphenylphosphin strukturell ähnlich, womit dieser Liganden-Typus die besten Ergebnisse zu liefern scheint. Weitere Untersuchungen wurden daher mit Triphenylphosphin als Liganden durchgeführt. Zunächst wurde die Katalysatorbeladung herabgesetzt.

Eine Umsetzung mit 5 mol% Pd(OAc)₂ führte zu einer leicht erhöhten Ausbeute von 66% (Eintrag 7). Demgegenüber konnten sogar 73% Ausbeute erzielt werden, wenn 1 mol% Katalysator verwendet wurden (Eintrag 8). Eine weitere Absenkung der Pd(OAc)₂-Menge auf 0.5 mol% ergab dagegen eine geringere Ausbeute von 58% (Eintrag 9). Des Weiteren konnte bewiesen werden, dass ein Verhältnis von Metallsalz zu Ligand von 1:5 von Vorteil ist, da ein Verhältnis von 1:2 zu etwas geringeren 66% Ausbeute führte (Eintrag 10). Zusätzlich wurde gezeigt, dass ein Ligand notwendig ist, da eine Umsetzung ausschließlich mit Pd(OAc)₂ nur 28% Ausbeute ergab (Eintrag 11). Eine Erhöhung der Ansatzgröße wiederum war mit einer niedrigeren Ausbeute verbunden: Eine Umsetzung größerer Mengen an Aryliodid **111a** und Dialkin **112a** (1.1 mmol statt 0.11 mmol Ansatzgröße) führte nur zu 40% zu Produkt **110a** (Eintrag 12).

Tabelle 3: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]



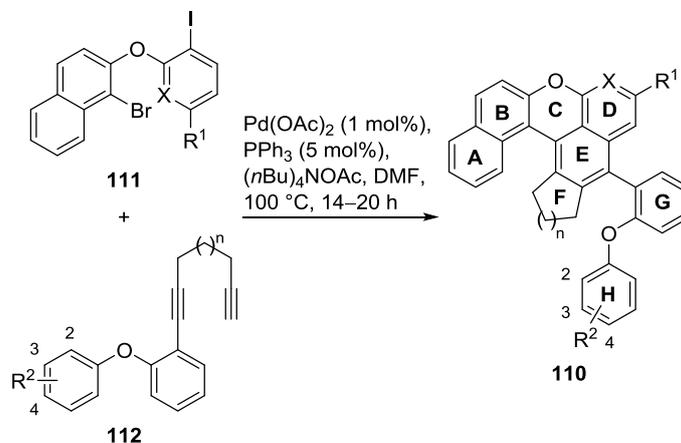
Eintrag	Pd(OAc) ₂ [mol%]	Ligand	Ligand [mol%]	Ausbeute [%] ^[b]
1 ^[c]	10	PPh ₃	50	45
2	10	PPh ₃	50	62
3	10	[P(<i>t</i> Bu) ₄][HBF ₄]	50	11
4	10	PCy ₃	50	11
5	10	IPr·HCl	50	20
6	10	P(4-Cl-Ph) ₃	50	57
7	5	PPh ₃	25	66
8	1	PPh₃	5	73
9	0.5	PPh ₃	2.5	58
10	1	PPh ₃	2	66
11	1	-	-	28
12 ^[d]	1	PPh ₃	5	40

[a] **111a** (1.1 Äq.), **112a** (1.0 Äq.), Pd(OAc)₂, Ligand, (nBu)₄NOAc (5 Äq.), DMF, 100 °C, 14.5–21 h;

[b] Isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie; [c] wie in [a], außer: **111a** (1.0 Äq.), **112a** (1.4 Äq.), (nBu)₄NOAc (6 Äq.); [d] wie in Eintrag 8, außer: 1.1 mmol Ansatz (anstelle von 0.11 mmol).

Die somit optimierten Bedingungen wurden nun zur Synthese der verschiedenen Substrate verwendet (Tabelle 4).

Tabelle 4: Substratbreite der Vierfach-Domino-Reaktion.^[a]



Eintrag	Substrate	R^1	R^2	X	n	Produkte	Ausbeute [%] ^[b]
1	111c , 112a	H	H	N	1	110b	89
2 ^[c]	111b , 112a	OMe	H	CH	1	110c	29
3	111a , 112b	H	2-F	CH	1	110d	67
4	111a , 112c	H	2-Me	CH	1	110e	40
5	111a , 112d	H	2-CF ₃	CH	1	110f	35
6	111a , 112e	H	2-OMe	CH	1	110g	22
7	111a , 112f	H	4-Ph	CH	1	110h	40
8	111a , 112g	H	4- <i>t</i> Bu	CH	1	110i	37
9 ^[d]	111a , 112i	H	H	CH	2	110k	Spuren
10 ^[d]	111a , 112j	H	H	CH	3	110l	Spuren
11 ^[d]	111a , 112b	H	2-F	CH	1	110d	23
12 ^[d]	111a , 112e	H	2-OMe	CH	1	110g	Spuren
13 ^[d]	111a , 112f	H	4-Ph	CH	1	110h	Spuren
14 ^[d]	111a , 112g	H	4- <i>t</i> Bu	CH	1	110i	Spuren

[a] Alkin **112** (1.0 Äq.), Aryliodid **111** (1.1 Äq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 mol%), PPh_3 (5 mol%), $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ (5.0 Äq.), DMF, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 14–20 h; [b] Isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie; [c] wie in [a], außer: **111** (1.0 Äq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (20 mol%), PPh_3 (1.0 Äq.), $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ (5.2 Äq.); [d] wie in [a], außer: **111** (1.2 Äq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (20 mol%), PPh_3 (1.0 Äq.), $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ (6.0 Äq.).

Die erhaltenen Ergebnisse mit stark variierenden Ausbeuten lassen darauf schließen, dass die Domino-Reaktion enorm vom Substitutionsmuster der Reaktanden beeinflusst wird. So konnte Verbindung **110b** mit einem Pyridinsystem in Ring D in 89% Ausbeute gewonnen werden und lieferte damit die beste Ausbeute aller Substrate (Eintrag 1). Produkt **110c** mit einer Methoxy-Gruppe im oberen D-Ring wurde dagegen in nur 29% Ausbeute isoliert (Eintrag 2), wenn die Reaktion mit einer erhöhten Katalysatorbeladung von 20 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ durchgeführt wurde. Auch verschiedene

Substitutionsmuster am H-Ring führten zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen nach ihrer Umsetzung in der Domino-Reaktion. Das fluorierte Derivat **110d**, in *ortho*-Position substituiert, konnte in 68% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 3), während **110e** mit einer *ortho*-Methyl-Gruppe zu 40% isoliert wurde (Eintrag 4). **110f** mit einer CF₃-Gruppe in 2-Position konnte in moderaten 35% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 5). Der entsprechende Methoxy-substituierte Vorläufer **112e** lieferte das Domino-Produkt **110g** dagegen in nur 20% Ausbeute, ein Ergebnis, das vermutlich mit der geringen Reinheit des Dialkin-Vorläufers erklärt werden kann (Eintrag 6). Die Verbindungen **110h** und **110i** mit einer *para*-Phenyl- bzw. *para-tert*-Butyl-Gruppe als Substituenten konnten in moderaten 40 bzw. 37% Ausbeute gewonnen werden (Einträge 7 und 8). Nur in Spuren wurden hingegen die Derivate **110k** und **110l** detektiert, die größere aliphatische F-Ringe enthielten (Einträge 9 und 10). Diese beiden Substanzen konnten lediglich im Massenspektrum sowie im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts nachgewiesen werden.

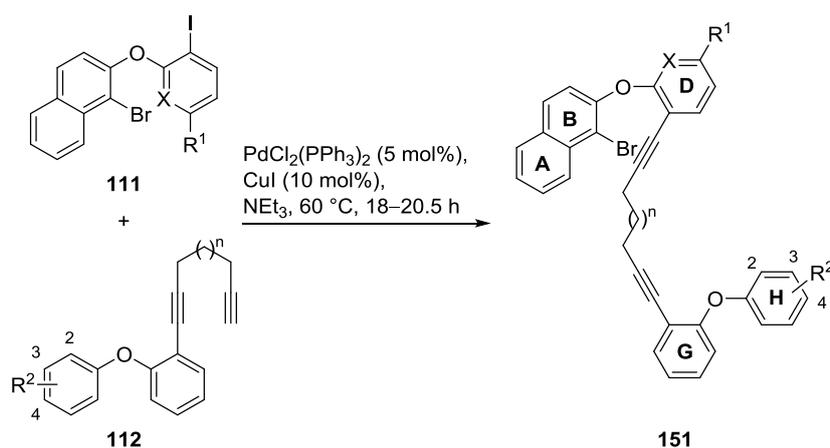
Demnach scheinen zusätzliche funktionelle Gruppen am H-Ring der Reaktion hinderlich zu sein, was mit dem gesteigerten sterischen Anspruch des Dialkin-Kupplungspartners zusammenhängen könnte, der damit unzugänglicher wird. Die relativ gute Ausbeute beim Fluor-Derivat **110c** ließe sich demnach mit der geringen Größe des Fluoratoms und der damit einhergehenden geringeren sterischen Hinderung erklären. Die Substrate mit größeren F-Ringen sind vermutlich aufgrund der geringeren konformativen Stabilität von Sechs- und Siebenringen schwerer zugänglich.

Um die Ausbeuten zu verbessern, wurden ausgewählte Derivate mit einer höheren Katalysatorbeladung von 20 mol% umgesetzt. Dieses führte jedoch im Falle des *ortho*-Fluor-Substituenten sowie des *ortho*-Methoxy-Substituenten in Ring H zu deutlich geringeren Ausbeuten als eine Umsetzung mit 1 mol% Pd(OAc)₂ (Einträge 11 und 12). Das Gleiche galt auch für die Produkte mit *para*-Phenyl- und *para-tert*-Butyl-Gruppen, die beide nur in geringen Mengen detektiert werden konnten (Einträge 13 und 14). Somit scheint eine große Katalysatormenge hinderlich zu sein und den Ablauf der Domino-Reaktion durch die hohe Konzentration an reaktivem Katalysatormetall zu stören.

Aufgrund der mehrheitlich eher moderaten Ausbeuten bei der Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung wurde die Sonogashira-Reaktion vom Domino-Prozess abgetrennt. Die isolierten Produkte der Sonogashira-Reaktion wurden in einer anschließenden Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen der Sonogashira-Reaktion entsprachen den bisher für diese Reaktion verwendeten Bedingungen mit PdCl₂(PPh₃)₂ und Kupfer(I)-Iodid als Katalysatorsystem in Triethylamin als Lösungsmittel (Tabelle 5). Die Umsetzung erfolgte bei 60 °C. Die Ausbeuten lagen größtenteils bei über 60%. So wurde Produkt **151b** mit einem Pyridin-System in Ring D in 79% Ausbeute gewonnen (Eintrag 1). Methoxy-Derivat **151c** konnte in 67% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 2). Die Produkte mit verschiedenen Substituenten am H-Ring wurden ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten. So wurde das *ortho*-Fluor-substituierte Produkt **151d** in 77% Ausbeute isoliert (Eintrag 3), während das entsprechende *ortho*-Methyl-Derivat **151e** in 66% Ausbeute gewonnen wurde (Eintrag 4). Die

ortho-CF₃- und *ortho*-Methoxy-Derivate **151f** und **151g** wurden zu 69 bzw. 71% umgesetzt (Einträge 5 und 6). Besonders gute Ausbeuten lieferten die *para*-Phenyl- und *para-tert*-Butyl-Analoga **151h** und **151i**: Sie konnten in 96 bzw. 90% Ausbeute gewonnen werden (Einträge 7 und 8). Die Dialkine mit unterschiedlicher Länge des Alkyl-Spacers wurden ebenfalls in der Sonogashira-Reaktion umgesetzt. Das Derivat mit dem entsprechenden Ethyl-Spacer **151j** wurde in 76% Ausbeute gewonnen (Eintrag 9). Derivat **151k** mit einem Butyl-Spacer konnte zu 85% umgesetzt werden (Eintrag 10).

Tabelle 5: Substratbreite der Sonogashira-Reaktion.^[a]



Eintrag	Substrate	R ¹	R ²	X	n	Produkt	Ausbeute [%] ^[b]
1	111c, 112a	H	H	N	1	151b	79
2	111b, 112a	OMe	H	CH	1	151c	67
3	111a, 112b	H	2-F	CH	1	151d	77
4	111a, 112c	H	2-Me	CH	1	151e	66
5	111a, 112d	H	2-CF ₃	CH	1	151f	69
6	111a, 112e	H	2-OMe	CH	1	151g	71
7	111a, 112f	H	4-Ph	CH	1	151h	96
8	111a, 112g	H	4- <i>t</i> Bu	CH	1	151i	90
9	111a, 112h	H	H	CH	0	151j	76
10	111a, 112i	H	H	CH	2	151k	85

[a] **111** (1.00 Äq.), **112** (1.10 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (5 mol%), CuI (10 mol%), NEt₃, 60 °C, 18–20.5 h; [b] Isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie; [c] wie in [a], außer: **112** (1.25 Äq.).

Die Ergebnisse der Sonogashira-Reaktion weisen insofern eine gewisse Konsistenz auf, als dass die Ausbeuten der am H-Ring *para*-substituierten Derivate sich von denen der anderen Umsetzungen abheben. Ursache könnte die bereits für den Vierfach-Domino-Prozess vermutete geringere sterische Hinderung am Dialkin-Vorläufer **112** sein, über die diese Derivate zweifellos verfügen. Diese Vermutung wird auch durch die etwas verbesserten Ausbeuten beim Fluor-substituierten Sonogashira-Produkt **151d** gestützt, das die geringste Größe aller am H-Ring *ortho*-substituierten Derivate aufweist

und damit den geringsten sterischen Effekt ausübt. Die unterschiedlichen Ausbeuten für **151b** und **151c** mit einem Pyridin-Ring bzw. einem Methoxy-Substituenten am oberen D-Ring lassen dagegen auf elektronische Effekte schließen: Vermutlich sind elektronenarme Aryliodide in der Sonogashira-Reaktion leichter zugänglich. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen der Umsetzungen zu Polyzyklen des Typs **107** (vgl. Kapitel 3.1.3, Abbildung 42)

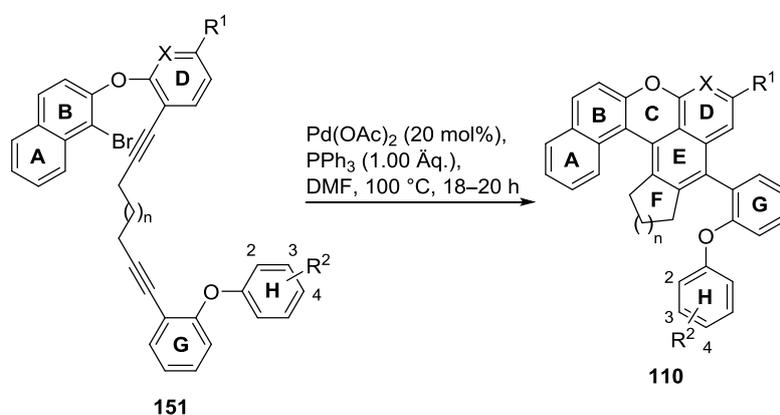
Die somit erhaltenen Sonogashira-Produkte wurden anschließend in einer Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung umgesetzt. Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, dass dabei zum Teil deutlich bessere Ausbeuten erhalten wurden als mit dem Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungsprozess. Die Umsetzungen erfolgten mit 20 mol% Pd(OAc)₂ und 1.00 Äq. Triphenylphosphin, womit Bedingungen verwendet wurden, die sich in Vorgängerarbeiten für diesen Reaktionstyp bewährt hatten.^{69,70} Das Pyridin-Derivat **110b** wurde in 79% Ausbeute erhalten (Eintrag 1), womit die Ausbeute hinter den 89% der Vierfach-Domino-Reaktion zurückblieb. Das am D-Ring Methoxy-substituierte Domino-Produkt **110c** wurde in 54% Ausbeute gewonnen (Eintrag 2). Dies ist eine deutliche Steigerung gegenüber den im Vierfach-Domino-Prozess erhaltenen 29% Ausbeute. Die unterschiedlichen Substitutionsmuster am H-Ring ergaben im Dreifach-Domino-Prozess fast alle deutlich bessere Ausbeuten. Die *ortho*-Fluor- und *ortho*-Methyl-substituierten Polyzyklen **110d** und **110e** wurden zu 57% (67%) bzw. 81% (40%) umgesetzt (Einträge 3 und 4). Damit war die Ausbeute für das fluorierte **110d** im Dreifach-Prozess etwas schlechter als in der vierfachen Domino-Reaktion. Das *ortho*-Methyl-substituierte Produkt **110e** hingegen konnte in deutlich verbesserten 81% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 4). Produkt **110f**, das *ortho*-CF₃-substituiert war, lieferte mit 53% (statt 35%) Ausbeute ebenfalls bessere Ergebnisse im Dreifach-Domino-Prozess (Eintrag 5). In 53% (22%) Ausbeute wurde das entsprechende Methoxy-Derivat **110g** isoliert (Eintrag 6). Mit 53% (40%) Ausbeute konnte auch die *para*-Phenyl-substituierte Verbindung **110h** in besseren Ausbeuten erhalten werden (Eintrag 7), wie auch der *tert*-Butyl-substituierte Polyzyklus **110i**, der in einer Ausbeute von 68% (37%) isoliert wurde (Eintrag 8). Die Produkte mit aliphatischen F-Ringen unterschiedlicher Größe konnten dagegen nicht oder nur in Spuren gewonnen werden. Während Produkt **110j** mit einem Vierring gar nicht nachgewiesen werden konnte (Eintrag 9), war das entsprechende Sechsring-Derivat **110k** nur in Spuren zu finden (Eintrag 10).

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Domino-Reaktion exemplarisch mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% durchgeführt. Dabei konnte das *tert*-Butyl-substituierte Derivat **110i** in einer exzellenten Ausbeute von 99% isoliert werden (Eintrag 11).

Die mehrheitlich besseren Ausbeuten für den Dreifach-Domino-Prozess legen die Vermutung nahe, dass die Sonogashira-Reaktion die entscheidende Ursache für die moderaten Ausbeuten in der Vierfach-Domino-Reaktion ist. Wahrscheinlich beruhen diese Unterschiede in der Ausbeute auf sterischen Einflüssen der Substituenten, die sowohl in der Vierfach- als auch in der isolierten Sonogashira-Reaktion eine Rolle zu spielen scheinen. Die Ergebnisse des dreifachen Domino-Prozesses lassen solche Schlussfolgerungen dagegen nicht zu. Womöglich sind hier elektronische

Einflüsse dominierend, wobei interessanterweise sowohl elektronenreiche als auch -arme Substrate zu verringerten Ausbeuten führten und nur die relativ elektronisch neutralen Substrate **110e** und **110i** bessere Ergebnisse lieferten.

Tabelle 6: Substratbreite der Dreifach-Domino-Reaktion.^[a]



Eintrag	Substrate	R ¹	R ²	X	n	Produkte	Ausbeute [%] ^[b]
1	151b	H	H	N	1	110b	79
2	151c	OMe	H	CH	1	110c	54
3	151d	H	2-F	CH	1	110d	57
4	151e	H	2-Me	CH	1	110e	81
5	151f	H	2-CF ₃	CH	1	110f	53
6	151g	H	2-OMe	CH	1	110g	53
7	151h	H	4-Ph	CH	1	110h	53
8	151i	H	4- <i>t</i> Bu	CH	1	110i	68
9	151j	H	H	CH	0	110j	-
10	151k	H	H	CH	2	110k	Spuren
11 ^[c]	151i	H	4- <i>t</i> Bu	CH	1	110i	99

[a] **151** (1.00 Äq.), Pd(OAc)₂ (20 mol%), PPh₃ (1.00 Äq.), (*n*Bu)₄NOAc (3.00 Äq.), DMF, 100 °C, 18–20 h;

[b] Isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie; [c] **151** (1.00 Äq.), Pd(OAc)₂ (1 mol%), PPh₃ (5 mol%), (*n*Bu)₄NOAc (3.00 Äq.), DMF, 100 °C, 19.5 h.

Am oberen D-Ring wiederum scheint der elektronenarme Pyridin-Ring reaktiver zu sein als das entsprechende Methoxy-substituierte Analogon. Bestätigt werden konnten die geringen Ausbeuten des Vierfach-Domino-Prozesses hingegen für die Substrate mit vergrößerten aliphatischen F-Ringen: Sie konnten auch in der dreifachen Domino-Reaktion nur in Spuren nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sowohl im Drei- als auch im Vierfach-Prozess geringere Katalysatormengen bessere Ausbeuten liefern. Dies könnte auch die schlechteren Ausbeuten für **110b** und **110d** im Dreifach-Domino-Prozess erklären, die womöglich wie auch die übrigen Substrate bei einer Umsetzung mit 1 mol% Pd(OAc)₂ bessere Ergebnisse liefern würden. Weitere Experimente in dieser Richtung wurden jedoch aus Zeitmangel nicht vorgenommen.

Interessant ist auch ein Vergleich der Ausbeuten des Vierfach-Domino-Prozesses mit den Ergebnissen, welche sich insgesamt in den zwei Stufen der Kombination aus Sonogashira- und Dreifach-Domino-Reaktion ergeben. Hierdurch lässt sich untersuchen, ob es effizient ist, in der Synthese der Polyzyklen vom Typ **110** die Sonogashira-Reaktion abzutrennen oder die Umsetzung über den Vierfach-Prozess durchzuführen. Für das Pyridin-Derivat **110b** „rechnet“ sich dieser zusätzliche Aufwand einer separaten Sonogashira-Reaktion nicht, wie die höheren Ausbeuten im Vierfach-Prozess belegen. Gleiches gilt für das fluorierte Molekül **110d**, welches ebenfalls in besseren Ausbeuten erhalten wurde, wenn der Vierfach-Prozess zur Synthese eingesetzt wurde. Beim am D-Ring Methoxy-substituierten Derivat **110c** ergibt sich eine leicht bessere Ausbeute von 36% des kombinierten Sonogashira-Dreifach-Domino-Prozesses gegenüber 29% Ausbeute für die Vierfach-Domino-Reaktion. Gleiches gilt für die am H-Ring *ortho*-Methyl und *ortho*-CF₃-substituierten Substrate **110e** und **110f**: Mit 53 bzw. 37% Ausbeute in der Kombination von Sonogashira- und Dreifach-Domino-Reaktion sind auch hier die Verbesserungen gering, wenn man die 40 bzw. 35% Ausbeute im Vierfach-Domino-Prozess gegenüberstellt. Deutlicher ist die Verbesserung beim *ortho*-Methoxy-substituierten Molekül **110g**: Mit 38% Ausbeute über zwei Stufen liegt das Ergebnis von Sonogashira- und Dreifach-Domino-Transformation fast 20% über dem der Umsetzung im Vierfach-Prozess (22% Ausbeute). Die *para*-Phenyl-substituierte Verbindung **110h** konnte nach der Kombination aus Sonogashira- und Dreifach-Domino-Reaktion ebenfalls in höheren Ausbeuten von 51% isoliert werden. Verglichen mit den 40% Ausbeute im Vierfach-Domino-Prozess ist diese Steigerung jedoch eher moderat. Besonders interessant sind die Ergebnisse für die Herstellung von **110i** mit einer *para*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppe: Hier wurden mit den optimierten Bedingungen mit Abstand die besten Ergebnisse im Dreifach-Domino-Prozess erzielt. Dementsprechend effizient ist eine Umsetzung in der Kombination aus Sonogashira- und Dreifach-Domino-Reaktion, die zu 89% Ausbeute über zwei Stufen führt. Verglichen damit fallen die 37% Ausbeute im Vierfach-Prozess deutlich geringer aus. Somit scheint die Substitution der Vierfach-Domino-Reaktion durch eine Kombination aus Sonogashira- und Dreifach-Domino-Prozess in den meisten Fällen nicht zu so stark verbesserten Ausbeuten zu führen, dass sich der zusätzliche Aufwand lohnen würde. Werden jedoch die optimierten Bedingungen des Dreifach-Prozesses verwendet, sind die Ausbeutengewinne enorm, wie das Beispiel **110i** zeigt. Hier scheint die getrennte Durchführung von Sonogashira-Reaktion und Domino-Transformation von Vorteil zu sein.

Zusammenfassend konnten neun Polyzyklen des Typs **110** in Ausbeuten von bis zu 99% synthetisiert werden. Dazu wurden sowohl eine vierfache Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung (Pfad A) als auch eine dreifache Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung (Pfad B) eingesetzt (Abbildung 56).

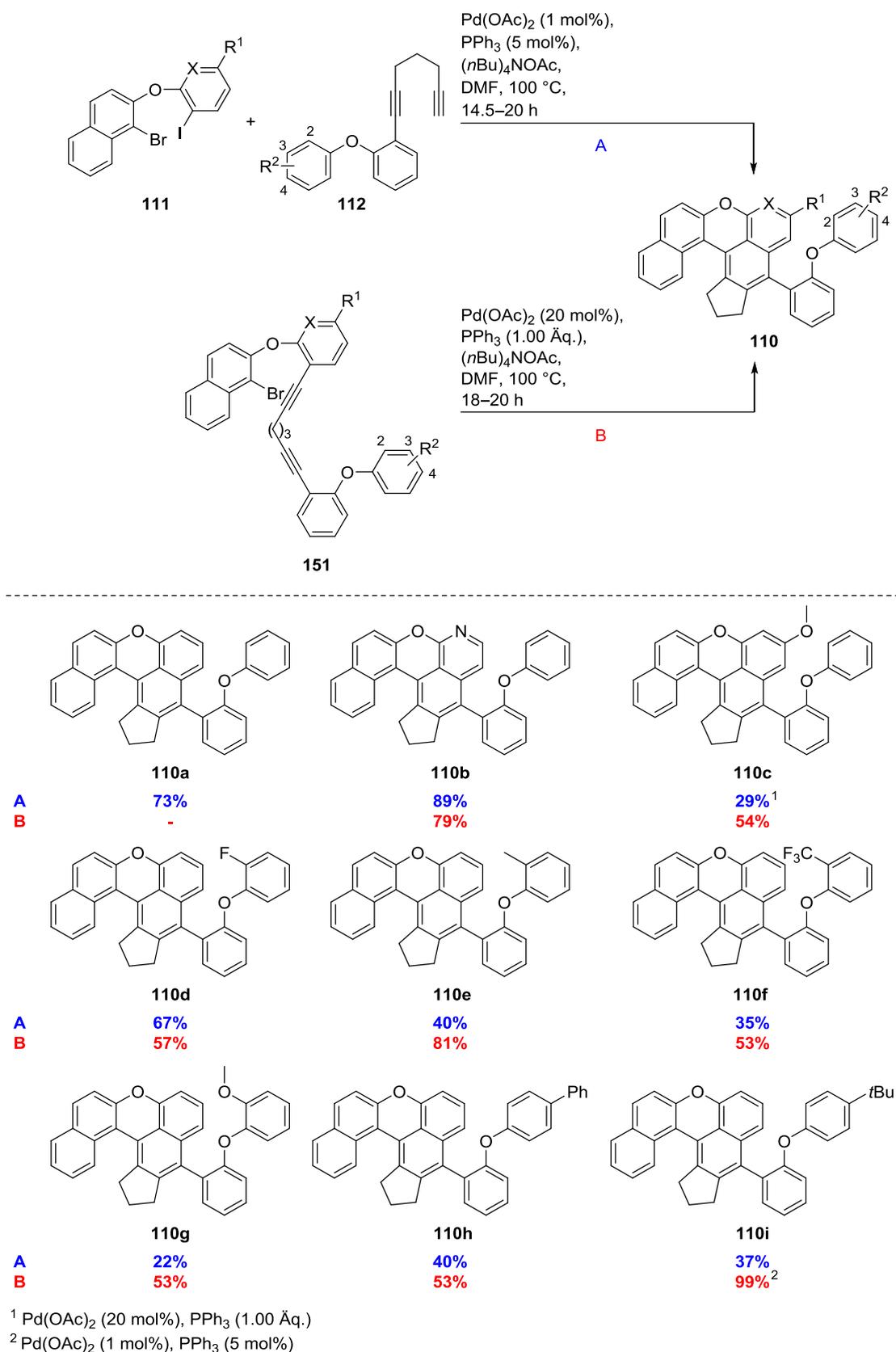


Abbildung 56: Substratbreite der Drei- und Vierfach-Domino-Reaktion.

Molekül **110a** konnte kristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Konnektivität der Verbindung wurde somit in der Festphase belegt (Abbildung 57). Unter reproduzierbaren Bedingungen wurden hierzu 5 mg von **110a** in 5 mL Diethylether gelöst, welcher langsam in einer *n*-Hexan-Atmosphäre evaporiert wurde. Die Bedingungen waren auf alle Derivate außer **110g** übertragbar.

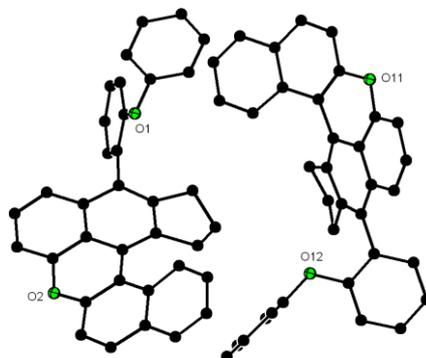


Abbildung 57: Kristallstruktur von **110a**.

Im Einkristall sind den Ergebnissen der Strukturanalyse zufolge zwei Moleküle in einer triklinen Elementarzelle eingeschlossen. Wie Abbildung 57 zu entnehmen ist, weist das zentrale Xanthen-analoge Gerüst mit den beiden Naphthylringen eine leichte Krümmung auf, die zu einer helikalen Verdrillung dieses Molekülteils führt. Deutlich zu erkennen ist auch die Envelope-Konformation des aliphatischen Cyclopentan-Rings. Eine weitere interessante Eigenschaft kommt durch die Biarylachse zwischen Xanthen-Gerüst und unterer Biphenylether-Einheit zustande: Offenbar existiert hier eine freie Drehbarkeit der beiden Molekülteile um diese Achse. Die daraus resultierenden dynamischen Effekte werden in Kapitel 3.2.7 diskutiert.

Durch die Kristallstruktur wurde Gewissheit erhalten, dass die Struktur dem Polyzyklus **110a** und nicht dem tetrasubstituierten Dialkin **113a** entspricht. Die Bildung von **113a** wurde bei keinem der untersuchten Substrate beobachtet und konnte auch durch veränderte Reaktionsbedingungen nicht herbeigeführt werden. So lieferten sowohl alternative Liganden (vgl. Tabelle 3) als auch Umsetzungen über 10 h bei 40, 60, 140 und 160 °C in der Mikrowelle ausschließlich **110a**. Diese Reaktionen wurden zudem bei Dunkelheit durchgeführt. Somit konnte auch ein Lichteinfluss auf die Doppelbildungsisomerisierung ausgeschlossen werden, die im postulierten Mechanismus als ausschlaggebend für die exklusive Bildung von **110a** angenommen wird (vgl. folgendes Kapitel).

3.2.4 Mechanistische Überlegungen

Vermutlich folgt der Mechanismus der Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung weitgehend dem für diese Reaktionen postulierten Muster (Abbildung 58): Zunächst kommt es zu einer Sonogashira-Reaktion, die Aryliodid **111a** mit Dialkin **112a** zum Produkt **151a** kuppelt.

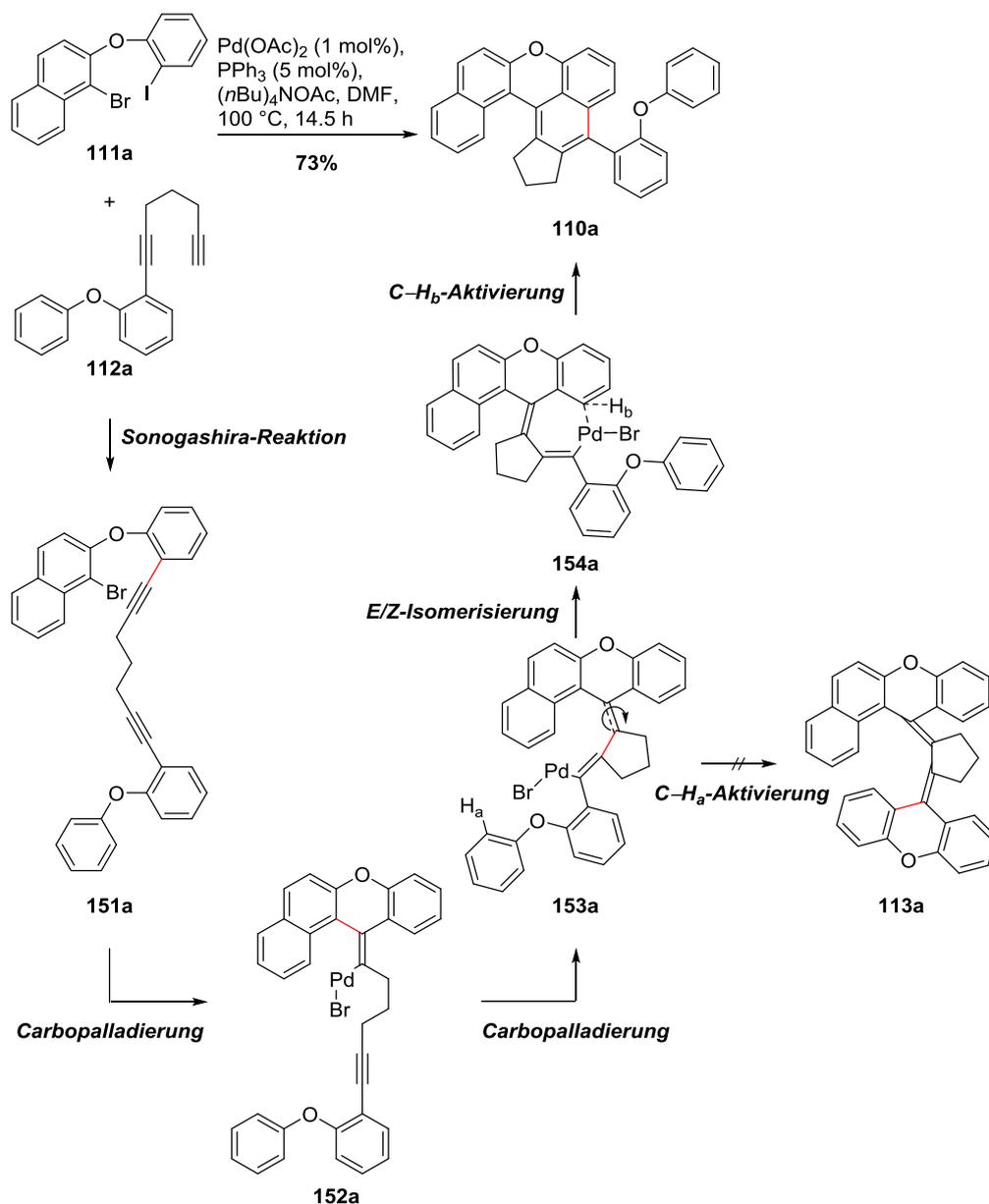


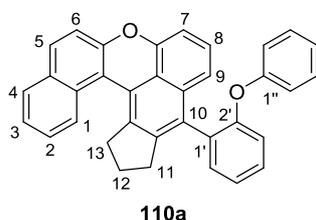
Abbildung 58: Postulierter Mechanismus der Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C-H-Aktivierung (Liganden und beteiligte Basen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Nach der oxidativen Addition und anschließender Carbopalladierung wird Vinyl-Palladium-Spezies **152a** mit einem in der intramolekularen Carbopalladierung gebildeten Heterozyklus erhalten. In einer zweiten Carbopalladierung wird Dialken-Spezies **153a** gebildet, die einen aliphatischen Fünfring beinhaltet. Im Folgenden kommt es jedoch nicht zu einer C-H-Aktivierung an Proton H_a und damit zur Bildung des Dialkens **113a**. Stattdessen unterläuft Dialken-Intermediat **153a** wahrscheinlich eine E/Z-Isomerisierung zu **154a**. Diese bringt das an **154a** gebundene Palladium in die räumliche Nähe des oberen Benzolrings und ermöglicht eine C-H-Aktivierung an Wasserstoffatom H_b , die mit einhergehender Aromatisierung zu Polyzyklus **110a** führt. Vermutlich ist die Bildung von **110a** wegen ebendieser Aromatisierung energetisch bevorzugt. Für die C-H-Aktivierung kann aufgrund des

beteiligten Acetats ein entsprechender basengestützter Mechanismus angenommen werden (vgl. Abbildung 14).

3.2.5 Diskussion ausgewählter analytischer Daten von Verbindung 110a

Im Folgenden sollen die analytischen Daten von Verbindung **110a** diskutiert werden. Die NMR-Spektren wurden wegen dynamischer Effekte der Verbindung bei erhöhten Temperaturen aufgenommen, um gut aufgelöste Signale zu erhalten. Über COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren konnten die Signale den Atomen im Molekül zugeordnet werden.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 59) wurde in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen. Die Verbindung wies starke dynamische Effekte auf, die sich in Form von verbreiterten Signalen im NMR-Spektrum äußerten. Deshalb wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen, um scharfe Koaleszenzsignale zu erhalten.

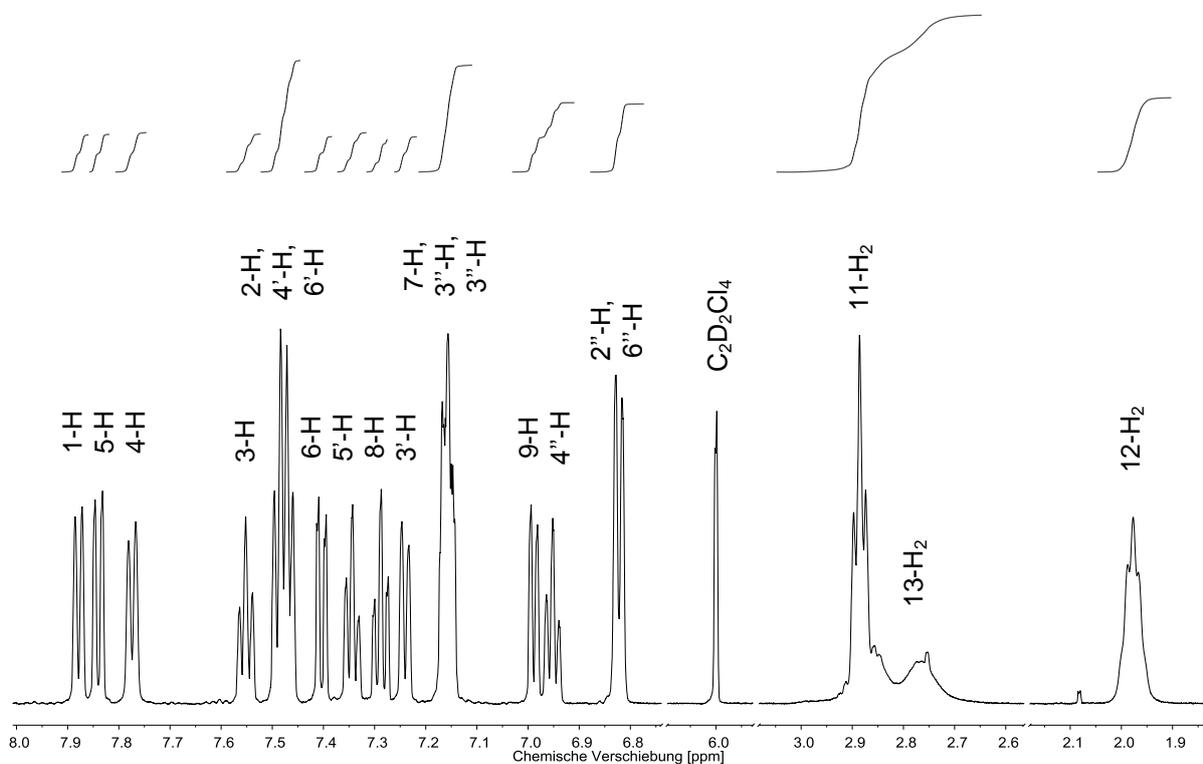


Abbildung 59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **110a** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und 600 MHz.

Im Spektrum resonieren im Hochfeldbereich die Signale der Methylengruppen des aliphatischen Fünfrings, 12-H₂ und 13-H₂, bei $\delta = 1.90\text{--}2.05$ und $2.70\text{--}2.89$ ppm, die wegen der dynamischen Effekte nur als Multipletts zu erkennen sind. Die Resonanzen Protonen der Methylengruppe in 11-Position sind als Dublett von Dubletts bei $\delta = 2.88$ ppm zu beobachten. Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome wurden ab $\delta = 6.82$ ppm detektiert, wo die chemisch äquivalenten Protonen 2''-H und 6''-H als Dublett resonieren. Das Signal des Protons 4''-H desselben Ringes ist bei $\delta = 6.95$ ppm als Triplet zu sehen. Vermutlich unterliegen diese Protonen am wenigsten dem Einfluss benachbarter aromatischer Ringe und sind daher weniger stark entschirmt. Mit 9-H folgt bei $\delta = 6.99$ ppm das Signal eines Wasserstoffatoms des Xanthen-Gerüsts, welches als Dublett identifiziert wurde. Auch dieses Atom wird von sterischen und anisotropen Effekten benachbarter aromatischer Ringe wahrscheinlich weniger beeinflusst als die anderen. Als Multiplett bei $\delta = 7.11\text{--}7.20$ ppm resonieren die Protonen des Xanthen-Gerüsts 7-H sowie des Phenoxy-Ringes 3''-H und 5''-H. Weiter im Tieffeld bei $\delta = 7.24$ ppm ist das Signal des Protons 3'-H des biarylisch an das Xanthen-Gerüst gebundenen Benzolringes zu finden, welches durch Kopplung mit 4'-H zum Dublett aufspaltet. Bei $\delta = 7.28$ ppm ist als Dublett von Dubletts das Signal von 8-H zu erkennen. Proton 5'-H resoniert als Triplet bei $\delta = 7.34$ ppm, während 6-H als Bestandteil des Naphthylsystems als Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.40$ ppm zu finden ist. Es folgen die Protonen 2-H, 4'-H und 6'-H, die trotz ihrer Inäquivalenz als Pseudo-(Dublett von Dubletts) zu erkennen sind. Die Signale des über eine Biarylbrücke gebundenen Benzolringes werden dabei vermutlich durch den Einfluss der benachbarten Ringe des Xanthen-analogen aromatischen Systems entschirmt. Die Protonen 3-H und 4-H des Naphthylsystems wiederum resonieren als Triplet bzw. Dublett bei $\delta = 7.55$ bzw. 7.77 ppm weit ins Tieffeld verschoben. Dies gilt auch für die ebenfalls zum Naphthylsystem gehörenden Wasserstoffatome 5-H und 1-H, deren Signale bei $\delta = 7.84$ bzw. 7.88 ppm zu finden sind und die als Dublett von Dubletts bzw. einfaches Dublett resonieren. Im Naphthylsystem ist der Ringstromeffekt stärker als bei einfachen Aromaten. Daher werden die Protonen dieses aromatischen Systems am stärksten entschirmt.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 60), welches ebenfalls bei 100 °C aufgenommen wurde, resonieren im Hochfeldbereich die Signale der Kohlenstoffatome des aliphatischen Fünfrings C-12, C-11 und C-13 bei $\delta = 26.3$, 32.6 und 36.5 ppm. Das Signal des Atoms C-9, welches zum Xanthen-Gerüst gehört, ist bei $\delta = 106.6$ ppm zu finden. Ebenfalls relativ weit zu hohen Feld verschoben sind das Brückenkopfatome C-13d, C-6 und C-7 bei 115.8 , 116.8 und 117.7 ppm. Diese Kohlenstoffatome unterliegen wahrscheinlich dem polarisierenden Einfluss des nahegelegenen Ether-Sauerstoffs, der eine erhöhte Ladungsdichte in diesen Positionen verursacht. Es folgt das Signal der chemisch äquivalenten C-Atome C-2'' und C-6'', die zur Phenoxy-Einheit von **110a** gehören und bei $\delta = 118.3$ ppm resonieren. Auch diese besitzen eine erhöhte Ladungsdichte aufgrund des nahen Sauerstoffatoms und sind daher stärker abgeschirmt. Das Signal von C-3' wiederum ist bei $\delta = 119.5$ ppm zu finden, während das des Brückenkopfatoms C-4a bei $\delta = 121.8$ ppm abgebildet

wird. Bei $\delta = 122.4$, 123.4 und 124.0 ppm resonieren die Kohlenstoffe C-4'', C-5' und C-2. Es folgen C-3 und C-13b, deren Signale sich bei $\delta = 124.8$ ppm überlagern. Die C-Atome des Xanthen-Gerüsts C-8, C-4 und C-1 sind den Signalen bei $\delta = 125.3$, 125.5 und 127.6 ppm zuzuordnen. Die Kohlenstoffe des zweiten Naphthylsystems C-6c sowie die des verknüpften Benzolringes C-4'/C-6' resonieren bei $\delta = 128.3$, 128.5 und 132.0 ppm, wobei die Signale bei $\delta = 128.5$ und 132.0 ppm nicht exakt den Atomen C-4' und C-6' zugeordnet werden konnten. Bei $\delta = 128.8$ ppm ist das Signal der chemisch äquivalenten Atome C-3'' und C-5'' zu finden. Diese besitzen wie auch C-4' und C-6' aufgrund des nahegelegenen polarisierenden Ether-Sauerstoffs eine geringere Ladungsdichte und sind daher stärker entschirmt. C-5 und Brückenkopfatom C-13c resonieren beide bei $\delta = 129.5$ ppm. Es folgen die Atome der Biarylbrücke C-1' und C-10 bei $\delta = 130.5$ und 131.0 ppm. Weitere Signale von Brückenatomen sind bei $\delta = 133.1$, 135.4 und 145.4 zu finden, die den Atomen C-9a, C-10a und C-13a entsprechen. Letztere sind dabei nicht eindeutig zuzuordnen. Am weitesten im Tieffeld resonieren die Kohlenstoffe der enthaltenen Biaryletherbrücken. So befinden sich die Signale von 6b und 6a des Xanthen-Gerüsts bei $\delta = 150.7$ und 153.3 ppm, während C-2' und C-1'' bei $\delta = 155.0$ und 157.2 ppm resonieren. Hier macht sich ebenfalls der entschirmende Effekt der benachbarten Sauerstoffatome bemerkbar.

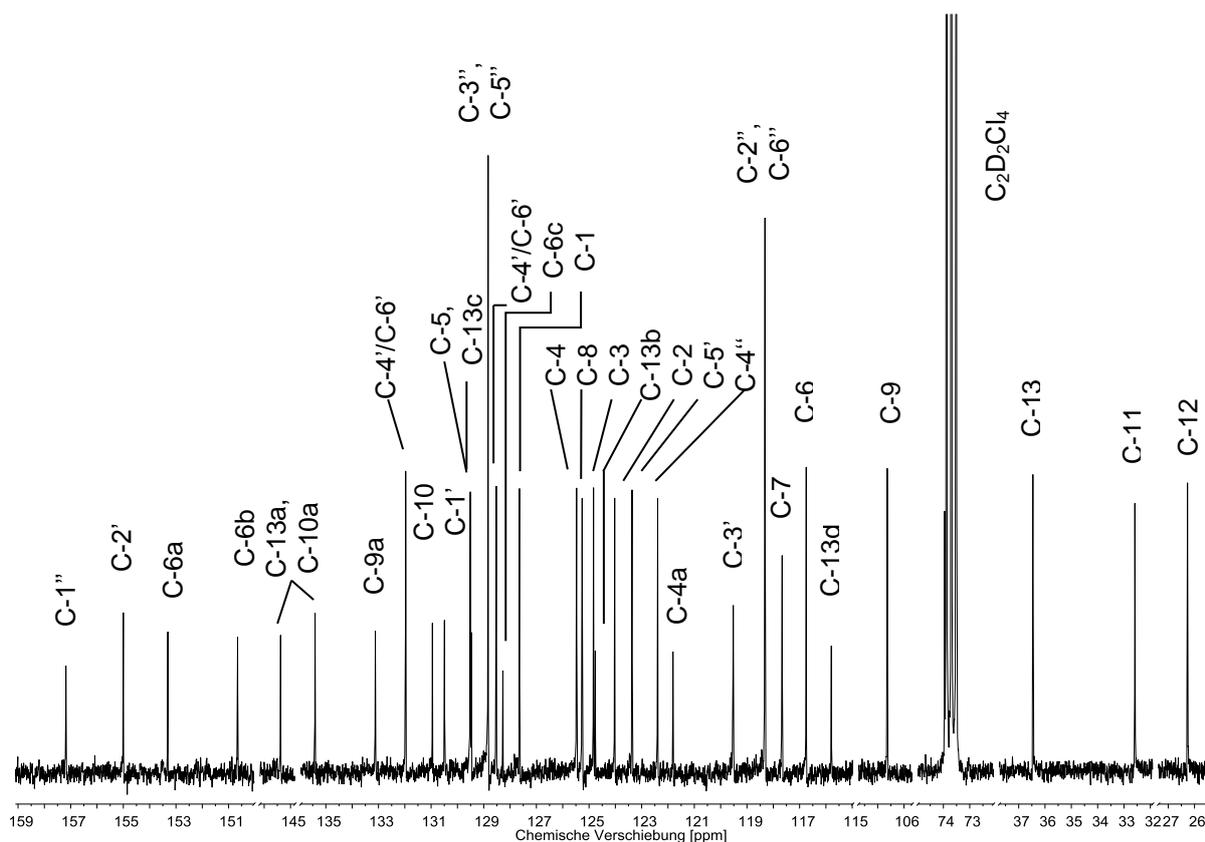


Abbildung 60: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **110a** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Im ESI- und ESI-HRMS-Spektrum konnten zudem molekulare Masse und Summenformel von **110a** bestätigt werden. Bei $m/z = 476.2$ und 499.2 wurden die Signale des Moleküls $[\text{M}]^+$ sowie seines Natrium-Addukts $[\text{M}+\text{Na}]^+$ gefunden. Im ESI-HRMS wurde zudem die Summenformel $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_2$

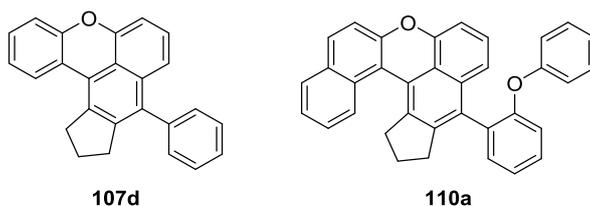
bestätigt, die einer berechneten Masse von $m/z = 476.1771$ für das Molekülion entspricht. Gefunden wurde eine Masse von $m/z = 476.1767$.

Im IR-Spektrum sind besonders die Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1251, 1263, 1251, 1236$ und 1217 cm^{-1} charakteristisch, da sie den Schwingungen der aromatischen Ether-Bindungen zugeordnet werden können. Daneben ist bei $\tilde{\nu} = 1572 \text{ cm}^{-1}$ die Resonanz der Valenzschwingung der aromatischen C–C-Bindungen zu erkennen. Auch die Streckschwingungen der aromatischen C–H-Bindungen sind durch Banden bei $\tilde{\nu} = 810, 747, 735$ und 690 cm^{-1} vertreten.

Im UV/Vis-Spektrum sind zunächst Absorptionsbanden bei $\lambda = 214$ und 266 nm erkennbar, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen in einfachen aromatischen Systemen entsprechen. Charakteristisch für die Verbindungen dieses Typs sind aber vor allem die Banden bei $\lambda = 326, 353$ und 397 nm . Sie resultieren vermutlich aus $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im vergrößerten aromatischen System, die durch die Annäherung von HOMO und LUMO in konjugierten Systemen ermöglicht werden. Eine genauere Untersuchung erfolgt im folgenden Kapitel.

3.2.6 Untersuchung der Fluoreszenz am Beispiel von Verbindung 110a

Alle Moleküle des Typs **110** weisen Fluoreszenzeigenschaften auf, die sich in Lichtemissionen im selben Wellenlängenbereich äußern. Auch bei dieser Verbindungsklasse entspringt diese Fluoreszenz vermutlich dem Xanthen-Gerüst, welches Rhodamin- und Fluorescein-Farbstoffen relativ ähnlich ist (vgl. Abbildungen 20 und 21). Durch eine Vergrößerung des aromatischen Systems gegenüber den Verbindungen vom Typ **107** sind Absorption und Emission in den Bereich längerer Wellenlängen verschoben.



Grundlage der Fluoreszenzmessungen war das UV/Vis-Spektrum von Verbindung **110a** (Abbildung 61). Gegenüber den Vorläufermolekülen weist die Verbindung neue, stark zu längeren Wellenlängen verschobene Absorptionsbanden auf, unter anderem bei $\lambda = 326, 353$ und 397 nm . Die Wellenlänge bei $\lambda = 397 \text{ nm}$ besitzt darunter die stärkste Absorptionsbande und wurde bei der Fluoreszenzmessung als Einstrahlungswellenlänge verwendet. So konnte nach Bestrahlung der Substanz mit Licht von $\lambda = 397 \text{ nm}$ Wellenlänge ein starkes Fluoreszenzsignal detektiert werden (Abbildung 62). Das Emissionsmaximum liegt bei $\lambda = 481 \text{ nm}$. Damit ergibt sich ein Stokes-Shift von 84 nm , der größer ist als die 72 nm bei Verbindung **107d**. Des Weiteren liegen die Wellenlängen der Absorption und Emission von **110a** näher am bzw. weiter im Vis-Bereich: **110a** absorbiert violettes

Licht und emittiert im Bereich zwischen blauem und grünem Licht, während **107d** Licht im UV-Bereich bei $\lambda = 367$ nm absorbiert und blaues Licht bei $\lambda = 439$ nm emittiert.

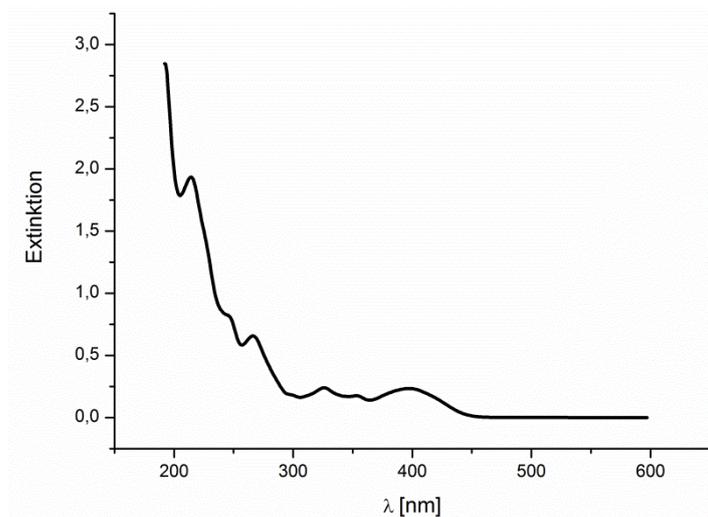


Abbildung 61: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **110a** in Acetonitril.

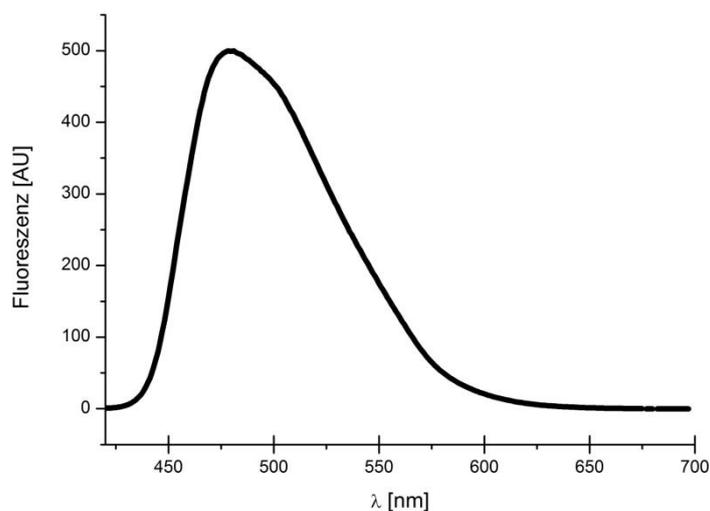


Abbildung 62: Fluoreszenzspektrum von Verbindung **110a** in Acetonitril (Anregungswellenlänge: $\lambda = 397$ nm; $c = 3,43 \times 10^{-4}$ mol/L).

Die Wellenlängen der Absorption und Emission entsprechen ebenfalls ungefähr denen einfacher Cumarin-Derivate (vgl. Abbildung 18), wobei sie etwas weiter im Vis-Bereich liegen. Damit wären Moleküle des Typs **110** möglicherweise ebenso als Fluoreszenzmarker für Proteine oder als fluorophore Substrate für Enzyme von Interesse. Dazu wären weitere Funktionalisierungen vonnöten. Ebenso wäre auch eine Verschiebung der Fluoreszenzemission in noch längerwellige Bereiche von Interesse. Beides soll in den Kapiteln 3.2.8 und 3.2.9 näher erläutert werden.

3.2.7 Untersuchung der dynamischen Eigenschaften am Beispiel von Verbindung 110a

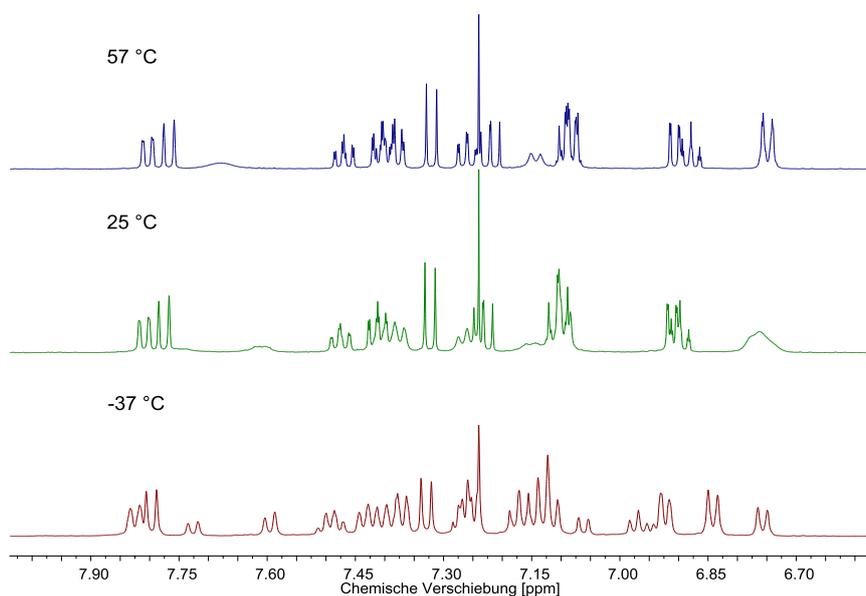


Abbildung 63: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **110a** in CDCl₃ bei verschiedenen Temperaturen (aromatischer Bereich).

Die Verbindungen des Typs **110** weisen allesamt eine strukturelle Labilität auf, die sich in dynamischen Effekten in den NMR-Spektren äußert. So konnten bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Signalschärfen detektiert werden (Abbildung 63). Bei Raumtemperatur sind zum Teil unscharfe Signale zu beobachten, während bei 57 °C Koaleszenzsignale erkennbar sind. Diese spalten bei einer Temperatur von -37 °C in die den jeweiligen Konformeren entsprechenden Signale auf. Dieses Vorhandensein zweier Konformationen resultiert vermutlich aus der Rotation um die Biaryl-Achse in den Molekülen des Typs **110** (Abbildung 64, vgl. auch Kristallstruktur Abbildung 57).

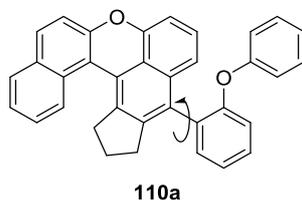


Abbildung 64: Rotation um die Biarylachse am Beispiel von Verbindung **110a**.

Um die Energiebarriere dieser Rotation zu untersuchen, wurden entsprechende NMR-Experimente durchgeführt. Dazu wurden NOESY-Messungen bei verschiedenen Mischzeiten durchgeführt (10⁻² msec (Referenzzeit); 125 msec, 250 msec, 500 msec, 1000 msec). Anschließend wurden die Amplituden der Diagonal- und Kreuz-Peaks der Signale bei $\delta = 1.6$ und 2.1 ppm bestimmt und diese benutzt, um mittels des Programms „Exsycalc“ der Firma „MestreLab Research“ die entsprechenden

Geschwindigkeitskonstanten k des Austauschs zwischen den Signalen zu bestimmen (eventuelle dynamische Effekte durch den aliphatischen Fünfring wurden dabei vernachlässigt). Über die Eyring-Gleichung wurden anschließend die Übergangsenergien ΔG^\ddagger berechnet (Tabelle 6). Die Berechnungen ergaben einen Durchschnittswert von $\Delta G^\ddagger = 69.7 \pm 2.3$ kJ/mol. Damit liegt die Energiebarriere der Rotation in einem Bereich, der bei Raumtemperatur keine Auflösung der Signale der beiden Konformere im $^1\text{H-NMR}$ zulässt. Dieses konnte durch die Temperatur-Experimente bestätigt werden (vgl. Abbildung 63).

Tabelle 6: Berechnung der Übergangsenergien ΔG^\ddagger .

Eintrag	Mischzeit [msec]	k [sec^{-1}]	ΔG^\ddagger [kJ/mol]
1	1000	0.74	72.9
2	500	1.88	70.6
3	250	4.41	68.5
4	125	9.06	66.8

Eyring-Gleichung: $\Delta G^\ddagger = \frac{k_B T}{h} - RT \ln K$

k_B : Boltzmann-Konstante; h : Plancksches Wirkungsquantum; T : Temperatur; R : universelle Gaskonstante; K : Gleichgewichtskonstante (abhängig von k)

3.2.8 Untersuchungen zur Synthese weiterer Aryliodide vom Typ 111

Im Rahmen der Synthese der fluoreszenzaktiven Farbstoffe des Typs **110** sollten auch weitere Aryliodide vom Typ **111** hergestellt werden, um das Substratspektrum der Domino-Reaktion zu erweitern. Zum einen sollte ein Fluoreszenzfarbstoff mit vergrößertem aromatischem System synthetisiert werden, das zu einem bathochromen Effekt bei der Fluoreszenz führen sollte. Deshalb wurde zunächst das kommerziell erhältliche Phenanthrol **155** in einer literaturbekannten Reaktion selektiv mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu **156** bromiert (Abbildung 65).⁷⁸

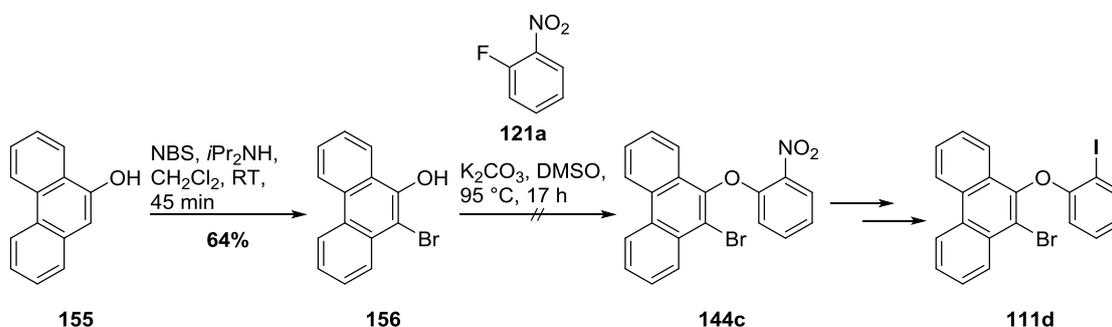


Abbildung 65: Untersuchung zur Synthese des Aryliodids **111d**.

Die nachfolgende Kopplung mit Fluornitrobenzol **121a**, die unter den bereits beschriebenen Bedingungen zum Biarylether **144c** führen sollte, gelang jedoch nicht. Vermutlich war das im Verlauf der Substitution gebildete Phenanthrolat-Ion zu stark stabilisiert, um weitere Reaktionen einzugehen. Die Synthese von Aryliodid **111d** gelang daher nicht.

In weiteren Experimenten wurde Synthese des Aryliodids **111e** mit einer Methylen-Sauerstoff-Brücke durchgeführt. Die Domino-Reaktion dieser Verbindung mit dem Dialkin **112a** könnte zu Polyzyklus **110n** mit einem Oxepin-Ring führen (Abbildung 66).

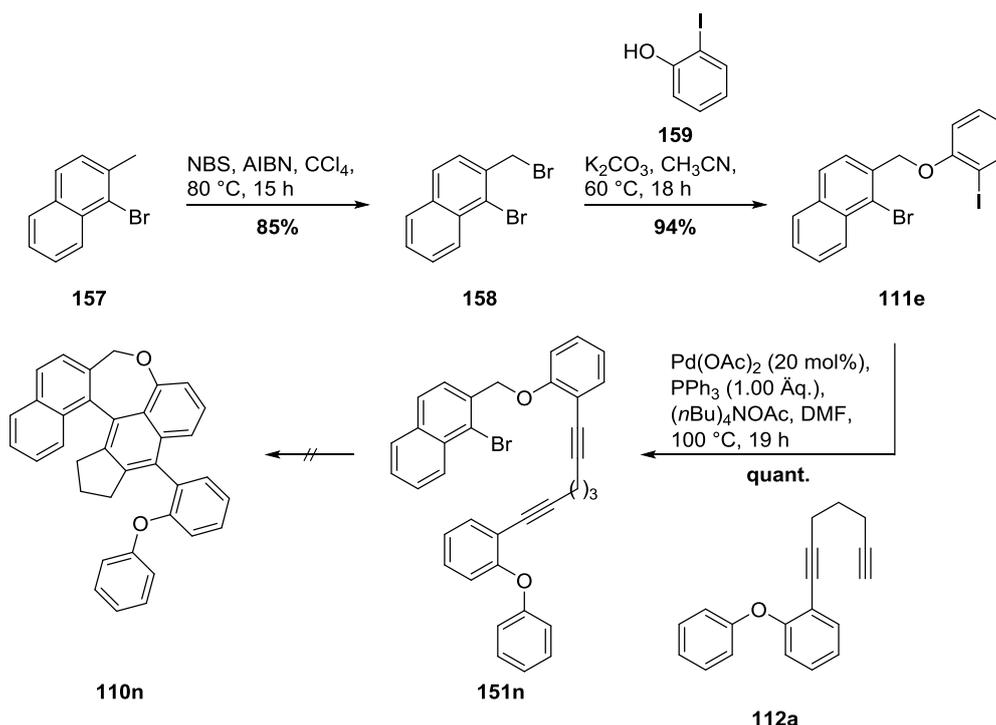


Abbildung 66: Untersuchungen zur Synthese von Siebenring-Derivaten der Polyzyklen (**110n**).

Die Synthese des Aryliodids **111e** begann mit der Bromierung des kommerziell erhältlichen Naphthalin-Derivats **157** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter Bildung des Dibromids **158** in 85% Ausbeute.⁷⁹ Dieses wurde anschließend in einer nukleophilen aromatischen Substitution mit dem kommerziell erhältlichen 2-Iodphenol (**159**) zu Aryliodid **111e** in 94% Ausbeute gekoppelt. Eine Umsetzung zum Domino-Produkt **110n** unter den bisher verwendeten Bedingungen gelang dagegen nicht. Stattdessen wurde das entsprechende Sonogashira-Produkt **151n** in quantitativer Ausbeute erhalten. Eine Umsetzung dieses Produkts unter den Bedingungen für die Dreifach-Domino-Reaktion mit 20 mol% Pd(OAc)₂ und 1.00 Äq. PPh₃ mit (*n*Bu)₄NOAc als Base in DMF führte jedoch auch bei erhöhten Temperaturen von 120 °C nicht zum gewünschten Domino-Produkt **110n**. Stattdessen wurde nach dünnschichtchromatographischer Analyse nur ein Produktgemisch erhalten.

3.2.9 Untersuchungen zur Synthese funktionalisierter Fluoreszenzfarbstoffe

Weitere Untersuchungen befassten sich mit der Funktionalisierung der Fluoreszenzfarbstoffe des Typs **110**. Um eine Anbindung des Fluorophors an eine zu untersuchende Verbindung zu ermöglichen, ist eine entsprechende Funktionalisierung des Fluorophors vonnöten. Als Ausgangsstoff schien der Farbstoff **110c** geeignet. Die Spaltung des in **110c** enthaltenen Methylethers erfolgte mit einem Überschuss an Natriumthioethanolat in DMF bei hohen Temperaturen (Abbildung 67). Da die nachfolgende phenolische Spezies **160** vermutlich aufgrund ihrer geringen Stabilität in Lösung nicht in reiner Form isoliert werden konnte, wurde sie direkt weiter umgesetzt. Es folgte eine Veresterung mit Trifluormethansulfonsäure-Anhydrid, deren Zielverbindung **161** in 46% Ausbeute über zwei Stufen erhalten wurde.

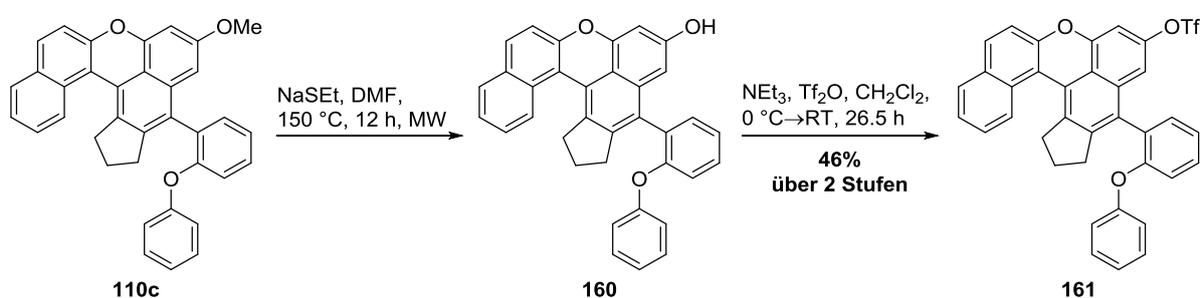


Abbildung 67: Funktionalisierung von Verbindung **110c**.

Somit wurden die Voraussetzungen für weitergehende Funktionalisierungen geschaffen. Zum einen wurde gezeigt, dass die Hydroxyl-Gruppe in **160** weiter funktionalisiert werden kann, womit eine Anbindung des Fluorophors beispielsweise an zu untersuchende biologisch aktive Substrate ermöglicht wird. Zum anderen eröffnet das synthetisierte Triflat die Möglichkeit zur Funktionalisierung von **161**, etwa durch Kreuzkupplungsreaktionen.

3.2.10 Untersuchungen zur Synthese dimerer Strukturen

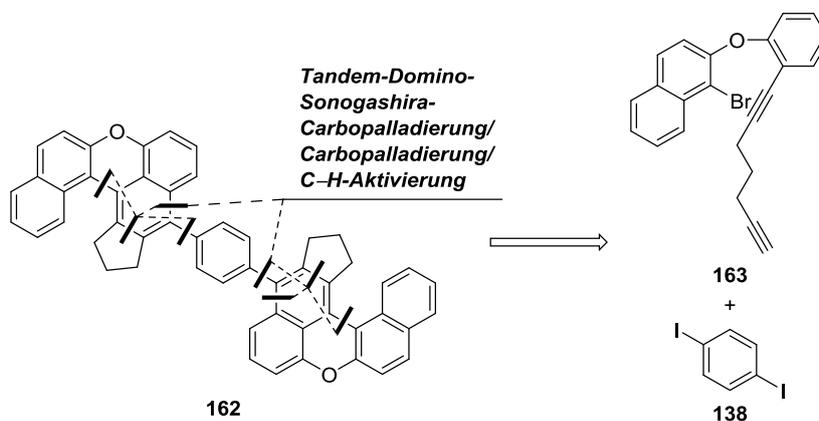


Abbildung 68: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von Verbindung **162**.

Die entwickelte Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung von Aryliodiden **111** und Dialkinen **112** zu Polyzyklen des Typs **110** sollte auch über Zweifach-Reaktionen zur Bildung dimerer Strukturen des Typs **162** eingesetzt werden (Abbildung 68). Retrosynthetisch lässt sich **162** hierbei auf Diiodbenzol **138** und Dialkin **163** zurückführen.

1,4-Diiodbenzol (**138**) war kommerziell verfügbar. Die Synthese des Dialkins **163** erfolgte über eine Sonogashira-Reaktion, die das bereits synthetisierte Aryliodid **111a** mit einem Überschuss 1,6-Heptadiin (7 Äq.) kuppelte (Abbildung 69). Das Produkt **163** wurde dabei in quantitativer Ausbeute in einer Reinheit von etwa 90% erhalten.

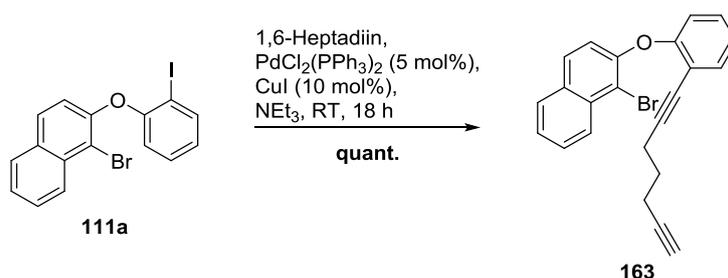


Abbildung 69: Synthese des Dialkins **163**.

Die anschließende Tandem-Domino-Reaktion erfolgte unter den bereits bekannten Bedingungen mit 10 mol% Pd(OAc)₂, 50 mol% Triphenylphosphin sowie (nBu)₄NOAc als Base bei 100 °C in DMF (Abbildung 70). Dabei konnte Zielverbindung **162** in 51% Ausbeute erhalten werden. Ein Nachweis der Verbindung gelang jedoch aufgrund der mäßigen Löslichkeit bisher nur im EI-MS und EI-HRMS.

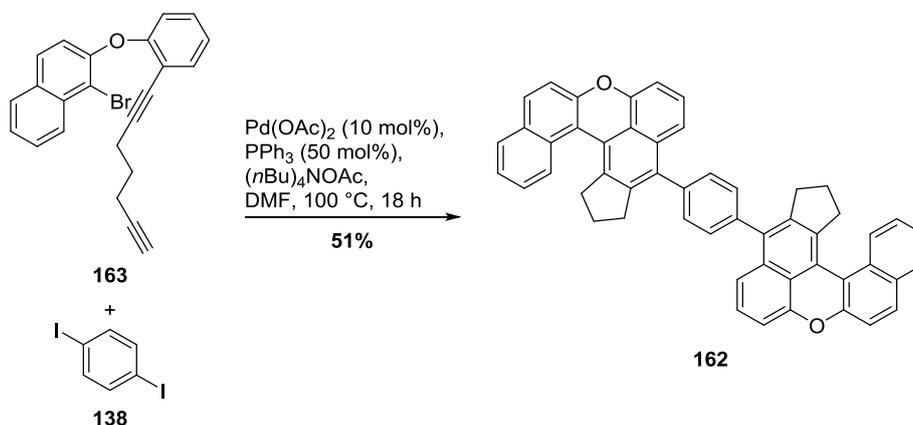


Abbildung 70: Synthese des Polyzyklus **162** über eine dimere Tandem-Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung.

Die Synthese von **162** stellt eines der wenigen Beispiele dar, in denen die Konzepte der Tandem- und der Domino-Reaktion miteinander kombiniert werden. Das Potenzial für die effektive Synthese von (pseudo-)symmetrischen Naturstoffen und funktionellen Materialien ist enorm, da in diesem Fall in einem Reaktionsablauf acht Bindungen geknüpft sowie sechs Ringe geformt werden. Das Projekt der Tandem-Domino-Reaktion wird im Arbeitskreis Tietze derzeit weiter ausgebaut (vgl. Ausblick).

3.3. Untersuchungen zur Synthese von hydrophilen Polyzyklen des Typs 114

Im Rahmen dieser Arbeit sollten außerdem hydrophile Polyzyklen des Typs **114** synthetisiert werden, die aufgrund der beiden Hydroxylgruppen eine bessere Löslichkeit besitzen sollten. Alle bisher synthetisierten Verbindungen waren lediglich in unpolareneren Lösungsmitteln löslich; für eine Anwendung in biologisch aktiven Systemen ist jedoch eine bessere Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln vonnöten. Außerdem sollte eine Funktionalisierung der Moleküle erleichtert werden. Da durch die Hydroxylgruppen zudem stereogene Zentren eingeführt würden, könnten sie den Zugang zu einer enantioselektiven Synthese ermöglichen. Zentraler Bestandteil der Synthese war eine Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Reaktion, die wie in den vorherigen Untersuchungen zu einem Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Prozess erweitert werden sollte (Abbildung 71).

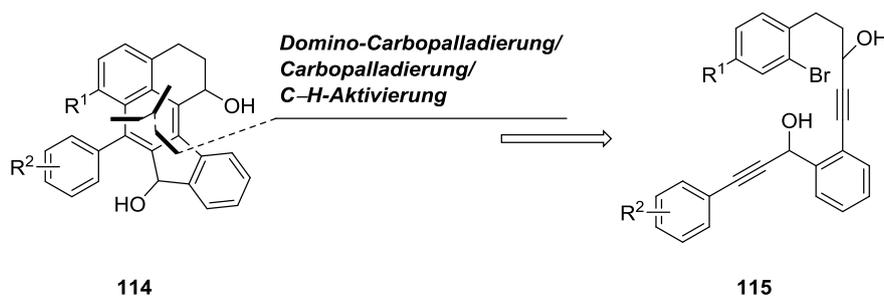
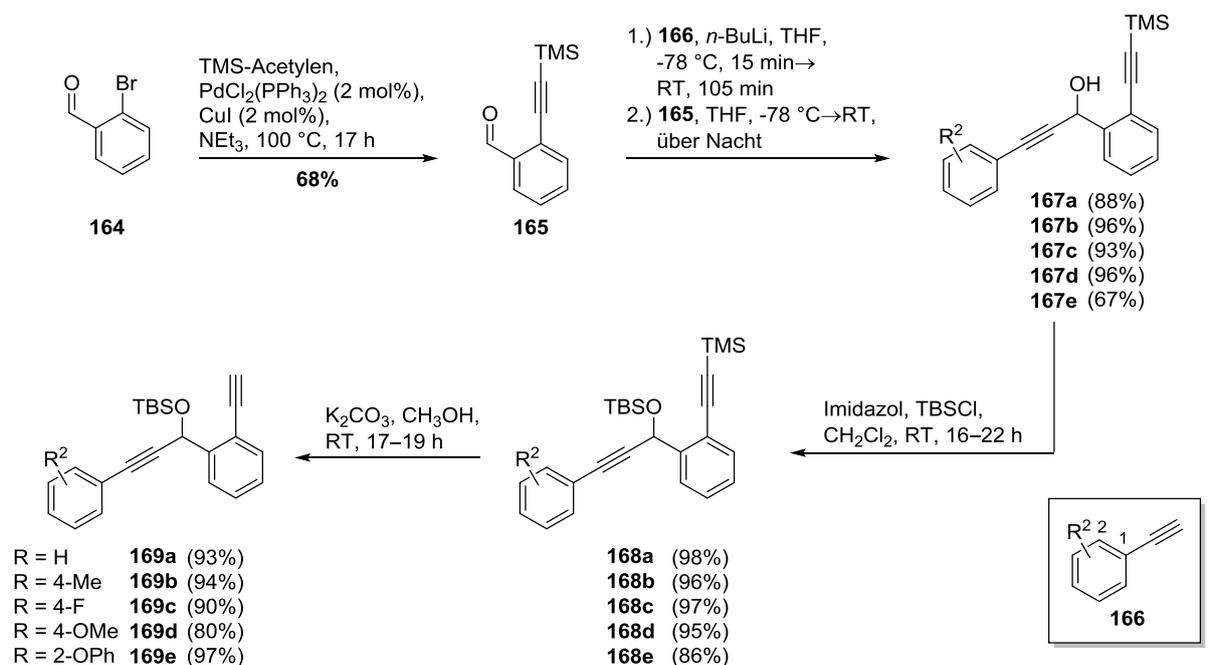


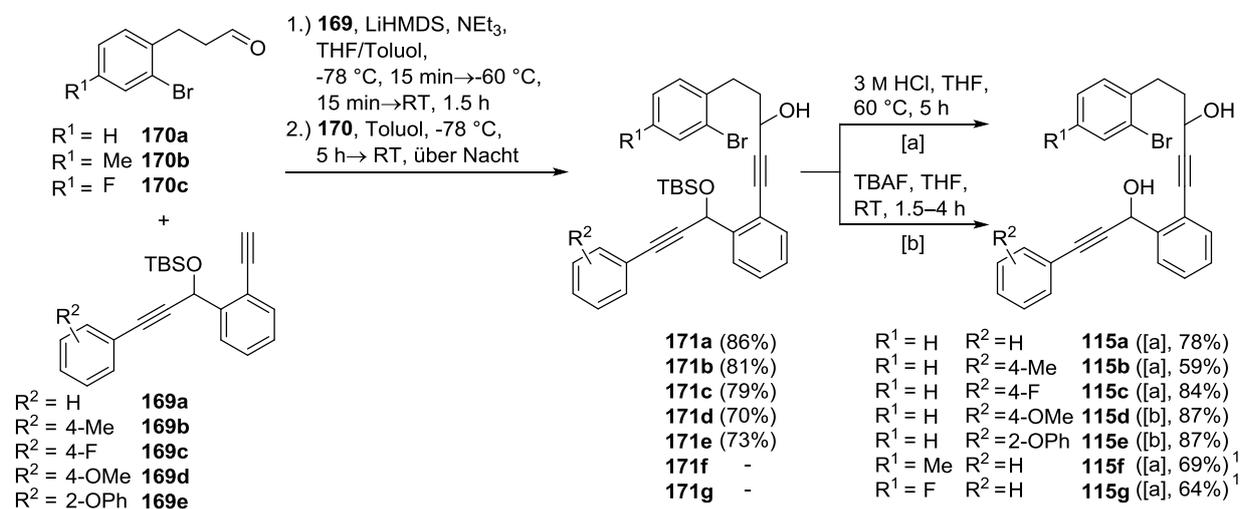
Abbildung 71: Retrosynthetischer Ansatz für die Synthese hydrophiler Polyzyklen des Typs **114**.

3.3.1 Synthese der Domino-Vorläufer vom Typ 115

Die Synthese der Dialkin-Vorläufer vom Typ **115** begann mit einer Sonogashira-Reaktion, die den kommerziell erhältlichen Benzaldehyd **164** in einer literaturbekannten Umsetzung in das entsprechende TMS-geschützte Alkin-Derivat **165** überführte (Abbildung 72).⁸⁰ Dieses konnte mit kommerziell erhältlichen (R = H, 4-Me, 4-F, 4-OMe) oder im Arbeitskreis verfügbaren (R = 2-OPh) Phenylacetylenen vom Typ **166** gekuppelt werden, indem diese mit *n*-Butyllithium deprotoniert und an die Aldehyd-Funktion von **165** addiert wurden. Die Addition lieferte die entsprechenden Propargylalkohole **167a-e** in bis zu 96% Ausbeute. Eine anschließende TBS-Schätzung von **167a-e** war notwendig, da der komplett entschützte Propargylalkohol mit freiem Alkohol und freier Alkinfunktion nicht stabil war. Die Schätzung verlief unproblematisch in exzellenten Ausbeuten von 86 bis 98%. Im Anschluss konnte das Alkin im entstandenen Produkt **168a-e** entschützt werden, indem es in basischem Methanol umgesetzt wurde. Die somit gebildeten terminalen Alkine **169a-e** wurden in 80 bis 97% Ausbeute isoliert.

Abbildung 72: Synthese der Dialkine **169a-e**.

In einer nun folgenden Addition wurden die Alkine **169a-e** mit den im Arbeitskreis verfügbaren Aldehyden **170a-c** verknüpft (Abbildung 73).⁸⁰ Dazu wurden die Alkine zunächst mit LiHMDS deprotoniert. Dabei diente zugesetztes Triethylamin zur Deaggregation der entstehenden Lithium-Komplexe.

¹ über 2 StufenAbbildung 73: Synthese der Dialkine **115a-g**.

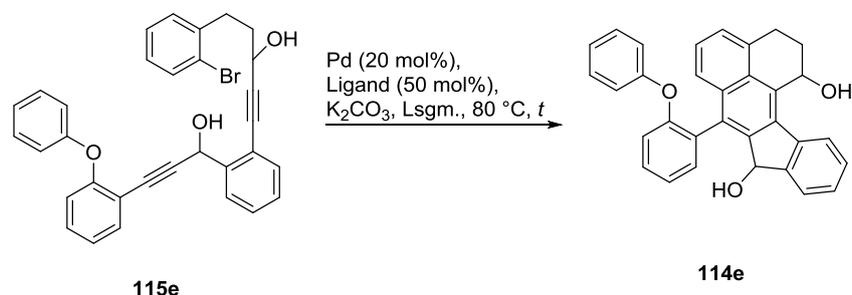
Im Anschluss daran wurde eine Lösung der Aldehyde langsam über eine Spritzenpumpe hinzugefügt. Die entsprechenden Propargylalkohole **171a-g** konnten in bis zu 86% Ausbeute isoliert werden. Eine Entschützung der TBS-Schutzgruppe unter Verwendung von 3 M Salzsäure bzw. TBAF lieferte schließlich die sieben unterschiedlich substituierten Domino-Vorläufer **115a-g** in Ausbeuten von 59 bis 87%.

Die Diole **115a-g** wurden jeweils als Gemisch zweier Diastereomere im Verhältnis 1:1 erhalten, die säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten. Daher erfolgten weitere Untersuchungen zunächst mit den Diastereomeregemischen.

3.3.2 Synthese der Polyzyklen 114a-g durch die Domino-Reaktion

Die Ausbeuten der Domino-Reaktion mit dem Modellsubstrat **115e**, die zu Polyzyklus **114e** führte, wurden zunächst durch den Einsatz verschiedener Reaktionsbedingungen optimiert. Die besten Ausbeuten lieferte mit über 40% eine Kombination von 20 mol% Pd(OAc)₂ mit 50 mol% PCy₃ sowie K₂CO₃ als Base in DME als Lösungsmittel bei 80 °C (Eintrag 15, Tabelle 7).

Tabelle 7: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]

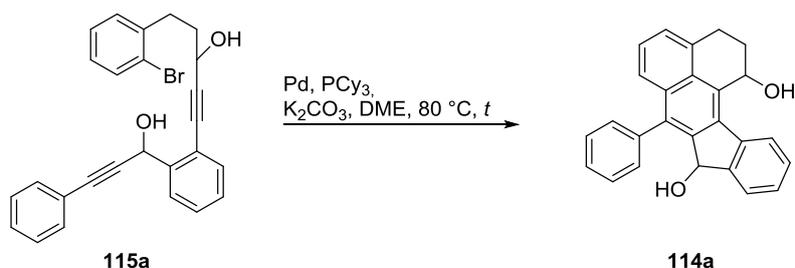


Eintrag	Pd-Quelle	Ligand	Lsgm.	t [h]	Ausbeute [%] ^[b]
1	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	DMF	3	20–30
2 ^[c]	82	-	DMF, CH ₃ CN, H ₂ O, 5:5:1	4	20
3	Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -Tol) ₃	DMF	3	20–30
4	Pd(OAc) ₂	[PtBu ₄][BF ₄]	DMF	3	20–30
5	Pd(OAc) ₂	<i>t</i> Bu-XPhos	DMF	3	20–30
6	Pd(OAc) ₂	DPE-Phos	DMF	3	20–30
7	Pd(OAc) ₂	XantPhos	DMF	3	-
8	Pd(OAc) ₂	SPhos	DMF	3	30–40
9 ^[d]	Pd(OAc) ₂	dppe	DMF	3	30–40
10 ^[d]	Pd(OAc) ₂	dppp	DMF	3	30–40
11 ^[d]	Pd(OAc) ₂	dppp	1,4-Dioxan	6	Unv. Umsatz
12 ^[d]	Pd(OAc) ₂	dppp	CH ₃ CN	3	-
13 ^[d]	Pd(OAc) ₂	dppp	Toluol	3	-
14 ^[d]	Pd(OAc) ₂	dppp	DME	3	40
15	Pd(OAc)₂	PCy₃	DME	8	>40

[a] **115e** (1.00 Äq.), Pd (20 mol%), Ligand (50 mol%), K₂CO₃ (3.00 Äq.), Lsgm., 80 °C, *t*; [b] ungefähre Ausbeute des Rohprodukts laut ¹H-NMR-Analyse; [c] wie in [a], außer: LiOAc (4.00 Äq.), (*n*Bu)₄NOAc (3.00 Äq.), DMF/CH₃CN/H₂O 5:5:1, 120 °C, 4 h, MW; [d] wie in [a], außer: Ligand (0.3 Äq.).

Zunächst wurden die bereits in Vorgängerarbeiten erfolgreich für Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Reaktionen eingesetzten Bedingungen mit einem Katalysatorsystem aus Pd(OAc)₂ und Triphenylphosphin mit K₂CO₃ als Base in DMF verwendet (Eintrag 1).⁶⁹ Diese führten jedoch lediglich zu Rohausbeuten zwischen 20 und 30%. Die ebenfalls für derartige Domino-Sequenzen in Vorgängerarbeiten eingesetzten Bedingungen für eine Umsetzung mit dem von Herrmann und Beller entwickelten Palladazyklus **82** lieferten sogar nur 20% Rohausbeute (Eintrag 2).^{64,65,69} Alternative Liganden wie *Tris(ortho-Tolyl)-Phosphin* und die ionische Spezies [PtBu₄][BF₄] führten mit Pd(OAc)₂ in DMF mit K₂CO₃ als Base zu vergleichbaren Ausbeuten zwischen 20 und 30% (Einträge 3 und 4). Gleiches galt für eine Auswahl der von Buchwald *et al.* entwickelten, kommerziell erhältlichen Phosphinliganden, *t*Bu-XPhos und DPE-Phos (Einträge 5 und 6), während der ebenfalls zu dieser Ligandengruppe gehörende XantPhos-Ligand keinen Umsatz lieferte (Eintrag 7). Dagegen konnten mit dem SPhos-Liganden leicht erhöhte Ausbeuten von 30 bis 40% erzielt werden (Eintrag 8). Ähnliche Ausbeuten lieferten die bidentaten Liganden dppe und dppp (Einträge 9 und 10). Letzterer wurde für weitere Optimierungsexperimente in anderen Lösungsmitteln verwendet. Bei einer Umsetzung des Substrats in 1,4-Dioxan verblieb auch bei verdoppelter Reaktionszeit noch Ausgangsstoff im Reaktionsgemisch, ein Ergebnis, das sonst nicht beobachtet wurde (Eintrag 11). In Acetonitril und Toluol wurde das Substrat hingegen unter den gegebenen Bedingungen zersetzt (Einträge 12 und 13). Bessere Ausbeuten lieferte eine Umsetzung in 1,2-Dimethoxyethan (DME), welche zu fast 40% Rohausbeute führte (Eintrag 14). Demgegenüber leicht verbesserte Ergebnisse wurden zudem mit dem elektronenreichen PCy₃-Liganden erzielt (Eintrag 15).

Tabelle 8: Optimierung der Reaktionsbedingungen an Substrat **115a**.



Eintrag	Pd-Quelle	Pd [mol%]	Ligand [mol%]	t [h]	Ausbeute [%] ^[b]
1	Pd(OAc) ₂	20	40	4	50 ^[c]
2	Pd(TFA)₂	20	40	6	52^[c]
3	Pd(TFA) ₂	15	40	4	29
4	Pd(TFA) ₂	10	40	4	30
5	Pd(TFA) ₂	5	40	4	33

[a] **115a** (1.00 Äq.), Pd (20 mol%), Ligand (50 mol%), K₂CO₃ (3.00 Äq.), Lsgm., 80 °C, t; [b] ungefähre Ausbeute des Rohprodukts laut ¹H-NMR-Analyse; [c] isolierte Reinausbeute.

Da die moderaten Ausbeuten möglicherweise mit dem Substrat zusammenhingen, wurde die Domino-Reaktion auch in einer Umsetzung mit dem einfacheren Substrat **115a** durchgeführt (Tabelle 8). Das resultierende Produkt **114a** konnte unter Verwendung der optimierten Bedingungen (vgl. Tabelle 7, Eintrag 15) in 50% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 1). Leicht verbesserte Ausbeuten ergaben sich durch die Verwendung der aktiveren Palladium-Spezies Pd(TFA)₂, die **114a** in 52% Ausbeute lieferte (Eintrag 2). In weiteren Untersuchungen wurde versucht, die Menge an Katalysator zu reduzieren. Dabei konnten weder der Einsatz von 15 mol% (29% Ausbeute) noch von 10 mol% (30% Ausbeute) oder 5 mol% (33% Ausbeute) eine Verbesserung der Ausbeuten bewirken (Einträge 3–5).

Die optimierten Reaktionsbedingungen aus Eintrag 2 (Tabelle 8) wurden im Folgenden zur weiteren Umsetzung der im Vorigen synthetisierten Substrate **115a-g** verwendet (Abbildung 74).

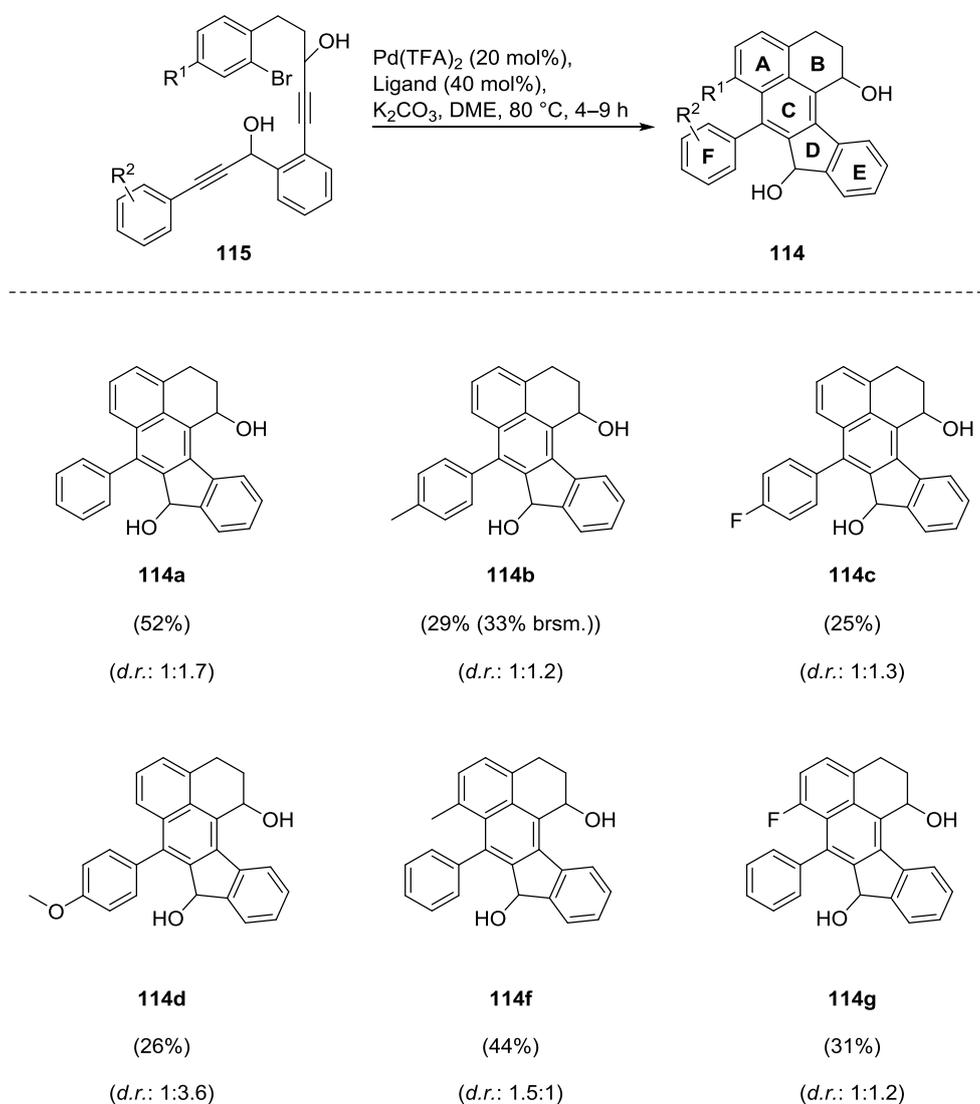


Abbildung 74: Produkte der Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Reaktion.

Dazu wurden auch die entsprechenden Diastereomere im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die Ausbeuten der weiteren Verbindungen lagen allesamt unter dem Ergebnis des unsubstituierten

Substrats. So konnte Verbindung **114b** mit einer *para*-Methylgruppe am unteren F-Ring in 29% Ausbeute gewonnen werden, während die entsprechenden *para*-Fluor- und *para*-Methoxy-Derivate **114c** und **114d** 25 bzw. 26% Ausbeute lieferten. Die Derivate mit funktionellen Gruppen am oberen A-Ring konnten in etwas höheren Ausbeuten isoliert werden. So wurde Produkt **114f** in 44% Ausbeute und Polyzyklus **114g** in 31% Ausbeute gewonnen. Alle Reaktionen liefen in einer geringen (*d.r.*: 1:1.2, **114b**) bis moderaten (*d.r.*: 1:3.6, **114d**) Diastereoselektivität ab, deren Ursache bislang unbekannt ist. Erfreulicherweise waren alle Diastereomergemische säulenchromatographisch trennbar.

3.3.3 Untersuchungen zur enantioselektiven Synthese

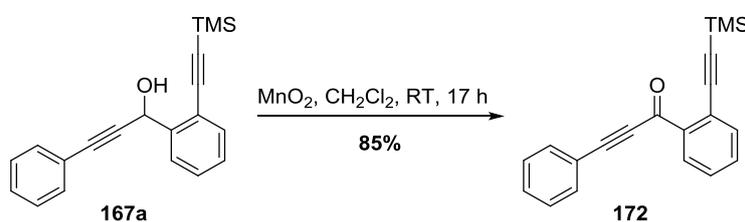
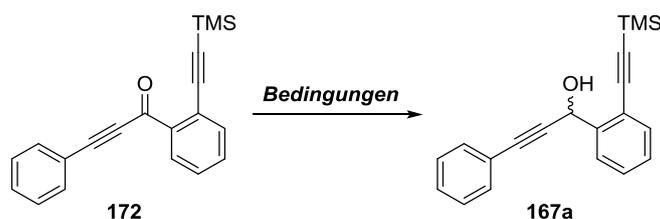


Abbildung 75: Oxidation von **167a** zum Keton **172**.

Die moderaten Ausbeuten für die Domino-Reaktion haben ihre Ursache vermutlich in der Tatsache, dass Isomergemische eingesetzt wurden, deren diastereomere Bestandteile wahrscheinlich unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Zudem ist ein Nachteil, dass die Auswertung und Aufarbeitung der Domino-Reaktion durch die Verwendung dieser Diastereomergemische erschwert wird. Dementsprechend sollte in einem nächsten Schritt eine diastereo- oder enantioselektive Synthese ermöglicht werden. Als Modellsubstrat wurde hierfür Propargylalkohol **167a** gewählt. Dieser wurde zunächst zum Keton **172** oxidiert, um dieses anschließend enantioselektiv zu reduzieren (Abbildung 75).

Für die enantioselektive Reduktion von **172** wurden verschiedene Bedingungen untersucht (Tabelle 9). Die Reduktion mit dem von Corey *et al.* entwickelten CBS-Reagenz führte zu lediglich 18% des (*S*)-Enantiomers von **167a**.⁸¹ Der Enantiomerenüberschuss betrug moderate 16% (Eintrag 1). Eine Umsetzung mit dem von Noyori *et al.* entwickelten Ruthenium-Katalysator führte lediglich zur Zersetzung des Substrats (Einträge 3 und 4),⁸² während eine Reduktion mit BH_3 und dem enantiomerenreinen Liganden (-)- α -Pinen nur in Spuren zum gewünschten Alkohol **167a** reagierte (Einträge 5 und 6).

Tabelle 9: Enantioselektive Reduktion von Keton **172**.

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute [%] ^[b]
1	CBS-Reagenz ^[a] (0.20 Äq.), BH ₃ ·SMe ₂ (1.00 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , -40 °C, Zugabe von 172 über 6 h, dann -40 °C, 22 h	18% (<i>S</i>)- 167a (16% <i>ee</i>)
2	Noyori-Kat. ^[b] (0.05 Äq., 19 h, dann 0.10 Äq., 21 h), HCO ₂ H (8.00 Äq.), NEt ₃ (3.20 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , RT	TMS-Entschützung und Zersetzung
3	Noyori-Kat. ^[b] (0.05 Äq.), HCO ₂ H/NEt ₃ 2.5:1, RT, 19.5 h	TMS-Entschützung und Zersetzung
4	Noyori-Kat. ^[b] (0.05 Äq.), KOH, <i>i</i> PrOH/CH ₃ CN 10:1, RT	Produktgemisch
5	BH ₃ ·THF (2.00 Äq.), (-)- α -Pinen (4.00 Äq.), THF, -30 °C, 21 h 172 , THF über 4 h, dann 18.5 h, -30 °C	Spuren
6	BH ₃ ·THF (2.00 Äq.), (-)- α -Pinen (4.00 Äq.), THF, 0 °C, 2 h 172 , THF über 30 min, dann 65 h, r.t.	Spuren

[a] (*S*)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin;⁸¹ [b] RuCl(*p*-Cymol)-[*R,R*-Tos-DPEN] (Noyori-Katalysator).⁸²

Eine enantio- oder diastereoselektive Synthese konnte somit nicht verfolgt werden. Von weiteren Untersuchungen wurde abgesehen.

3.4 Untersuchungen zur Synthese von Polyalkenen mit tetrasubstituierten Doppelbindungen

In Anlehnung an die Arbeiten von M. A. Düfert und T. Hungerland sollten über Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen auch Polyalkene der Typen **116–120** als mögliche molekulare Schalter synthetisiert werden.^{66,69} Dazu wurden verschiedene Ansätze gewählt (Abbildung 76).

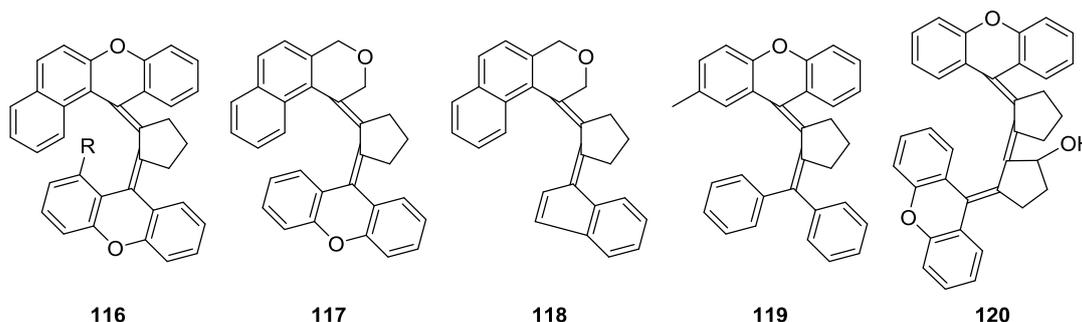


Abbildung 76: Verschiedene Polyalkene als Syntheseeziele.

3.4.1 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 116

Zunächst wurde die Einführung *ortho*-dirigierender Gruppen untersucht, die eine selektive C–H-Aktivierung ermöglichen sollten. Grundlage war dabei das bereits in Kapitel 3.2 untersuchte System. Hier erfolgte die terminierende C–H-Aktivierung der Domino-Reaktion am oberen aromatischen System (vgl. Mechanismus Abbildung 58). Durch *ortho*-dirigierende Gruppen sollte diese Selektivität dahingehend beeinflusst werden, dass die terminierende C–H-Aktivierung nun am unteren Benzolring stattfand (Abbildung 77).

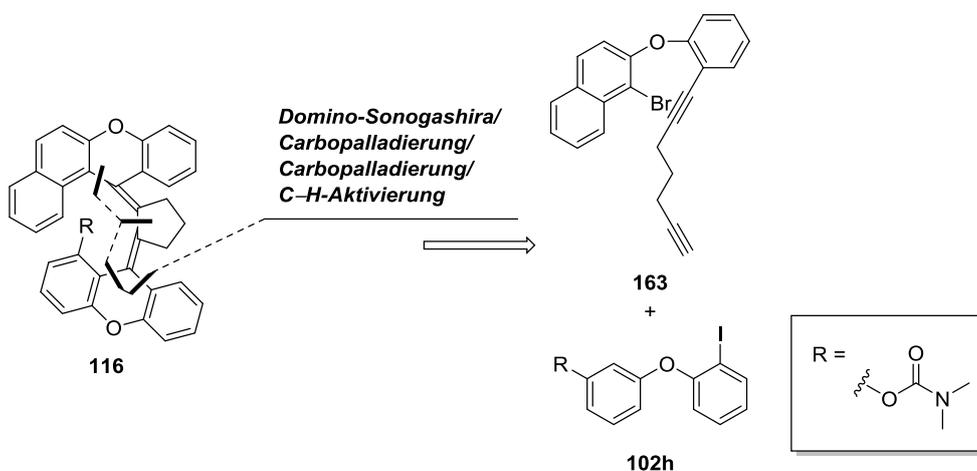


Abbildung 77: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese tetrasubstituierter Polyalkene des Typs **116**.

Als Vorläufer der angestrebten Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung wurden Dialkin **163** sowie Aryliodid **102h** eingesetzt. Das Aryliodid enthielt dabei eine Dimethylcarbamoyl-Gruppe, die eine *ortho*-selektive C–H-Aktivierung ermöglichen sollte.

Die Synthese von Aryliodid **102h** erfolgte über die bereits bekannte Sequenz aus nukleophiler aromatischer Substitution, Reduktion der Nitrogruppe und anschließender Sandmeyer-Reaktion⁷¹ in einer Gesamt-Ausbeute von 40%. Der danach isolierte Methylether **173** wurde schließlich durch Umsetzung mit BBr_3 in 65% Ausbeute gespalten, um das freie Phenol **174** zu erhalten. Dieses konnte durch Umsetzung mit Dimethylcarbamoylchlorid (**175**) unter Einführung der entsprechenden *ortho*-dirigierenden Gruppe funktionalisiert werden (Abbildung 78).

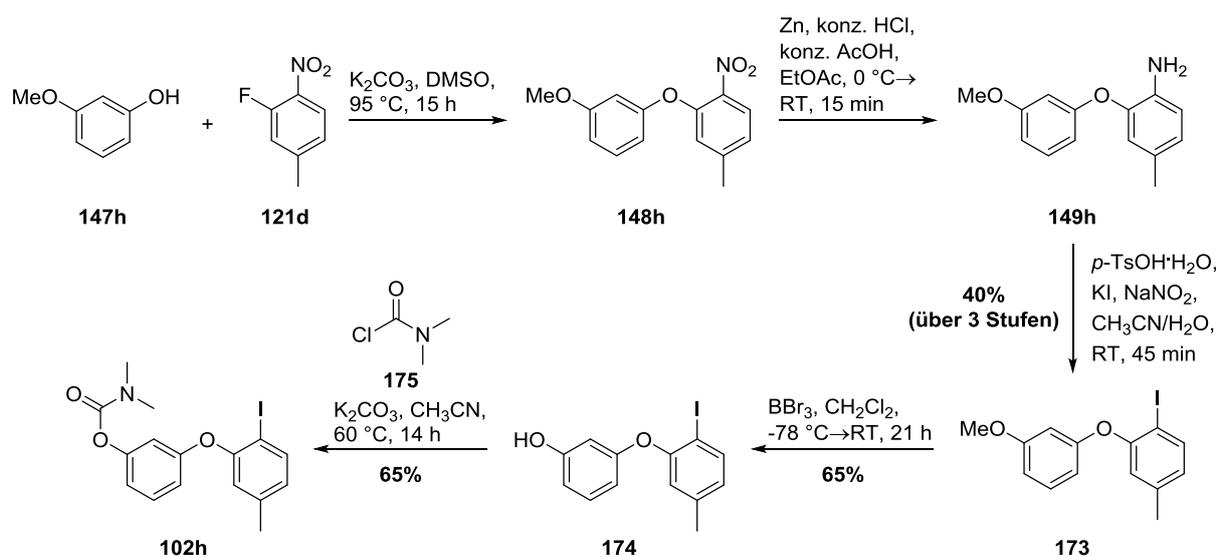


Abbildung 78: Synthese des Aryliodids **102h**.

Die Umsetzung von Dialkin **163** mit Aryliodid **102h** in der Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung erfolgte unter den etablierten Bedingungen mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PPh_3 als Katalysatorsystem und $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ als Base (Abbildung 79).

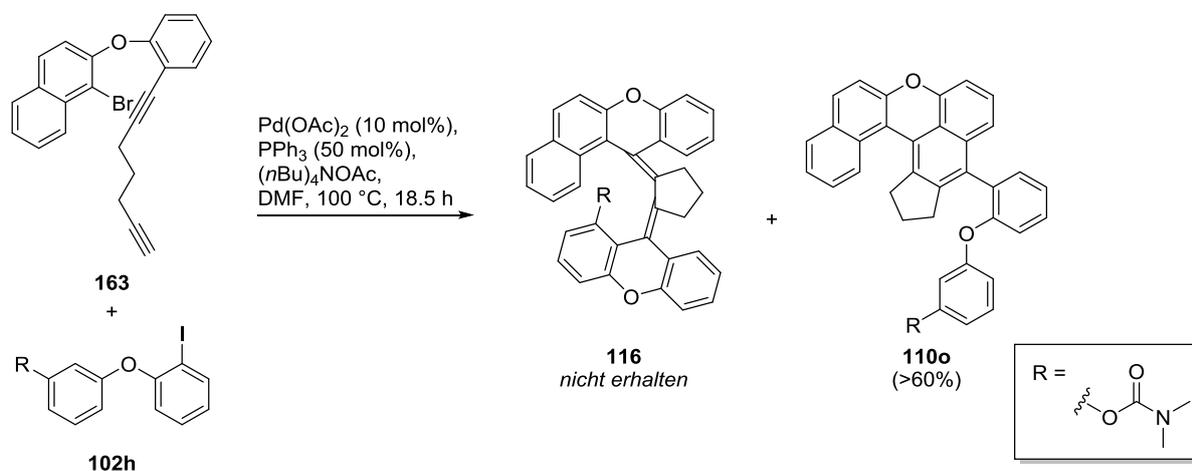


Abbildung 79: Umsetzung von **163** und **102h** in der Domino-Reaktion.

Das erwünschte Dialken **116** konnte jedoch nicht erhalten werden. Stattdessen wurde in über 60% Ausbeute ausschließlich der entsprechende Polyzyklus **110o** isoliert, wie $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren der Rohsubstanz belegten. Weitere *ortho*-dirigierende Gruppen wurden nicht untersucht.

3.4.2 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs **117**

Ein weiterer Ansatz war die Synthese tetrasubstituierter Dialkene vom Typ **117**. Diese sollten ebenfalls über eine Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung zwischen Dialkin **176** und Aryliodid **102a** hergestellt werden. Im Vergleich zu der entsprechenden Domino-Reaktion, die zu Polyzyklen des Typs **111** führte (vgl. Kapitel 3.2), wurde hierbei der obere Benzolring weggelassen, um die C–H-Aktivierung an diesem Ring zu unterbinden. Stattdessen sollte eine terminale C–H-Aktivierung am unteren System erfolgen, die Strukturen des Typs **117** zur Folge hätte (Abbildung 80).

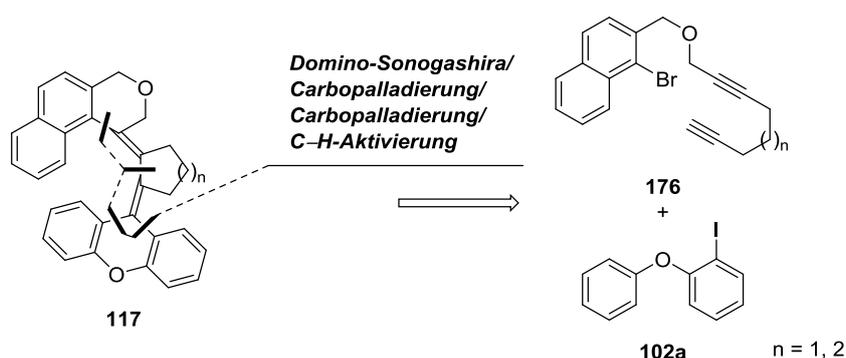


Abbildung 80: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **117**.

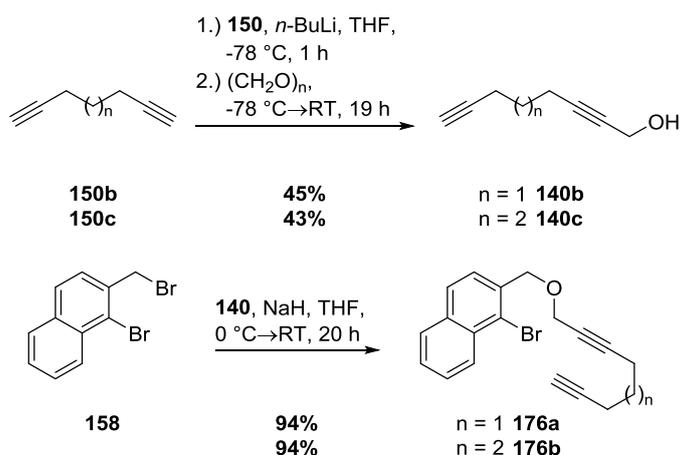


Abbildung 81: Synthese der Dialkine **176a** und **176b**.

Für die Synthese der oberen Bausteine vom Typ **176** wurden die Dialkine 1,6-Heptadiin (**150b**) und 1,7-Octadiin (**150c**) mit *n*-Butyllithium deprotoniert und in moderaten Ausbeuten an Paraformaldehyd

addiert (Abbildung 81).⁷⁶ Die anschließende Umsetzung der erhaltenen Alkohole **140b** und **140c** mit Bromid **158** in einer nukleophilen Substitution erfolgte in beiden Fällen in 94% Ausbeute.

Für die folgende Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung zwischen Dialkin **176a** bzw. **176b** und Aryliodid **102a** wurden die etablierten Bedingungen verwendet. Die Reaktionen führte jedoch nicht zum Dialken **117**. Stattdessen wurden Verbindungen des Typs **177** isoliert, die vermutlich in einer Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/Eliminierungsreaktion entstanden. Dabei wurde **177a** in 52% Ausbeute erhalten; **177b** wurde im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts nachgewiesen. Zur erwünschten terminalen C–H-Aktivierung kam es auch bei höheren Temperaturen von bis zu 180 °C nicht (Abbildung 82).

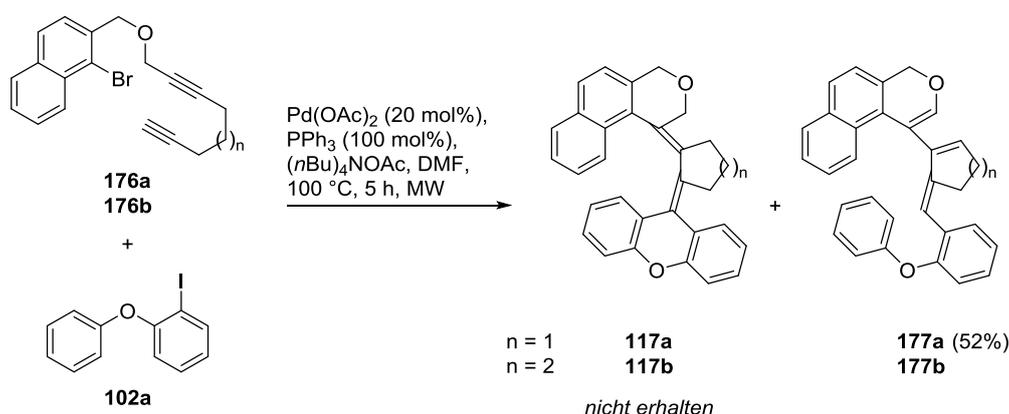


Abbildung 82: Untersuchungen zur Synthese der tetrasubstituierten Alkene des Typs **117**.

Ein weiterer Ansatz war eine Kombination der beiden bisher beschriebenen Strategien, um zu Dialken **117c** zu gelangen (Abbildung 83).

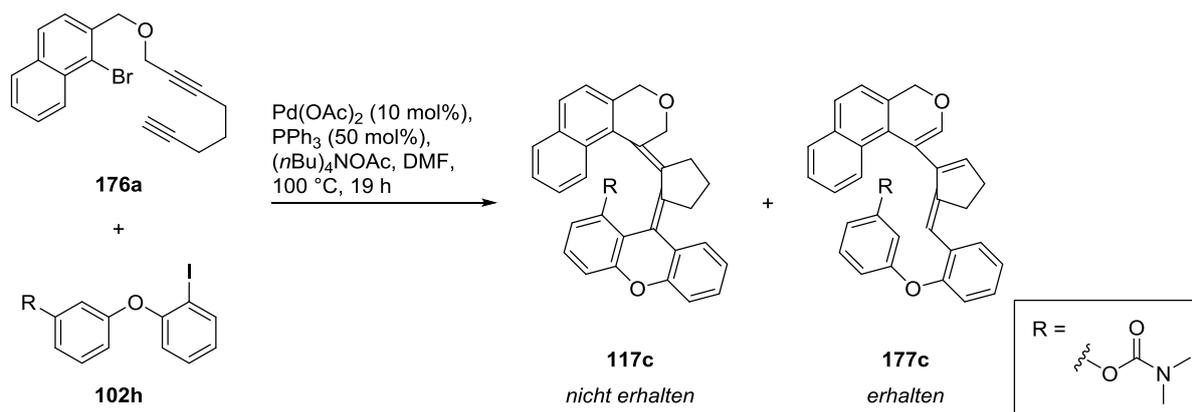


Abbildung 83: Untersuchungen zur Synthese des Dialkens **117c**.

Der Einsatz des mit einer *ortho*-dirigierenden Gruppe funktionalisierten Aryliodids **102h**, um das Palladium in die räumliche Nähe der zu aktivierenden C–H-Bindung zu bringen, führte jedoch nicht zum gewünschten Dialken **117c**, sondern ebenfalls zum entsprechenden Eliminierungsprodukt **177c**,

das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohsubstanz nachgewiesen wurde. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

3.4.3 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 118

In einem weiteren Plan wurde versucht, die gewünschten Dialken-Strukturen über eine Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/Heck-Reaktion zu synthetisieren. Die terminale Heck-Reaktion könnte eine geringere Aktivierungsbarriere aufweisen als die entsprechende C–H-Aktivierung. Zusätzlich war der untere Vinyl-Baustein kleiner als das sonst verwendete Xanthen-System, womit die zu bildende helikale Struktur weniger sterisch gehindert wäre (Abbildung 84).

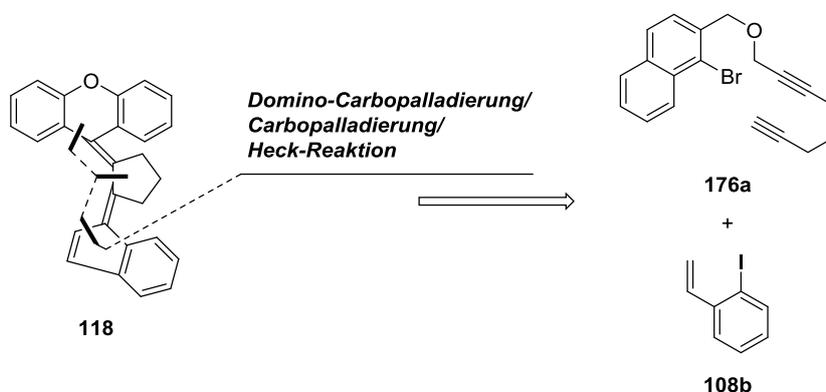


Abbildung 84: Retrosynthetischer Ansatz für die Synthese von tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **118**.

Die Umsetzung erfolgte über die Kupplung der beiden bereits bekannten Bausteine **176a** und **108b** unter den etablierten Bedingungen. Wie in Abbildung 85 dargestellt, führte die Domino-Reaktion jedoch nicht zum gewünschten Zielmolekül **118** sondern auch hier zum Eliminierungsprodukt **178**, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohsubstanz belegte.

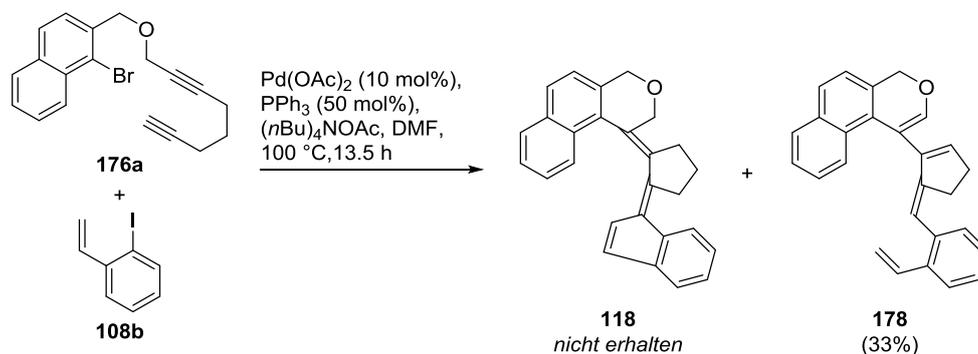


Abbildung 85: Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs **118**.

3.4.4 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 119

Da die Synthese von tetrasubstituierten Dialkenen über eine Domino-C–H-Aktivierung nicht erfolgreich war, wurde versucht, eine entsprechende Domino-Zweifach-Carbopalladierung/Kreuzkupplungs-Reaktion zur Synthese von Strukturen des Typs **119** einzusetzen. Dazu sollten Dialkine des Typs **179** mit Bor- (terminierende Suzuki-Kupplung) und Zinn-Organyle (terminierende Stille-Kupplung) des Typs **180** gekuppelt werden (Abbildung 86).

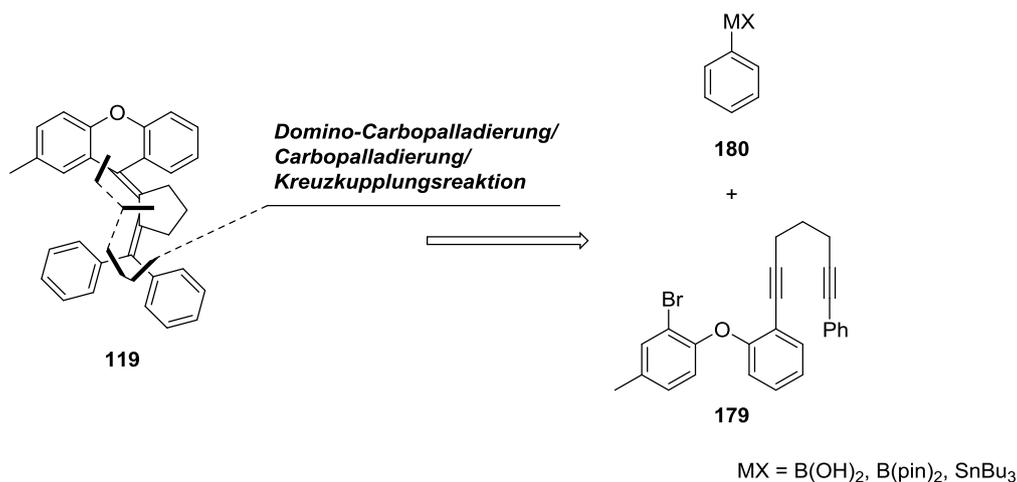


Abbildung 86: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von Dialkenen des Typs **119**.

Die Synthese des Dialkins **179** erfolgte zunächst über die im Arbeitskreis Tietze bekannte übliche Sequenz bestehend aus nukleophiler aromatischer Substitution, Reduktion der Nitro-Gruppe und nachfolgender Sandmeyer-Reaktion⁷¹ (Abbildung 87).⁶⁶

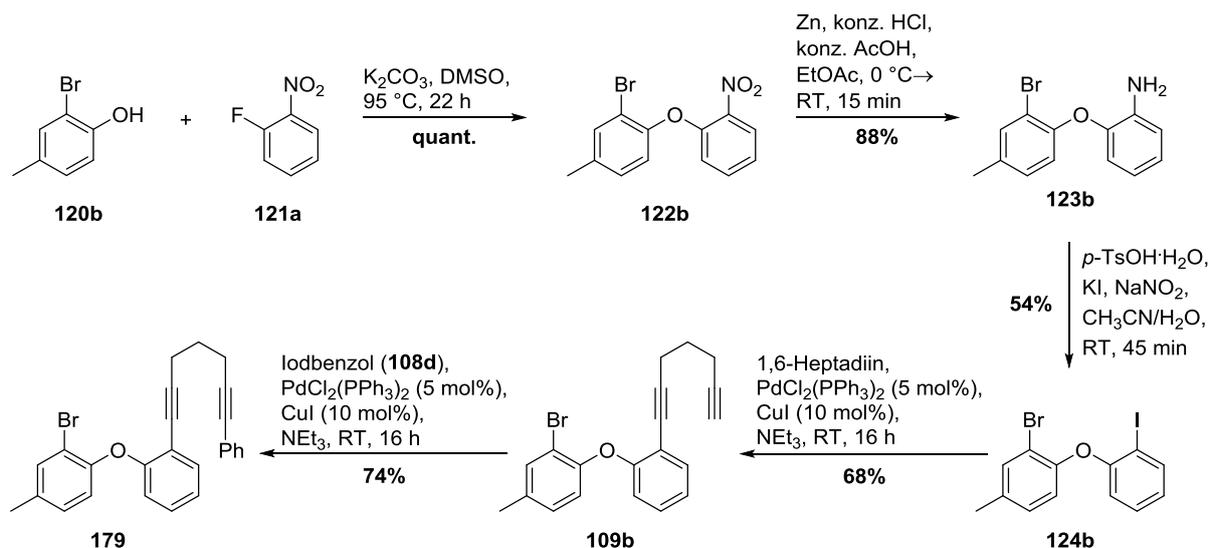
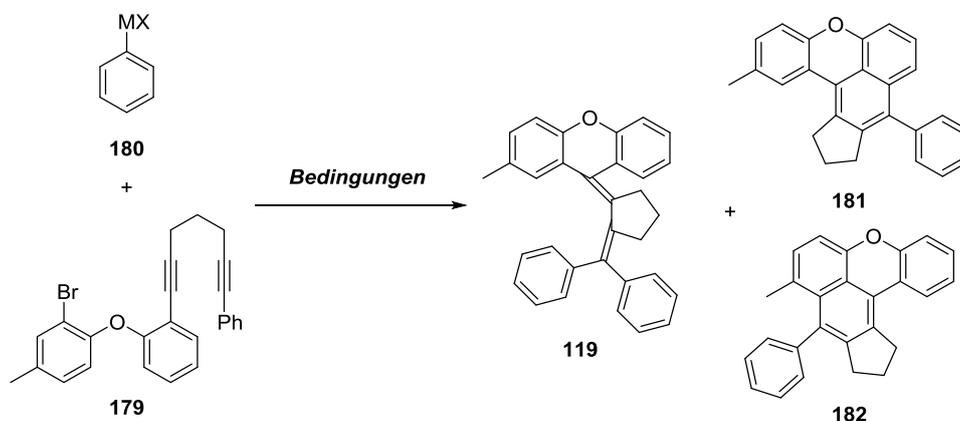


Abbildung 87: Synthese des Dialkins **179**.

Im Anschluss wurde das erhaltene Aryliodid **124b** in einer Sonogashira-Reaktion mit 1,6-Heptadiin (5 Äq.) gekuppelt. Das resultierende Dialkin **109b** wurde in einer Ausbeute von 68% isoliert und in einer weiteren Sonogashira-Reaktion mit Iodbenzol (**108d**) zum Zielmolekül **179** umgesetzt.

Tabelle 10: Untersuchungen zur Synthese von tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **119**.



Eintrag	180	Bedingungen	Ergebnis
1	PhB(OH) ₂	180 (1.50 Äq.), Pd(OAc) ₂ (10 mol%), PPh ₃ (50 mol%), CsF (3.5 Äq.), 1,4-Dioxan, 90 °C, 17.5 h	181 & 182 (quant.) ^[a]
2	PhB(pin)	180 (1.50 Äq.), Pd(OAc) ₂ (10 mol%), PPh ₃ (50 mol%), CsF (3.5 Äq.), 1,4-Dioxan, 90 °C, 17.5 h	181 & 182 (quant.) ^[a]
3	PhSnBu ₃	180 (1.50 Äq.), Pd ₂ (dba) ₃ (5 mol%), [P(<i>t</i> Bu ₄)](HBF ₄) (10 mol%), CsF (3.5 Äq.), 1,4-Dioxan, 90 °C, 17.5 h	181 & 182 ^[b]

[a] Isolierte Rohausbeute nach Säulenchromatographie (für Produktgemisch); [b] laut DC-Analyse.

Dialkin **179** wurde nun mit den Organometallverbindungen vom Typ **180** in der entsprechenden Domino-Zweifach-Carbopalladierung/Kreuzkupplungs-Reaktion umgesetzt. Dazu wurden literaturbekannte Bedingungen für Domino-Carbopalladierung/Suzuki-^{84,85} bzw. Domino-Carbopalladierung/Stille-Kupplungen^{86,87} eingesetzt, die in der Vergangenheit auch in der Arbeitsgruppe Tietze Verwendung fanden (Tabelle 10).^{66,70} Die Transformationen führten jedoch nicht zum erwünschten Domino-Kreuzkupplungsprodukt **119** sondern zur Zielverbindung der entsprechenden Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung **181** sowie zum ebenfalls in dieser Reaktion gebildeten Regioisomer **182**. Demnach war die intramolekulare C–H-Aktivierung der intermolekularen Kreuzkupplungs-Reaktion gegenüber bevorzugt.

Eine weitere Strategie sah daher vor, die entsprechenden Dialkene über eine intramolekulare Domino-Zweifach-Carbopalladierung/Kreuzkupplungs-Reaktion zu synthetisieren. Dazu sollte der bereits bekannte Dialkin-Baustein **109a** mit einem Bor- oder Zinn-Substituenten funktionalisiert werden

(Abbildung 88). Zunächst wurde die terminale Alkinfunktion in **109a** mit TMSCl in 93% Ausbeute zu Verbindung **183** silylgeschützt. Eine anschließende Funktionalisierung zum Pinacolboran **184** mittels einer Miyaura-Borylierung nach modifizierten Bedingungen von Buchwald *et al.* gelang jedoch nicht.⁸⁸ Daher wurde das geschützte Dialkin **183** mit *tert*-Buthyllithium lithiiert und anschließend mit Tributylstannylchlorid stannyliert, um eine Domino-Stille-Kupplung zu ermöglichen. Die nachfolgende TMS-Entschützung in basischem Methanol lieferte Dialkin **185** in 34% Ausbeute über zwei Stufen. Die anschließende Addition von **185** an Paraformaldehyd ergab jedoch keinen Umsatz.

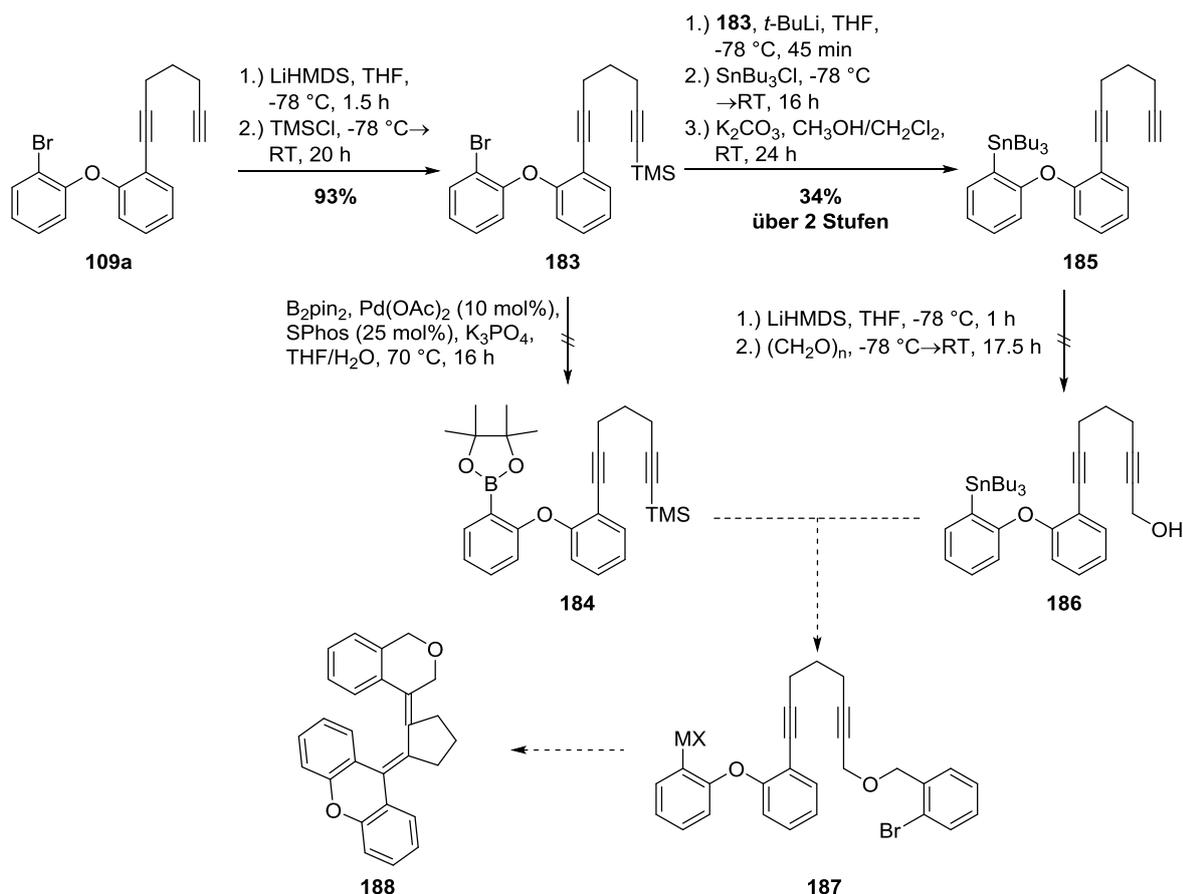


Abbildung 88: Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs **188**.

Die Synthese der angestrebten Domino-Vorläufer **187** blieb somit ohne Erfolg und eine Umsetzung in der Domino-Zweifach-Carbopalladierung/Kreuzkupplungsreaktion, die zu Dialken **188** führen könnte, konnte nicht untersucht werden.

3.4.5 Untersuchungen zur Synthese von Trialkenen des Typs **120**

In einem weiteren Ansatz sollten Trialkene des Typs **120** synthetisiert werden. In einer postulierten Domino-Sonogashira/Dreifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung sollte die Aromatisierung vermieden werden, die bei der Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung auftrat. Des Weiteren war die helikale Dialken-Struktur, die in den vorigen Untersuchungen

synthetisiert werden sollte, möglicherweise sterisch zu stark gehindert. Durch eine Erweiterung der Helix um eine Alken-Einheit sollte diese sterische Hinderung gemindert werden (Abbildung 89).

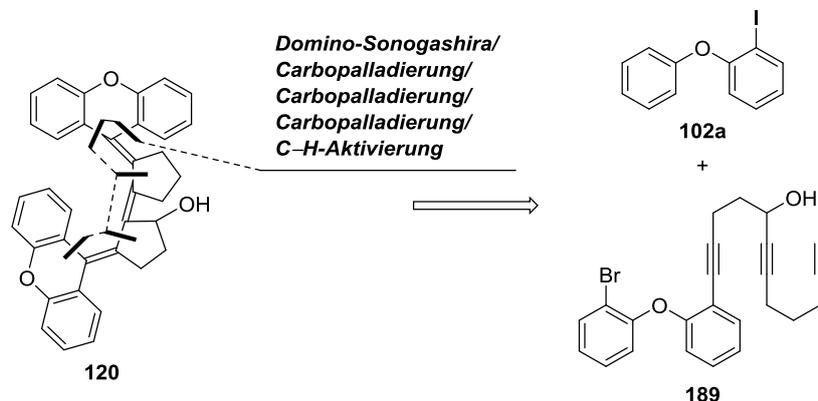


Abbildung 89: Retrosynthetischer Ansatz zur Synthese von Trialkenen des Typs **120**.

Retrosynthetisch kann **120** auf das bereits bekannte Aryliodid **102a** und Trialkin **189** zurückgeführt werden. Die Synthese von **189** erfolgte ausgehend von Aryliodid **124a**, welches in einer Sonogashira-Reaktion mit Pentinol **190** gekuppelt wurde (Abbildung 90). Der entstehende Alkohol **191** wurde mit Dess-Martin-Periodinan (DMP) in 96% Ausbeute zu Aldehyd **192** oxidiert. Es folgte eine Addition von 1,6-Heptadiin an **193**, die in 52% Ausbeute zu Trialkin **189** führte.

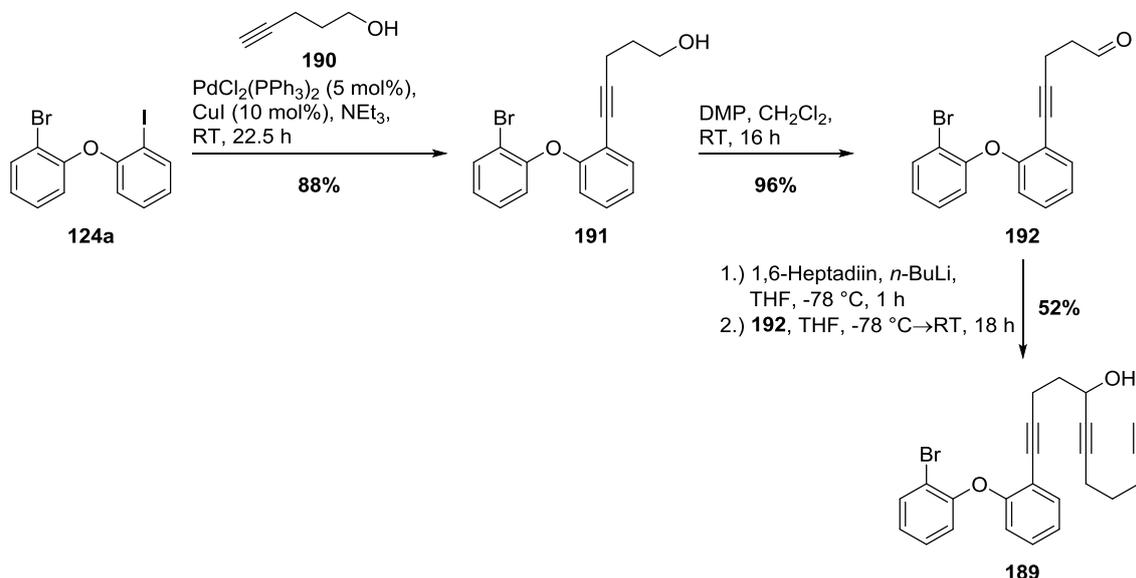


Abbildung 90: Synthese des Trialkins **189**.

Die Domino-Sonogashira/Dreifach-Carbopalladierung/C-H-Aktivierung zwischen Aryliodid **102a** und Trialkin **189** wurde unter den üblichen Bedingungen mit Pd(OAc)₂ als Katalysator, Triphenylphosphin als Ligand und (nBu)₄NOAc als Base durchgeführt (Abbildung 91). Die Umsetzung führte jedoch nicht zum gewünschten Trialken **120**. Stattdessen ließen sich zwei Produkte isolieren, deren genaue Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Vermutlich handelt es sich um

Eliminierungsprodukte. Es wird davon ausgegangen, dass sie den Verbindungen ähneln, die bereits in den Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen beobachtet wurden.

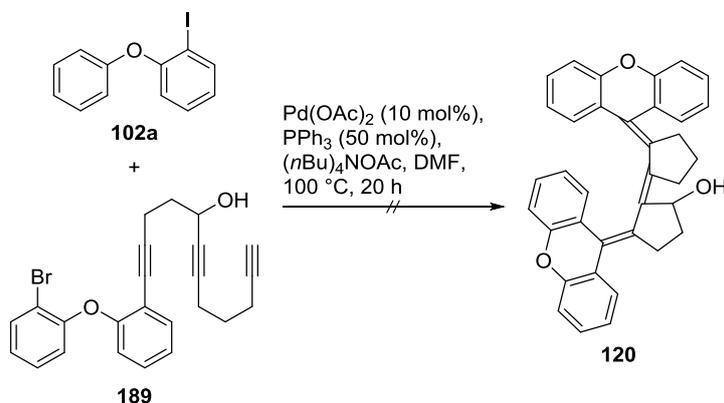


Abbildung 91: Untersuchungen zur Synthese des Trialkens **120**.

Keine der sechs untersuchten Strategien zur Synthese von vollständig substituierten Polyalkenen war erfolgreich. Die Strategien beruhten sowohl auf einer Senkung der Energiebarriere für die gewünschte terminale C–H-Aktivierung und einer Vermeidung der unerwünschten C–H-Aktivierung durch Eliminierung des oberen aromatischen Rings als auch auf einer Minderung der sterischen Hinderung im Produkt sowie einer Substitution der terminalen C–H-Aktivierung durch Suzuki- oder Stille-Kreuzkupplungsreaktionen. Vermutlich war die entstehende Helix sterisch zu stark gehindert, um gebildet zu werden.

4 Zusammenfassung

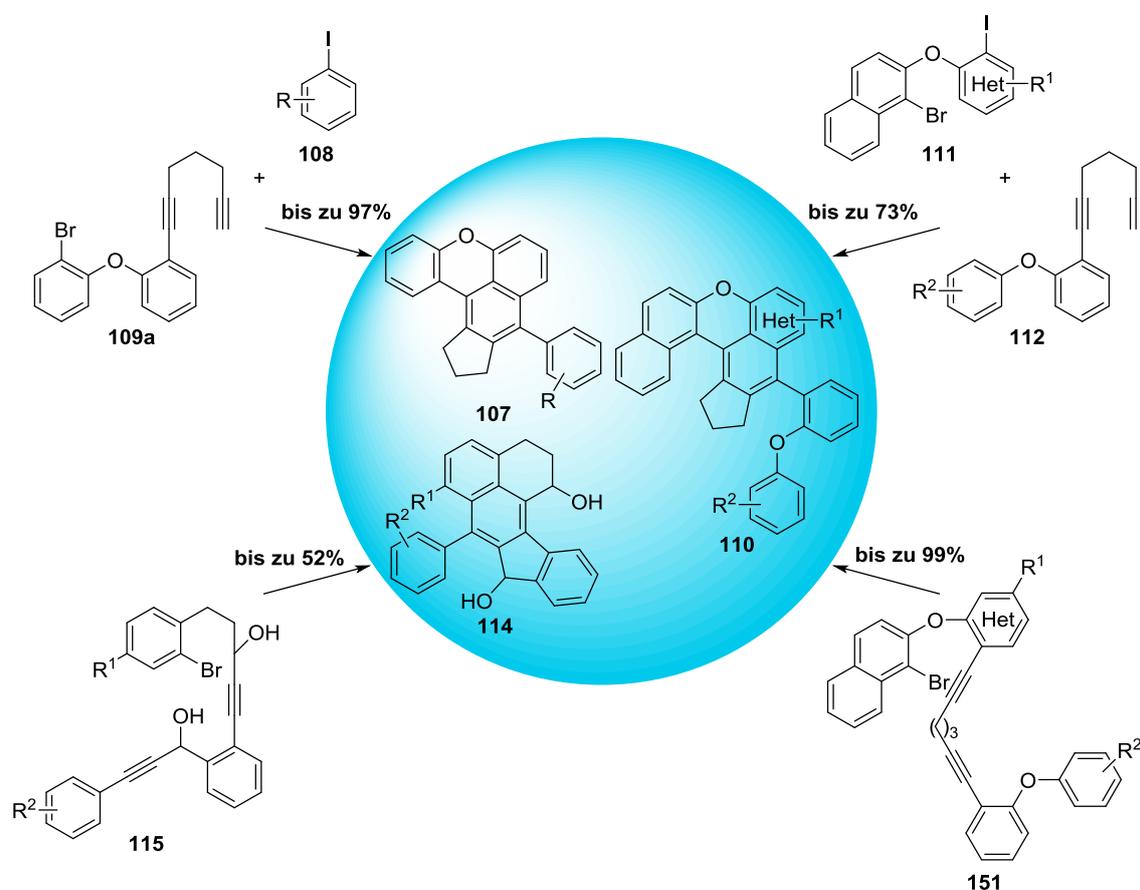


Abbildung 92: Zusammenfassung der gelungenen Synthesen von Polyzyklen der Typen **107**, **110** und **114**.

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese unterschiedlicher Polyzyklen **107**, **110**, und **114** durch Domino-Reaktionen mit einem terminalen C–H-Aktivierungsschritt. Dieses Ziel konnte erreicht werden. Durch Vierfach-Domino-Reaktionen unter Einsatz eines Zweikomponenten-Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Prozesses ließen sich aus **108** und **109a** die Verbindungen **107** sowie aus **111** und **112** die Strukturen **110** herstellen. Zudem konnten durch eine Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung aus **115** die Verbindungen **114** aufgebaut werden.

Im Einzelnen gelang die Synthese von fluoreszenzaktiven Polyzyklen des Typs **107** ausgehend von Aryliodiden **108** sowie Dialkin **109a** über eine Palladium-katalysierte Domino-Sonogashira-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Reaktion in Ausbeuten von bis zu 97%. Die besten Ausbeuten lieferten elektronenarme und elektrisch neutrale Aryliodide vom Typ **108** mit Ausbeuten von über 90%. Elektronenreiche Aryliodide waren ebenfalls in nur leicht reduzierten Ausbeuten zu erhalten. Etwas geringere Ausbeuten wurden mit sterisch gehinderten Aryliodiden erhalten. Des Weiteren konnte auch ein Aryliodid mit einer reaktiven Vinyl-Gruppe in moderaten Ausbeuten von 54% umgesetzt werden

Auch fluoreszenzaktive Polyzyklen vom Typ **110**, die ein vergrößertes konjugiertes System aufweisen, ließen sich in einer Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Reaktion aufbauen. In diesem vierfachen Domino-Prozess wurden Aryliodide **111** und Dialkine **112** in Ausbeuten von bis zu 89% isoliert. Noch höhere Ausbeuten konnten in einer dreifachen Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierungs-Reaktion von Dialkinen des Typs **151** unter Ausschluss der Sonogashira-Reaktion erhalten werden. Hierbei wurden Polyzyklen des Typs **110** in exzellenten Ausbeuten von bis zu 99% im isolierten Domino-Prozess synthetisiert. Betrachtet man die Gesamtausbeute von Sonogashira- und anschließendem Dreifach-Domino-Prozess, so ergeben sich im günstigsten Fall Ausbeuten von bis zu 89% über zwei Stufen. Besonders gute Ausbeuten lieferten im Vierfach-Domino-Prozess unsubstituierte bzw. heterozyklische Derivate sowie sterisch weniger gehinderte Dialkine vom Typ **112**. Im Dreifach-Domino-Prozess konnten vor allem durch den Einsatz elektronisch neutraler Dialkine gute Ausbeuten erzielt werden.

Sowohl die Verbindungen des Typs **107** als auch des Typs **110** sind fluoreszenzaktiv. Die Absorptionsmaxima liegen im Bereich von $\lambda = 450$ nm mit Stokes-Shifts von 69 bzw. 84 nm für den Fluoreszenzübergang. Die Verbindungen des Typs **110** zeigen außerdem interessante dynamische Effekte in den NMR-Spektren. Diese liegen der eingeschränkten Rotation um die im System vorhandene Biarylachse zugrunde. Die Energiebarriere für diese Rotation wurde in 2D-NOESY-Experimenten bestimmt.

Die Synthese von hydrophilen Polyzyklen des Typs **114** erfolgte über eine Domino-Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung in Ausbeuten von bis zu 52% mit dem Diastereomeregemisch von Edukten des Typs **115**. Eine enantio- oder diastereoselektive Synthese gelang dagegen aufgrund der fehlgeschlagenen Synthese der Ausgangsstoffe nicht.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Synthese zweifach- oder dreifach tetrasubstituierter helikaler Alkene **116-120** (Abbildung 93).

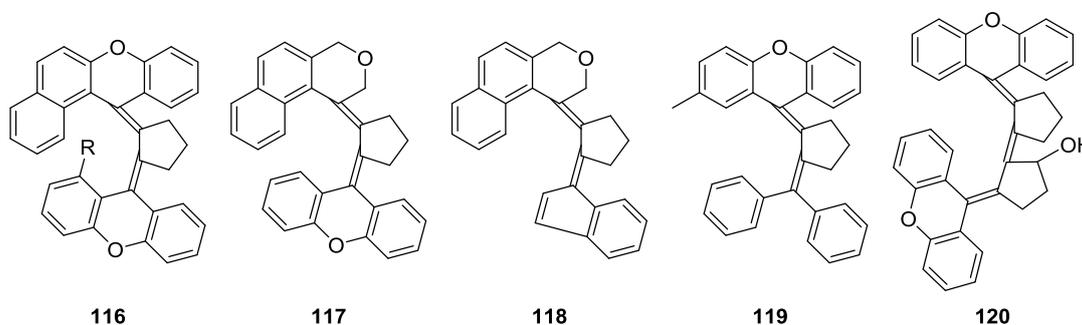


Abbildung 93: Vollständig substituierte Alkene als potentielle Syntheseeziele.

Dazu wurden verschiedene Strategien verfolgt, wie eine Domino-Sonogashira/Zweifach-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung (**116, 117**), eine Domino-Sonogashira/Zweifach-

Carbopalladierung-Heck-Reaktion (**118**), eine Domino-Zweifach-Carbopalladierung/Kreuzkupplungs-Reaktion (**119**) und eine Domino-Sonogashira/Dreifach-Carbopalladierung-C–H-Aktivierung (**120**). Leider kam es in allen Fällen im letzten Schritt des Domino-Prozesses entweder zu einer Eliminierung oder einer alternativen C–H-Aktivierung, sodass die Bildung der gewünschten Produkte nicht beobachtet werden konnte.

5 Ausblick

In der im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit von B. Waldecker wurde ein neuer Ansatz gewählt, um zweifach tetrasubstituierte Dialkene herzustellen.⁸⁹ Demnach sollten dimere Strukturen vom Typ **194** und **196** in einer zweifachen Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung synthetisiert werden, bei der die jeweiligen tetrasubstituierten Doppelbindungen parallel zueinander aufgebaut werden. Die Synthese von **194** und **196** gelang in Ausbeuten von bis zu 98% (Abbildung 94).

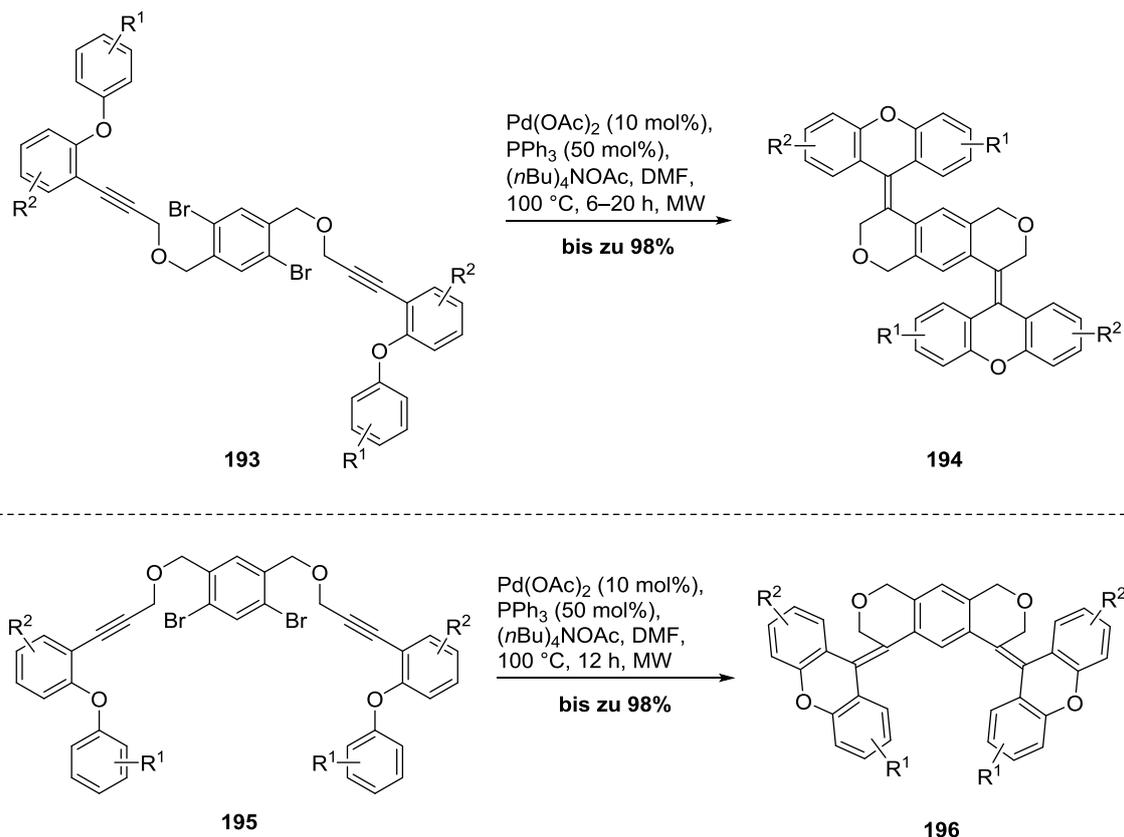


Abbildung 94: Synthese von zweifach tetrasubstituierten Dialkenen des Typs **194** und **196** über eine zweifache Domino-Carbopalladierung/C–H-Aktivierung.⁸⁹

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Methoden

Experimentelle Methoden: Alle luft- und wasserempfindlichen Reaktionen wurden unter einer Argon-Atmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt und die Reagenzien über eine Spritze oder Transferkanüle hinzugefügt. Alle Lösungsmittel wurden über 3-Ångström-Molekularsieb getrocknet, welches zuvor in einem Vakuumtrockenschrank „Vacutherm 6025“ der Firma „Heraeus Instruments“ bei 100 °C *in vacuo* aktiviert wurde. Für Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen verwendetes DMF wurde durch wiederholtes Evakuieren des Lösungsmittelkolbens entgast. Alle kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Kommerziell erhältliches (*n*Bu)₄NOAc wurde zur Sicherstellung der Trockenheit in einer Trockenbox „LABmaster sp“ der Firma „MBraun“ gelagert und abgewogen.

Chromatographie: Dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden auf vorgefertigten Kieselgelplatten der Firma „Merck“ (TLC Silica gel 60 F₂₅₄) durchgeführt. Säulenchromatographische Reinigungen erfolgten mit Kieselgel der Firma „Merck“ (Geduran® Si60, Ø = 32–64 µm). Dünnschichtchromatographie auf Reverse-Phase-Kieselgel (RP-SiO₂) erfolgte auf Kieselgelplatten der Firma „Merck“ (TLC silica gel RP-18 F₂₅₄). Säulenchromatographische Reinigungen mit Reverse-Phase-Kieselgel wurden mit Kieselgel der Firma „Knauer“ (Ø = 32–45 µm) durchgeführt.

NMR-Spektroskopie: NMR-Spektren wurden mit den Geräten „Mercury-300“, „Unity-300“, „Inova-500“ und „Inova-600“ der Firma „Varian“ und dem Gerät „AMX-300“ der Firma „Bruker“ aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben bezogen auf Tetramethylsilan (TMS). Die Lösungsmittelsignale dienen als Referenz. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz angegeben. Die Multiplizitäten von Signalen erster Ordnung wurden wie folgt bezeichnet: s (Singulett), s_{br} (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Pentett), dd (Dublett von Dubletts) usw. Signale höherer Ordnung wurden als m (Multiplet) bzw. m_c (zentriertes Multiplet) bezeichnet.

IR-Spektroskopie: IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer „FT/IR-4100“ der Firma „JASCO“ aufgenommen. Alle Substanzen wurden direkt auf eine ATR-Einheit aufgetragen.

UV/Vis-Spektroskopie: UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrometer „V-630“ der Firma „JASCO“ aufgenommen.

Massen-Spektrometrie: ESI-MS- und ESI-HRMS-Spektren wurden mit einem Spektrometer „Apex IV“ der Firma „Bruker Daltonik“, EI-MS und EI-HRMS mit einem Spektrometer „MAT 95“ der Firma „Finnigan“ aufgenommen.

Fluoreszenzspektroskopie: Fluoreszenzspektren wurden mit einem Fluorimeter „FP 6500“ der Firma „JASCO“ aufgenommen. Lichtquelle: 150 W, Xe-Lampe; photometrisches System: monochromatisches Licht; Monochromator: Signal-zu-Rauschen-Verhältnis: 200:1 (Raman-Bande von Wasser, 350 nm Anregungswellenlänge, 2 sec Response-Zeit, 5 nm Bandbreite); Auflösung: 1 nm, Wellenlängen-Genauigkeit: +/- 1.5 nm; Reproduzierbarkeit: +/- 0.3 nm; Detektor: Photomultiplier tube.

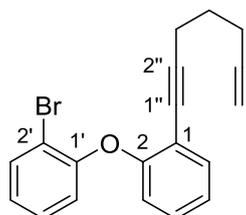
Röntgenkristallographie: Ein Einkristall von **110a** wurde auf einem Diffraktometer „IPDS II“ (Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) der Firma „STOE“ untersucht. Die Messung erfolgte mittels ω -Scans bei -140 °C. Die Struktur wurde über direkte Methoden bestimmt (SHELXS) und mit dem Programm „SHELXL-97“ gegen F² unter Verwendung aller Reflexionen verfeinert.⁹⁰ Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden an den berechneten Positionen platziert und den isotropen Auslenkungsparametern von 1.2/1.5 U_{eq} zugeordnet. Flächenindizierte Absorptionskorrekturen wurden numerisch mit dem Programm „X-RED“ der Firma „STOE“ durchgeführt.

Mikrowellenreaktionen: Reaktionen in der Mikrowelle wurden in einem Reaktor vom Typ „Initiator“ der Firma „Biotage“ durchgeführt (Absorptionslevel: very high (bei DMF als Lösungsmittel), Pre-Stirring: 30 sec, Fixed Hold Time: On).

6.2 Synthese der Polyzyklen des Typs 107

6.2.1 Synthese des Dialkins **109a**

1-Brom-2-(2-(hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)benzol (**109a**)^a



Eine Mischung von 1-Iod-2-(2-bromphenoxy)benzol (**124a**) (656 mg, 1.75 mmol, 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (1.00 mL, 805 mg, 8.74 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (61.5 mg, 87.6 μmol, 0.05 Äq.) und CuI (33.5 mg, 176 μmol, 0.10 Äq.) in entgastem NEt₃ (8.5 mL) wurde 17 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 5:1) lieferte Dialkin **109a** als gelbes Öl (427 mg, 1.26 mmol, 72%).

DC: $R_f = 0.29$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 252 (4.207), 282 (3.450).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3294, 1568, 1485, 1470, 1440, 1253, 1228, 1196, 1157, 1104, 1045, 1029, 871, 798, 748, 630.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.65 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.92 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.18 (td, $J = 7.1, 2.7$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.43 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.75 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.86–7.00 (m, 2 H, 5-H, 3'-H), 7.08 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 4-H), 7.15–7.27 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H), 7.44 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 3-H), 7.60 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.4 (C-5''), 18.6 (C-3''), 27.4 (C-4''), 68.7 (C-7''), 76.3 (C-6''), 83.7 (C-2''), 94.7 (C-1''), 113.5 (C-2'), 116.5 (C-1), 118.5 (C-6'), 119.5 (C-3'), 124.0, 124.1 (C-4, C-5), 128.4, 129.0 (C-4', C-5'), 133.6, 133.7 (C-3, C-6), 154.2 (C-1'), 156.5 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 341.0 (40) [M+H]⁺, 356.1 (56) [M+NH₄]⁺, 363.0 (100) [M+Na]⁺.

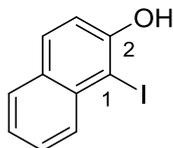
HRMS (ESI): m/z = gef.: 339.0378, ber.: 339.0379 [M(⁷⁹Br)+H]⁺; gef.: 341.0354, ber.: 341.0359 [M(⁸¹Br)+H]⁺.

C₁₉H₁₅BrO (339.23).

^a Für eine Synthesevorschrift für **124a** siehe u.a.: C. Eichhorst, *Diplomarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2010.

6.2.2 Synthese der Aryliodide 108a und 108b

1-Iod-2-naphthol (**126**)^b



Eine Lösung von konz. H₂SO₄ (5.5 mL, 10 g, 104 mmol, 1.5 Äq.) in CH₃OH (200 mL) wurde bei 0 °C mit 2-Naphthol (**125**) (10.0 g, 69.4 mmol, 1.00 Äq.), KI (11.5 g, 69.4 mmol, 1.00 Äq.) und 30%iger wässr. H₂O₂-Lösung (37.4 mL, 139 mmol, 2.00 Äq.) versetzt und 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. NaHSO₃-Lösung (200 mL) und H₂O (100 mL) wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (300 mL), die organische Phase wurde mit H₂O (300 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/CH₂Cl₂, 5:1) lieferte Iodid **126** als gelben Feststoff (13.5 g, 50.0 mmol, 72%).

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 231 (4.772), 282 (3.744), 294 (3.673), 324 (3.408), 334 (3.476).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3233, 1621, 1599, 1494, 1344, 1206, 806, 742.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.77 (s, 1 H, OH), 7.24 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.36 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 7.53 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 6-H), 7.69–7.75 (m, 2 H, 7-H, 8-H), 7.91 (dd, $J = 8.5, 0.9$ Hz, 1 H, 4-H).

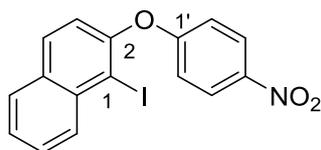
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 86.2 (C-1), 116.4 (C-3), 124.2 (C-6), 128.2 (C-5), 128.3 (C-7), 129.7 (C-4a), 130.2 (C-8), 130.6 (C-4), 134.8 (C-8a), 153.7 (C-2).

MS (EI): $m/z = 143.0$ (25) [M-I]⁺, 270.0 (100) [M]⁺.

HRMS (EI): $m/z = \text{gef.: } 269.9533, \text{ber.: } 269.9542$ [M]⁺.

C₁₀H₇IO (270.07).

^b Für Originalvorschrift siehe: T. Kometani, D. S. Watt, T. Ji, T. Fitz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5384–5387. Experimentelle Daten aus: T. Hungerland, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2013**; M. A. Diefert, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2010**.

1-Iod-2-(4-nitrophenoxy)naphthalin (108a)^c

Ein Gemisch aus 1-Iod-2-naphthol (**126**) (5.00 g, 18.5 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (7.67 g, 55.5 mmol, 3.00 Äq.) in DMSO (50 mL) wurde 15 min bei 95 °C gerührt. 4-Fluornitrobenzol (**121b**) (1.96 mL, 2.61 g, 18.5 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugefügt und die Reaktionsmischung 24 h bei 95 °C gerührt. Nach Zugabe von H_2O (200 mL) wurde die Mischung mit MTBE extrahiert (4×200 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Umkristallisation aus *n*-Hexan (300 mL) und CH_2Cl_2 (100 mL) lieferte Biarylether **108a** als braunen Feststoff (5.69 g, 14.5 mmol, 78%).

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 228 (4.686), 291 (4.245).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1583, 1504, 1484, 1331, 1237, 1108, 842, 798, 746.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.96–7.01 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.21 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 3-H), 7.56 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 6-H), 7.64 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H, 7-H), 7.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 4-H), 8.21 (m_C , 3 H, 8-H, 3'-H, 5'-H).

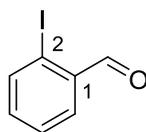
¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 94.1 (C-1), 116.6 (C-2', C-6'), 120.3 (C-3), 126.0 (C-3', C-5'), 126.6 (C-6), 128.4 (C-5), 128.6 (C-7), 131.2 (C-4), 131.9 (C-4a), 132.0 (C-8), 135.7 (C-8a), 142.9 (C-4'), 152.6 (C-2), 162.4 (C-1').

MS (EI): m/z = 218.1 (43) $[M-I-NO_2]^+$, 263.1 (6) $[M-I]^+$, 391.0 (100) $[M]^+$.

HRMS (EI): m/z = gef.: 390.9689, ber.: 390.9705 $[M]^+$.

$C_{16}H_{10}INO_3$ (391.16).

^c Originalvorschrift und Experimentelle Daten aus: T. Hungerland, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2013.

2-Iodbenzaldehyd (128)^d

MnO₂ (12.3 g, 141 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise zu einer Lösung von 2-Iodbenzylalkohol (**127**) (1.10 g, 4.70 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (50 mL) hinzugefügt und die Reaktionsmischung 6.5 h bei RT gerührt. Säulenfiltration (SiO₂, EtOAc) lieferte Aldehyd **128** als gelbes Öl (841 mg, 3.62 mmol, 77%).

DC: $R_f = 0.13$ (*n*-Pentan).

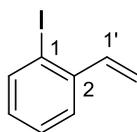
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21–7.34 (m, 1 H, 4-H), 7.45 (tt, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1 H, 5-H), 7.86 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.93 (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 10.05 (d, $J = 0.8$ Hz, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 100.6 (C-2), 128.7, 130.2 (C-4, C-5), 135.1 (C-1), 135.4, 140.6 (C-3, C-6), 195.7 (CHO).

HRMS (ESI): $m/z =$ gef.: 232.9457, ber.: 232.9458 [M+H]⁺.

C₇H₅IO (232.02).

^d Für Originalvorschrift siehe: W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, *J. Chem. Soc.* **1941**, 487–490.

1-Iod-2-vinylbenzol (108b)^e

n-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 1.59 mL, 3.98 mmol, 1.10 Äq.) wurde bei 0 °C zu einer Suspension von MePPh₃⁺Br⁻ (1.55 g, 4.34 mmol, 1.20 Äq.) in THF (60 mL) hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 0 °C gerührt, eine Lösung von 2-Iodbenzaldehyd (**128**) (841 mg, 3.62 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) wurde hinzugefügt und die Reaktionsmischung über 15 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von H₂O (100 mL) wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 100 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte das polymerisationsempfindliche Alken **108b** als farbloses Öl (678 mg, 2.95 mmol, 81%).

DC: *R*_f = 0.68 (*n*-Pentan).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ε) = 221 (4.264), 245 (4.041).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057, 2921, 1951, 1915, 1836, 1802, 1623, 1582, 1556, 1461, 1433, 1412, 1275, 1202, 1009, 982, 914, 760, 726, 646, 570.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.31 (dd, *J* = 10.9, 1.0 Hz, 1 H, 2'-H_a), 5.62 (dd, *J* = 17.3, 1.0 Hz, 1 H, 2'-H_b), 6.83–6.90 (m, 1 H), 6.90–6.97 (m, 1 H) (4-H, 5-H), 7.30 (dddd, *J* = 7.8, 7.3, 1.3, 0.6 Hz, 1 H, 1'-H), 7.50 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1 H, 6-H), 7.82 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1 H, 3-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 99.6, 116.8, 126.3, 128.3, 129.2, 139.4, 140.6, 140.7.

MS (EI): *m/z* (%) = 77.0 (61) [C₆H₅]⁺, 230.0 (100) [M]⁺.

C₈H₇I (230.05).

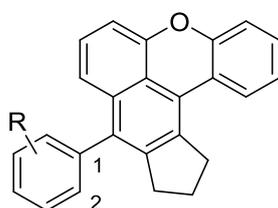
^e Für Originalvorschrift siehe: M. R. Acheson, G. C. M. Lee, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 11, 2321–2332.

6.2.3 Synthese der Substrate 107a-f durch die Domino-Reaktion

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Produkte 107a-f (Vierfach-Domino-Reaktion):

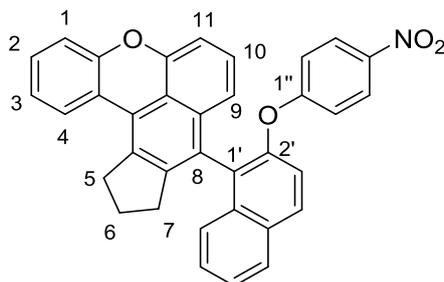
Ein Gemisch aus Aryliodid **108** (1.00 Äq.), Dialkin **109a** (1.09 Äq.), Pd(OAc)₂ (0.10 Äq.), PPh₃ (0.50 Äq.) und (nBu)₄NOAc (6.00 Äq.) in entgastem DMF (3 mL) wurde 14.5–21 h bei 100 °C gerührt. Die Mischung wurde durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂) lieferte Domino-Produkt **107** als gelben Feststoff.

Tabelle 11: Synthese der Domino-Produkte **107a-f**.



Eintrag	Aryliodid	Produkt	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
1 ^[a]	108a	107a	79.9	81
2 ^[b]	108b	107b	42.5	54
3	108c	107c	45.9	97
4	108d	107d	35.3	90
5	108e	107e	29.4	64
6	108f	107f	43.1	80

[a] **109a** (1.05 Äq.), DMF (5 mL); [b] **109a** (1.20 Äq.).

9-(2-(4-Nitrophenoxy)naphthalin-1-yl)-11,12-dihydro-10H-inden[6,5,4-kl]xanthen (107a)

DC: $R_f = 0.40$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 193 (4.935), 223 (4.378), 256 (3.884), 286 (3.687), 350 (3.496), 367 (3.486).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1580, 1509, 1485, 1463, 1442, 1338, 1307, 1279, 1240, 1166, 1128, 1110, 1066, 1045, 1028, 1012, 958, 860, 852, 836, 821, 808, 768, 761, 750, 734, 703, 688, 667, 645, 629, 618, 530, 522, 514.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.58–1.70 (m, 2 H, 6-H₂), 2.33 (ddd, $J = 16.2, 8.4, 6.2$ Hz, 1 H, 7-H_a), 2.50 (dt, $J = 15.9, 7.9$ Hz, 1 H, 7-H_b), 2.87 (dt, $J = 15.6, 7.5$ Hz, 1 H, 5-H_a), 2.94 (ddd, $J = 15.8, 8.2, 5.9$ Hz, 1 H, 5-H_b), 6.37 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 6.77 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 11-H), 6.84–6.92 (m, 3 H, 3-H, 9-H, 10-H), 6.97 (ddd, $J = 8.3, 7.3, 1.4$ Hz, 1 H, 2-H), 7.04 (dd, $J = 8.3, 1.3$ Hz, 1 H, 1-H), 7.06 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.14 (m_C, 1 H, 7'-H), 7.26 (ddd, $J = 8.1, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.43 (dd, $J = 8.5, 1.1$ Hz, 1 H, 8'-H), 7.59 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.67 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.71 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 4-H), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 5'-H).

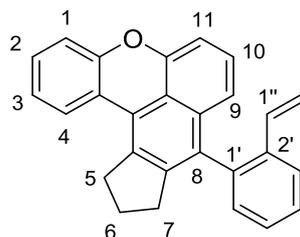
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 25.5 (C-6), 32.2 (C-7), 35.3 (C-5), 108.1 (C-9), 117.0 (C-2''), C-6''), 117.2 (C-1), 118.2 (C-11), 120.7 (C-3'), 122.4, 122.6 (C-4a), 123.1 (C-3), 123.3 (C-4b), 125.5 (C-3'', C-5''), 125.7, 126.1 (C-6', C-8'), 127.0, 127.1, 127.6 (C-4, C-10, C-7'), 127.9 (C-1'), 128.3, 128.6 (C-5'), 129.6 (C-2), 130.2 (C-4'), 132.0 (C-4'a), 133.9 (C-8'a, C-4c/C-7a), 134.1 (C-8a), 143.0 (C-1''), 146.4 (C-4c/C-7a), 150.2 (C-2'), 151.7 (C-11a), 153.4 (C-11b), 162.7 (C-1).

Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

MS (ESI): m/z (%) = 544.2 (41) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 544.1505, ber.: 544.1519 [M+Na]⁺.

C₃₅H₂₃NO₄ (521.64).

9-(2-Vinylphenyl)-11,12-dihydro-10H-inden[6,5,4-kl]xanthen (107b)

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 20:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 199 (4.475), 222 (4.307), 254 (4.142), 352 (3.685), 366 (3.702), 383 (3.569).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2953, 2935, 2922, 2846, 1625, 1593, 1584, 1562, 1479, 1459, 1442, 1432, 1386, 1370, 1341, 1306, 1277, 1260, 1243, 1230, 1209, 1196, 1119, 1105, 985, 912, 866, 810, 764, 744, 732, 704, 678, 650, 645, 634.

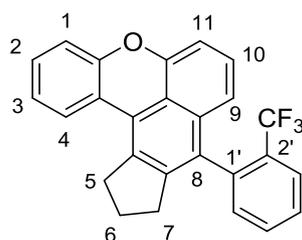
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.69 (p, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 6- H_2), 2.51 (dd, $J = 8.1, 7.1$ Hz, 2 H, 7- H_2), 2.93 (td, $J = 7.3, 1.9$ Hz, 2 H, 5- H_2), 4.90 (dd, $J = 10.9, 1.2$ Hz, 1 H, 2''- H_a), 5.60 (dd, $J = 17.5, 1.2$ Hz, 1 H, 2''- H_b), 6.51 (dd, $J = 17.5, 11.0$ Hz, 1 H, 1''-H), 6.88–6.94 (m, 2 H, 3-H, 9-H), 6.96–7.02 (m, 3 H, 2-H, 10-H, 11-H), 7.09 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 1-H), 7.12 (dd, $J = 7.2, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.18–7.25 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.68 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.77 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 25.5 (C-6), 32.1 (C-7), 35.4 (C-5), 108.0 (C-9), 114.6 (C-2''), 117.1 (C-1), 118.6 (C-11), 122.3, 122.4 (C-4b, C-8b), 123.0 (C-3, C-4a), 125.5 (C-4'), 126.9 (C-10), 127.1 (C-4), 127.9 (C-3'/C-5'), 128.4 (C-3'/C-5'), 129.3 (C-2), 130.6 (C-6'), 131.8 (C-8), 133.9 (C-7a), 134.2 (C-8a), 135.2 (C-1''), 136.8 (C-2'), 138.8 (C-1'), 145.1 (C-4c), 151.6 (C-11a), 153.5 (C-11b).

MS (EI): m/z (%) = 360.1 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 360.1499, ber.: 360.1509 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}$ (360.46).

9-(2-(Trifluormethyl)phenyl)-11,12-dihydro-10H-inden[6,5,4-*kl*]xanthen (107c)

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 223 (4.637), 254 (4.450), 262 (4.439), 286 (3.731), 296 (3.661), 307 (3.517), 350 (4.073), 365 (4.093), 381 (3.951).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1601, 1587, 1486, 1444, 1388, 1311, 1280, 1259, 1173, 1131, 1118, 1105, 1066, 1052, 1036, 812, 766, 746, 734, 683, 661, 647, 635, 598.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.63–1.72 (m, 1 H, 6- H_a), 1.72–1.82 (m, 1 H, 6- H_b), 2.37 (ddd, $J = 15.9, 8.5, 6.2$ Hz, 1 H, 5- H_a), 2.58–2.64 (m, 1 H, 5- H_b), 2.85–2.97 (m, 2 H, 7- H_2), 6.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 9-H), 6.87–6.90 (m, 1 H, 3-H), 6.91 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1 H, 11-H), 6.95 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.97–7.04 (m, 3 H, 2-H, 10-H, 4'-H), 7.07 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 1 H, 1-H), 7.10–7.19 (m, 1 H, 5'-H), 7.62 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.73 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 25.7 (C-6), 32.1 (C-7), 35.3 (C-5), 107.9 (C-11), 117.1 (C-1), 118.5 (C-9), 122.1 (C-8b), 122.8 (C-4a), 123.0 (C-3, C-4b), 123.6 (CF_3), 126.7 (C-10/C-4', C-3'), 127.2 (C-4), 127.8 (C-10/C-4'), 129.4 (C-2), 129.8 (C-2'), 130.3 (C-8), 132.2 (C-6'), 132.3 (C-5'), 133.7 (C-7a), 134.4 (C-8a), 139.0 (C-1'), 145.0 (C-4c), 151.4 (C-11a), 153.5 (C-11b).

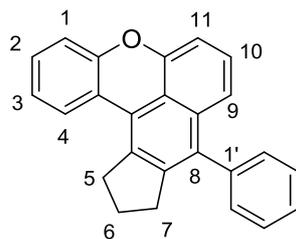
^{13}C -Multipletts konnten nicht zugeordnet werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -60.1 (s).

MS (EI): m/z (%) = 402.1 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS (EI): $m/z = \text{gef.}: 402.1221, \text{ber.}: 402.1231$ $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}$ (402.42).

9-Phenyl-11,12-dihydro-10H-inden[6,5,4-kl]xanthen (107d)

DC: $R_f = 0.26$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 223 (4.012), 256 (4.379), 261 (3.772), 352 (3.414), 367 (3.431).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1625, 1592, 1584, 1565, 1485, 1460, 1437, 1390, 1369, 1342, 1306, 1281, 1261, 1228, 1210, 1118, 1071, 1065, 865, 839, 808, 755, 741, 726, 704, 645, 633, 615, 537.

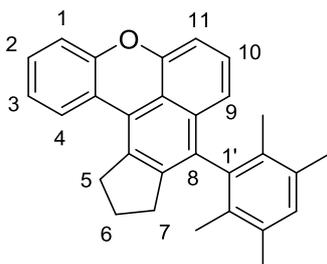
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.69 (p, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 6- H_2), 2.57 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, 7- H_2), 2.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, 5- H_2), 6.88–6.93 (m, 1 H, 3-H), 6.94 (dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1 H, 11-H), 6.97–7.01 (m, 1 H, 2-H), 7.00–7.03 (m, 1 H, 10-H), 7.09 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1 H, 1-H), 7.19–7.23 (m, 2 H, 9-H, 4'-H), 7.25 (dt, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.28–7.32 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.78 (dd, $J = 7.9, 0.9$ Hz, 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 25.7 (C-6), 32.3 (C-7), 35.4 (C-5), 107.9 (C-11), 117.1 (C-1), 118.5 (C-9), 122.2 (C-4b), 122.5 (C-8b), 123.0 (C-4a), 123.1 (C-3), 126.6 (C-10), 127.1, 127.3 (C-4, C-4'), 128.9 (C-3', C-5'), 129.3 (C-2), 130.0 (C-2', C-6'), 133.4 (C-8), 134.1 (C-7a, C-8a), 140.2 (C-1'), 144.4 (C-4c), 151.6 (C-11a), 153.5 (C-11b).

MS (EI): m/z (%) = 334.1 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS (EI): m/z = gef.: 334.1343, ber.: 334.1358 $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}$ (334.42).

9-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-11,12-dihydro-10H-inden[6,5,4-*kl*]xanthen (107e)

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 221 (4.000), 254 (3.725), 262 (3.700), 351 (3.381), 364 (3.400), 379 (3.260).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1584, 1462, 1442, 1381, 1366, 1343, 1307, 1282, 1270, 1258, 1210, 1114, 1005, 806, 760, 743, 729, 583.

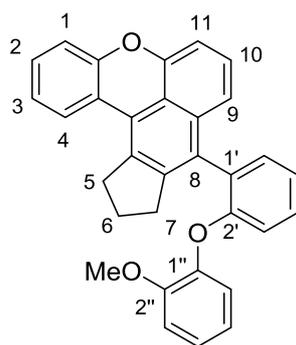
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.74 (p, $J = 7.4$ Hz, 2 H, 6- H_2), 1.87 (s, 6 H, 2'- CH_3 , 6'- CH_3), 2.21 (s, 6 H, 3'- CH_3 , 5'- CH_3), 2.46 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, 7- H_2), 2.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, 5- H_2), 6.90–6.95 (m, 2 H, 3-H, 9-H), 6.96–7.03 (m, 3 H, 2-H, 10-H, 11-H), 7.05 (s, 1 H, 6'-H), 7.11 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1 H, 1-H), 7.80 (dd, $J = 7.9, 1.0$ Hz, 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 16.3 (2'- CH_3 , 6'- CH_3), 20.3 (3'- CH_3 , 5'- CH_3), 25.6 (C-6), 32.0 (C-7), 35.5 (C-5), 108.1 (C-9), 117.1 (C-1), 117.9 (C-11), 121.9 (C-4b), 122.5 (C-8b), 123.0 (C-3), 123.2 (C-4a), 126.9, 127.0 (C-4, C-10), 129.2 (C-2), 131.1 (C-4'), 132.2 (C-2', C-6'), 133.4 (C-8), 133.8 (C-8a), 134.1 (C-7a, C-3', C-5'), 138.8 (C-1'), 144.4 (C-4c), 151.8 (C-11a), 153.5 (C-11b).

MS (EI): m/z (%) = 390.2 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 390.1980, ber.: 390.1984 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}$ (390.53).

9-(2-(2-Methoxyphenoxy)phenyl)-11,12-dihydro-10H-inden[6,5,4-kl]xanthen (107f)

DC: $R_f = 0.46$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 2:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 195 (4.958), 222 (4.711), 256 (4.402), 263 (4.400), 351 (4.047), 367 (4.085), 384 (3.953).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1599, 1584, 1573, 1497, 1482, 1456, 1442, 1391, 1373, 1343, 1305, 1259, 1229, 1215, 1175, 1156, 1114, 1108, 1038, 1019, 884, 810, 800, 759, 731, 644, 633.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.74–1.89 (m, 2 H, 6- H_2), 2.71–2.80 (m, 1 H, 7- H_a), 2.86–2.94 (m, 1 H, 7- H_b), 2.95–3.02 (m, 1 H, 5- H_a), 3.06–3.13 (m, 1 H, 5- H_b), 3.11 (d, $J = 1.6$ Hz, 3 H, OCH_3), 6.42 (dt, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1 H, 3''-H), 6.60 (ddt, $J = 9.3, 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 5''-H), 6.73–6.78 (m, 1 H, 4''-H), 6.85–6.91 (m, 3 H, 3-H, 3'-H, 6''-H), 6.93–7.02 (m, 3 H, 2-H, 9-H, 5'-H), 7.05–7.12 (m, 3 H, 1-H, 10-H, 4'-H), 7.26 (dt, $J = 7.4, 1.6$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.35 (dt, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1 H, 11-H), 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 25.6 (C-6), 32.3 (C-7), 35.5 (C-5), 55.3 (OCH_3), 107.6 (C-9), 113.9 (C-3''), 116.5 (C-3/C-3'), 117.0 (C-1), 118.9 (C-11), 121.2 (C-5''), 122.1 (C-6''), 122.2 (C-1'), 122.5, 122.6 (C-4b, C-8b), 122.9 (C-3/C-3'), 123.1 (C-4a), 124.9 (C-4''), 126.2 (C-10), 127.1 (C-4), 128.9, 129.1 (C-2, C-4'), 129.6, 129.7 (C-8, C-5'), 132.1 (C-6'), 134.1 (C-7a), 134.4 (C-8a), 145.4 (C-1''), 145.7 (C-4c), 151.6 (C-11a), 152.0 (C-2''), 153.5 (C-11b), 156.7 (C-2').

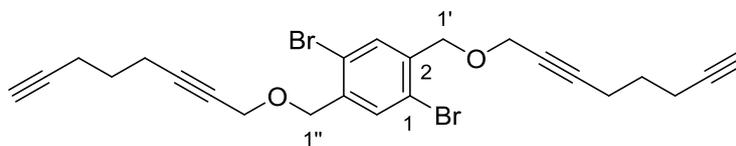
MS (ESI): m/z (%) = 457.2 (38) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 474.2 (9) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 479.2 (17) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 457.1778, ber.: 457.1798 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (456.54).

6.2.4 Synthese des Tetraalkins **136**

1,4-Dibrom-2,5-bis((octa-2,7-diin-1-yloxy)methyl)benzol (**136**)



Eine Suspension von NaH (60% in Mineralöl, 190 mg, 4.74 mmol, 10.0 Äq.) in THF (5 mL) wurde bei 0 °C mit einer Lösung von Octa-2,7-diin-1-ol (**140b**) (290 mg, 2.37 mmol, 5.00 Äq.) in THF (5 mL) versetzt und 15 min gerührt. Eine Lösung von 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)benzol (**139**) (200 mg, 474 μ mol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) wurde hinzugefügt und die Lösung über 19 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von H₂O (20 mL) wurde die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 \times 20 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/EtOAc, 50:1) lieferte Dialkin **136** als weißen Feststoff (185 mg, 367 μ mol, 77%).

DC: $R_f = 0.40$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 206 (4.660), 231 (4.092), 274 (3.093).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3295, 2937, 2906, 2846, 1451, 1432, 1355, 1255, 1175, 1132, 1090, 1078, 1052, 1023, 949, 884, 633.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.73 (p, $J = 7.0$ Hz, 4 H, 6'-H₂, 6''-H₂), 1.95 (t, $J = 2.6$ Hz, 2 H, 9'-H, 9''-H), 2.30 (td, $J = 7.0, 2.6$ Hz, 4 H), 2.37 (tt, $J = 7.0, 2.1$ Hz, 4 H) (5'-H₂, 5''-H₂, 7'-H₂, 7''-H₂), 4.23 (t, $J = 2.2$ Hz, 4 H, 2'-H₂, 2''-H₂), 4.58 (s, 4 H, 1'-H₂, 1''-H₂), 7.64 (s, 2 H, 3-H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.6, 17.8 (C-5', C-7', C-5'', C-7''), 27.4 (C-6', C-6''), 58.6 (C-2', C-2''), 68.9 (C-9', C-9''), 70.0 (C-1', C-1''), 76.1 (C-8', C-8''), 83.4, 86.5 (C-3', C-4', C-3'', C-4''), 121.3 (C-1, C-4), 132.5 (C-3, C-6), 138.1 (C-2, C-5).

MS (ESI): m/z (%) = 527 (24) [M+Na]⁺.

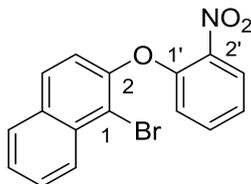
HRMS (ESI): m/z = gef.: 525.0015, ber.: 525.0035 [M(⁷⁹Br⁷⁹Br)]⁺; gef.: 526.9979, ber.: 527.0016 [M(⁷⁹Br⁸¹Br)]⁺; gef.: 528.9965, ber.: 528.9995 [M(⁸¹Br⁸¹Br)]⁺.

C₂₄H₂₄Br₂O₂ (504.26).

6.3 Synthese der Polyzyklen des Typs 110

6.3.1 Synthese der Aryliodide 111a-c

1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)naphthalin (**144a**)^f



Eine Mischung aus 2-Bromnaphthol (**143**) (5.00 g, 22.4 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (2.36 mL, 3.16 g, 22.4 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (6.10 g, 44.8 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (40 mL) wurde 11.5 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, in CH_2Cl_2 gelöst, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Biarylether **144a** wurde als brauner Feststoff erhalten (6.26 g, 18.2 mmol, 81%).

DC: $R_f = 0.31$ (PE/Et₂O, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 228 (4.775), 275 (3.901).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1605, 1584, 1517, 1457, 1340, 1235, 1160, 987, 934, 861, 832, 808, 777, 751, 738, 637, 527.

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.79 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.18 (ddd, $J = 8.4, 7.3, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.23 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.43 (ddd, $J = 8.6, 7.3, 1.5$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.54 (ddd, $J = 8.1, 7.0, 1.2$ Hz, 1 H, 6-H), 7.64 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.85 (dd, $J = 8.4, 6.5$ Hz, 2 H, 4-H, 5-H), 8.00 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.28 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 1 H, 8-H).

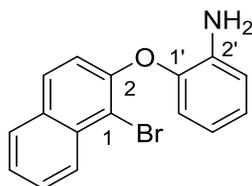
¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 114.3 (C-1), 118.6 (C-6'), 120.3 (C-3), 122.9 (C-4'), 125.9 (C-3'), 126.4 (C-6), 126.9 (C-8), 128.1 (C-7), 128.3 (C-5), 129.6 (C-4), 131.9 (C-4a), 133.1 (C-8a), 134.1 (C-5'), 140.4 (C-2'), 149.6 (C-1'), 150.5 (C-2).

MS (ESI): $m/z = 361.0$ (100) $[M(^{79}Br)+NH_4]^+$, 711.0 (61) $[2M(^{79}Br^{81}Br)+Na]^+$.

HRMS (ESI): $m/z =$ gef.: 343.9916, ber.: 343.9917 $[M(^{79}Br)+H]^+$; gef.: 345.9892, ber.: 345.9897 $[M(^{81}Br)+H]^+$; gef.: 361.0175, ber.: 361.0182 $[M(^{79}Br)+NH_4]^+$, gef.: 363.0155, ber.: 363.0163 $[M(^{81}Br)+NH_4]^+$; gef.: 365.9730, ber.: 365.9736 $[M(^{79}Br)+Na]^+$; gef.: 367.9707, ber.: 367.9716 $[M(^{81}Br)+Na]^+$.

^f Experimentelle Vorschrift aus: M. A. Düfert, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2010.

C₁₆H₁₀BrNO₃ (344.16).

2-((1-Bromnaphthalin-2-yl)oxy)anilin (145a**)^g**

Zu einer Lösung von 1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)naphthalin (**144a**) (6.25 g, 18.2 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (100 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise konz. AcOH (125 mL), konz. HCl (125 mL) und anschließend portionsweise Zinkpulver (35.7 g, 546 mmol, 30.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, auf 0 °C abgekühlt, tropfenweise mit 33%iger wässr. NH₃-Lösung (300 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (4 × 200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Amin **145a** wurde als braunes Öl (5.57 g, 17.7 mmol, 97%) in leicht verunreinigter Form erhalten.

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 202 (4.516), 230 (4.845), 283 (4.000), 292 (3.974), 331 (3.252).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3467, 3379, 3055, 1620, 1501, 1460, 1232, 1191, 742.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.91 (s, 2 H, NH₂), 6.68 (ddd, $J = 8.0, 7.2, 1.4$ Hz, 1 H, 4'-H), 6.76 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 6.84 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.98 (ddd, $J = 7.8, 7.3, 1.6$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.11 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.46 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.60 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.73 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 4-H), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.27 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-H).

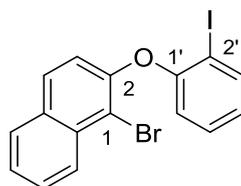
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 111.5 (C-1), 116.4 (C-6'), 118.5 (C-3), 118.6 (C-4'), 118.9 (C-3'), 124.8 (C-5'), 125.3 (C-6), 126.5 (C-8), 127.8 (C-7), 128.1 (C-5), 129.0 (C-4), 131.0 (C-4a), 133.1 (C-8a), 138.1 (C-2'), 143.5 (C-1'), 151.4 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 235.1 (98) [M-Br+H]⁺, 314.0 (100) [M(⁷⁹Br)+H]⁺, 316.0 (98) [M(⁸¹Br)+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 316.0155, ber.: 316.0147 [M+H]⁺.

C₁₆H₁₂BrNO (314.18).

^g Experimentelle Vorschrift und Daten aus: M. A. Düfert, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2010.

1-Brom-2-(2-iodphenoxy)naphthalin (111a)^h

Eine Lösung von 2-((1-Bromnaphthalin-2-yl)oxy)anilin (**145a**) (5.70 g, 18.1 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (10.3 g, 54.3 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (100 mL) wurde tropfenweise mit einer Lösung von KI (6.01 g, 36.2 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO₂ (2.50 g, 36.2 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (50 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 14 h bei RT gerührt und nach Zugabe von ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (100 mL) und 1 M Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/CH₂Cl₂, 20:1) lieferte Aryliodid **111a** als gelben Feststoff (6.08 g, 14.3 mmol, 79%).

DC: $R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂, 20:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 230 (4.814), 283 (3.910).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1572, 1465, 1456, 1436, 1233, 989, 934, 830, 811, 747, 635, 527.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.69 (dt, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.09 (dd, $J = 8.9, 1.0$ Hz, 1 H, 3-H), 7.20–7.27 (m, 1 H, 5'-H), 7.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 6-H), 7.62 (m_C, 1 H, 7-H), 7.78 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 4-H), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 5-H), 7.89 (dd, $J = 7.9, 1.2$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 87.5 (C-2'), 113.2 (C-1), 117.6 (C-6'), 119.8 (C-3), 125.1 (C-4'), 125.8 (C-6), 126.8 (C-8), 127.9 (C-7), 128.2 (C-5), 129.2 (C-4), 129.6 (C-5'), 131.5 (C-4a), 133.2 (C-8a), 140.0 (C-3'), 150.8 (C-1'), 156.4 (C-2).

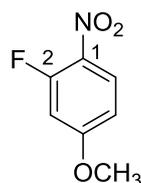
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 218.1 (100) [M–Br–I]⁺, 423.9 (73) [M(⁷⁹Br)]⁺, 425.9 (70) [M(⁸¹Br)]⁺.

HRMS (EI): m/z = gef.: 423.8957, ber.: 423.8960 [M(⁷⁹Br)]⁺.

C₁₆H₁₀BrIO (425.06).

^h Experimentelle Vorschrift aus: M. A. Düfert, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2010**.

Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

2-Fluor-4-methoxy-1-nitrobenzol (121c)ⁱ

Eine Mischung aus 3-Fluor-4-nitrophenol (**142**) (1.50 g, 9.03 mmol, 1.00 Äq.), K_2CO_3 (2.50 g, 18.1 mmol, 2.00 Äq.) und Methyljodid (1.15 mL, 2.50 g, 18.1 mmol, 2.00 Äq.) in Aceton (20 mL) wurde 14 h bei RT gerührt, mit H_2O (50 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert (2×50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 10:1) lieferte Methylether **121c** als weißen Feststoff (1.53 g, 8.94 mmol, 99%).

DC: $R_f = 0.29$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 226 (3.860), 301 (4.013).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1598, 1507, 1494, 1330, 1295, 1278, 1243, 1198, 1167, 1089, 1017, 954, 848, 827, 748, 635, 624, 586.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.88 (s, 3 H, OCH_3), 6.64–6.80 (m, 2 H, 3-H, 5-H), 8.03–8.11 (m, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 56.3 (OCH_3), 103.2 (d, $J = 24.3$ Hz, C-3), 110.4 (d, $J = 3.0$ Hz, C-6), 127.9 (C-5), 157.5 (d, $J = 265.1$ Hz, C-2), 165.2, 165.3 (C-1, C-4).

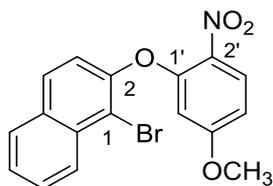
¹⁹F-NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -112.7 – -112.8 (m, 2-F).

MS (ESI): m/z (%) = 172.0 (48) $[M+H]^+$, 194.0 (100) $[M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 172.0405, ber.: 172.0404 $[M+H]^+$; gef.: 189.0669, ber.: 189.0670 $[M+NH_4]^+$; gef.: 194.0224, ber.: 194.0224 $[M+Na]^+$.

$C_7H_6FNO_3$ (171.13).

ⁱ Experimentelle Vorschrift aus: M. Koppitz, B. Lindenthal, *PCT Int. Appl.* **2010**, 2010012396.

1-Brom-2-(5-methoxy-2-nitrophenoxy)naphthalin (144b)

Eine Mischung aus 2-Bromnaphthol (**143**) (1.98 g, 8.88 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluor-4-methoxy-1-nitrobenzol (**121c**) (1.52 g, 8.88 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (2.46 g, 17.8 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (30 mL) wurde 13 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser (100 mL) gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, in CH_2Cl_2 gelöst, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 20:1→10:1) lieferte Biarylether **144b** als gelbes Öl (2.97 g, 7.94 mmol, 89%).

DC: $R_f = 0.23$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 227 (4.786), 284 (4.111).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1583, 1509, 1491, 1458, 1339, 1288, 1274, 1252, 1220, 1193, 1163, 1093, 1086, 1026, 991, 842, 810, 747, 617, 527.

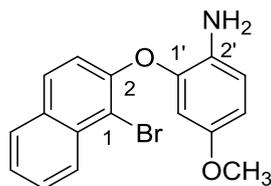
1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 6.23 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.65 (dd, $J = 9.2, 2.6$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.22 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 6-H), 7.64 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H, 7-H), 7.84 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H) (4-H, 5-H), 8.11 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 56.0 (OCH_3), 104.3 (C-6'), 108.0 (C-4'), 114.2 (C-1), 120.2 (C-3), 126.4 (C-6), 126.9 (C-8), 128.1 (C-7), 128.3 (C-4/C-5), 128.4 (C-3'), 129.6 (C-4/C-5), 131.9 (C-4a), 133.1 (C-8a), 133.6 (C-5'), 149.5 (C-1'), 152.9 (C-2), 164.5 (C-2').

MS (ESI): m/z (%) = 374.0 (57) $[M(^{79}Br)+H]^+$, 391.0 (40) $[M(^{79}Br)+NH_4]^+$, 771.0 (100) $[M(^{79}Br)+M(^{81}Br)+H]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 374.0020, ber.: 374.0022 $[M(^{79}Br)+H]^+$; gef.: 375.9997, ber.: 376.0003 $[M(^{81}Br)+H]^+$; gef.: 391.0287, ber.: 391.0288 $[M(^{79}Br)+NH_4]^+$; gef.: 393.0258, ber.: 393.0268 $[M(^{81}Br)+NH_4]^+$; gef.: 395.9835, ber.: 395.9842 $[M(^{79}Br)+Na]^+$; gef.: 397.9818, ber.: 397.9822 $[M(^{81}Br)+Na]^+$.

$C_{17}H_{12}BrNO_4$ (373.00).

2-((1-Bromnaphthalin-2-yl)oxy)-4-methoxyanilin (145b)

Zu einer Lösung von 1-Brom-2-(5-methoxy-2-nitrophenoxy)naphthalin (**144b**) (2.94 g, 7.86 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (100 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise konz. AcOH (50 mL), konz. HCl (50 mL) und anschließend portionsweise Zinkpulver (15.5 g, 236 mmol, 30.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt, 2 h bei dieser Temperatur gerührt, auf 0 °C abgekühlt, tropfenweise mit 33%iger wässr. NH₃-Lösung (200 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Amin **145b** wurde als brauner Feststoff (2.70 g, 7.85 mmol, quant.) erhalten und ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

DC: $R_f = 0.30$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 203 (4.555), 230 (4.865), 283 (3.925), 294 (3.945).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1585, 1506, 1459, 1255, 1227, 1137, 1128, 1036, 991, 955, 806, 745, 526.

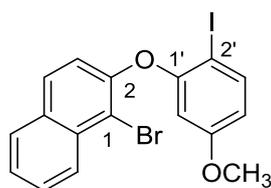
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.64 (s, 3 H, OCH₃), 3.70 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.37 (d, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.57 (dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 6.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.13 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.46 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.60 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.73 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.27 (dd, $J = 8.6, 1.0$ Hz, 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 55.8 (OCH₃), 105.5 (C-4'), 109.8 (C-6'), 111.8 (C-1), 117.4 (C-3'), 118.7 (C-3), 125.4 (C-6), 126.5 (C-8), 127.8 (C-7), 128.1 (C-5), 129.1 (C-4), 131.1, 131.2 (C-4a, C-2'), 133.1 (C-8a), 144.5 (C-5'), 151.2 (C-2), 153.1 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 344.0 (100) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 344.0281, ber.: 344.0281 [M(⁷⁹Br)+H]⁺; gef.: 346.0262, ber.: 346.0261 [M(⁸¹Br)+H]⁺.

C₁₇H₁₄BrNO₂ (344.02).

1-Brom-2-(2-iod-5-methoxyphenoxy)naphthalin (111b)^j

Eine Lösung von 2-((1-Bromnaphthalin-2-yl)oxy)-4-methoxyanilin (**145b**) (2.70 g, 7.84 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (4.47 g, 23.5 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (50 mL) wurde tropfenweise mit einer Lösung von KI (2.61 g, 15.7 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO₂ (1.08 g, 15.7 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (25 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und nach Zugabe von ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und 1 M Na₂S₂O₃-Lösung (50 mL) mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/EtOAc, 50:1) und Umkristallisation aus *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) lieferten Aryliodid **111b** als braunen Feststoff (1.40 g, 3.08 mmol, 39%).

DC: $R_f = 0.37$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 203 (4.573), 231 (4.868), 282 (4.010), 323 (3.240).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1584, 1573, 1475, 1458, 1438, 1412, 1279, 1253, 1221, 1158, 1139, 1048, 1012, 992, 806, 750, 643, 526.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.65 (s, 3 H, OCH₃), 6.28 (dd, $J = 2.8, 1.0$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.48 (dd, $J = 8.8, 2.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.10 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.50 (ddd, $J = 8.1, 6.8, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.62 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.78 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.82 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-H).

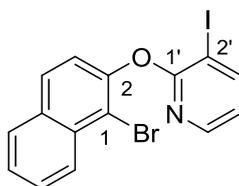
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 55.5 (OCH₃), 76.1 (C-2'), 104.6 (C-6'), 110.9 (C-4'), 113.2 (C-1), 119.7 (C-3), 125.8 (C-6), 126.8 (C-8), 127.9 (C-7), 128.2 (C-3'), 129.2 (C-5), 131.5 (C-4a), 133.2 (C-8a), 139.7 (C-4), 150.7 (C-2), 157.0 (C-1'), 161.2 (C-5').

MS (ESI): m/z (%) = 454.9 (100) [M+H]⁺, 478.9 (89) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): $m/z =$ gef.: 454.9125, ber.: 454.9138 [M(⁷⁹Br)+H]⁺; gef.: 456.9097, ber.: 456.9118 [M(⁸¹Br)+H]⁺.

C₁₇H₁₂BrIO₂ (455.08).

^j Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

2-((1-Bromnaphthalin-2-yl)oxy)-3-iodpyridin (111c)

Eine Mischung aus 2-Bromnaphthol (**143**) (1.83 g, 8.21 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluor-3-iodpyridin (**146**) (1.83 g, 8.21 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (2.27 g, 16.4 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (30 mL) wurde 16 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser (200 mL) gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und in CH_2Cl_2 gelöst. Das Filtrat wurde mit Et_2O extrahiert (3 × 200 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/MTBE, 10:1) und Umkristallisation aus *n*-Pentan (100 mL) und CH_2Cl_2 (40 mL) lieferten Biarylether **111c** als roten Feststoff (2.44 g, 5.73 mmol, 70%).

DC: $R_f = 0.44$ (*n*-Pentan/MTBE, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 228 (4.828), 281 (4.046).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1571, 1406, 1211, 1013, 987, 935, 850, 814, 788, 759, 741, 527.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.75 (dd, $J = 7.6, 4.8$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.34 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.50 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.59 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.85 (mc, 2 H, 4-H, 5-H), 8.00 (dd, $J = 4.8, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.17 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-H), 8.27 (dq, $J = 8.5, 0.8$ Hz, 1 H, 8-H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 79.6 (C-2'), 115.1 (C-1), 120.0 (C-4'), 122.5 (C-3), 126.1 (C-6), 127.0 (C-8), 127.6 (C-7), 128.2, 128.7 (C-4, C-5), 132.2 (C-4a), 133.0 (C-8a), 146.8 (C-3'), 149.1 (C-5'), 149.2 (C-2), 161.3 (C-1').

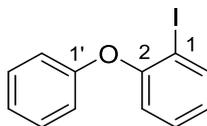
MS (ESI): m/z (%) = 427.9 (100) $[M+H]^+$.

HRMS (ESI): $m/z =$ gef.: 425.8981, ber.: 425.8985 $[M(^{79}Br)+H]^+$; gef.: 427.8960, ber.: 427.8965 $[M(^{81}Br)+H]^+$.

$C_{15}H_9BrINO$ (426.05).

6.3.2 Synthese der Dialkine 112a-j

1-Iod-2-phenoxybenzol (**102a**)^k



Eine Lösung von KI (47.9 g, 289 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO₂ (15.9 g, 231 mmol, 2.50 Äq.) in H₂O (400 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von 2-Phenoxyanilin (**149a**) (21.4 g, 115 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (65.9 g, 346 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (700 mL) gegeben und 45 min bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung versetzt, bis pH 9–10 erreicht war und anschließend 1 M Na₂S₂O₃-Lösung (800 mL) hinzugefügt. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (5 × 300 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte Aryliodid **102a** als weißen Feststoff (31.3 g, 106 mmol, 92%).

DC: $R_f = 0.34$ (PE).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 270 (3.322), 277 (3.318).

IR (film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051, 1228.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.83–6.90 (m, 2 H, 3-H, 5-H), 6.94–6.98 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.10 (dt, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.24–7.35 (m, 3 H, 4-H, 3'-H, 5'-H), 7.85 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 88.9 (C-1), 118.4 (C-2', C-6'), 119.4 (C-3), 123.4 (C-4'), 125.3 (C-5), 129.6 (C-4), 129.8 (C-3', C-5'), 139.9 (C-6), 156.5 (C-1'), 156.8 (C-2).

MS (EI): m/z (%) = 141.1 (38) [M-I-CO]⁺, 169.1 (59) [M-I]⁺, 296.0 (100) [M]⁺.

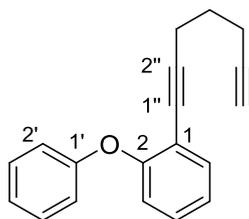
HRMS (EI): m/z = gef.: 295.9699, ber.: 295.9698 [M]⁺.

C₁₂H₉IO (296.10).

^k Für Originalvorschrift siehe: M.S. Lesslie, E.E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1932**, 281–285.

Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

Experimentelle Daten aus: F. Lotz, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2007**.

1-(Hepta-1,6-diin-1-yl)-2-phenoxybenzol (112a)

Eine Mischung aus 1-Iod-2-phenoxybenzol (**102a**) (884 mg, 2.99 mmol, 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (**150b**) (1.69 mL, 1.36 g, 14.7 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (105 mg, 150 μmol, 0.05 Äq.) und CuI (56.8 mg, 299 μmol, 0.10 Äq.) in entgastem NEt₃ (15 mL) wurde 20.5 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/Toluol 5:1) lieferte Dialkin **112a** als gelbes Öl (618 mg, 2.09 mmol, 70%).

DC: $R_f = 0.34$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 241 (4.222), 252 (4.217), 271 (3.326), 279 (3.354), 288 (3.376).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1589, 1482, 1444, 1251, 1221, 1162, 867, 798, 748, 689, 631.

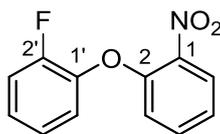
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.65 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.93 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.19 (td, $J = 7.1, 2.7$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.44 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.82–7.00 (m, 3 H, 3-H, 2'-H, 6'-H), 7.01–7.12 (m, 2 H, 5-H, 4'-H), 7.23 (ddd, $J = 8.4, 7.4, 1.8$ Hz, 1 H, 4-H), 7.30 (dd, $J = 8.7, 7.3$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.44 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.4 (C-5''), 18.6 (C-3''), 27.4 (C-4''), 68.7 (C-7''), 76.8 (C-6''), 83.7 (C-2''), 94.2 (C-1''), 116.6 (C-1), 117.8 (C-2', C-6'), 119.7 (C-3), 122.7, 123.6 (C-5, C-4'), 129.0 (C-4), 129.5 (C-3', C-5'), 133.7 (C-6), 157.0 (C-1'), 157.6 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 261.1 (100) [M+H]⁺, 283.1 (83) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 261.1274, ber.: 261.1274 [M+H]⁺.

C₁₉H₁₆O (260.33).

1-Fluor-2-(2-nitrophenoxy)benzol (148b)¹

Eine Mischung aus 2-Fluorphenol (**147b**) (1.31 mL, 1.59 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (1.49 mL, 2.00 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (3.93 g, 28.4 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (30 mL) wurde 14 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung mit H_2O (100 mL) versetzt und mit MTBE extrahiert (3×100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um Biarylether **148b** als gelbes Öl (3.56 g, quant.) in leicht verunreinigter Form zu erhalten.

DC: $R_f = 0.35$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 257 (3.717), 311 (3.381).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1594, 1525, 1495, 1479, 1457, 1347, 1262, 1225, 1185, 1162, 1103, 1088, 888, 849, 810, 773, 739, 697, 662.

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.90 (dt, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H), 7.07–7.23 (m, 5 H), 7.47 (ddd, $J = 8.7, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H), 7.95 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 117.4 (d, $J = 17.9$ Hz), 118.4, 122.2, 123.0, 125.0 (d, $J = 3.9$ Hz), 125.9, 126.2 (d, $J = 7.0$ Hz), 134.2, 140.3, 142.2 (d, $J = 11.7$ Hz), 150.7, 154.0 (d, $J = 250.2$ Hz).

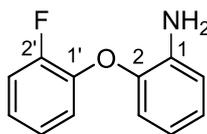
¹⁹F-NMR (282 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = -130.1 – -129.9 (m).

MS (ESI): m/z (%) = 234.0 (27) $[M+H]^+$, 256.0 (100) $[M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 234.0567, ber.: 234.0561 $[M+H]^+$.

$C_{12}H_8FNO_3$ (233.20).

¹ Für Originalvorschrift siehe: D. R. Poliseti, *PCT Int. Appl.* **2004**, 2004002481.

2-(2-Fluorphenoxy)anilin (149b)^m

Konz. HCl (50 mL) und anschließend konz. AcOH (50 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 1-Fluor-2-(2-nitrophenoxy)benzol (**148b**) (3.55 g, 15.2 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (100 mL) hinzugefügt. Zinkpulver (19.8 g, 456 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise zugegeben, die Lösung auf RT erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 33%ige wässr. NH₃-Lösung (200 mL) tropfenweise hinzugefügt. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* lieferte Amin **149b** als braunes Öl (3.14, quant.) in leicht verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.42$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 200 (4.578), 237 (3.994), 274 (3.411), 291 (3.524).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1619, 1588, 1495, 1455, 1305, 1253, 1194, 1154, 1136, 1102, 1029, 886, 790, 738, 554.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.89 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.66–6.73 (m, 1 H, 4-H), 6.77 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1 H, 3-H), 6.84 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1 H, 6-H), 6.91–6.98 (m, 2 H, 5-H, 6'-H), 7.01–7.07 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H), 7.12–7.20 (m, 1 H, 3'-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 116.5 (C-6), 116.6 (d, $J = 18.1$ Hz, C-3'), 118.1 (C-3), 118.8 (C-4), 119.6 (C-5), 123.7 (d, $J = 6.8$ Hz, C-4'), 124.3 (d, $J = 3.8$ Hz, C-6'), 124.4 (C-5'), 137.2 (C-1), 143.5 (C-2), 144.2 (d, $J = 11.7$ Hz, C-1'), 153.4 (d, $J = 248.1$ Hz, C-2').

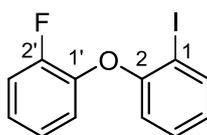
¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -132.6 – -132.7 (m, 2'-F).

MS (ESI): m/z (%) = 204.1 (100) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 204.0823, ber.: 204.0819 [M+H]⁺.

C₁₂H₁₀FNO (203.21).

^m Für Originalvorschrift siehe: D. R. Poliseti, *PCT Int. Appl.* **2004**, 2004002481.

1-Iod-2-(2-fluorphenoxy)benzol (102b)ⁿ

Eine Lösung von KI (5.11 g, 30.8 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO₂ (2.13 g, 30.8 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (50 mL) wurde zu einer Lösung von 2-(2-Fluorphenoxy)anilin (**149b**) (3.13 g, 15.4 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (8.79 g, 46.2 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (100 mL) getropft und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (100 mL) und ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte Aryliodid **102b** als gelbes Öl (3.78 g, 12.0 mmol, 78%).

DC: $R_f = 0.26$ (*n*-Pentan).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 268 (3.470).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1574, 1496, 1464, 1437, 1260, 1215, 1188, 1156, 1114, 1103, 934, 883, 812, 790, 775, 742, 710, 645, 552, 540.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.76 (dt, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 6.84 (td, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 4-H), 6.97 (td, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.05–7.14 (m, 2 H, 3'-H, 6'-H), 7.18 (ddd, $J = 10.7, 7.9, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.24 (ddd, $J = 8.0, 7.2, 1.5$ Hz, 1 H, 5-H), 7.84 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1 H, 3-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 87.2 (C-1), 117.1 (d, $J = 17.9$ Hz, C-3'), 117.2 (C-6), 121.3 (C-5'), 124.7 (d, $J = 3.9$ Hz, C-6'), 125.0 (d, $J = 6.9$ Hz, C-4'), 125.1 (C-4), 129.6 (C-5), 139.9 (C-3), 143.5 (d, $J = 11.5$ Hz, C-1'), 153.9 (d, $J = 249.2$ Hz, C-2'), 156.5 (C-2).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -130.7 (ddd, $J = 10.2, 8.1, 4.1$ Hz, 2'-F).

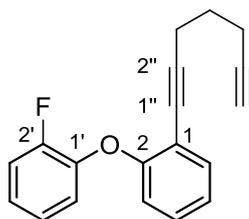
MS (ESI): m/z (%) = 336.9 (3) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 336.9491, ber.: 336.9496 [M+Na]⁺.

C₁₂H₈FIO (314.09).

ⁿ Für Originalvorschrift siehe: R. Sanz, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6291–6294.

Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

1-(Hepta-1,6-diin-1-yl)-2-(2-fluorphenoxy)benzol (112b)

Eine Mischung von 1-Iod-2-(2-fluorphenoxy)benzol (**102b**) (279 mg, 874 μmol , 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (**150b**) (700 μL , 564 mg, 6.12 mmol, 7.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.7 mg, 43.7 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (10.4 mg, 87.4 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (8 mL) wurde 17 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112b** als gelbes Öl (191 mg, 691 μmol , 79%).

DC: $R_f = 0.29$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 205 (4.534), 241 (4.221), 252 (4.232), 287 (3.429), 295 (3.377).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1498, 1485, 1445, 1432, 1262, 1205, 1107, 879, 812, 794, 746, 634.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.69 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.93 (dd, $J = 2.9, 2.4$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.24 (td, $J = 7.1, 2.6$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.47 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.86 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 6-H), 6.89–6.93 (m, 1 H, 5'-H), 7.01–7.08 (m, 3 H, 4-H, 4'-H, 6'-H), 7.12–7.18 (m, 1 H, 3'-H), 7.21 (ddd, $J = 8.1, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 3-H).

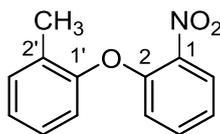
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.4 (C-5''), 18.7 (C-3''), 27.4 (C-4''), 68.7 (C-7''), 76.4 (C-6''), 83.6 (C-2''), 94.4 (C-1''), 115.7 (C-1), 116.8 (d, $J = 18.1$ Hz, C-3'), 118.1 (C-6), 120.4 (C-5'), 123.6 (C-4), 124.1 (d, $J = 6.8$ Hz, C-4'), 124.4 (d, $J = 3.9$ Hz, C-6'), 129.0 (C-5), 133.7 (C-3), 144.5 (d, $J = 11.2$ Hz, C-1'), 153.6 (d, $J = 248.3$ Hz, C-2'), 157.0 (C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -131.8 (ddd, $J = 10.5, 7.6, 2.3$ Hz, 2'-F).

MS (ESI): m/z (%) = 279.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 301.1 (93) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 279.1185, ber.: 279.1180 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FO}$ (278.32).

1-Methyl-2-(2-nitrophenoxy)benzol (148c)^o

Eine Mischung aus 2-Methylphenol (**147c**) (1.66 mL, 1.74 g, 16.1 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (1.70 mL, 2.27 g, 16.1 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (4.45 g, 32.2 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (40 mL) wurde 20 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung mit H_2O (100 mL) versetzt und mit MTBE (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um Biarylether **148c** als braunes Öl (3.93 g, quant.) in leicht verunreinigter Form zu erhalten.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 256 (3.689), 318 (3.414).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1604, 1583, 1523, 1477, 1347, 1241, 1111, 884, 845, 774, 758, 662.

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.22 (s, 3 H, CH_3), 6.79 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1 H), 6.92 (dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, 1 H), 7.07–7.16 (m, 2 H), 7.16–7.22 (m, 1 H), 7.27 (dd, $J = 7.5, 1.9$ Hz, 1 H), 7.42 (ddd, $J = 8.7, 7.4, 1.6$ Hz, 1 H), 7.93 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1 H).

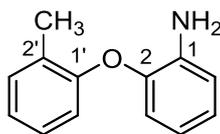
¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 16.0 (CH_3), 118.3, 119.8, 122.1, 125.2, 125.8, 127.4, 130.1, 131.8, 134.0, 140.3, 151.2, 153.0.

MS (ESI): m/z (%) = 230.1 (51) $[M+H]^+$, 252.1 (100) $[M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 230.0814, ber.: 230.0812 $[M+H]^+$.

$C_{13}H_{11}NO_3$ (229.23).

^o Für Originalvorschrift siehe: R. Higginbottom, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2367–70.

2-(2-Tolyloxy)anilin (149c)^P

Konz. HCl (50 mL) und anschließend konz. AcOH (50 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 1-Methyl-2-(2-nitrophenoxy)benzol (**148c**) (3.89 g, 16.1 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (100 mL) gegeben. Zinkpulver (31.6 g, 483 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise hinzugefügt, die Lösung wurde auf RT erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und 33%ige wässr. NH₃-Lösung (200 mL) hinzutropft. Die Reaktionsmischung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* lieferte Amin **149c** als braunes Öl (3.12 g, 15.7 mmol, 98%) in leicht verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.59$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 238 (4.002), 291 (3.536).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1616, 1580, 1498, 1487, 1457, 1302, 1269, 1224, 1193, 1154, 1135, 1112, 1042, 1031, 883, 796, 778, 737, 709, 541.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.29 (s, 3 H, CH₃), 3.79 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.56–6.72 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 6.80 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.82–6.85 (m, 1 H, 6-H), 6.92 (ddd, $J = 7.7, 5.3, 3.3$ Hz, 1 H, 5-H), 7.01 (td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.08–7.15 (m, 1 H, 5'-H), 7.19–7.28 (m, 1 H, 3'-H).

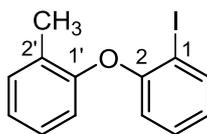
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 16.3 (CH₃), 116.4 (C-6), 117.5 (C-6'), 118.1, 118.9 (C-3, C-4'), 123.3 (C-4), 123.8 (C-5), 127.1 (C-5'), 128.8 (C-2'), 131.3 (C-3'), 137.3 (C-1), 144.3 (C-1'), 154.8 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 200.1 (100) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 200.1078, ber.: 200.1070 [M+H]⁺.

C₁₃H₁₃NO (199.25).

^P Für Originalvorschrift siehe: R. Higginbottom, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2367–70.

1-Iod-2-(2-tolyloxy)benzol (102c)^q

Eine Lösung von KI (5.18 g, 31.2 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO₂ (2.15 g, 31.2 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (50 mL) wurde zu einer Lösung von 2-(2-Tolyloxy)anilin (**149c**) (3.11 g, 15.6 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (8.90 g, 46.8 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (100 mL) getropft und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (100 mL) gewaschen und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden *in vacuo* eingengt, in CH₂Cl₂ (200 mL) gelöst, mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte Aryliodid **102c** als gelbes Öl (4.00 g, 12.9 mmol, 83%).

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 270 (3.395), 277 (3.399).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1573, 1488, 1462, 1436, 1231, 1179, 1109, 1040, 1017, 879, 778, 739, 715, 645.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.24 (s, 3 H, CH₃), 6.65 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 3-H), 6.79 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 5-H), 6.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.07 (td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.15 (td, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.21 (ddd, $J = 8.7, 7.3, 1.5$ Hz, 1 H, 4-H), 7.23–7.27 (m, 1 H, 3'-H), 7.84 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 16.5 (CH₃), 87.5 (C-1), 117.1 (C-3), 119.1 (C-6'), 124.2, 124.4 (C-5, C-4'), 127.1 (C-5'), 129.5 (C-4), 129.6 (C-2'), 131.5 (C-3'), 139.8 (C-6), 154.2 (C-1'), 156.7 (C-2).

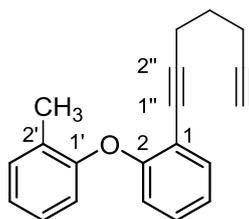
MS (ESI): m/z (%) = 333.0 (48) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 332.9741, ber.: 332.9747 [M+Na]⁺.

C₁₃H₁₁IO (310.13).

^q Für Originalvorschrift siehe: J. Baldwin, *PCT Int. Appl.* **2009**, 2009096996.

Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

1-(Hepta-1,6-diin-1-yl)-2-(2-tolyloxy)benzol (112c)

Eine Mischung aus 1-Iod-2-(2-tolyloxy)benzol (**102c**) (271 mg, 874 μmol , 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (**150b**) (700 μL , 564 mg, 6.12 mmol, 7.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.7 mg, 43.7 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (10.4 mg, 87.4 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (8 mL) wurde 17 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112c** als gelbes Öl (203 mg, 740 μmol , 85%) in verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.35$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 206 (4.532), 241 (4.183), 252 (4.190), 289 (3.492), 297 (3.444).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3293, 1483, 1444, 1252, 1205, 1180, 1114, 875, 785, 747, 633.

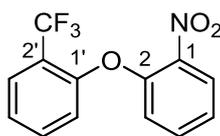
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.70 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.93 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.24 (td, $J = 7.1, 2.7$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.27 (s, 3 H, CH₃), 2.48 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.73 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1 H, 3-H), 6.78 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.99 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 5-H), 7.02 (dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.12 (td, $J = 7.9, 1.9$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.17 (ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.22 (ddd, $J = 7.4, 1.8, 1.0$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 16.2 (CH₃), 17.0 (C-5''), 18.7 (C-3''), 27.5 (C-4''), 68.7 (C-7''), 76.9 (C-6''), 83.7 (C-2''), 93.8 (C-1''), 115.4 (C-1), 117.6 (C-3), 118.4 (C-6'), 122.7 (C-5), 123.5 (C-4'), 126.9 (C-5'), 128.9 (C-4), 129.2 (C-2'), 131.3 (C-3'), 133.7 (C-6), 154.9 (C-1'), 157.9 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 275.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 297.1 (35) $[\text{M}+\text{Na}]^+$

HRMS (ESI): m/z = gef.: 275.1430, ber.: 275.1430 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

C₂₀H₁₈O (274.14).

1-Nitro-2-(2-(trifluormethyl)phenoxy)benzol (148d)^f

Eine Mischung aus 2-(Trifluormethyl)phenol (**147d**) (2.30 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (1.49 mL, 2.00 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (3.93 g, 28.4 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (30 mL) wurde 14 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung mit H_2O (100 mL) versetzt und mit MTBE extrahiert (3×100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um Biarylether **148d** als gelbes Öl (3.80 g, 13.4 mmol, 94%) zu erhalten.

DC: $R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 256 (3.755).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1609, 1587, 1526, 1493, 1457, 1350, 1318, 1263, 1242, 1207, 1161, 1128, 1112, 1089, 1054, 1035, 886, 845, 799, 774, 759, 740, 699, 663, 648.

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.01 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 1 H), 7.24 (m_C , 1 H), 7.27 (ddd, $J = 8.4, 7.7, 1.3$ Hz, 1 H), 7.49 (m_C , 1 H), 7.54 (ddd, $J = 8.1, 7.3, 1.6$ Hz, 1 H), 7.70 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H), 7.98 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 119.0, 121.4, 121.7 (q, $J = 31.8$ Hz), 123.0 (q, $J = 272.8$ Hz), 124.0, 124.4, 125.8, 127.5 (q, $J = 4.9$ Hz), 133.5, 134.4, 141.8, 149.4, 153.9 (q, $J = 1.7$ Hz).

¹⁹F-NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -61.8 (s).

MS (ESI): m/z (%) = 306.0 (100) $[M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 306.0355, ber.: 306.0348 $[M+Na]^+$.

$C_{13}H_8F_3NO_3$ (283.20).

^f Für Originalvorschrift siehe: D. R. Poliseti, *PCT Int. Appl.* **2004**, 2004002481.

2-(2-(Trifluormethyl)phenoxy)anilin (149d)^s

Konz. HCl (50 mL) und anschließend konz. AcOH (50 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 1-Nitro-2-(2-(trifluormethyl)phenoxy)benzol (**148d**) (3.79 g, 13.4 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (100 mL) gegeben. Zinkpulver (19.8 g, 456 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise zugegeben und die Lösung auf RT erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 33%ige wässr. NH₃-Lösung (200 mL) hinzugegeben. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* lieferte Amin **149d** als braunes Öl (3.21 g, 12.7 mmol, 95%) in leicht verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.49$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 281 (3.738).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1621, 1607, 1584, 1500, 1489, 1456, 1318, 1268, 1229, 1190, 1164, 1156, 1124, 1109, 1053, 1034, 884, 756, 740, 648, 597, 521.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.81 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.74 (td, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 4-H), 6.82–6.87 (m, 2 H, 6-H, 6'-H), 6.91 (dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, 1 H, 3-H), 7.02 (td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 5-H), 7.10 (m_C, 1 H, 4'-H), 7.39 (m_C, 1 H, 5'-H), 7.64 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1 H, 3'-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 116.3, 116.8 (C-6, C-6'), 118.9 (C-4), 119.7 (q, $J = 31.2$ Hz, C-2'), 121.0 (C-3), 121.9 (C-4'), 123.6 (q, $J = 272.4$ Hz, CF₃), 125.8 (C-5), 127.1 (q, $J = 5.1$ Hz, C-3'), 133.3 (C-5'), 138.8 (C-1), 141.8 (C-2), 155.6 (C-1').

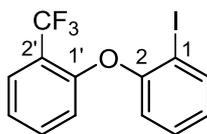
¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -62.0 (s, CF₃).

MS (ESI): m/z (%) = 254.1 (100) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 254.0792, ber.: 254.0787 [M+H]⁺.

C₁₃H₁₀F₃NO (253.22).

^s Für Originalvorschrift siehe: D. R. Poliseti, *PCT Int. Appl.* **2004**, 2004002481.

1-Iod-2-(2-(trifluormethyl)phenoxy)benzol (102d)^t

Eine Lösung von KI (4.18 g, 25.2 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO₂ (1.74 g, 25.2 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (50 mL) wurde zu einer Lösung von 2-(2-(Trifluormethyl)phenoxy)anilin (**149d**) (3.20 g, 12.6 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (7.19 g, 37.8 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (100 mL) gegeben und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃ Lösung (100 mL) und ges. wässr. Na₂S₂O₃ Lösung (100 mL) gewaschen und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte Aryliodid **102d** als gelbes Öl (3.58 g, 9.83 mmol, 78%).

DC: $R_f = 0.33$ (*n*-Pentan).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 274 (3.577).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1609, 1594, 1574, 1491, 1457, 1438, 1318, 1271, 1164, 1129, 1111, 1054, 1035, 1020, 947, 881, 800, 774, 745, 714, 647.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 3-H), 6.88–6.96 (m, 2 H, 4'-H, 6'-H), 7.15 (m_C, 1 H, 5-H), 7.31 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.5$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.42 (ddd, $J = 8.4, 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.68 (dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.87 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 89.2 (C-1), 117.7 (C-3), 120.2 (C-4'), 120.7 (q, $J = 31.8$ Hz, C-2'), 122.7 (C-5), 123.3 (d, $J = 273.0$ Hz, CF₃), 126.2 (C-6'), 127.4 (q, $J = 4.9$ Hz, C-3'), 129.8 (C-5'), 133.1 (C-4), 140.1 (C-6), 154.7 (C-2), 155.5 (C-1').

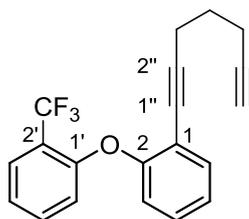
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -61.8 (s, CF₃).

MS (ESI): m/z (%) = 386.9 (12) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 386.9455, ber.: 386.9464 [M+Na]⁺.

C₁₃H₈F₃IO (364.10).

^t Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

1-(Hepta-1,6-diin-1-yl)-2-(2-(trifluormethyl)phenoxy)benzol (112d)

Eine Mischung aus 1-Iod-2-(2-(trifluormethyl)phenoxy)benzol (**102d**) (318 mg, 874 μmol , 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (**150b**) (700 μL , 564 mg, 6.12 mmol, 7.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.7 mg, 43.7 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (10.4 mg, 87.4 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (8 mL) wurde 17 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112d** als gelbes Öl (237 mg, 722 μmol , 83%) in leicht verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.42$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 241 (4.205), 252 (4.205), 275 (3.588).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1583, 1556, 1486, 1454, 1367, 1350, 1319, 1255, 1223, 1202, 1165, 1074, 979, 864, 831, 803, 759, 747, 727, 687, 670, 638, 519.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.56 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.89 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.08 (td, $J = 7.1, 2.6$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.36 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 3-H), 7.01 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.09 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.13 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 5-H), 7.28 (td, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.38 (m_C, 1 H, 5'-H), 7.44 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H), 7.64 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 3'-H).

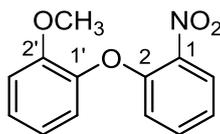
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.4 (C-5''), 18.5 (C-3''), 27.3 (C-4''), 68.6 (C-7''), 76.1 (C-6''), 83.5 (C-2''), 94.9 (C-1''), 116.8 (C-3), 117.3 (C-1), 119.8 (q, $J = 31.3$ Hz, C-2'), 120.8 (C-6'), 121.8 (C-4'), 123.4 (q, $J = 272.2$ Hz, CF_3), 124.7 (C-5), 127.0 (q, $J = 5.0$ Hz, C-3'), 129.1 (C-4), 132.9 (C-5'), 133.6 (C-6), 155.5, 155.6 (C-2, C-1').

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -62.0 (s, CF_3).

MS (ESI): m/z (%) = 329.1 (48) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 351.1 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 329.1148, ber.: 329.1148 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}$ (328.33).

1-Methoxy-2-(2-nitrophenoxy)benzol (148e)^u

Eine Mischung aus 2-Methoxyphenol (**147e**) (1.80 mL, 2.00 g, 16.1 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (1.70 mL, 2.27 g, 16.1 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (4.45 g, 32.2 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (40 mL) wurde 20 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung mit H_2O (100 mL) versetzt, filtriert und der abfiltrierte Feststoff in CH_2Cl_2 gelöst. Das Filtrat wurde mit MTBE extrahiert (3×100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um Biarylether **148e** als gelbes Öl (3.96 g, 16.1 mmol, quant.) in leicht verunreinigter Form zu erhalten.

DC: $R_f = 0.35$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (4.720), 264 (3.749), 319 (3.463).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1606, 1584, 1523, 1496, 1480, 1471, 1455, 1439, 1349, 1305, 1263, 1231, 1197, 1175, 1163, 1147, 1111, 1089, 1043, 1018, 883, 846, 801, 770, 746, 738, 694, 665.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 6.80 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 1 H), 6.94 (td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H), 6.99 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H), 7.06 (dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, 1 H), 7.08 (td, $J = 7.9, 1.2$ Hz, 1 H), 7.18 (td, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1 H), 7.39 (ddd, $J = 8.7, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H) 7.92 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1 H).

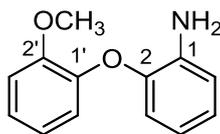
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 55.9 (OCH_3), 113.2, 118.1, 121.3, 121.8, 122.0, 125.6, 126.3, 133.9, 140.0, 143.3, 151.3, 151.7.

MS (ESI): m/z (%) = 246.1 (100) $[M+H]^+$, 263.1 (94) $[M+NH_4]^+$, 268.1 (92) $[M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 246.0763, ber.: 246.0761 $[M+H]^+$.

$C_{13}H_{11}NO_4$ (245.23).

^u J. A. De la Fuente, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 5208–5221.

2-(2-Methoxyphenoxy)anilin (149e)^v

Konz. HCl (50 mL) und anschließend konz. AcOH (50 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 1-Methoxy-2-(2-nitrophenoxy)benzol (**148e**) (3.95 g, 17.0 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (100 mL) hinzugefügt. Zinkpulver (33.3 g, 510 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise zugegeben, die Lösung auf RT erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 33%ige wässr. NH₃-Lösung (200 mL) wurde hinzutropft. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 300 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* lieferte Amin **149e** als braunen Feststoff (3.39 g, 15.7 mmol, 92%) in leicht verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 196 (4.681), 279 (3.612).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3446, 3360, 1627, 1592, 1580, 1493, 1452, 1438, 1329, 1299, 1249, 1210, 1190, 1181, 1162, 1149, 1113, 1042, 1024, 883, 785, 745, 722, 681, 671, 586, 572, 551, 530.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.71 (s_{br}, 2 H, NH₂), 3.86 (s, 3 H, OCH₃), 6.67 (ddd, $J = 7.9, 7.4, 1.5$ Hz, 1 H, 4-H), 6.76 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 1 H, 3-H), 6.81 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1 H, 6-H), 6.84–6.87 (m, 2 H, 5'-H, 6'-H), 6.92 (td, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 5-H), 6.97 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.05 (dt, $J = 8.0, 4.4$ Hz, 1 H, 4'-H).

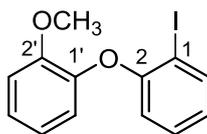
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 56.0 (OCH₃), 112.6 (C-3'), 116.4 (C-6), 118.5, 118.8, 118.8 (C-3, C-4, C-5'/C-6'), 121.0 (C-5'/C-6'), 123.9 (C-4'), 124.1 (C-5), 137.6 (C-1), 144.3 (C-2), 145.8 (C-1'), 150.5 (C-2').

MS (ESI): m/z (%) = 216.1 (100) [M+H]⁺, 238.1 (13) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 216.1018, ber.: 216.1019 [M+Na]⁺.

C₁₃H₁₃NO₂ (215.25).

^v Für Originalvorschrift siehe: F. Wen, H. Zhang, Z. Yu, H. Jin, Q. Yang, T. Hou, *Pestic. Biochem. Physiol.* **2010**, *98*, 248–253.

1-Iod-2-(2-methoxyphenoxy)benzol (102e)^w

Eine Lösung von KI (5.18 g, 31.2 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO₂ (2.15 g, 31.2 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (50 mL) wurde zu einer Lösung von 2-(2-Methoxyphenoxy)anilin (**149e**) (3.11 g, 15.6 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (8.90 g, 46.8 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (100 mL) getropft und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (100 mL) gewaschen und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden *in vacuo* eingengt, in CH₂Cl₂ (200 mL) gelöst, mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/EtOAc, 100:1→50:1) lieferte Aryliodid **102e** als gelbes Öl (4.54 g, 13.9 mmol, 89%).

DC: *R*_f = 0.33 (*n*-Pentan/EtOAc, 100:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ε) = 275 (3.697).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1600, 1572, 1497, 1462, 1437, 1304, 1258, 1222, 1197, 1174, 1158, 1109, 1040, 1017, 878, 802, 770, 741, 712, 646.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 6.66 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1 H, 3-H), 6.75–6.82 (m, 1 H, 5-H), 6.88–6.93 (m, 2 H, 5'-H, 6'-H), 6.97–7.02 (m, 1 H, 3'-H), 7.13 (ddd, *J* = 8.1, 5.2, 3.9 Hz, 1 H, 4'-H), 7.19 (ddd, *J* = 8.1, 7.3, 1.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.81 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1 H, 6-H).

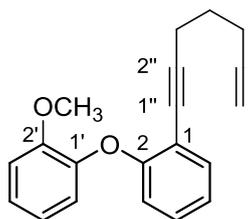
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 56.2 (OCH₃), 87.1 (C-1), 113.2 (C-3'), 116.8 (C-3), 120.7, 121.1 (C-5', C-6'), 124.3 (C-5), 125.1 (C-4'), 129.3 (C-4), 139.6 (C-6), 144.9 (C-1'), 151.2 (C-2'), 157.1 (C-2).

MS (ESI): *m/z* (%) = 349.0 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): *m/z* = gef.: 348.9699, ber.: 348.9696 [M+Na]⁺.

C₁₃H₁₁IO₂ (326.13).

^w Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

1-(Hepta-1,6-diin-1-yl)-2-(2-methoxyphenoxy)benzol (112e)

Eine Mischung aus 1-Iod-2-(2-methoxyphenoxy)benzol (**102e**) (285 mg, 874 μmol , 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (**150b**) (700 μL , 564 mg, 6.12 mmol, 7.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.7 mg, 43.7 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (10.4 mg, 87.4 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (8 mL) wurde 17 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/Toluol, 1:1) lieferte Dialkin **112e** als gelbes Öl (193 mg, 669 μmol , 77%).

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/Toluol, 1:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 252 (4.142), 279 (3.630), 297 (3.505).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1498, 1485, 1443, 1300, 1260, 1216, 1189, 1175, 1158, 1115, 1041, 1024, 929, 874, 842, 745, 636, 554.

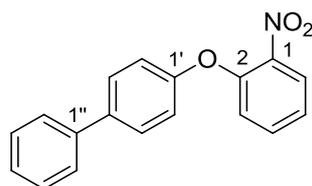
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.69 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.92 (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.23 (td, $J = 7.1, 2.6$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.46 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 3.85 (s, 3 H, OCH_3), 6.77 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H, 3-H), 6.82 (dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.87 (td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 5'-H), 6.97 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.00 (dd, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 5-H), 7.06 (ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.16 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.41 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.4 (C-5''), 18.8 (C-3''), 27.5 (C-4''), 56.1 (OCH_3), 68.6 (C-7''), 76.9 (C-6''), 83.8 (C-2''), 93.9 (C-1''), 112.9 (C-3'), 115.4 (C-1), 117.8 (C-3), 119.5 (C-6'), 121.0 (C-5'), 122.8 (C-5), 124.2 (C-4'), 128.8 (C-4), 133.5 (C-6), 145.9 (C-1'), 150.7 (C-2'), 157.7 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 291.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 308.2 (100) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 313.1 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 291.1380, ber.: 291.1380 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.36).

4-Phenyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (148f)^x

Eine Mischung aus 4-Phenylphenol (**147f**) (2.42 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (1.49 mL, 2.00 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (3.93 g, 28.4 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (40 mL) wurde 20 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung in Eiswasser (200 mL) gegeben und mit MTBE extrahiert (3×200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um Biarylether **148f** als gelben Feststoff (3.98 g, 13.7 mmol, 96%) zu erhalten.

DC: $R_f = 0.52$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 202 (4.745), 256 (4.417).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1589, 1527, 1477, 1449, 1357, 1264, 1240, 883, 826, 764, 699, 659.

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.08 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.09–7.12 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.20 (ddd, $J = 8.3, 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 4-H), 7.31–7.36 (m, 1 H, 4''-H), 7.40–7.45 (m, 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.51 (ddd, $J = 8.5, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.54–7.57 (m, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.56–7.61 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.95 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1 H, 3-H).

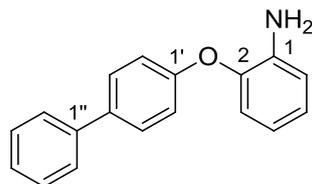
¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 119.4 (C-3', C-5'), 120.7 (C-6), 123.3 (C-4), 125.8 (C-3), 127.0 (C-3'', C-5''), 127.4 (C-4''), 128.7 (C-2', C-6'), 128.9 (C-2'', C-6''), 134.2 (C-5), 137.8 (C-1''), 140.3 (C-4'), 141.5 (C-2), 150.7 (C-1), 155.4 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 314.1 (66) $[M+Na]^+$, 605.2 (100) $[2M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 314.0790, ber.: 314.0788 $[M+Na]^+$.

C₁₈H₁₃NO₃ (291.13).

^x Für Originalvorschrift siehe: K. Gao, C.-B. Yu, W. Li, Y.-G. Zhou, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7845–7847.

4-Phenyl-1-(2-aminophenoxy)benzol (149f)

Konz. AcOH (75 mL) und anschließend konz. HCl (75 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 4-Phenyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (**148f**) (3.97 g, 13.6 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (50 mL) hinzugefügt. Zinkpulver (26.7 g, 408 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise zugegeben, die Lösung wurde auf RT erwärmt und 17.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 33%ige wässr. NH₃-Lösung (300 mL) hinzugegeben. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* lieferte Amin **149f** als gelben Feststoff (3.29 g, 12.6 mmol, 93%).

DC: $R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 201 (4.799), 258 (4.332).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1617, 1503, 1481, 1229, 1196, 1166, 834, 762, 748, 736, 689.

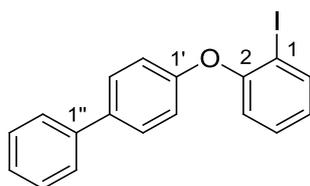
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.96 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.76 (ddd, $J = 8.0, 7.4, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 6.86 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 3-H), 6.93 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1 H, 6-H), 7.00 (ddd, $J = 7.9, 7.4, 1.4$ Hz, 1 H, 4-H), 7.02–7.06 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.30–7.33 (m, 1 H, 4''-H), 7.40–7.44 (m, 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.50–7.57 (m, 4 H, 2'-H, 6'-H, 3''-H, 5''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 116.7 (C-3), 117.3 (C-3', C-5'), 119.1 (C-5), 120.2 (C-6), 124.9 (C-4), 126.8 (C-3'', C-5''), 126.9 (C-4''), 128.3 (C-2', C-6'), 128.7 (C-2'', C-6''), 135.7 (C-1''), 138.2 (C-2), 140.5 (C-4'), 143.1 (C-1), 156.9 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 262.1 (100) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 262.1233, ber.: 262.1226 [M+H]⁺.

C₁₈H₁₅NO (261.32).

4-Phenyl-1-(2-iod)benzol (102f)^y

Eine Lösung von KI (5.22 g, 31.4 mmol, 2.50 Äq.) und NaNO₂ (1.76 g, 25.2 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (50 mL) wurde zu einer Lösung von 4-Phenyl-1-(2-aminophenoxy)benzol (**149f**) (3.28 g, 12.6 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (7.16 g, 37.7 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (300 mL) gegeben und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (300 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden *in vacuo* eingeeengt, in CH₂Cl₂ (200 mL) gelöst, mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte Aryliodid **102f** als gelben Feststoff (3.56 g, 9.60 mmol, 76%).

DC: $R_f = 0.38$ (*n*-Pentan).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 201 (4.797), 260 (4.399).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1511, 1483, 1461, 1436, 1229, 1167, 1018, 835, 758, 695.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.89 (ddd, $J = 8.7, 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 4-H), 6.96 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 1 H, 6-H), 7.01–7.05 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.27–7.35 (m, 2 H, 5-H, 4''-H), 7.40–7.44 (m, 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.54–7.57 (m, 4 H, 2'-H, 6'-H, 3''-H, 5''-H), 7.87 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H, 3-H).

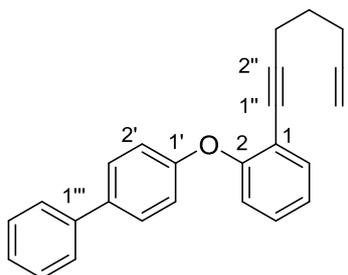
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 89.0 (C-2), 118.5 (C-3', C-5'), 119.6 (C-6), 125.4 (C-4), 126.8 (C-3'', C-5''), 127.0 (C-4''), 128.4 (C-2', C-6'), 128.7 (C-2'', C-6''), 129.6 (C-5), 136.4 (C-1''), 139.8 (C-3), 140.4 (C-4'), 156.3 (C-1', C-1).

MS (EI): m/z (%) = 372.0 (100) [M+H]⁺.

HRMS (EI): m/z = gef.: 372.0020, ber.: 372.0011 [M]⁺.

C₁₈H₁₃IO (372.21).

^y Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

4-(2-(Hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)-1,1'-biphenyl (112f)

Eine Mischung aus 4-Phenyl-1-(2-iod)benzol (**102f**) (325 mg, 874 μmol , 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (**150b**) (500 μL , 403 mg, 4.37 mmol, 5.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.7 mg, 43.7 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (10.4 mg, 87.4 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (8 mL) wurde 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112f** als gelbes Öl (203 mg, 603 μmol , 69%).

DC: $R_f = 0.18$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 205 (4.765), 252 (4.507).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1514, 1481, 1444, 1266, 1252, 1224, 1168, 1105, 871, 835, 760, 697, 635.

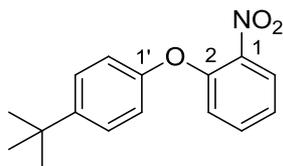
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.65 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.90 (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.19 (td, $J = 7.1, 2.7$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.45 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.95–7.04 (m, 3 H, 3-H, 2'-H, 6'-H), 7.09 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 5-H), 7.26 (ddd, $J = 8.4, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.31 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H, 4'''-H), 7.41 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H, 3'''-H, 5'''-H), 7.46 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6-H), 7.50–7.59 (m, 4 H, 3'-H, 5'-H, 2'''-H, 6'''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.5 (C-5''), 18.7 (C-3''), 27.5 (C-4''), 68.7 (C-7''), 76.8 (C-6''), 83.6 (C-2''), 94.4 (C-1''), 116.6 (C-1), 117.9 (C-2', C-6'), 119.9 (C-3), 123.7 (C-5), 126.8 (C-4''', C-2''', C-6'''), 128.2 (C-3', C-5'), 128.6 (C-3''', C-5'''), 129.0 (C-4), 133.6 (C-6), 135.7 (C-4'), 140.5 (C-1'''), 156.8, 157.1 (C-2, C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 337.2 (58) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 359.1 (79) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 337.1580, ber.: 337.1587 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}$ (336.43).

4-tert-Butyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (148g)^z

Eine Mischung aus 4-(*tert*-Butyl)phenol (**147g**) (2.13 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (1.49 mL, 2.00 g, 14.2 mmol, 1.00 Äq.) und K₂CO₃ (3.93 g, 28.4 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (40 mL) wurde 20 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung in Eiswasser (200 mL) gegeben und mit MTBE extrahiert (3 × 200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um Biarylether **148g** als gelben Feststoff (3.40 g, 12.5 mmol, 88%) zu erhalten.

DC: $R_f = 0.58$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 319 (3.370).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1595, 1525, 1506, 1477, 1409, 1348, 1242, 1170, 884, 833, 546.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.31 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.92–7.02 (m, 3 H, 6-H, 2'-H, 6'-H), 7.10–7.18 (m, 1 H, 4-H), 7.33–7.41 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.46 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.91 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 1 H, 3-H).

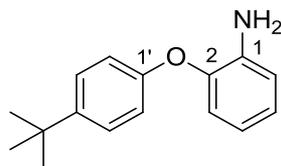
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.5 (C(CH₃)₃), 34.5 (C(CH₃)₃), 118.8 (C-2', C-6'), 120.0 (C-6), 122.6 (C-4), 125.5 (C-3), 126.8 (C-3', C-5'), 133.9 (C-5), 141.1 (C-2), 147.5 (C-4'), 151.1 (C-1), 153.1 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 289.2 (64) [M+NH₄]⁺, 565.2 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 294.1107, ber.: 294.1101 [M+Na]⁺.

C₁₆H₁₇NO₃ (271.31).

^z Für Originalvorschrift siehe: J. C. Lee, J.-H. Choi, J.-S. Lee, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2004**, 25, 1117–1118.

4-tert-Butyl-1-(2-aminophenoxy)benzol (149g)^{aa}

Konz. AcOH (75 mL) und anschließend konz. HCl (75 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 4-tert-Butyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (**148g**) (3.97 g, 13.6 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (50 mL) hinzugefügt. Zinkpulver (26.7 g, 408 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise zugegeben, die Lösung auf RT erwärmt und 17.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 33%ige wässr. NH₃-Lösung (300 mL) hinzuge tropft. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* lieferte Amin **149g** als gelben Feststoff (2.96 g, 12.3 mmol, 98%).

DC $R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 282 (3.561).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1618, 1498, 1220, 1195, 831, 742, 578.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.31 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.99 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.71 (ddd, $J = 8.0, 7.4, 1.6$ Hz, 1 H, 3-H), 6.84 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 5-H), 6.85 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H, 4-H), 6.88–6.93 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.95 (ddd, $J = 7.9, 7.4, 1.4$ Hz, 1 H, 6-H), 7.28–7.35 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H).

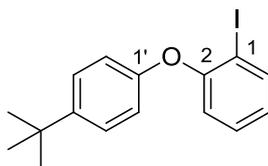
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.6 (C(CH₃)₃), 34.3 (C(CH₃)₃), 116.6 (C-5), 116.7 (C-2', C-6'), 119.0 (C-3), 119.8 (C-4), 124.5 (C-6), 126.4 (C-3', C-5'), 137.9 (C-2), 143.6 (C-1), 145.4 (C-4'), 154.8 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 242.2 (100) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 242.1544, ber.: 242.1539 [M+Na]⁺.

C₁₆H₁₉NO (241.33).

^{aa} Für Originalvorschrift siehe: F. Wen, H. Zhang, Z. Yu, H. Jin, Q. Yang, T. Hou, *Pestic. Biochem. Physiol.* **2010**, *98*, 248–253.

4-tert-Butyl-1-(2-iod)benzol (102g)^{bb}

Eine Lösung von KI (5.06 g, 30.5 mmol, 2.50 Äq.) und NaNO₂ (1.68 g, 24.4 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (50 mL) wurde zu einer Lösung von 4-tert-Butyl-1-(2-aminophenoxy)benzol (**149g**) (2.95 g, 12.2 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (6.96 g, 36.6 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (300 mL) gegeben und 2.5 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (200 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden *in vacuo* eingengt, in CH₂Cl₂ (200 mL) gelöst, mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte Aryliodid **102g** als farbloses Öl (2.81 g, 7.99 mmol, 66%).

DC $R_f = 0.27$ (*n*-Pentan/EtOAc, 100:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 275 (3.432).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1506, 1462, 1232, 1171, 1017, 830, 750, 544.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.31 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.83 (td, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1 H, 4-H), 6.86 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 6-H), 6.88–6.93 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.22–7.27 (m, 1 H, 5-H), 7.31–7.36 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.83 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H, 3-H).

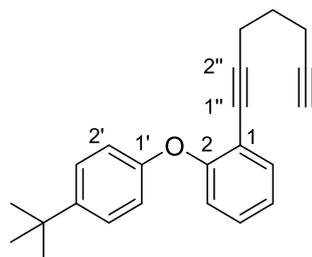
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.5 (C(CH₃)₃), 34.4 (C(CH₃)₃), 88.5 (C-2), 118.0 (C-2'), C-6'), 118.8 (C-6), 124.9 (C-4), 126.5 (C-3', C-5'), 129.4 (C-5), 139.7 (C-3), 146.3 (C-4'), 154.2 (C-1'), 156.8 (C-1).

MS (EI): m/z (%) = 337.0 (100) [M-CH₃]⁺, 352.0 (57) [M]⁺.

HRMS (EI): m/z = gef.: 352.0322, ber.: 352.0324 [M]⁺.

C₁₆H₁₇IO (352.22).

^{bb} Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

1-(4-(*tert*-Butyl)phenoxy)-2-(hepta-1,6-diin-1-yl)benzol (112g)

Eine Mischung aus 4-*tert*-Butyl-1-(2-iod)benzol (**102g**) (308 mg, 874 μmol , 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (**150b**) (500 μL , 403 mg, 4.37 mmol, 5.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.7 mg, 43.7 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (10.4 mg, 87.4 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (8 mL) wurde 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112g** als gelbes Öl (162 mg, 512 μmol , 59%).

DC: $R_f = 0.34$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 205 (4.589), 251 (4.252), 287 (3.525).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2957, 1507, 1485, 1444, 1253, 1227, 1172, 1105, 875, 831, 755, 635, 546.

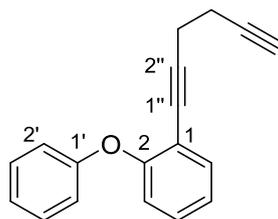
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.30 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.65 (p, $J = 7.1$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.92 (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.19 (td, $J = 7.1, 2.6$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.45 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.88 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.03 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 7.21 (ddd, $J = 8.4, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.31 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.42 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.5 (C-5''), 18.8 (C-3''), 27.5 (C-4''), 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.7 (C-7''), 76.9 (C-6''), 83.7 (C-2''), 94.0 (C-1''), 116.2 (C-1), 117.5 (C-2', C-6'), 119.2 (C-3), 123.2 (C-5), 126.3 (C-3', C-5'), 128.9 (C-4), 133.5 (C-6), 145.6 (C-4'), 155.0 (C-1'), 157.4 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 317.2 (38) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 339.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 317.1896, \text{ber.}: 317.1900$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$ (316.44).

1-(Hexa-1,5-diin-1-yl)-2-phenoxybenzol (112h)

Eine Mischung aus 1-Iod-2-phenoxybenzol (**102a**) (200 mg, 675 μmol , 1.00 Äq.), 1,5-Hexadiin (**150a**) (50% in *n*-Pentan, 656 μL , 3.38 mmol, 5.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (23.7 mg, 33.8 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (8.06 mg, 6.75 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (6 mL) wurde 19 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112h** als gelbes Öl (102 mg, 414 μmol , 61%).

DC: $R_f = 0.37$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 195 (4.754), 240 (4.234), 252 (4.223), 271 (3.324), 279 (3.362), 289 (3.408), 297 (3.308).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3291, 1589, 1572, 1482, 1443, 1249, 1221, 1162, 1105, 1072, 1022, 883, 870, 854, 798, 749, 689, 635.

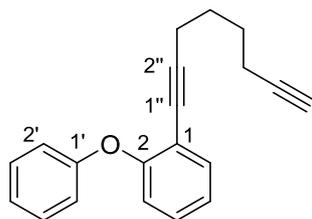
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.95 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 6''-H), 2.29–2.35 (m, 2 H, 3''-H₂), 2.54 (dd, $J = 8.4, 6.7$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 6.91 (dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, 1 H, 3-H), 6.96 (dd, $J = 8.7, 1.0$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.02–7.08 (m, 2 H, 5-H, 4'-H), 7.20–7.25 (m, 1 H, 4-H), 7.30 (dd, $J = 8.6, 7.4$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.44 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.6 (C-4''), 19.7 (C-3''), 69.2 (C-6''), 77.1 (C-5''), 82.7 (C-2''), 93.1 (C-1''), 116.2 (C-1), 118.1 (C-2', C-6'), 119.5 (C-3), 122.8, 123.5 (C-5, C-4'), 129.2 (C-4), 129.5 (C-3', C-5'), 133.8 (C-6), 157.3 (C-1'), 157.5 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 247.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 269.1 (47) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 247.1118, ber.: 247.1117 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ (246.30).

1-(Octa-1,7-diin-1-yl)-2-phenoxybenzol (112i)

Eine Mischung aus 1-Iod-2-phenoxybenzol (**102a**) (1.00 g, 3.38 mmol, 1.00 Äq.), 1,7-Octadiin (**150c**) (1.78 mL, 1.42 g, 13.4 mmol, 3.96 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (94.1 mg, 134 μmol, 0.04 Äq.) und CuI (31.9 mg, 134 μmol, 0.06 Äq.) in entgastem NEt₃ (20 mL) wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112i** als gelbes Öl (629 mg, 2.29 mmol, 68%) in verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 205 (4.514), 241 (4.202), 252 (4.200), 271 (3.337), 279 (3.359), 288 (3.371).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3293, 2942, 1589, 1572, 1482, 1444, 1251, 1221, 1162, 1105, 871, 798, 749, 689, 631.

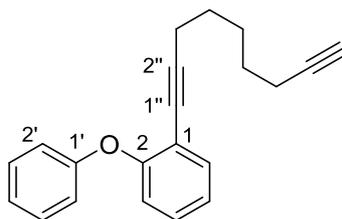
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.49–1.59 (m, 4 H, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.91 (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 8''-H), 2.12 (td, $J = 6.7, 2.6$ Hz, 2 H, 6''-H₂), 2.31–2.38 (m, 2 H, 3''-H₂), 6.88–6.97 (m, 3 H, 3-H, 2'-H, 6'-H), 7.01–7.11 (m, 2 H, 5-H, 4'-H), 7.22 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.29 (dd, $J = 8.7, 7.4$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.0 (C-6''), 19.1 (C-3''), 27.3, 27.4 (C-4'', C-5''), 68.4 (C-8''), 76.5 (C-7''), 84.2 (C-2''), 94.9 (C-1''), 116.8 (C-1), 117.7 (C-2', C-6'), 119.7 (C-3), 122.6, 123.6 (C-5, C-4'), 128.9 (C-4), 129.4 (C-3', C-5'), 133.5 (C-6), 156.9 (C-1'), 157.5 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 275.1 (100) [M+H]⁺, 297.1 (59) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 275.1435, ber.: 275.1430 [M+H]⁺.

C₂₀H₁₈O (274.36).

1-(Nona-1,8-diin-1-yl)-2-phenoxybenzol (112j)

Eine Mischung aus 1-Iod-2-phenoxybenzol (**102a**) (1.00 g, 3.38 mmol, 1.00 Äq.), 1,8-Nonadiin (2.02 mL, 1.61 g, 13.4 mmol, 3.96 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (94.1 mg, 134 µmol, 0.04 Äq.) und CuI (31.9 mg, 134 µmol, 0.06 Äq.) in entgastem NEt₃ (20 mL) wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/Toluol, 5:1) lieferte Dialkin **112j** als gelbes Öl (649 mg, 2.25 mmol, 67%).

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/Toluol, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 204 (4.486), 241 (4.170), 252 (4.276), 271 (3.332), 279 (3.347), 288 (3.351).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3293, 2937, 1589, 1482, 1444, 1251, 1222, 1162, 1105, 868, 798, 750, 689, 630.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.39–1.52 (m, 6 H, 4''-H₂, 5''-H₂, 6''-H₂), 1.92 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 9''-H), 2.12 (td, $J = 7.0, 2.7$ Hz, 2 H, 7''-H₂), 2.33 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.92 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 3-H), 6.94–6.97 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.06 (tt, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 2 H, 5-H, 4'-H), 7.22 (ddd, $J = 8.1, 7.4, 1.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.27–7.33 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.44 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.3 (C-7''), 19.5 (C-3''), 27.9, 28.0, 28.1 (C-4'', C-5'', C-6''), 68.2 (C-9''), 76.3 (C-8''), 84.5 (C-2''), 95.3 (C-1''), 116.8 (C-1), 117.8 (C-2', C-6'), 119.6 (C-3), 122.6, 123.5 (C-5, C-4'), 128.9 (C-4), 129.4 (C-3', C-5'), 133.5 (C-6), 156.9 (C-1'), 157.5 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 289.2 (94) [M+H]⁺, 311.1 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 289.1590, ber.: 289.1587 [M+H]⁺.

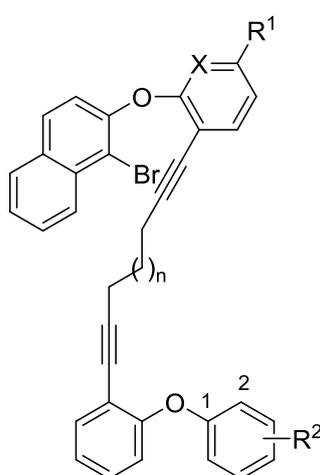
C₂₁H₂₀O (288.38).

6.3.3 Synthese der Dialkine **151b-k** durch die Sonogashira-Reaktion

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Dialkine 151b-k (Sonogashira-Reaktion):

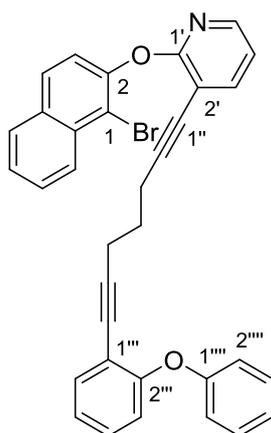
Eine Mischung aus Aryliodid **111** (1.00 Äq.), Dialkin **112** (1.10 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.05 Äq.) und CuI (0.10 Äq.) in entgastem NEt₃ ($c = 0.04$ mol/L) wurde 18–20.5 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült, das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt, um Dialkin **151** als gelbes Öl zu erhalten.

Tabelle 12: Synthese der Sonogashira-Produkte **151b-k**.



Eintrag	Substrate	R ¹	R ²	X	n	Produkt	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
1 ^[a,c]	111c, 112a	H	H	N	1	151b	151	79
2 ^[a,b]	111b, 112a	OMe	H	CH	1	151c	342	67
3	111a, 112b	H	2-F	CH	1	151d	95.2	77
4	111a, 112c	H	2-Me	CH	1	151e	81.4	66
5	111a, 112d	H	2-CF ₃	CH	1	151f	93.5	69
6	111a, 112e	H	2-OMe	CH	1	151g	89.2	71
7 ^[d]	111a, 112f	H	4-Ph	CH	1	151h	57.0	96
8 ^[d,e]	111a, 112g	H	4- <i>t</i> Bu	CH	1	151i	31.9	90
9 ^[c,e]	111a, 112h	H	H	CH	0	151j	132	76
10 ^[c]	111a, 112i	H	H	CH	2	151k	153	85

[a] **112** (1.25 Äq.); [b] $c = 0.1$ mol/L; [c] $c = 0.05$ mol/L; [d] $c = 0.02$ mol/L; [e] Reinheit laut ¹H-NMR ca. 90%.

2-((1-Bromnaphthalin-2-yl)oxy)-3-(7-(2-phenoxyphenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)pyridin (151b)

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 2:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \varepsilon$) = 208 (4.781), 226 (4.936), 287 (4.216).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1567, 1483, 1414, 1248, 1224, 797, 751, 690.

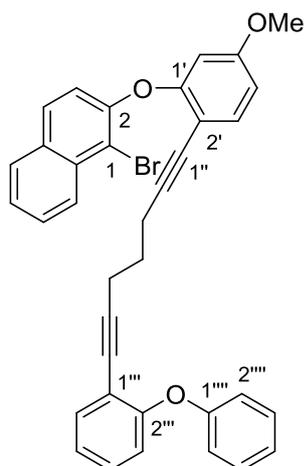
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.75 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.48 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 2.52 (dt, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 6.88–6.98 (m, 4 H, 4'-H, 3'''-H, 2''''-H, 6''''-H), 6.99–7.08 (m, 2 H, 5'''-H, 4''''-H), 7.21 (ddd, $J = 8.1, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4'''-H), 7.28 (dd, $J = 8.6, 7.3$ Hz, 2 H, 3''''-H, 5''''-H), 7.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.42 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 6''-H), 7.48 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.54–7.63 (m, 1 H, 7-H), 7.75 (dd, $J = 7.5, 1.9$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.84 (dd, $J = 8.6, 1.9$ Hz, 2 H, 4-H, 5-H), 7.95 (dd, $J = 4.9, 1.9$ Hz, 1 H, 5'-H), 8.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.7 (C-3'', C-5''), 27.5 (C-4''), 75.1 (C-2''), 76.7 (C-6''), 94.4 (C-7''), 96.1 (C-1''), 108.9 (C-2'), 115.0 (C-1), 116.6 (C-1'''), 117.7 (C-2''', C-6'''), 118.1 (C-4'), 119.7, 122.6, 122.7 (C-3, C-3''', C-5'''/C-4'''), 123.5 (C-5'''/C-4'''), 125.8 (C-6), 126.9 (C-8), 127.4 (C-7), 128.1, 128.5 (C-4, C-5), 128.9 (C-4'''), 129.5 (C-3''', C-5'''), 132.0 (C-4a), 133.0 (C-8a), 133.6 (C-6'''), 142.3 (C-3'), 145.6 (C-5'), 149.1 (C-2), 156.9 (C-2''), 157.5 (C-1'''), 162.6 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 560.1 (64) [$\text{M}^{(81}\text{Br})+\text{H}$] $^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 558.1066 [$\text{M}^{(79}\text{Br})+\text{H}$] $^+$, ber.: 558.1063 [$\text{M}^{(79}\text{Br})+\text{H}$] $^+$; gef.: 560.1050 [$\text{M}^{(81}\text{Br})+\text{H}$] $^+$, ber.: 560.1045 [$\text{M}^{(81}\text{Br})+\text{H}$] $^+$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{BrNO}_2$ (558.46).

1-Brom-2-(5-methoxy-2-(7-(2-phenoxyphenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151c)

DC: $R_f = 0.33$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 194 (5.122), 232 (4.923), 283 (4.074), 318 (3.227), 332 (3.221), 402 (1.991), 502 (1.451).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1735, 1609, 1594, 1562, 1498, 1482, 1459, 1441, 1425, 1371, 1354, 1329, 1310, 1289, 1272, 1252, 1221, 1191, 1118, 1103, 1072, 1035, 993, 958, 801, 749, 689, 671, 644, 527.

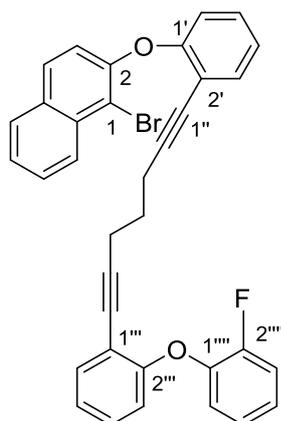
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.44 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.22 (td, $J = 6.9, 4.7$ Hz, 4 H, 3''-H₂, 5''-H₂), 3.71 (s, 3 H, OMe), 6.42 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.62 (dd, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 1 H, 4'-H), 6.90 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 3 H, 3'''-H, 3''''-H, 5''''-H), 7.02 (dt, $J = 11.8, 7.5$ Hz, 2 H, 5'''-H, 4''''-H), 7.06 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.20 (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1 H, 4'''-H), 7.25 (dd, $J = 8.6, 7.3$ Hz, 2 H, 2''''-H, 6''''-H), 7.33–7.40 (m, 2 H, 3'-H, 6'''-H), 7.43 (td, $J = 7.3, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.56 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.6 (C-3'', C-5''), 27.5 (C-4''), 55.5 (OMe), 76.0 (C-1''), 76.5 (C-7''), 93.3, 94.7 (C-2'', C-6''), 105.1 (C-6'), 108.4 (C-2'), 109.4 (C-4'), 112.0 (C-1), 116.8 (C-1'''), 117.8 (C-3''', C-5'''), 119.0 (C-3), 119.7 (C-3'''), 122.7, 123.6 (C-5''', C-4'''), 125.4 (C-6), 126.6 (C-8), 127.7 (C-7), 128.1 (C-4), 128.9 (C-5, C-4'''), 129.5 (C-2''', C-6'''), 131.1 (C-4a), 133.1 (C-8a), 133.7, 134.4 (C-3', C-6'''), 151.6 (C-2), 157.0 (C-2'''), 157.6 (C-1'''), 158.1 (C-1'), 160.3 (C-5').

MS (ESI): m/z (%) = 611.1 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 587.1217, ber.: 587.1216 [M(⁷⁹Br)+H]⁺; gef.: 589.1207, ber.: 589.1198 [M(⁸¹Br)+H]⁺.

C₃₆H₂₇BrO₃ (587.50).

1-Brom-2-(2-(7-(2-(2-fluorphenoxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151d)

DC: $R_f = 0.26$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 206 (4.835), 230 (4.929), 253 (4.604), 285 (4.071), 333 (3.210).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1594, 1572, 1498, 1484, 1457, 1443, 1427, 1371, 1354, 1328, 1255, 1230, 1201, 1156, 1106, 1034, 879, 864, 826, 808, 794, 776, 744, 642, 527.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.52 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.26 (dt, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 2.30 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H) (3''-H₂, 5''-H₂), 6.79–6.92 (m, 3 H), 6.95–7.23 (m, 8 H, 3-H), 7.33–7.47 (m, 3 H, 6-H), 7.57 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.26 (dd, $J = 8.6, 1.0$ Hz, 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.6, 18.6 (C-3'', C-5''), 27.4 (C-4''), 76.2, 76.3 (C-2'', C-6''), 94.8, 95.1 (C-1'', C-7''), 112.0 (C-1), 115.9, 116.2 (C-2', C-1'''), 116.8 (d, $J = 18.2$ Hz, 3''''-H), 118.1, 118.8, 119.0, 120.3, 123.5, 123.7, 124.0 (d, $J = 6.8$ Hz, C-4'''), 124.4 (d, $J = 3.9$ Hz, C-6'''), 125.3, 126.6 (C-8), 127.8 (C-7), 128.1 (C-5), 128.8 (C-4), 128.9, 128.9, 131.1, 133.2, 133.8, 133.8, 144.5 (d, $J = 11.1$ Hz, C-1''''), 151.8 (C-2), 153.6 (d, $J = 248.2$ Hz, C-2''''), 156.9, 157.0.

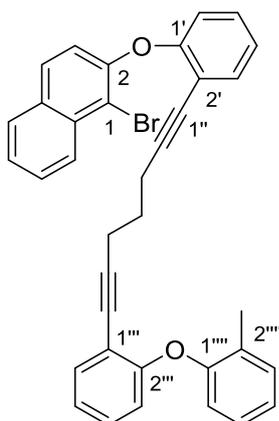
Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = –131.73 – –131.84 (m).

MS (ESI): m/z (%) = 594.1 (18) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 592.1273, \text{ber.}: 592.1282$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{NH}_4]^+$; $\text{gef.}: 594.1268, \text{ber.}: 594.1264$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{NH}_4]^+$.

$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{BrFO}_2$ (575.47).

1-Brom-2-(2-(7-(2-(2-tolyloxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151e)

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 195 (5.025), 230 (4.883), 252 (4.551), 286 (4.007), 341 (2.004), 426 (2.009).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1624, 1594, 1483, 1459, 1443, 1428, 1354, 1252, 1228, 1201, 1180, 1156, 1128, 1039, 989, 937, 875, 826, 807, 776, 745, 642, 527.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.54 (p, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.25 (s, 3 H, CH₃), 2.28–2.33 (m, 4 H, 3''-H₂, 5''-H₂), 6.73 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H), 6.76 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1 H, 3''''-H), 6.87 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1 H), 6.98 (qd, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 2 H, 5''''-H), 7.04–7.12 (m, 3 H, 3-H, 4''''-H), 7.13–7.24 (m, 3 H), 7.38 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 6''''-H), 7.42–7.49 (m, 2 H, 6-H), 7.58 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.73 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.79 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 5-H), 8.28 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 16.2 (CH₃), 18.6 (C-3'', C-5''), 27.5 (C-4''), 76.3, 76.6 (C-2'', C-6''), 94.1, 95.1 (C-1'', C-7''), 112.0 (C-1), 115.6, 116.2, 117.7, 118.3 (C-3''''), 118.7, 119.0, 122.6, 123.4, 123.7, 125.3, 126.6, 126.9, 127.7 (C-8), 128.1 (C-5), 128.8, 128.9, 128.9, 129.1, 131.1, 131.2, 133.2 (C-4a), 133.7, 133.8, 151.8 (C-2), 155.0 (C-1''''), 157.0, 157.8.

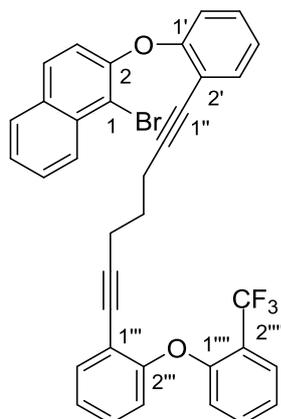
Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

MS (ESI): m/z (%) = 590.2 (6) [M+NH₄]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 588.1524, ber.: 588.1533 [M(⁷⁹Br)+NH₄]⁺; gef.: 590.1506, ber.: 590.1515 [M(⁸¹Br)+NH₄]⁺.

C₃₆H₂₇BrO₂ (571.50).

1-Brom-2-(2-(7-(2-(2-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151f)



DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 194 (5.200), 230 (4.913), 252 (4.568), 283 (4.074), 319 (3.217), 333 (3.197).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1609, 1593, 1484, 1458, 1443, 1428, 1355, 1319, 1268, 1253, 1230, 1199, 1157, 1130, 1112, 1054, 1035, 989, 938, 876, 825, 804, 775, 748, 648, 525.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.39 (p, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.14 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.16 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3''''-H), 6.85 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 3'''-H), 6.99 (dd, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.03–7.04 (m, 1 H, 5''''-H), 7.03 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, 3-H), 7.07 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5'''-H), 7.10 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.21 (ddd, $J = 8.4, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4'''-H), 7.26 (ddd, $J = 8.4, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.32 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 4''''-H), 7.38 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.41–7.48 (m, 2 H, 6-H, 6'''-H), 7.54–7.63 (m, 2 H, 7-H, 6''''-H), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.26 (dd, $J = 8.6, 0.9$ Hz, 1 H, 8-H).

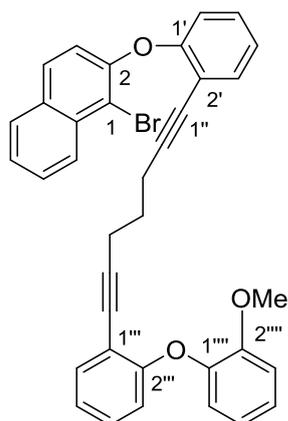
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.4 (C-3'', C-5''), 27.2 (C-4''), 75.9 (C-2''), 76.2 (C-6''), 95.0 (C-7''), 95.3 (C-1''), 112.0 (C-1), 116.2 (C-1'''), 116.7 (C-3''''), 117.5 (C-2'), 118.7 (C-6'''), 119.0 (C-3), 119.7 (q, $J = 31.6$ Hz, C-2''''), 120.9 (C-3'), 121.8 (C-5''''), 123.5 (q, $J = 272.8$ Hz, CF₃), 123.7 (C-5'''), 124.7 (C-5'), 125.4 (C-6), 126.5 (C-8), 127.1 (q, $J = 5.1$ Hz, C-6''''), 127.8 (C-7), 128.1 (C-5), 128.9, 128.9, 129.1 (C-4, C-4', C-4'''), 131.1 (C-4a), 133.0 (C-4''''), 133.2 (C-8a), 133.7, 133.8 (C-6', C-3'''), 151.8 (C-2), 155.5 (C-1'), 155.8 (q, $J = 1.8$ Hz, C-1''''), 157.0 (C-2''').

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 61.9 (s).

MS (ESI): m/z (%) = 644.1 (9) [M+NH₄]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 642.1240, ber.: 642.1250 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{NH}_4]^+$; gef.: 644.1233, ber.: 644.1232 $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{NH}_4]^+$.

C₃₆H₂₄BrF₃O₂ (625.47).

1-Brom-2-(2-(7-(2-(2-methoxyphenoxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151g)

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/MTBE, 20:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 208 (4.891), 231 (4.959), 252 (4.6280), 282 (4.155), 319 (3.244), 333 (3.239).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1594, 1572, 1498, 1484, 1458, 1442, 1428, 1354, 1253, 1229, 1216, 1200, 1175, 1157, 1113, 1040, 1025, 989, 936, 874, 826, 775, 743, 641, 527.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.52 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.29 (dt, $J = 14.1, 7.0$ Hz, 4 H, 3''-H₂, 5''-H₂), 3.81 (s, 3 H, OMe), 6.78 (td, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 2 H, 6''-H, 6''''-H), 6.83 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 5''''-H), 6.85 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 1 H, 3''''-H), 6.94 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 3''''-H), 6.97 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.01–7.04 (m, 1 H, 4''''-H), 7.05 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 3-H), 7.07 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1 H, 5''''-H), 7.14–7.17 (m, 1 H, 5'-H), 7.21 (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.36 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.44 (td, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 2 H, 6-H, 6''-H), 7.58 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.73 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.78 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1 H, 5-H), 8.27 (dd, $J = 8.5, 1.1$ Hz, 1 H, 8-H).

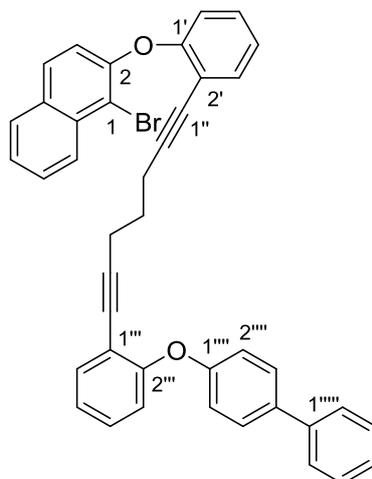
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.6, 18.7 (C-3'', C-5''), 27.5 (C-4''), 56.1 (OMe), 76.2 (C-2''), 76.7 (C-6''), 94.2, 95.2 (C-1'', C-7''), 112.1 (C-1), 112.9 (C-3''''), 115.6 (C-2'), 116.2 (C-1'''), 117.9 (C-6'/C-6'''), 118.7 (C-3'''), 119.1 (C-3), 119.3 (C-6'/C-6'''), 120.9 (C-5'''), 122.8 (C-4'), 123.7 (C-5'''), 124.0 (C-4'''), 125.4 (C-6), 126.5 (C-8), 127.8 (C-7), 128.1 (C-5), 128.7 (C-5'), 128.8 (C-4'''), 128.9 (C-4), 131.1 (C-4a), 133.1 (C-8a), 133.6 (C-3'), 133.8 (C-6'/C-6'''), 145.9 (C-1'''), 150.6 (C-2'''), 151.7 (C-2), 157.0 (C-2'''), 157.6 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 606.1 (32) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 587.1205, \text{ber.}: 587.1216$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$; $\text{gef.}: 589.1174, \text{ber.}: 589.1198$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{BrO}_3$ (587.50).

**2-(2-(7-(2-([1,1'-Biphenyl]-4-yloxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)-1-bromnaphthalin
(151h)**



DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 3:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (5.075), 231 (4.744), 252 (4.540), 333 (3.063).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1596, 1571, 1513, 1499, 1481, 1459, 1443, 1428, 1354, 1329, 1252, 1226, 1199, 1167, 1105, 1038, 1007, 989, 937, 872, 832, 805, 759, 750, 736, 697, 642, 627.

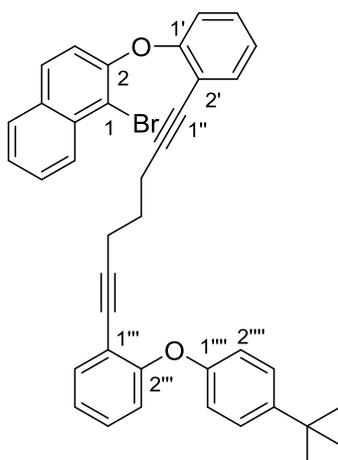
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.46 (p, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.25 (q, $J = 6.7$ Hz, 4 H, 3''-H₂, 5''-H₂), 6.85 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 3''''-H), 6.94–7.00 (m, 3 H, 6'-H, 2''''-H, 6''''-H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 3-H), 7.06 (ddd, $J = 8.9, 7.6, 1.2$ Hz, 2 H, 4'-H, 5''''-H), 7.20 (ddd, $J = 8.3, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 4'''-H), 7.22–7.26 (m, 1 H, 5'-H), 7.26–7.30 (m, 1 H, 4''''-H), 7.37 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H, 3''''-H, 5''''-H), 7.40 (ddd, $J = 7.6, 3.9, 1.5$ Hz, 2 H, 3'-H, 6''''-H), 7.43 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.48 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3''''-H, 5''''-H), 7.51 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, 2''''-H, 6''''-H), 7.56 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.25 (dd, $J = 8.7, 1.1$ Hz, 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.5 (C-3'', C-5''), 27.3 (C-4''), 76.3, 76.5 (C-2'', C-6''), 94.8, 95.1 (C-1'', C-7''), 112.0 (C-1), 116.2 (C-1'''), 116.9 (C-2'), 117.9 (C-2''''', C-6'''''), 118.7 (C-3'''), 119.0 (C-3), 120.0 (C-6'), 123.7, 123.8 (C-4', C-5'''), 125.3 (C-6), 126.6 (C-8), 126.9 (C-2''''', C-4''''', C-6'''''), 127.7 (C-7), 128.1 (C-5), 128.2 (C-3''''', C-5'''''), 128.7 (C-3''''', C-5'''''), 128.8, 128.9, 129.0 (C-4, C-5', C-4'''), 131.0 (C-8a), 133.2 (C-4a), 133.7, 133.8 (C-3', C-6'''), 135.7 (C-4'''''), 140.6 (C-1'''''), 151.8 (C-2), 156.8 (C-1'), 157.0 (C-2'''), 157.3 (C-1''''').

MS (ESI): m/z (%) = 652.2 (3) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 650.1671, ber.: 650.1689 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{NH}_4]^+$; gef.: 652.1656, ber.: 652.1671 $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{NH}_4]^+$.

C₄₁H₂₉BrO₂ (633.57).

1-Brom-2-(2-(7-(2-(4-(*tert*-butyl)phenoxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151i)

DC: $R_f = 0.40$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 195 (5.510), 230 (4.854), 284 (3.966), 318 (3.206), 333 (3.208).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1596, 1507, 1484, 1460, 1443, 1428, 1356, 1252, 1227, 1200, 1157, 1104, 1012, 990, 938, 875, 750, 546, 527.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.27 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.47 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.25 (dt, $J = 7.9, 6.9$ Hz, 4 H, 3''-H₂, 5''-H₂), 6.80–6.94 (m, 4 H, 2''''-H, 6''''-H), 7.00 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H), 7.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.06 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H), 7.16–7.23 (m, 2 H), 7.27 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H, 3''''-H, 5''''-H), 7.36 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H), 7.39–7.47 (m, 2 H, 6-H), 7.56 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.71 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.26 (dd, $J = 8.6, 1.1$ Hz, 1 H, 8-H).

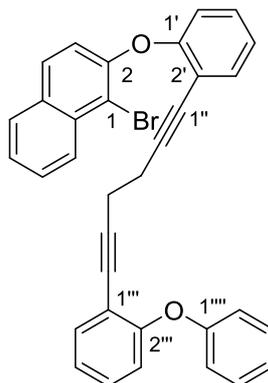
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.6 (C-3'', C-5''), 27.4 (C-4''), 31.5 (C(CH₃)₃), 34.2 (C(CH₃)₃), 76.3, 76.7 (C-2'', C-6''), 94.4, 95.1 (C-1'', C-7''), 112.0 (C-1), 116.2, 116.4 (C-2', C-1'''), 117.5, 118.8, 119.0, 119.2, 119.4, 123.2, 123.7, 125.3, 126.3, 126.4 (C-3''''', C-5'''''), 126.6 (C-6), 127.7 (C-7), 128.1 (C-5), 128.8, 128.9 (C-4), 131.1 (C-4a), 133.2 (C-8a), 133.6, 133.8, 145.6 (C-4'''''), 151.8 (C-2), 155.1 (C-1'''''), 157.0, 157.4 (C-1', C-2''').

Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

MS (ESI): m/z (%) = 632.2 (3) [M+NH₄]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 630.1992, ber.: 630.2002 [M(⁷⁹Br)+NH₄]⁺; gef.: 632.1996, ber.: 632.1984 [M(⁸¹Br)+NH₄]⁺.

C₃₉H₃₃BrO₂ (613.58).

1-Brom-2-(2-(6-(2-phenoxyphenyl)hexa-1,5-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151j)

DC: $R_f = 0.34$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (5.138), 230 (4.897), 253 (4.558), 286 (4.021), 332 (3.092).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1590, 1572, 1483, 1459, 1443, 1428, 1355, 1253, 1224, 1200, 1160, 1132, 1105, 990, 937, 803, 748, 690, 527.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.41 (s, 4 H, 3''-H₂, 4''-H₂), 6.82 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1 H), 6.87 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H), 6.89–6.94 (m, 2 H, 2''''-H, 6''''-H), 6.98 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H), 7.00–7.10 (m, 3 H, 4''''-H), 7.19 (tdd, $J = 8.8, 7.5, 1.7$ Hz, 2 H), 7.24–7.28 (m, 2 H, 3''''-H, 5''''-H), 7.37 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H), 7.42–7.48 (m, 2 H, 6-H), 7.59 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.27 (dd, $J = 8.6, 1.0$ Hz, 1 H, 8-H).

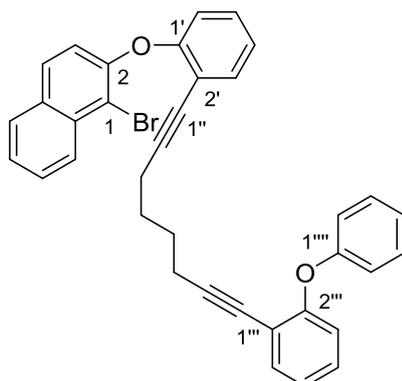
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 19.7 (C-3'', C-5''), 76.6, 76.9 (C-2'', C-5''), 93.6, 93.9 (C-1'', C-6''), 112.4 (C-1), 115.8, 116.3 (C-2', C-1'''), 118.1 (C-3''', C-5'''), 118.4, 119.4, 119.4, 122.8, 123.4, 123.5, 125.5, 126.6 (C-8), 127.8 (C-7), 128.1 (C-5), 128.9 (C-4), 129.0, 129.1, 129.5 (C-2''', C-6'''), 131.1 (C-4a), 133.1 (C-8a), 133.8, 133.9, 151.7 (C-2), 157.2 (C-1', C-2''), 157.5 (C-1''').

Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

MS (ESI): m/z (%) = 562.1 (17) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 543.0946, \text{ber.}: 543.0954$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$; $\text{gef.}: 545.0933, \text{ber.}: 545.0936$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$ (543.45).

1-Brom-2-(2-(8-(2-phenoxyphenyl)octa-1,7-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (151k)

DC: $R_f = 0.15$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 193 (5.375), 231 (4.881), 272 (3.943), 284 (3.995), 319 (3.256), 333 (3.244).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1590, 1572, 1482, 1458, 1443, 1428, 1355, 1329, 1251, 1223, 1199, 1161, 1105, 990, 938, 867, 827, 802, 776, 748, 689, 527.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.31 (t, $J = 3.4$ Hz, 4 H, $4''\text{-H}_2$, $5''\text{-H}_2$), 2.05–2.11 (m, 2 H), 2.15–2.22 (m, 2 H) ($3''\text{-H}_2$, $6''\text{-H}_2$), 6.85–6.94 (m, 4 H, $2''''\text{-H}$, $6''''\text{-H}$), 6.98–7.05 (m, 3 H, 3-H, $4''''\text{-H}$), 7.07 (td, $J = 7.6$, 1.2 Hz, 1 H), 7.21 (dtd, $J = 9.1$, 7.7, 1.8 Hz, 2 H), 7.24–7.31 (m, 2 H, $3''''\text{-H}$, $5''''\text{-H}$), 7.39 (dd, $J = 7.7$, 1.7 Hz, 1 H), 7.41–7.47 (m, 2 H, 6-H), 7.58 (ddd, $J = 8.4$, 6.8, 1.3 Hz, 1 H, 7-H), 7.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.77 (dd, $J = 8.2$, 1.2 Hz, 1 H, 5-H), 8.26 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.9, 19.0 (C- $3''$, C- $6''$), 27.2, 27.3 (C- $4''$, C- $5''$), 76.0, 76.3 (C- $2''$, C- $7''$), 95.2, 95.8 (C- $1''$, C- $8''$), 111.7 (C-1), 116.4, 116.9 (C- $2'$, C- $1'''$), 117.7 (C- $3''''$, C- $5''''$), 118.8, 119.0, 119.8, 122.6, 123.6, 123.8, 125.3, 126.5 (C-8), 127.8 (C-7), 128.1, 128.8, 128.9, 129.5 (C- $2''''$, C- $6''''$), 131.0 (C-4a), 133.2 (C-8a), 133.6, 133.8, 151.9 (C-2), 156.9 (C- $1'$, C- $2''$), 157.6 (C- $1''''$).

Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

MS (ESI): m/z (%) = 590.2 (100) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 571.1247$, $\text{ber.}: 571.1267$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$; $\text{gef.}: 573.1230$, $\text{ber.}: 573.1249$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$.

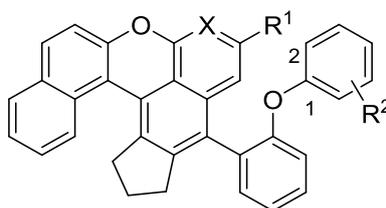
$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$ (571.50).

6.3.4 Synthese der Polyzyklen 110a-i durch die Domino-Reaktion

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Produkte 110a-i (Vierfach-Domino-Reaktion):

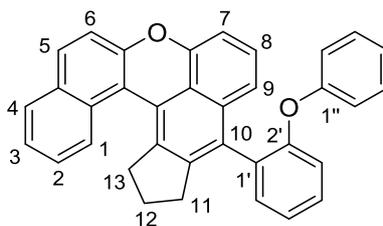
Eine Mischung aus Dialkin **112** (1.0 Äq.), Aryliodid **111** (1.1 Äq.), Pd(OAc)₂ (0.01 Äq.), PPh₃ (0.05 Äq.) und (nBu)₄NOAc (5.0 Äq.) in entgastem DMF (3 mL) wurde 14–20 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung durch SiO₂ filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂) lieferte Domino-Produkt **110** als gelben Feststoff.

Tabelle 13: Synthese der Domino-Produkte **110a-i**.



Eintrag	Substrate	R ¹	R ²	X	Produkt	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
1	111a, 112a	H	H	CH	110a	38.9	73
2	111c, 112a	H	H	N	110b	30.0	89
3 ^[a]	111b, 112a	OMe	H	CH	110c	157	29
4	111a, 112b	H	2-F	CH	110d	23.5	67
5	111a, 112c	H	2-Me	CH	110e	57.0	40
6 ^[b]	111a, 112d	H	2-CF ₃	CH	110f	13.3	35
7 ^[b]	111a, 112e	H	2-OMe	CH	110g	8.0	22
8	111a, 112f	H	4-Ph	CH	110h	15.7	40
9	111a, 112g	H	4- <i>t</i> Bu	CH	110i	14.0	37

[a] **111** (1.0 Äq.), Pd(OAc)₂ (0.2 Äq.), PPh₃ (1.0 Äq.), (nBu)₄NOAc (5.2 Äq.), DMF (8 mL); [b] **111** (1.0 Äq.).

7-(2-Phenoxyphenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110a)

Eine Mischung aus Dialkin **112a** (29.1 mg, 112 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$), Aryliodid **111a** (50.0 mg, 118 μmol , 1.05 $\text{\AA}q.$), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (251 μg , 1.12 μmol , 0.01 $\text{\AA}q.$), PPh_3 (1.47 mg, 5.60 μmol , 0.05 $\text{\AA}q.$) und $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ (169 mg, 560 μmol , 5.00 $\text{\AA}q.$) in entgastem DMF (3 mL) wurde 14.5 h bei 100 $^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 5:1) lieferte Domino-Produkt **110a** (38.9 mg, 81.6 μmol , 73%) als gelben Feststoff.

DC: $R_f = 0.48$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 214 (4.886), 266 (4.416), 326 (3.980), 353 (3.845), 397 (3.969).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1572, 1481, 1444, 1432, 1383, 1373, 1251, 1263, 1251, 1236, 1217, 810, 747, 735, 690.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 $^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 1.90–2.05 (m, 2 H, 12- H_2), 2.70–2.89 (m_{br} , 2 H, 13- H_2), 2.88 (dd, $J = 16.0, 8.8$ Hz, 2 H, 11- H_2), 6.82 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 6.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 4''-H), 6.99 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 9-H), 7.11–7.20 (m, 3 H, 7-H, 3''-H, 5''-H), 7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.28 (dd, $J = 10.9, 5.0$ Hz, 1 H, 8-H), 7.34 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.40 (dd, $J = 8.8, 2.5$ Hz, 1 H, 6-H), 7.48 (dd, $J = 14.5, 7.1$ Hz, 3 H, 2-H, 4'-H, 6'-H), 7.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 3-H), 7.77 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 4-H), 7.84 (dd, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.88 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 $^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 26.3 (C-12), 32.6 (C-11), 36.5 (C-13), 106.6 (C-9), 115.8 (C-13d), 116.8 (C-6), 117.7 (C-7), 118.3 (C-2'', C-6''), 119.5 (C-3'), 121.8 (C-4a), 122.4 (C-4''), 123.4 (C-5'), 124.0 (C-2), 124.8 (C-3, C-13b), 125.3 (C-8), 125.5 (C-4), 127.6 (C-1), 128.3 (C-6c), 128.5 (C-4'/C-6'), 128.8 (C-3'', C-5''), 129.5 (C-5, C-13c), 130.5 (C-1'), 131.0 (C-10), 132.0 (C-4'/C-6'), 133.1 (C-9a), 135.4, 145.4 (C-10a, C-13a), 150.7 (C-6b), 153.3 (C-6a), 155.0 (C-2'), 157.2 (C-1'').

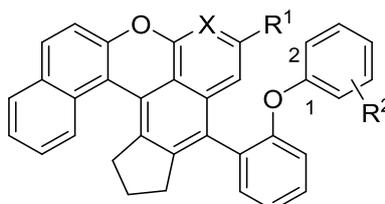
MS (ESI): m/z (%) = 476.2 (100) $[\text{M}]^+$, 499.2 (76) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 476.1767, ber.: 476.1771 $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (476.56).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Produkte 110b-i (Dreifach-Domino-Reaktion):

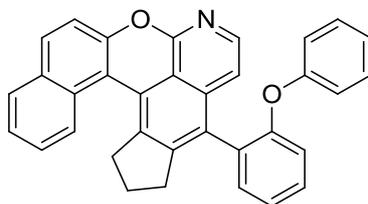
Eine Mischung aus **151** (1.00 Äq.), Pd(OAc)₂ (0.20 Äq.), PPh₃ (1.00 Äq.) und (nBu)₄NOAc (3.00 Äq.) in entgastem DMF (*c* = 0.01 mol/L) wurde 18–20 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte Domino-Produkt **110** als gelben Feststoff.

Tabelle 14: Synthese der Domino-Produkte **110b-i**.

Eintrag	Substrat	R ¹	R ²	X	Produkt	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
1 ^[a]	151b	H	H	N	110b	20.2	79
2	151c	OMe	H	CH	110c	140	54
3	151d	H	2-F	CH	110d	14.7	57
4	151e	H	2-Me	CH	110e	21.1	81
5 ^[b]	151f	H	2-CF ₃	CH	110f	44.9	53
6	151g	H	2-OMe	CH	110g	13.5	53
7	151h	H	4-Ph	CH	110h	11.4	53
8 ^[c]	151i	H	4- <i>t</i> Bu	CH	110i	19.0	99

[a] *c* = 0.09 mol/L; [b] *c* = 0.05 mol/L; [c] Pd(OAc)₂ (0.01 Äq.), PPh₃ (0.05 Äq.).

**7-(2-Phenoxyphenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[5,6]chromen[4,3,2-ij]cyclopenta[g]isochinolin
(110b)**



DC: $R_f = 0.30$ (CH_2Cl_2).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \varepsilon$) = 194 (5.042), 213 (4.763), 247 (4.345), 315 (3.940), 342 (3.788), 385 (3.971).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1564, 1488, 1474, 1444, 1399, 1366, 1347, 1263, 1235, 1219, 813, 797, 750, 733, 691.

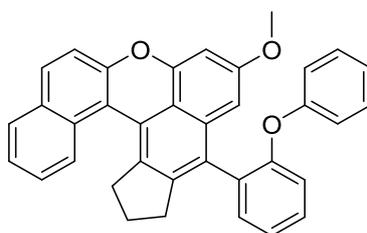
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ (ppm) = 1.95 (s_{br} , 2 H), 2.81 (s_{br} , 1 H), 2.88 (s_{br} , 1 H), 2.93 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 6.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 7.01 (d, $J = 5.9$ Hz, 1 H), 7.14 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.21 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.42 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.45–7.55 (m, 3 H), 7.58 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.89–7.93 (m, 2 H), 7.96 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C): δ (ppm) = 26.4, 33.1, 36.8, 74.0, 113.3, 114.7, 117.0, 117.9, 118.3, 119.4, 122.8, 123.6, 124.3, 124.8, 125.4, 125.8, 127.3, 127.9, 128.8, 129.0, 129.2, 129.3, 130.7, 130.9, 131.8, 137.0, 140.5, 150.6, 152.3, 154.8, 156.8, 157.4.

MS (ESI): m/z (%) = 478.2 (13) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 478.1802, ber.: 478.1802 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (477.55).

5-Methoxy-7-(2-phenoxyphenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110c)

DC: $R_f = 0.18$ (*n*-Pentan/EtOAc, 100:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 194 (4.996), 215 (4.640), 322 (3.773), 398 (3.728).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1628, 1574, 1485, 1454, 1444, 1423, 1373, 1340, 1263, 1229, 1194, 1146, 1115, 1067, 1034, 831, 812, 734, 703, 691, 670, 639.

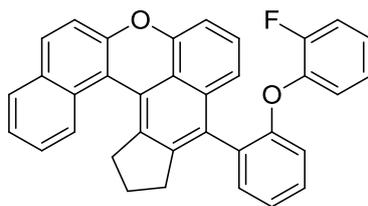
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): 1.92 (s_{br}, 2 H), 2.71 (s_{br}, 2 H), 2.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 6.54 (s, 1 H), 6.69 (s, 1 H), 6.82 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 6.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.15 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.21 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.31 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 7.41–7.48 (m, 3 H), 7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.77 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₂D₂Cl₄, 50 °C): δ (ppm) = 26.5, 32.8, 36.4, 55.4, 97.5, 99.0, 115.7, 116.8, 118.5, 119.4, 120.0, 121.9, 122.7, 123.6, 124.3, 125.0, 125.8, 127.4, 127.7, 128.7, 129.1, 129.4, 129.7, 130.2, 130.8, 132.0, 133.5, 133.8, 146.5, 151.6, 153.0, 155.0, 157.1, 157.7.

MS (ESI): m/z (%) = 507.2 (11) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 507.1943, ber.: 507.1955 [M+H]⁺.

C₃₆H₂₆O₃ (506.59).

7-(2-(2-Fluorphenoxy)phenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110d)

DC: $R_f = 0.18$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (5.124), 215 (4.882), 266 (4.414), 326 (3.974), 353 (3.839), 396 (3.959).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3391, 3061, 2953, 1623, 1596, 1573, 1498, 1484, 1456, 1444, 1433, 1384, 1374, 1352, 1260, 1252, 1239, 1202, 1103, 982, 882, 811, 801, 777, 746.

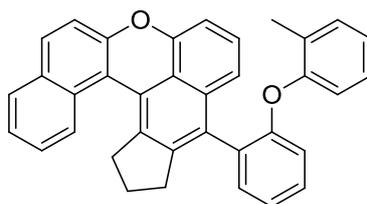
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ (ppm) = 1.94 (s, 1 H), 2.00 (s, 1 H), 2.73 (s, 2 H), 2.83 (dt, $J = 14.5, 6.2$ Hz, 1 H), 2.96 (dt, $J = 14.8, 7.2$ Hz, 1 H), 6.84–7.00 (m, 5 H), 7.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.24 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.40–7.44 (m, 2 H), 7.44–7.49 (m, 1 H), 7.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C): δ (ppm) = 26.5, 32.5, 36.6, 99.3, 106.7, 115.7, 116.3, 116.5, 116.8, 117.6, 121.9, 123.4, 124.1, 124.2, 124.5, 125.1, 125.5, 127.8, 128.8, 129.1, 129.4, 129.8, 130.8, 132.0, 132.9, 135.6, 145.9, 150.6, 153.3, 155.0.

MS (ESI): m/z (%) = 495.2 (3) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 495.1742, ber.: 495.1755 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{FO}_2$ (494.55).

7-(2-(2-Tolyloxy)phenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110e)

DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 195 (5.099), 213 (4.882), 266 (4.386), 326 (3.963), 353 (3.824), 396 (3.935).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1623, 1573, 1508, 1481, 1459, 1444, 1382, 1373, 1351, 1263, 1251, 1237, 1201, 1181, 1155, 1111, 1096, 1070, 981, 900, 877, 811, 777, 735, 704, 677, 666, 605, 557, 539.

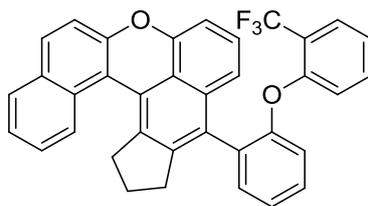
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): 2.02 (s, 3 H) (s_{br} , 2 H), 2.85 (s, 2 H), 2.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 6.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.01 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.09 (dt, $J = 17.5, 8.6$ Hz, 3 H), 7.20 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.31 (q, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.41 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 7.47 (dq, $J = 15.8, 7.8$ Hz, 3 H), 7.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 7.88 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C): δ (ppm) = 15.6, 26.6, 32.7, 36.6, 53.4, 106.8, 115.7, 116.9, 117.8, 118.5, 121.8, 122.9, 123.1, 124.2, 124.6, 125.1, 125.5, 126.6, 127.8, 128.4, 128.7, 129.1, 129.4, 129.5, 129.7, 130.8, 130.9, 131.9, 133.2, 135.6, 145.6, 150.7, 153.3, 154.6, 155.1.

MS (ESI): m/z (%) = 491.2 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 513.2 (22) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 491.1995, \text{ber.}: 491.2006$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (490.59).

7-(2-(2-(Trifluormethyl)phenoxy)phenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110f)

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 20:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 193 (5.425), 215 (4.892), 266 (4.436), 326 (4.000), 353 (3.859), 396 (3.964).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2954, 2926, 1623, 1612, 1591, 1574, 1508, 1482, 1458, 1446, 1434, 1385, 1375, 1352, 1321, 1249, 1164, 1133, 1116, 1054, 1036, 880, 812, 750, 650.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ (ppm) = 1.95 (s_{br} , 1 H), 2.03 (s_{br} , 1 H), 2.78 (s_{br} , 1 H), 2.80 (dt, $J = 14.3, 5.9$ Hz, 1 H), 2.87 (s_{br} , 1 H), 3.03 (dt, $J = 15.2, 7.4$ Hz, 1 H), 1.91–1.99 (m, 1 H), 1.99–2.13 (m, 1 H), 6.88 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 6.93 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 6.98 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.14 (dd, $J = 12.4, 8.4$ Hz, 2 H), 7.24 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.36 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 7.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.44–7.51 (m, 4 H), 7.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H).

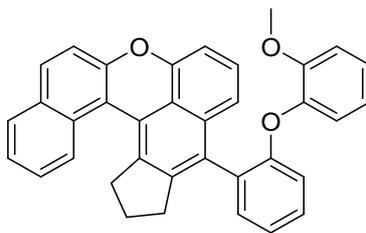
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C): δ (ppm) = 28.0, 34.0, 38.1, 108.2, 117.2, 118.3, 118.8, 123.2, 123.5, 123.6, 125.8, 126.1, 126.7, 127.0, 127.0, 128.2, 128.3, 129.3, 130.6, 130.9, 131.3, 132.3, 132.6, 133.6, 134.3, 137.2, 147.9, 152.2, 154.8, 156.6.

Weitere Signale konnten nicht beobachtet werden.

MS (ESI): m/z (%) = 545.2 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 567.2 (71) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 545.1702, ber.: 545.1723 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_2$ (544.56).

7-(2-(2-Methoxyphenoxy)phenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110g)

DC: $R_f = 0.29$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 194 (5.046), 214 (4.759), 267 (4.262), 326 (3.823), 353 (3.678), 397 (3.782).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1623, 1573, 1498, 1483, 1455, 1444, 1433, 1384, 1373, 1351, 1253, 1237, 1210, 1175, 1157, 1111, 1097, 1070, 1041, 1026, 981, 901, 877, 811, 797, 776, 733, 702, 637, 605, 557, 540, 530.

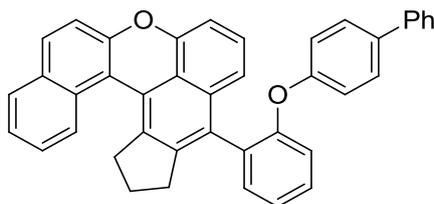
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ (ppm) = 1.97 (s_{br}, 2 H), 2.81 (s_{br}, 2 H), 2.85 (dt, $J = 15.4$, 6.9 Hz, 1 H), 2.97 (dt, $J = 15.1$, 7.1 Hz, 1 H), 3.59 (s, 3 H), 6.82 (d, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 6.87–6.91 (m, 1 H), 6.93–7.04 (m, 3 H), 7.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.24 (dt, $J = 13.7$, 7.7 Hz, 2 H), 7.34–7.41 (m, 3 H), 7.46 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.53 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.85 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₂D₂Cl₄, 50 °C): δ (ppm) = 26.6, 32.6, 36.6, 55.7, 106.7, 113.1, 115.7, 116.9, 118.0, 120.8, 121.7, 122.5, 124.2, 124.5, 125.0, 125.3, 125.6, 127.8, 128.5, 128.6, 129.4, 129.7, 130.8, 131.7, 133.2, 135.6, 145.9, 150.6, 151.0, 153.3, 155.7.

MS (ESI): m/z (%) = 507.2 (9) [M+H]⁺, 529.2 (4) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 507.1947, ber.: 507.1955 [M+H]⁺.

C₃₆H₂₆O₃ (506.59).

7-(2-([1,1'-Biphenyl]-4-yloxy)phenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110h)

DC: $R_f = 0.11$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (5.085), 248 (4.285), 263 (4.258), 326 (3.593), 397 (3.570).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3379, 2950, 2922, 2851, 1620, 1600, 1571, 1509, 1476, 1459, 1440, 1432, 1396, 1380, 1370, 1351, 1249, 1234, 1219, 1162, 1127, 1111, 1103, 1069, 1048, 1020, 961, 944, 907, 898, 864, 844, 816, 804, 792, 759, 750, 728, 719, 699, 684, 649, 634, 605, 584, 559, 542, 531, 524, 502.

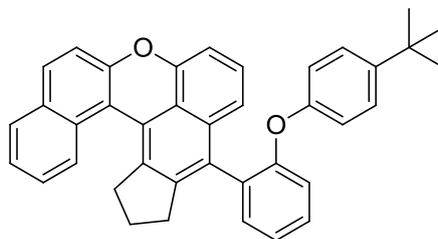
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ (ppm) = 1.93 (s_{br} , 2 H), 2.67 (s_{br} , 2 H), 2.81 (dt, $J = 15.2$, 7.2 Hz, 1 H), 2.87 (dt, $J = 13.5$, 6.7 Hz, 1 H), 6.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 6.96 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.12 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.24–7.53 (m, 17 H), 7.65 (d, $J = 6.6$ Hz, 1 H), 7.82 (dd, $J = 14.0$, 8.5 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C): δ (ppm) = 26.5, 35.5, 36.4, 74.0, 106.8, 115.6, 116.8, 117.6, 118.5, 120.2, 121.8, 123.9, 124.2, 124.6, 125.1, 125.4, 125.6, 126.6, 126.8, 127.6, 127.7, 128.1, 128.6, 128.8, 129.3, 129.7, 130.5, 130.8, 132.1, 132.9, 135.3, 135.5, 145.6, 150.6, 153.3, 154.9.

MS (ESI): m/z (%) = 575.2 (2) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 575.1989, ber.: 575.1982 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (552.66).

7-(2-(4-(*tert*-Butyl)phenoxy)phenyl)-9,10-dihydro-8*H*-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen (110i)

DC: $R_f = 0.36$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (5.287), 213 (4.615), 267 (4.124), 326 (3.700), 397 (3.659).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3344, 3057, 2956, 2925, 2866, 1621, 1600, 1574, 1506, 1481, 1458, 1445, 1433, 1373, 1264, 1237, 1171, 1141, 1109, 1098, 1070, 1049, 1032, 1013, 1003, 982, 948, 923, 900, 877, 846, 832, 812, 784, 751, 736, 702, 665, 648, 637, 629, 606, 546.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ (ppm) = 1.25 (s, 9 H), 1.94 (s_{br} , 2 H), 2.74 (s_{br} , 2 H), 2.84 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 6.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 6.96 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.12 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.15 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.20 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.26 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.38 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.41–7.48 (m, 3 H), 7.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C): δ (ppm) = 26.5, 31.2, 32.6, 33.8, 36.6, 74.0, 106.7, 115.7, 116.9, 117.7, 118.3, 119.1, 121.8, 123.2, 124.2, 124.6, 125.0, 125.5, 125.5, 125.8, 127.8, 128.3, 128.7, 129.4, 129.7, 130.0, 130.8, 132.0, 133.0, 135.5, 145.7, 145.8, 150.6, 153.3, 154.5, 155.5.

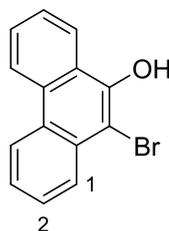
MS (ESI): m/z (%) = 532.2 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 532.2402, ber.: 532.2397 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (532.68).

6.3.5 Synthese weiterer Aryliodide vom Typ 111

10-Bromphenanthren-9-ol (**156**)^{cc}



Ein Gemisch von 9-Phenanthrol (**155**) (1.23 g, 6.33 mmol, 1.00 Äq.), *N*-Bromsuccinimid (1.13 g, 6.33 mmol, 1.00 Äq.) und *i*PrNH₂ (64.1 mg, 633 μmol, 0.10 Äq.) in CH₂Cl₂ (80 mL) wurde 45 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/CH₂Cl₂, 5:1) und Umkristallisation aus *n*-Hexan (70 mL) lieferten Bromid **156** als gelben Feststoff (1.10 g, 4.03 mmol, 64%).

DC: $R_f = 0.52$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 213 (4.456), 223 (4.369), 255 (4.663), 274 (4.107), 297 (3.948), 307 (3.917), 339 (3.140), 356 (3.174).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3492, 3477, 1612, 1596, 1492, 1449, 1429, 1313, 1272, 1252, 1238, 1213, 1157, 1112, 1079, 1045, 924, 820, 760, 745, 719, 660, 642, 621, 615, 527.

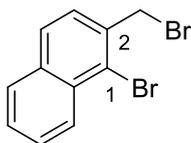
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.28 (s, 1 H, OH), 7.54 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.2$ Hz, 1 H, 3-H), 7.64 (dddd, $J = 8.2, 7.0, 3.3, 1.2$ Hz, 2 H, 2-H, 7-H), 7.70 (ddd, $J = 8.3, 7.0, 1.4$ Hz, 1 H, 6-H), 8.10–8.14 (m, 1 H, 1-H), 8.35–8.38 (m, 1 H, 8-H), 8.59 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 1 H, 4-H), 8.63 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 103.6 (C-10), 122.7 (C-4, C-5), 123.2 (C-8), 124.8 (C-8a), 124.9 (C-3), 126.2 (C-1), 127.0 (C-7), 127.3 (C-4a), 127.8 (C-2, C-6), 130.3 (C-10a), 130.4 (C-4b), 147.0 (C-9).

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 270.9767, \text{ber.}: 270.9764$ [M(⁷⁹Br)+H]⁺; $\text{gef.}: 272.9741, \text{ber.}: 272.9744$ [M(⁸¹Br)+H]⁺.

C₁₄H₉BrO (273.13).

^{cc} Für Originalvorschrift siehe: D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6944–6950.

1-Brom-2-(brommethyl)naphthalin (158)^{dd}

Ein Gemisch von 1-Brom-2-methylnaphthalin (**157**) (9.92 g, 7.00 mL, 44.9 mmol, 1.00 Äq.), *N*-Bromsuccinimid (7.99 g, 44.9 mmol, 1.00 Äq.) und AIBN (73.7 mg, 449 μ mol, 0.01 Äq.) in CCl_4 (60 mL) wurde 15 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde heiß filtriert und der Rückstand mit CCl_4 gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan) lieferte Dibromid **158** als gelben Feststoff (11.4 g, 38.0 mmol, 85%).

DC: $R_f = 0.34$ (PE).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 236 (4.671), 287 (3.833), 330 (2.852).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1498, 1327, 1259, 1223, 1202, 978, 867, 856, 807, 771, 752, 724, 669, 643, 579, 528.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.87 (s, 2 H, CH_2), 7.52 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 3-H), 7.54 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 6-H), 7.62 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.4$ Hz, 1 H, 7-H), 7.79 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 H, 4-H), 7.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 5-H), 8.34 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 8-H).

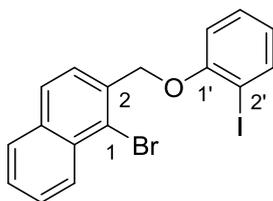
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 34.8 (CH_2), 124.9 (C-1), 127.2, 127.6, 127.7, 127.8, 128.1, 128.3 (C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 132.5 (C-8a), 134.1 (C-4a), 134.9 (C-2).

MS (EI): m/z (%) = 139.2 (85) $[\text{M}-2\text{Br}]^+$, 221.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 300.1 (19) $[\text{M}]^+$.

HRMS (EI): m/z = gef.: 297.8997, ber.: 297.8993 $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Br}_2$ (299.99).

^{dd} Für Originalvorschrift siehe: M. S. Newman, A. I. Kosak, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 375–378.

1-Brom-2-((2-iodphenoxy)methyl)naphthalin (111e)

Ein Gemisch von 1-Brom-2-(brommethyl)naphthalin (**158**) (2.00 g, 6.67 mmol, 1.00 Äq.), 2-Iodphenol (**159**) (1.47 g, 6.67 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (1.84 g, 13.3 mol, 2.00 Äq.) in CH_3CN (60 mL) wurde 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde H_2O (200 mL) hinzugefügt und die Mischung mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Ether **111e** wurde als weißer Feststoff (2.75 g, 6.26 mmol, 94%) erhalten.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 229 (4.952), 277 (3.940), 285 (3.946).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1582, 1568, 1558, 1502, 1475, 1462, 1436, 1427, 1329, 1280, 1250, 1226, 1121, 1064, 1016, 964, 861, 841, 812, 765, 743, 644, 527.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.42 (s, 2 H, OCH_2), 6.70–6.78 (m, 1 H, 4'-H), 6.89 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.27 (tdd, $J = 7.4, 1.6, 0.8$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.52 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.60 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.80–7.84 (m, 2 H, 5-H, 3'-H), 7.84–7.88 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 8.32 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 70.9 (OCH_2), 86.5 (C-2'), 112.7 (C-6'), 121.4 (C-1), 123.0 (C-4'), 125.4 (C-3), 126.6, 126.7 (C-6, C-8), 127.5 (C-7), 128.0 (C-4), 128.2 (C-5), 129.5 (C-5'), 132.0 (C-8a), 134.0 (C-2, C-4a), 139.6 (C-3'), 156.8 (C-1').

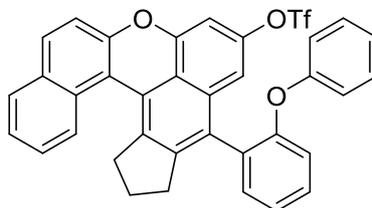
MS (ESI): m/z (%) = 457.9 (78) $[M+NH_4]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 455.9451, ber.: 455.9454 $[M(^{79}Br)+NH_4]^+$; gef.: 457.9434, ber.: 457.9435 $[M(^{81}Br)+NH_4]^+$.

$C_{17}H_{12}BrIO$ (439.09).

6.3.6 Synthese funktionalisierter Polyzyklen vom Typ 161

7-(2-Phenoxyphenyl)-9,10-dihydro-8H-benzo[*a*]inden[6,5,4-*kl*]xanthen-5-yltrifluormethansulfonat (**161**)



Eine Lösung von Methylether **110c** (209 mg, 414 μmol , 1.00 Äq.) und NaSEt (174 mg, 2.07 mmol, 5.00 Äq.) in DMF (12 mL) wurde 12 h bei 150 °C in der Mikrowelle erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) und H₂O (10 mL) versetzt und mit MTBE extrahiert (3 \times 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (60 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/EtOAc, 10:1) lieferte Arylalkohol **160** (111 mg), der ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

Eine Lösung von Alkohol **160** (49.5 mg, 100 μmol , 1.00 Äq.) NEt₃ (150 μL , 20.8 mg, 150 μmol , 1.50 Äq.) und Tf₂O (1 M in CH₂Cl₂, 150 μL , 150 μmol , 1.50 Äq.) in CH₂Cl₂ (6 mL) wurde 4 h bei 0 °C und 2.5 h bei RT gerührt. H₂O (10 mL) wurde hinzugefügt und die Mischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 \times 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/EtOAc, 50:1) lieferte Ester **161** als grünes Öl (53.0 mg, 84.9 μmol , 46% über 2 Stufen).

DC: $R_f = 0.41$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 194 (5.160), 212 (4.890), 249 (4.582), 324 (4.026), 354 (4.001), 389 (4.081), 501 (1.633).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060, 2955, 2360, 2342, 1624, 1590, 1574, 1483, 1446, 1420, 1388, 1374, 1352, 1256, 1241, 1207, 1162, 1138, 1097, 1069, 1045, 1003, 992, 964, 898, 872, 859, 834, 811, 749, 731, 692, 630, 603, 592, 582, 506.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ (ppm) = 1.96 (s_{br}, 2 H), 2.79 (s_{br}, 2 H), 2.99–2.85 (m, 2 H), 6.78 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 6.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.01 (s, 1 H), 7.13 (t, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.40 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.49 (dd, $J = 16.4, 8.2$ Hz, 2 H), 7.56 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.88 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C): δ (ppm) = 26.4, 32.8, 36.6, 99.4, 100.6, 109.0, 115.1, 116.5, 118.4, 119.6, 120.1, 122.1, 122.8, 123.7, 124.7, 125.4, 125.5, 127.9, 128.1, 128.8, 128.9, 129.1, 129.2, 129.4, 130.4, 131.0, 131.7, 132.8, 137.0, 147.0, 148.0, 151.8, 152.6.

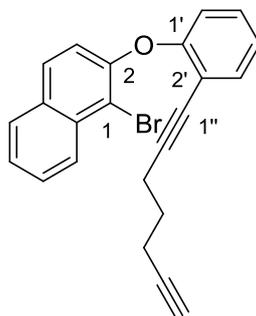
MS (ESI): m/z (%) = 647.1 (28) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 647.1080, ber.: 647.1111 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_5\text{S}$ (624.63).

6.3.7 Synthese des Dimers 162

1-Brom-2-(2-(hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (163)



Eine Mischung aus 1-Brom-2-(2-iodphenoxy)naphthalin (**111a**) (2.22 g, 5.22 mmol, 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (4.19 mL, 3.37 g, 36.6 mmol, 7.00 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (183 mg, 261 μmol, 0.05 Äq.) und CuI (99.4 mg, 522 μmol, 0.10 Äq.) in entgastem NEt₃ (50 mL) wurde 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/EtOAc, 100:1) lieferte Dialkin **163** als gelbes Öl (2.90 g, quant.) in verunreinigter Form.

DC: $R_f = 0.42$ (*n*-Pentan/EtOAc, 100:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 207 (4.555), 230 (4.858), 283 (3.943), 294 (3.850).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3294, 1624, 1594, 1573, 1562, 1499, 1484, 1459, 1443, 1428, 1371, 1354, 1328, 1253, 1230, 1199, 1157, 1105, 1039, 989, 936, 825, 806, 776, 748, 632, 527.

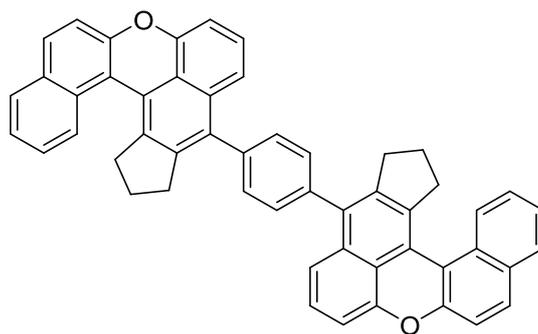
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.56 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.84 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.11 (td, $J = 7.1, 2.6$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.39 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.87 (dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.07 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.20–7.23 (m, 1 H, 5'-H), 7.44–7.48 (m, 2 H, 6-H, 3'-H), 7.59 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.73 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.80 (dd, $J = 8.1, 0.5$ Hz, 1 H, 5-H), 8.28 (dd, $J = 8.5, 0.7$ Hz, 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 17.3 (C-5''), 18.6 (C-3''), 27.3 (C-4''), 68.6 (C-7''), 76.4 (C-6''), 83.6 (C-2''), 94.7 (C-1''), 112.0 (C-1), 116.1 (C-2'), 118.8, 119.0 (C-3, C-6'), 123.7, 125.4 (C-6, C-4'), 126.6 (C-8), 127.8 (C-7), 128.1 (C-5), 128.9, 129.0 (C-4, C-5'), 131.1 (C-4a), 133.2 (C-8a), 133.8 (C-3'), 151.8 (C-1'), 157.0 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 411.1 (87) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 411.0346, ber.: 411.0355 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺; gef.: 413.0322, ber.: 413.0336 [M(⁸¹Br)+Na]⁺.

C₂₃H₁₇BrO (389.29).

1,4-Bis(9,10-dihydro-8H-benzo[a]inden[6,5,4-kl]xanthen-7-yl)benzol (162)

Ein Gemisch aus 1,4-Diodbenzol (**138**) (21.3 mg, 64.6 μmol , 1.00 Äq.), 1-Brom-2-(2-(hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)naphthalin (**163**) (60.2 mg, 155 μmol , 2.40 Äq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.45 mg, 6.46 μmol , 0.10 Äq.), PPh_3 (8.47 mg, 32.3 μmol , 0.50 Äq.) und $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ (117 mg, 388 μmol , 6.00 Äq.) in entgastem DMF (3 mL) wurde 18.5 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung mit ges. wässr. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) versetzt und mit MTBE extrahiert (3×10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl -Lsg. (20 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 100:1) lieferte Domino-Produkt **162** als gelben Feststoff (22.6 mg, 32.7 μmol , 51%).

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1).

MS (EI): m/z (%) = 690.3 (100) $[\text{M}]^+$.

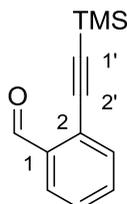
HRMS (ESI): m/z = gef.: 690.2555, ber.: 690.2559 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (690.84).

6.4 Synthese der Polyzyklen des Typs 114

6.4.1 Synthese der Dialkine 115a-g

2-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyd (**165**)^{ee}



Ein Gemisch aus 2-Brombenzaldehyd (**164**) (15.7 mL, 25.0 g, 135 mmol, 1.00 Äq.), TMS-Acetylen (19.6 mL, 13.9 g, 142 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (2.00 g, 2.85 mmol, 0.02 Äq.) und CuI (515 mg, 2.70 mmol, 0.02 Äq.) in entgastem NEt₃ (500 mL) wurde 17 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung durch Celite[®] filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, PE/EtOAc, 80:1) und Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOAc (50:1) lieferten Alkin **165** als gelben Feststoff (18.5 g, 91.4 mmol, 68%).

DC: $R_f = 0.33$ (PE/EtOAc, 80:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 235 (1.572), 262 (1.081), 269 (1.040), 312 (0.554).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2150, 1693, 1592, 1473, 1393, 1260, 1245, 1216, 1191, 1090, 862, 840, 809, 756, 717, 704, 653, 637, 595, 566, 544.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.26 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 7.36–7.47 (m, 1 H, 3-H), 7.47–7.61 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 7.88 (ddd, $J = 7.8, 1.4, 0.7$ Hz, 1 H, 6-H), 10.53 (d, $J = 0.8$ Hz, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.3 (Si(CH₃)₃), 100.0, 102.4 (C-1', C-2'), 126.8, 128.8 (C-2, C-6, C-3), 133.5, 133.6 (C-4, C-5), 136.2 (C-1), 191.8 (CHO).

MS (ESI): m/z (%) = 225.1 (40) [M+Na]⁺, 257.1 (100) [M+Cs]⁺.

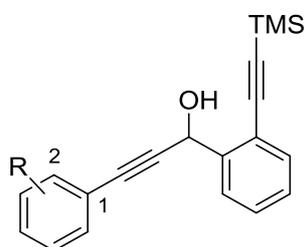
HRMS (EI): $m/z = \text{gef.}: 225.0709, \text{ber.}: 225.0706$ [M+Na]⁺.

C₁₂H₁₄OSi (202.32).

^{ee} Für Originalvorschrift siehe: T. Sakamoto, Y. Kondo, N. Miura, K. Hayashi, H. Yamanaka, *Heterocycles* **1986**, *24*, 2311–2314.

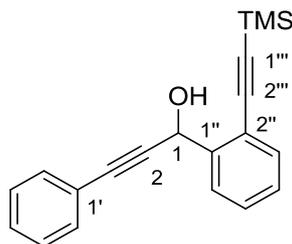
Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Propargylkohole 167a-e (Addition):

n-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 1.50 Äq.) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von **166** (1.50 Äq.) in THF ($c = 0.8\text{ mol/L}$) hinzugefügt. Die Lösung wurde 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, über 45 min auf RT erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von **165** (1.00 Äq.) in THF ($c = 0.5\text{ mol/L}$) gegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung und H_2O wurde die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 \times), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte Dialkin **167** als braunes Öl, welches ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

Tabelle 15: Synthese der Dialkine **167a-e**.

Eintrag	Alkin	R	Produkt	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
1	166a	H	167a	2.64	88
2	166b	4-Me	167b	3.01	96
3	166c	4-F	167c	1.38	93
4	166d	4-OMe	167d	1.37	96
5 ^[a]	166e	2-OPh	167e	0.397	67

[a] $c(\mathbf{166}) = 1.0\text{ mol/L}$, 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.5 h bei RT.

3-Phenyl-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-yn-1-ol (167a)

DC: $R_f = 0.48$ (PE/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 203 (4.670), 244 (4.534), 249 (4.532).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2154, 1489, 1445, 1249, 1031, 862, 839, 689, 647.

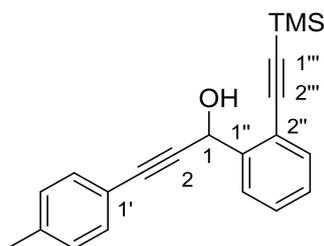
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.97 (dd, $J = 6.0, 2.2$ Hz, 1 H, OH), 6.04 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H, 1-H), 7.27–7.32 (m, 4 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 4''-H), 7.37 (dt, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.42–7.48 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.50 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.72 (ddd, $J = 7.7, 1.3, 0.5$ Hz, 1 H, 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.05 (Si(CH₃)₃), 63.8 (C-1), 86.5 (C-3), 88.0 (C-2), 100.7 (C-1'''), 102.3 (C-2'''), 121.1 (C-2''), 122.5 (C-1'), 126.6 (C-6''), 128.0, 128.1, 128.4 (C-3', C-4', C-5', C-4''), 129.0 (C-5''), 131.7 (C-2', C-6'), 132.7 (C-3''), 142.8 (C-1'').

MS (EI): m/z (%) = 73.1 (100) [Si(CH₃)₃]⁺, 215.1 (36) [M-Si(CH₃)₃-O]⁺, 231.1 (21) [M-Si(CH₃)₃]⁺, 287.1 (61) [M-OH]⁺, 304.1 (7) [M]⁺.

HRMS (EI): m/z = gef.: 304.1272, ber.: 304.1283 [M]⁺.

C₂₀H₂₀OSi (304.46).

3-(*p*-Tolyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-in-1-ol (167b)

DC: $R_f = 0.41$ (PE/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 205 (4.676), 249 (4.598).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2155, 1509, 1478, 1447, 1249, 1023, 962, 863, 841, 815, 757, 699, 646, 525.

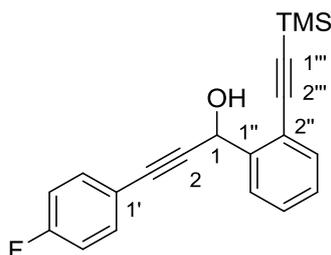
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.26 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.33 (s, 3 H, CH₃), 2.91 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H, OH), 6.03 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H, 1-H), 7.10 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.37 (dt, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.33–7.39 (m, 3 H, 2'-H, 6'-H, 5''-H), 7.49 (dd, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.72 (ddd, $J = 7.7, 1.2, 0.5$ Hz, 1 H, 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.03 (Si(CH₃)₃), 21.5 (CH₃), 63.8 (C-1), 86.7 (C-3), 87.3 (C-2), 100.6 (C-1'''), 102.3 (C-2'''), 119.4 (C-1'), 121.2 (C-2''), 126.6 (C-6''), 128.0 (C-4''), 128.9, 129.0 (C-3', C-5', C-5''), 131.6 (C-2', C-6'), 132.7 (C-3''), 138.5 (C-4'), 142.8 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 341.2 (13) [M+Na]⁺, 659.3 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 341.1333, ber.: 341.1332 [M+Na]⁺.

C₂₁H₂₂OSi (318.48).

3-(4-Fluorphenyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-in-1-ol (167c)

DC: $R_f = 0.35$ (PE/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 202 (2.774), 244 (2.619), 250 (2.625).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3376, 2958, 2155, 1505, 1478, 1447, 1249, 1229, 1155, 1093, 1015, 963, 863, 832, 756, 699, 646, 527, 517.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.93 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 H, OH), 6.01 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 H, 1-H), 6.98 (t, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.28 (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.37 (dt, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.40–7.46 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.51 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.68 (ddd, $J = 7.7, 1.4, 0.6$ Hz, 1 H, 6''-H).

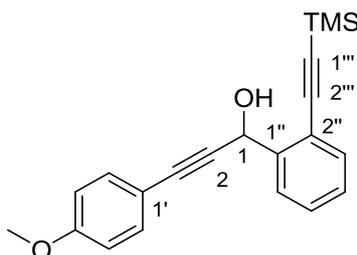
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.04 (Si(CH₃)₃), 63.8 (C-1), 85.4 (C-3), 87.8 (C-2), 100.8 (C-1'''), 102.2 (C-2'''), 115.5 (d, $J = 22.0$ Hz, C-3', C-5'), 118.6 (C-1'), 121.1 (C-2''), 126.6 (C-6''), 128.1 (C-4''), 129.1 (C-5''), 132.8 (C-3''), 133.6 (d, $J = 8.4$ Hz, C-2', C-6'), 142.7 (C-1''), 162.5 (d, $J = 249.5$ Hz, C-4').

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -110.6 (tt, $J = 8.5, 5.4$ Hz, 4'-F).

MS (ESI): m/z (%) = 345.1 (23) [M+Na]⁺, 667.3 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 345.1081, ber.: 345.1081 [M+Na]⁺.

C₂₀H₁₉FOSi (322.45).

3-(4-Methoxyphenyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-in-1-ol (167d)

DC: $R_f = 0.46$ (*n*-Hexan/EtOAc, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 204 (4.676), 251 (4.593), 260 (4.579).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3422, 2956, 2154, 1605, 1569, 1508, 1478, 1465, 1445, 1290, 1246, 1173, 1105, 1031, 961, 862, 830, 805, 757, 699, 645, 624, 553, 532.

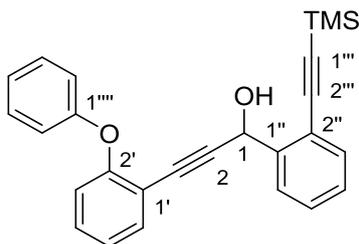
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.90 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H, OH), 3.79 (s, 3 H, OCH₃), 6.02 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H, 1-H), 6.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.27 (dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.36 (dt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.39 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.49 (dd, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.72 (ddd, $J = 7.6, 1.3, 0.4$ Hz, 1 H, 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.03 (Si(CH₃)₃), 55.3 (OCH₃), 63.9 (C-1), 86.5, 86.6 (C-2, C-3), 100.6 (C-1'''), 102.3 (C-2'''), 113.8 (C-3', C-5'), 114.6 (C-1'), 121.1 (C-2''), 126.6 (C-6''), 128.0 (C-4''), 129.0 (C-5''), 132.7 (C-3''), 133.2 (C-2', C-6'), 142.8 (C-1''), 159.6 (C-4').

MS (ESI): m/z (%) = 357.1 (37) [M+Na]⁺, 691.3 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 357.1272, ber.: 357.1281 [M+Na]⁺.

C₂₁H₂₂O₂Si (334.48).

3-(2-Phenoxyphenyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-in-1-ol (167e)

DC: $R_f = 0.35$ (PE/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 207 (4.727), 250 (4.512), 279 (3.538), 290 (3.570).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2155, 1589, 1483, 1444, 1249, 1222, 1162, 1037, 1021, 862, 841, 800, 751, 690, 648.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.25 (s, 9 H), 2.68 (s_{br}, 1 H), 5.98 (s, 1 H), 6.90–7.00 (m, 3 H), 7.04–7.11 (m, 2 H), 7.20–7.25 (m, 2 H), 7.26–7.32 (m, 3 H), 7.42–7.46 (m, 1 H), 7.52 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H), 7.54–7.58 (m, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.1, 26.9, 63.6, 82.4, 93.0, 100.3, 102.3, 115.3, 118.1, 119.5, 121.3, 123.0, 123.5, 126.9, 128.0, 129.1, 129.6, 130.0, 132.6, 133.9, 142.5, 157.4, 157.5.

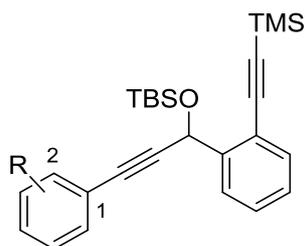
MS (ESI): m/z (%) = 419.2 (30) [M+Na]⁺, 815.3 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 419.1439, ber.: 419.1438 [M+Na]⁺.

C₂₆H₂₄O₂Si (396.56).

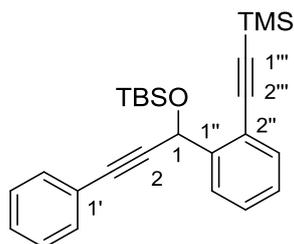
Allgemeine Vorschrift für die Synthese der TBS-Ether 168a-e (TBS-Schätzung):

Eine Lösung von TBSCl (1.50 Äq.) in CH_2Cl_2 ($c = 1.5 \text{ mol/L}$) wurde zu einer Lösung von **167** (1.00 Äq.) und Imidazol (1.50 Äq.) in CH_2Cl_2 ($c = 0.4 \text{ mol/L}$) gegeben und 16–22 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung wurde die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 ×), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte Dialkin **168** als farbloses Öl.

Tabelle 16: Synthese der Dialkine **168a-e**.

Eintrag	Substrat	R	Produkt	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
1	167a	H	168a	3.50	98
2	167b	4-Me	168b	3.93	96
3	167c	4-F	168c	1.72	97
4	167d	4-OMe	168d	1.69	95
5 ^[a]	167e	2-OPh	168e	2.96	86

[a] $c(\mathbf{167}) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{TBSCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$.

***tert*-Butyldimethyl((3-phenyl-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)silan (168a)**

DC: $R_f = 0.38$ (PE/CH₂Cl₂, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 203 (4.671), 245 (4.536).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1490, 1472, 1445, 1249, 1105, 1063, 833, 776, 753, 689, 646.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.18, 0.23 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.96 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 6.13 (s, 1 H, 1-H), 7.20–7.29 (m, 4 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 4''-H), 7.35–7.42 (m, 3 H, 2'-H, 6'-H, 5''-H), 7.45 (dd, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.79 (ddd, $J = 7.9, 1.3, 0.6$ Hz, 1 H, 6''-H).

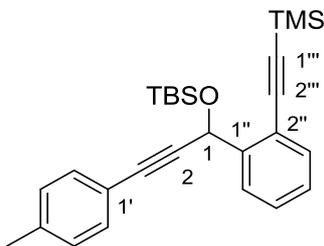
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.4 (Si(CH₃)₂), 0.1 (Si(CH₃)₃), 18.5 (Si(CH₃)₃), 25.9 (Si(CH₃)₃), 63.4 (C-1), 84.7 (C-3), 90.0 (C-2), 99.7 (C-1'''), 102.5 (C-2'''), 120.6 (C-2''), 123.0 (C-1'), 126.3 (C-6''), 127.3 (C-4''), 128.0 (C-3', C-4', C-5'), 128.9 (C-5''), 131.5 (C-2', C-6'), 132.0 (C-3''), 144.1 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 441.2 (36) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 441.2041, ber.: 441.2040 [M+Na]⁺.

C₂₆H₃₄OSi₂ (418.72).

***tert*-Butyldimethyl((3-(*p*-tolyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)silan
(168b)**



DC: $R_f = 0.44$ (PE/CH₂Cl₂, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 202 (4.713), 249 (4.611), 259 (4.532), 327 (3.021).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2156, 1509, 1472, 1249, 1105, 1060, 833, 814, 776, 756, 646, 526.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.16, 0.21 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.93 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 2.31 (s, 3 H, CH₃), 6.09 (s, 1 H, 1-H), 7.07 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.21 (dt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.27 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.36 (dt, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.75 (ddd, $J = 7.8, 1.3, 0.6$ Hz, 1 H, 6''-H).

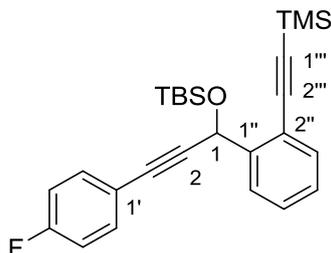
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.4 (Si(CH₃)₂), 0.1 (Si(CH₃)₃), 18.5 (SiC(CH₃)₃), 21.5 (CH₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 63.4 (C-1), 84.9 (C-3), 89.3 (C-2), 99.7 (C-1'''), 102.0 (C-2'''), 120.6 (C-2''), 123.0 (C-1'), 126.3 (C-6''), 127.2 (C-4''), 128.8, 128.9 (C-3', C-5', C-5''), 131.4 (C-2', C-6'), 132.0 (C-3''), 138.0 (C-4'), 144.2 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 455.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 455.2198, ber.: 455.2197 [M+Na]⁺.

C₂₇H₃₆OSi₂ (432.75).

***tert*-Butyldimethyl((3-(4-fluorphenyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)silan (168c)**



DC: $R_f = 0.45$ (PE/CH₂Cl₂, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 244 (4.511), 249 (4.514).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955, 2929, 2856, 2157, 1601, 1506, 1250, 1230, 1155, 1105, 1061, 831, 776, 756, 646, 527, 510.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.15, 0.20 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.93 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 6.08 (s, 1 H, 1-H), 6.95 (t, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.22 (dt, $J = 7.6$, 1.3 Hz, 1 H, 4''-H), 7.32–7.39 (m, 3 H, 2'-H, 6'-H, 5''-H), 7.43 (ddd, $J = 7.6$, 1.4, 0.6 Hz, 1 H, 3''-H), 7.73 (ddd, $J = 7.9$, 1.3, 0.6 Hz, 1 H, 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.4 (Si(CH₃)₂), 0.1 (Si(CH₃)₃), 18.5 (Si(CH₃)₃), 25.9 (Si(CH₃)₃), 63.4 (C-1), 83.6 (C-3), 89.7 (C-2), 99.8 (C-1'''), 102.5 (C-2'''), 115.4 (d, $J = 22.0$ Hz, C-3', C-5'), 119.5 (d, $J = 3.5$ Hz, C-1'), 120.5 (C-2''), 126.2 (C-6''), 127.3 (C-4''), 129.0 (C-5''), 132.0 (C-3''), 133.4 (d, $J = 8.3$ Hz, C-2', C-6'), 144.0 (C-1''), 162.3 (d, $J = 248.7$ Hz, C-4').

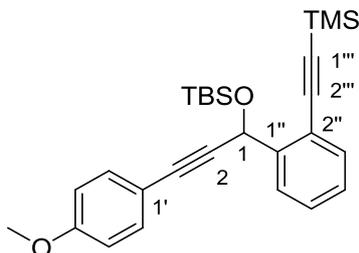
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -111.3 (tt, $J = 8.7$, 5.4 Hz, 4'-F).

MS (ESI): m/z (%) = 459.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 459.1945, ber.: 459.1946 [M+Na]⁺.

C₂₆H₃₃FOSi₂ (436.71).

***tert*-Butyldimethyl((3-(4-methoxyphenyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-yn-1-yl)oxy)silan (168d)**



DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Hexan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 204 (4.670), 251 (4.581), 260 (4.575).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955, 2928, 2856, 2156, 1605, 1508, 1471, 1464, 1444, 1290, 1247, 1180, 1172, 1105, 1059, 1035, 830, 776, 757, 646, 534.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.16, 0.21 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.93 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 6.09 (s, 1 H, 1-H), 6.79 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.21 (dt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.32 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.36 (dt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.75 (dd, $J = 7.9, 0.9$ Hz, 1 H, 6''-H).

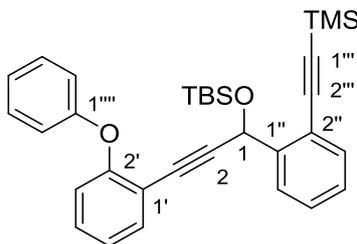
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.4 (Si(CH₃)₂), 0.1 (Si(CH₃)₃), 18.5 (Si(CH₃)₃), 26.0 (Si(CH₃)₃), 55.3 (OCH₃), 63.5 (C-1), 84.6 (C-3), 88.6 (C-2), 99.6 (C-1'''), 102.6 (C-2'''), 113.7 (C-3', C-5'), 115.2 (C-1'), 120.6 (C-2''), 126.3 (C-6''), 127.2 (C-4''), 128.9 (C-5''), 132.0 (C-3''), 132.9 (C-2', C-6'), 144.3 (C-1''), 159.3 (C-4').

MS (ESI): m/z (%) = 471.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 471.2146, ber.: 471.2146 [M+Na]⁺.

C₂₇H₃₆O₂Si₂ (448.74).

***tert*-Butyldimethyl((3-(2-phenoxyphenyl)-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-yn-1-yl)oxy)silan (168e)**



DC: $R_f = 0.43$ (*n*-Hexan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 207 (4.717), 249 (4.506), 279 (3.516), 290 (3.556).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1484, 1446, 1250, 1227, 1106, 1063, 841, 801, 777, 752, 689.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.08 (s, 3 H), 0.12 (s, 3 H), 0.22 (s, 9 H), 0.86 (s, 9 H), 6.05 (s, 1 H), 6.90 (td, $J = 8.6, 1.1$ Hz, 3 H), 6.99–7.10 (m, 2 H), 7.18 (td, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H), 7.21–7.29 (m, 4 H), 7.39 (ddd, $J = 7.6, 1.4, 0.5$ Hz, 1 H), 7.44 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H), 7.59 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.9, -4.6, -0.1, 18.3, 25.8, 63.4, 80.7, 94.7, 99.3, 102.7, 115.9, 118.2, 119.2, 120.8, 122.8, 123.3, 126.9, 127.3, 128.9, 129.5, 132.0, 133.8, 143.9, 157.4.

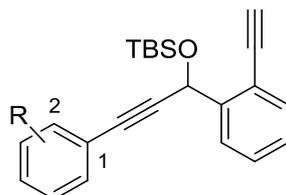
MS (ESI): m/z (%) = 533.3 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 533.2305, ber.: 533.2303 [M+Na]⁺.

C₃₂H₃₈O₂Si₂ (510.81).

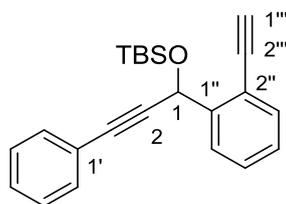
Allgemeine Vorschrift für die Synthese der terminalen Alkine 169a-e (TMS-Entschützung):

Eine Lösung von **168** (1.00 Äq.) und K_2CO_3 (0.50 Äq.) in CH_3OH ($c = 0.1$ mol/L) wurde 17–19 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung wurde die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 ×), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte Dialkin **169** als farbloses Öl.

Tabelle 17: Synthese der Dialkine **169a-e**.

Eintrag	Substrat	R	Produkt	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
1	168a	H	169a	2.69	93
2	168b	4-Me	169b	3.05	94
3	168c	4-F	169c	1.28	90
4	168d	4-OMe	169d	1.28	80
5 ^[a]	168e	2-OPh	169e	2.46	97

[a] $c(\mathbf{168}) = 0.06$ mol/L.

tert-Butyldimethyl((1-(2-ethynylphenyl)-3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)silan (169a)

DC: $R_f = 0.38$ (PE/CH₂Cl₂, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 204 (4.726), 243 (4.486), 279 (3.004).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1489, 1471, 1462, 1444, 1251, 1059, 832, 776, 753, 689, 668, 652, 612.

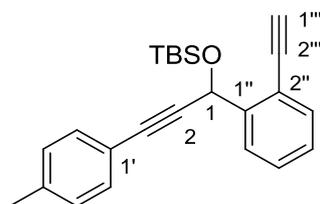
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.16, 0.23 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.94 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 3.35 (s, 1 H, 1'''-H), 6.10 (s, 1 H, 1-H), 7.22–7.30 (m, 4 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 4''-H), 7.36–7.43 (m, 3 H, 2'-H, 6'-H, 5''-H), 7.48 (dd, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.79 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1 H, 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.3 (Si(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 63.3 (C-1), 81.2, (C-1'''), 82.3 (C-2'''), 85.1 (C-3), 89.8 (C-2), 119.6 (C-2''), 122.9 (C-1'), 126.5 (C-6''), 127.4 (C-4''), 128.1 (C-3', C-4', C-5'), 129.2 (C-5''), 131.5 (C-2', C-6'), 132.6 (C-3''), 144.2 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 368.2 (23) [M+Na]⁺, 487.2 (100) [M+C₅H₁₄OSi+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 369.1640, ber.: 369.1645 [M+Na]⁺.

C₂₃H₂₆OSi (346.54).

tert-Butyldimethyl((1-(2-ethynylphenyl)-3-(p-tolyl)prop-2-in-1-yl)oxy)silan (169b)

DC: $R_f = 0.36$ (PE/CH₂Cl₂, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 205 (4.739), 248 (4.517).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3293, 2927, 2855, 1509, 1471, 1462, 1251, 1103, 1057, 1005, 984, 832, 815, 776, 755, 664, 649, 621, 527.

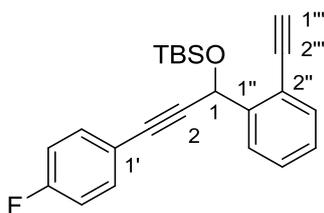
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.16, 0.22 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.93 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 2.31 (s, 3 H, CH₃), 3.34 (s, 1 H, 1''''-H), 6.09 (s, 1 H, 1-H), 7.09 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.25 (dt, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.29 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.40 (dt, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.40 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.79 (ddd, $J = 7.7, 1.2, 0.6$ Hz, 1 H, 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.3 (Si(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃), 21.5 (CH₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 63.3 (C-1), 81.3, (C-1'''), 82.1 (C-2'''), 85.3 (C-3), 89.1 (C-2), 119.6 (C-2''), 119.9 (C-1'), 126.5 (C-6''), 127.4 (C-4''), 128.8 (C-3', C-5'), 129.2 (C-5''), 131.4 (C-2', C-6'), 132.6 (C-3''), 138.1 (C-4'), 144.2 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 383.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 383.1798, ber.: 383.1802 [M+Na]⁺.

C₂₄H₂₈OSi (360.56).

tert-Butyldimethyl((1-(2-ethynylphenyl)-3-(4-fluorophenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)silan (169c)

DC: $R_f = 0.32$ (PE/CH₂Cl₂, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 203 (4.726), 241 (4.479), 285 (3.165), 326 (2.731).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3301, 2954, 2928, 2856, 1602, 1506, 1471, 1252, 1230, 1155, 1093, 1059, 1006, 984, 832, 776, 756, 653, 616, 527.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.15, 0.21 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.93 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 3.34 (s, 1 H, 1'''-H), 6.07 (s, 1 H, 1-H), 6.95 (t, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.25 (dt, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.34–7.39 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.40 (dt, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.48 (dd, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.48 (ddd, $J = 7.9, 1.3, 0.8$ Hz, 1 H, 6''-H).

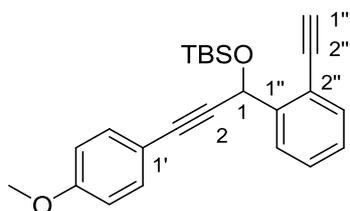
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.4 (Si(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 63.3 (C-1), 81.2 (C-2'''), 82.3 (C-1'''), 84.0 (C-3), 89.5 (C-2), 115.4 (d, $J = 22.0$ Hz, C-3', C-5'), 119.0 (C-1'), 119.5 (C-2''), 126.4 (C-6''), 127.5 (C-4''), 129.2 (C-5''), 132.6 (C-3''), 133.4 (d, $J = 8.4$ Hz, C-2', C-6'), 144.1 (C-1''), 162.3 (d, $J = 249.0$ Hz, C-4').

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -111.2 (tt, $J = 8.6, 5.4$ Hz, 4'-F).

MS (ESI): m/z (%) = 383.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 383.1798, ber.: 383.1802 [M+Na]⁺.

C₂₃H₂₅FOSi (364.53).

tert-Butyldimethyl((1-(2-ethynylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)silan (169d)

DC: $R_f = 0.30$ (*n*-Hexan/EtOAc, 30:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 203 (4.777), 249 (4.470), 258 (4.443).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3290, 2953, 2928, 2855, 2219, 1605, 1508, 1471, 1463, 1443, 1290, 1246, 1172, 1105, 1056, 1033, 1006, 983, 829, 776, 756, 665, 621, 533.

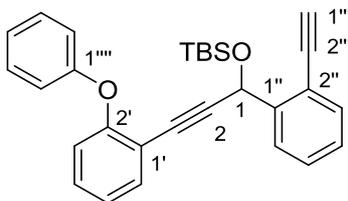
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.16, 0.22 (2 × s, 2 × 3 H, Si(CH₃)₂), 0.93 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 3.34 (s, 1 H, 1'''-H), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 6.08 (s, 1 H, 1-H), 6.79 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.24 (dt, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.33 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.39 (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 5''-H), 7.47 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.78 (ddd, $J = 7.8, 1.3, 0.6$ Hz, 1 H, 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.3 (Si(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 55.3 (OCH₃), 63.4 (C-1), 81.3 (C-2'''), 82.2 (C-1'''), 85.1 (C-3), 88.6 (C-2), 113.7 (C-3', C5'), 115.1 (C-1'), 119.6 (C-2''), 126.5 (C-6''), 127.4 (C-4''), 129.2 (C-5''), 132.6 (C-3''), 132.9 (C-2', C-6'), 144.3 (C-1''), 159.4 (C-4').

MS (ESI): m/z (%) = 399.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 399.1741, ber.: 399.1751 [M+Na]⁺.

C₂₄H₂₈O₂Si (376.56).

***tert*-Butyldimethyl((1-(2-ethinylphenyl)-3-(2-phenoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)silan (169e)**

DC: $R_f = 0.42$ (PE/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 205 (4.753), 238 (4.428), 280 (3.468), 289 (3.515).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1483, 1445, 1250, 1223, 1105, 1059, 985, 872, 833, 777, 749, 580, 552.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.09 (s, 3 H), 0.14 (s, 3 H), 0.86 (s, 9 H), 3.21 (s, 1 H), 6.01 (s, 1 H), 6.90 (ddd, $J = 8.4, 3.6, 1.1$ Hz, 3 H), 7.04 (td, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 2 H), 7.20 (td, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H), 7.22–7.31 (m, 4 H), 7.42 (dd, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1 H), 7.44 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H), 7.62 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.9, -4.6, -0.1, 18.3, 25.8, 63.4, 80.7, 94.7, 99.3, 102.7, 115.9, 118.2, 119.2, 120.8, 122.8, 123.3, 126.9, 127.3, 128.9, 129.5, 132.0, 133.8, 143.9, 157.4.

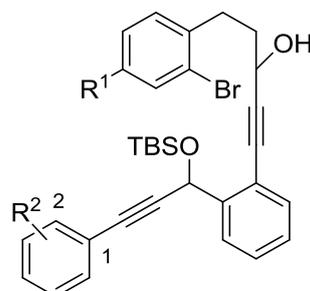
MS (ESI): m/z (%) = 461.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 461.1907, ber.: 461.1907 [M+Na]⁺.

C₂₉H₃₀O₂Si (438.63).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Dialkine 171a-g (Addition):^{ff}

Eine Lösung von LiHMDS (1 M in Toluol, 2.00 Äq.) und NEt₃ (10.0 Äq.) in THF (*c* = 0.1 mol/L) wurde auf –78 °C gekühlt und mit einer Lösung von **169** (2.00 Äq.) in Toluol (*c* = 0.1 mol/L) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei –78 °C und 15 min bei –60 °C gerührt, über 30 min auf RT erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf –78 °C wurde eine Lösung von **170** (1.00 Äq.) in Toluol (*c* = 0.05 mol/L) via Spritzenpumpe über 5 h hinzugefügt und die Reaktion über Nacht auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH₄Cl-Lösung und H₂O wurde die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 ×), die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte Additionsprodukt **171** als gelbes Öl, welches ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

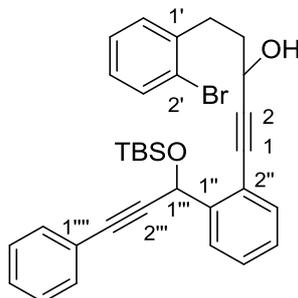
Tabelle 18: Synthese der Dialkine **171a-g**.

Eintrag	Substrate	R ¹	R ²	Produkt	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
1	169a, 170a	H	H	171a	348	86
2	169b, 170a	H	4-Me	171b	377	81
3	169c, 170a	H	4-F	171c	215	79
4 ^[a]	169d, 170a	H	4-OMe	171d	290	70
5 ^[b]	169e, 170a	H	2-OPh	171e	421	73
6 ^[c]	169a, 170b	Me	H	171f	94.5	-
7 ^[b]	169a, 170c	F	H	171g	270	-

[a] Zugabe über 7 h; [b] Zugabe über 6 h; [c] Zugabe über 2.5 h.

^{ff} Für eine Synthesevorschrift für **170a-c** siehe u.a.: T. Hungerland, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2013.

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-3-phenylprop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (171a)



Für Diastereomeregemisch.

DC: $R_f = 0.34$ (PE/CH₂Cl₂, 1:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 244 (4.564), 254 (4.496).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3375, 2953, 2927, 2855, 1598, 1568, 1489, 1471, 1443, 1326, 1251, 1109, 1060, 1022, 1002, 980, 836, 777, 750, 689, 670, 659, 527.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.15, 0.21 (2 × s, 2 × 6 H, 2 × Si(CH₃)₂), 0.93 (s, 2 × 9 H, 2 × SiC(CH₃)₃), 1.98 (d, $J = 5.3$ Hz, 2 × 1 H, 2 × OH), 2.14 (dd, $J = 9.2, 6.5$ Hz, 2 × 2 H, 2 × 4-H₂), 2.99 (dd, $J = 9.4, 6.3$ Hz, 2 × 2 H, 2 × 5-H₂), 4.67 (q, $J = 6.1$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3-H), 6.06 (d, $J = 2.7$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 1'''-H), 7.04 (tt, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 5'-H), 7.14–7.27 (m, 2 × 6 H, 2 × 3'-H, 2 × 4'-H, 4''-H, 2 × 3''''-H, 2 × 4''''-H, 2 × 5''''-H), 7.34–7.40 (m, 2 × 3 H, 2 × 5''-H, 2 × 2''''-H, 2 × 6''''-H), 7.43 (dd, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3''-H), 7.51 (dt, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6'-H), 7.76 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6''-H).

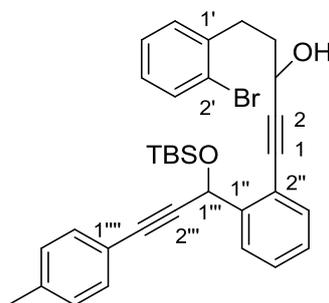
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.6, -4.3 (Si(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 32.0 (C-5), 37.8 (C-4), 62.4 (C-3), 63.5 (C-1'''), 83.0 (C-1), 85.0 (C-3'''), 89.9 (C-2'''), 95.0 (C-2), 119.9 (C-2''), 122.8 (C-1''''), 124.4 (C-2'), 126.2 (C-6''), 127.4, 127.7 (C-4', C-5', C-4''), 128.1 (C-3''''', C-4''''', C-5'''''), 128.9 (C-5''), 130.4, 130.5 (C-3'), 131.5 (C-2''''', C-6'''''), 132.1 (C-6'), 132.8 (C-3''), 140.5 (C-1'), 143.6, 143.7 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 595.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 581.1476, ber.: 581.1476 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺; gef.: 583.1460, ber.: 583.1463 [M(⁸¹Br)+Na]⁺.

C₃₂H₃₅BrO₂Si (559.61).

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-3-(*p*-tolyl)prop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (171b)



Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.27$ (PE/CH₂Cl₂, 1:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 197 (4.945), 247 (4.572).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3375, 2953, 2926, 2855, 1508, 1471, 1446, 1324, 1251, 1184, 1108, 1058, 1021, 1006, 983, 836, 815, 777, 750, 682, 659, 623, 579, 527.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.15, 0.20 (2 × s, 2 × 6 H, 2 × Si(CH₃)₂), 0.92 (s, 2 × 9 H, 2 × SiC(CH₃)₃), 1.97 (d, $J = 5.5$ Hz, 2 × 1 H, 2 × OH), 2.10–2.15 (m, 2 × 2 H, 2 × 4-H₂), 2.29 (s, 2 × 3 H, 2 × CH₃), 2.95–3.02 (m, 2 × 2 H, 2 × 5-H₂), 4.66 (q, $J = 6.0$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3-H), 6.05 (d, $J = 5.4$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 1''''-H), 7.01–7.06 (m, 2 × 3 H, 2 × 5'-H, 2 × 3''''-H, 2 × 5''''-H), 7.18 (dq, $J = 8.0, 1.3$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 4'-H), 7.22–7.26 (m, 2 × 4 H, 2 × 3'-H, 2 × 4''-H, 2 × 2''''-H, 2 × 6''''-H), 7.38 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 5''-H), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3''-H), 7.51 (dt, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6'-H), 7.76 (ddt, $J = 7.8, 1.3, 0.7$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6''-H).

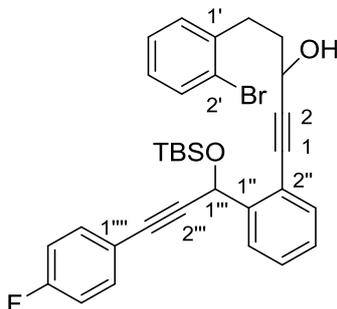
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.6, -4.3 (SiC(CH₃)₃(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃(CH₃)₂), 21.5 (CH₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃(CH₃)₂), 32.0 (C-5), 37.8 (C-4), 62.4, 62.5 (C-3), 63.5, 63.6 (C-1'''), 83.1 (C-1), 85.2 (C-3'''), 89.2 (C-2'''), 95.0 (C-2), 119.7 (C-2''), 119.9 (C-1'''), 124.4 (C-2'), 126.2 (C-6'), 127.4, (C-4', C-4''), 127.7 (C-5'), 128.9 (C-5'', C-3''', C-5'''), 130.5 (C-3'), 131.4 (C-2'''), C-6'''), 132.0, 132.1 (C-6'), 132.8 (C-3''), 138.2 (C-4'''), 140.5 (C-1'), 143.8 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 581.2 (46) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 595.1628, ber.: 595.1638 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺; gef.: 597.1618, ber.: 597.1620 [M(⁸¹Br)+Na]⁺.

C₃₃H₃₇BrO₂Si (573.64).

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-3-(4-fluorphenyl)prop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (171c)



Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.25$ (PE/CH₂Cl₂, 1:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 197 (4.966), 243 (4.557), 311 (2.993), 326 (2.974).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3363, 2953, 2927, 2855, 1601, 1505, 1471, 1446, 1252, 1230, 1155, 1110, 1060, 1022, 1006, 983, 833, 777, 750, 659, 623, 579, 528.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.15, 0.20 (2 × s, 2 × 6 H, 2 × Si(CH₃)₂), 0.92 (s, 2 × 9 H, 2 × SiC(CH₃)₃), 1.97 (d, $J = 5.3$ Hz, 2 × 1 H, 2 × OH), 2.09–2.16 (m, 2 × 2 H, 2 × 4-H₂), 2.99 (dd, $J = 9.5, 6.4$, 2 × 2 H, 2 × 5-H₂), 4.67 (q, $J = 6.1$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3-H), 6.04 (d, $J = 3.4$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 1''''-H), 6.91 (t, $J = 8.8$ Hz, 2 × 2 H, 2 × 3''''-H, 2 × 5''''-H), 7.05 (ddt, $J = 7.2, 2.0, 1.1$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 5'-H), 7.18 (ddt, $J = 7.6, 3.5, 1.3$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 4'-H), 7.24 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3'-H), 7.24–7.35 (m, 2 × 3 H, 2 × 4''-H, 2 × 2''''-H, 2 × 6''''-H), 7.38 (dt, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 5''-H), 7.43 (ddd, $J = 7.7, 1.4, 0.9$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3''-H), 7.51 (dt, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6'-H), 7.74 (ddt, $J = 7.8, 1.3, 0.6$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6''-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.7, -4.3 (Si(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 32.0 (C-5), 37.8 (C-4), 62.4 (C-3), 63.4 (C-1'''), 82.9 (C-1), 84.9 (C-3'''), 89.6 (C-2'''), 95.1 (C-2), 115.5 (d, $J = 22.0$ Hz, C-3''''', C-5'''''), 118.9 (C-1'''''), 119.7 (C-2'''), 124.4 (C-2'), 126.1 (C-6''), 127.4, 127.5 (C-4', C-4''), 127.7 (C-5'), 128.9, 129.0 (C-5''), 130.4 (C-3'), 132.1 (C-6'), 132.8 (C-3''), 133.4 (d, $J = 8.4$ Hz, C-2''''', C-6'''''), 140.5 (C-1'), 143.5, 143.6 (C-1''), 162.3 (d, $J = 249.0$ Hz, C-4''''').

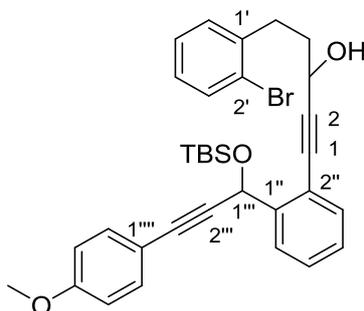
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -111.6 (ddq, $J = 10.9, 5.4, 2.2$ Hz, 4''''-F).

MS (ESI): m/z (%) = 601.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 599.1387, ber.: 599.1388 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺; gef.: 601.1370, ber.: 601.1369 [M(⁸¹Br)+Na]⁺.

C₃₂H₃₄BrFO₂Si (577.60).

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (171d)



Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Hexan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 196 (4.946), 255 (4.546).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3409, 2953, 2927, 2854, 1605, 1508, 1471, 1441, 1290, 1247, 1172, 1107, 1055, 1032, 1006, 982, 830, 777, 750, 666, 659, 623, 578, 533.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.15, 0.20 (2 × s, 2 × 6 H, 2 × Si(CH₃)₂), 0.93 (s, 2 × 9 H, 2 × SiC(CH₃)₃), 2.03 (s_{br}, $J = 4.0$ Hz, 2 × 1 H, 2 × OH), 2.11–2.16 (m, 2 × 2 H, 2 × 4-H₂), 2.95–3.03 (m, 2 × 2 H, 2 × 5-H₂), 3.76 (2 × s, 2 × 3 H, 2 × OCH₃), 4.66 (m_C, 2 × 1 H, 2 × 3-H), 6.05 (d, $J = 5.8$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 1''''-H), 6.75 (dd, $J = 9.0, 0.9$ Hz, 2 × 2 H, 2 × 3''''-H, 2 × 5''''-H), 7.04 (tt, $J = 7.7, 2.0$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 5'-H), 7.18 (dq, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 4'-H), 7.23–7.26 (m, 2 × 2 H, 2 × 3'-H, 2 × 4''-H), 7.29 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 2 × 2 H, 2 × 2''''-H, 2 × 6''''-H), 7.38 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 5''-H), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 3''-H), 7.52 (dt, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6'-H), 7.76 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 × 1 H, 2 × 6''-H).

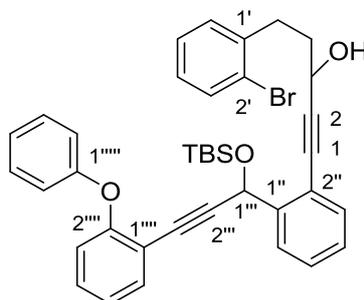
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.6, -4.3 (Si(CH₃)₂), 18.4 (SiC(CH₃)₃), 25.9 (SiC(CH₃)₃), 32.0 (C-5), 37.7, 37.8 (C-4), 55.5 (OCH₃), 62.4, 62.5 (C-3), 63.6 (C-1'''), 83.1 (C-1), 84.9, 85.0 (C-3'''), 88.5 (C-2'''), 95.0 (C-2), 113.8 (C-3''''', C-5'''''), 114.9 (C-1'''''), 119.8 (C-2'''), 124.4 (C-2''), 126.2 (C-6''), 127.3, 127.4 (C-4', C-4''), 127.7 (C-5'), 128.9 (C-5''), 130.5 (C-3'), 132.0, 132.1 (C-6'), 132.8 (C-3''), 132.9 (C-2''''', C-6'''''), 140.5 (C-1'), 143.8, 143.9 (C-1''), 159.4 (C-4''''').

MS (ESI): m/z (%) = 613.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 611.1578, ber.: 611.1588 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺; gef.: 613.1558, ber.: 613.1569 [M(⁸¹Br)+Na]⁺.

C₃₃H₃₇BrO₃Si (589.63).

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-3-(2-phenoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (171e)



Für Diastereomeregemisch.

DC: $R_f = 0.21$ (PE/EtOAc, 15:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 194 (4.978), 245 (4.497), 255 (4.457), 290 (3.552).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1483, 1471, 1444, 1251, 1222, 1107, 1057, 1022, 1005, 985, 837, 800, 777, 747, 689, 670, 658.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.09 (s, 2 × 3 H), 0.13 (s, 2 × 3 H), 0.87 (s, 2 × 9 H), 2.05–2.11 (m, 2 × 2 H), 2.13 (s_{br}, 2 × 1 H), 2.85–3.03 (m, 2 × 2 H), 4.59 (q, $J = 6.7$ Hz, 2 × 1 H), 6.01 (s, 2 × 1 H), 6.86 (ddd, $J = 8.3, 2.4, 1.1$ Hz, 2 × 1 H), 6.89 (ddd, $J = 8.7, 7.0, 1.0$ Hz, 2 × 2 H), 6.98–7.07 (m, 2 × 3 H), 7.17 (tdd, $J = 7.3, 5.6, 1.3$ Hz, 2 × 1 H), 7.20–7.28 (m, 2 × 5 H), 7.30 (td, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 2 × 1 H), 7.38 (ddd, $J = 7.7, 4.4, 1.3$ Hz, 2 × 1 H), 7.43 (dt, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 2 × 1 H), 7.51 (dt, $J = 8.0, 1.1$ Hz, 2 × 1 H), 7.60–7.66 (m, 2 × 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -4.9, -4.5, 18.3, 25.8, 26.9, 31.9, 37.6, 62.3, 63.6, 80.8, 83.0, 94.5, 95.1, 115.6, 118.2, 119.2, 120.1, 123.4, 124.5, 126.3, 127.4, 127.7, 128.8, 129.6, 130.5, 131.9, 132.8, 133.8, 140.6, 143.6, 157.3, 157.4.

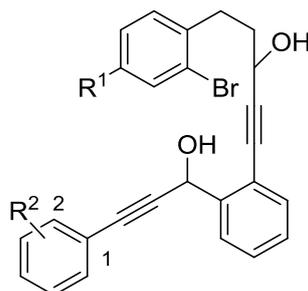
MS (ESI): m/z (%) = 675.2 (100) [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 673.1745, ber.: 673.1744 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺; gef.: 675.1731, ber.: 675.1726 [M(⁸¹Br)+Na]⁺.

C₃₈H₃₉BrO₃Si (651.70).

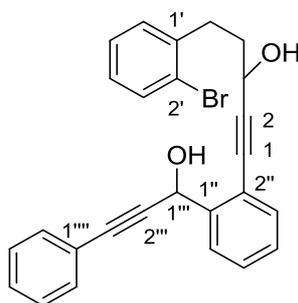
Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Diole 115a-g (TBS-Entschützung):

Eine Lösung von **171** (1.00 Äq.) und 3 M HCl in THF ($c = 0.04$ mol/L) wurde für 5 h bei 60 °C gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. NaHCO₃-Lösung wurde die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 ×), die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte Diol **115** als gelbes Harz.

Tabelle 19: Synthese der Dialkine **115a-g**.

Eintrag	Substrat	R ¹	R ²	Produkt	V(HCl) [mL]	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
1	171a	H	H	115a	8	123	78
2	171b	H	4-Me	115b	13	90.1	59
3	171c	H	4-F	115c	6	120	84
4	171f	Me	H	115f	5	57.3	69 ^[a]
5	171g	F	H	115g	5	61.6	64 ^[a]

[a] über zwei Stufen.

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-hydroxy-3-phenylprop-2-yn-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (115a)

Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.34$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MTBE}$, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 197 (4.941), 244 (4.533), 253 (4.467).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3312, 1597, 1567, 1488, 1471, 1441, 1328, 1258, 1181, 1018, 997, 962, 749, 689, 657, 634, 581, 525.

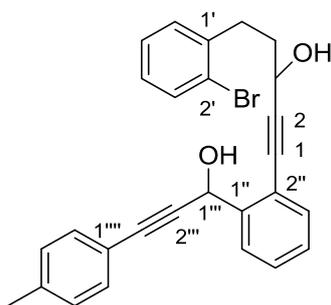
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.07–2.16 (m, 2×2 H, $2 \times 4\text{-H}_2$), 2.93–3.00 (m, 2×2 H, $2 \times 5\text{-H}_2$), 3.31, 3.43 ($2 \times s_{\text{br}}$, 2×2 H, $4 \times \text{OH}$), 4.65 (dt, $J = 6.5, 4.6$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3\text{-H}$), 6.10 (d, $J = 10.1$ Hz, 2×1 H, $2 \times 1''''\text{-H}$), 7.03 (tt, $J = 7.6, 2.0$ Hz, 2×1 H, $2 \times 5'\text{-H}$), 7.17 (ddt, $J = 7.6, 2.5, 1.5$ Hz, 2×1 H, $2 \times 4'\text{-H}$), 7.22–7.30 (m, 2×5 H, $2 \times 3''\text{-H}$, $2 \times 4''\text{-H}$, $2 \times 3''''\text{-H}$, $2 \times 4''''\text{-H}$, $2 \times 5''''\text{-H}$), 7.36 (dt, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 5''\text{-H}$), 7.42 (dd, $J = 7.9, 1.2$ Hz, 2×2 H, $2 \times 2''''\text{-H}$, $2 \times 6''''\text{-H}$), 7.45 (ddd, $J = 7.7, 3.6, 1.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3''\text{-H}$), 7.50 (dt, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6'\text{-H}$), 7.78 (ddd, $J = 7.7, 4.5, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6''\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 32.0 (C-5), 37.5, 37.6 (C-4), 62.2 (C-3), 63.4, 63.5 (C-1'''), 82.5, 82.6 (C-1), 86.7 (C-3'''), 88.1 (C-2'''), 95.3, 95.4 (C-2), 121.1, 121.2 (C-2''), 122.3 (C-1''''), 124.4 (C-2'), 126.8 (C-6''), 127.4, 127.7 (C-4', C-5', C-4''), 128.2 (C-4''''), C-3''''', C-5'''''), 128.4 (C-5''), 128.9 (C-3''), 130.5 (C-3'), 131.6 (C-2''''), C-6'''''), 132.5, 132.6 (C-6'), 132.7 (C-3''), 140.4 (C-1'), 142.0 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 467.1 (24) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 913.2 (100) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 467.0629$, $\text{ber.}: 467.0617$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$; $\text{gef.}: 469.0610$, $\text{ber.}: 469.0598$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$ (445.35).

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-hydroxy-3-(*p*-tolyl)prop-2-yn-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (115b)

Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.13$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MTBE}$, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 197 (4.926), 247 (4.554).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3316, 2922, 2855, 1508, 1480, 1488, 1471, 1326, 1258, 1043, 1021, 1012, 966, 948, 816, 748, 658, 624, 524.

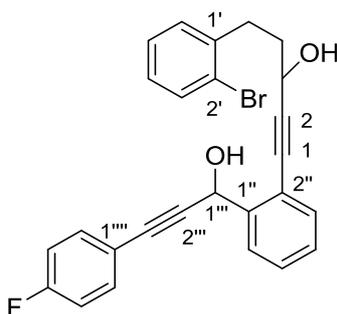
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.09–2.15 (m, 2×2 H, $2 \times 4\text{-H}_2$), 2.31 (s, 2×3 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.93, 3.14 ($2 \times \text{s}_{\text{br}}$, 2×2 H, $4 \times \text{OH}$), 2.93–3.00 (m, 2×2 H, $2 \times 5\text{-H}_2$), 4.66 (dt, $J = 6.4, 3.0$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3\text{-H}$), 6.07 (d, $J = 5.4$ Hz, 2×1 H, $2 \times 1''''\text{-H}$), 7.03 (tt, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 2×1 H, $5'\text{-H}$), 7.06 (d, $J = 7.9$ Hz, 2×2 H, $2 \times 3''''\text{-H}$, $2 \times 5''''\text{-H}$), 7.18 (tt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 4'\text{-H}$), 7.24 (tt, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3'\text{-H}$), 7.27 (tt, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 2×1 H, $2 \times 4''\text{-H}$), 7.31 (d, $J = 8.1$ Hz, 2×2 H, $2 \times 2''''\text{-H}$, $2 \times 6''''\text{-H}$), 7.36 (dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 5''\text{-H}$), 7.46 (ddd, $J = 7.6, 2.7, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3''\text{-H}$), 7.50 (dt, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6'\text{-H}$), 7.77 (ddd, $J = 7.9, 3.7, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6''\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5 (CH_3), 32.0 (C-5), 37.6 (C-4), 62.3, (C-3), 63.5, 63.6 (C-1'''), 82.6 (C-1), 86.9 (C-3'''), 87.5 (C-2'''), 95.3, 95.4 (C-2), 119.2 (C-1'''), 121.0 (C-2''), 124.4 (C-2'), 126.8 (C-6''), 127.4 (C-4'), 127.7 (C-5'), 128.2 (C-4''), 128.9 (C-5'', C-3''''', C-5'''''), 130.5 (C-3'), 131.6 (C-2''''', C-6'''''), 132.6 (C-3''), 132.8 (C-6') 138.6 (C-4'''''), 140.5 (C-1'), 142.1 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 481.1 (36) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 941.1 (100) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 481.0761$, $\text{ber.}: 481.0774$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$; $\text{gef.}: 483.0754$, $\text{ber.}: 483.0755$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$ (459.37).

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(3-(4-fluorphenyl)-1-hydroxyprop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (115c)

Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.22$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MTBE}$, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 197 (4.955), 243 (4.539), 303 (2.867), 326 (2.777).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3323, 2934, 2863, 1600, 1504, 1471, 1447, 1439, 1234, 1220, 1156, 1062, 1036, 1016, 964, 905, 837, 819, 751, 659, 623, 532.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.07–2.15 (m, 2×2 H, 4- H_2), 2.69, 2.72 ($2 \times s_{\text{br}}$, 2×1 H, $2 \times \text{OH}$), 2.93–3.01 (m, 2×2 H, $2 \times 5\text{-H}_2$), 3.04, 3.06 ($2 \times s_{\text{br}}$, 2×1 H, $2 \times \text{OH}$), 4.67 (m_{C} , 2×1 H, $2 \times 3\text{-H}$), 6.06 (d, $J = 9.4$ Hz, 2×1 H, $2 \times 1''''\text{-H}$), 6.94 (dt, $J = 8.7, 1.6$ Hz, 2×2 H, $2 \times 3''''\text{-H}$, $2 \times 5''''\text{-H}$), 7.04 (dt, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 5'\text{-H}$), 7.19 (tt, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 2×1 H, $2 \times 4'\text{-H}$), 7.23 (dt, $J = 7.7, 2.1$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3'\text{-H}$), 7.28 (dt, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 4''\text{-H}$), 7.36–7.40 (m, 2×3 H, $2 \times 5''\text{-H}$, $2 \times 2''''\text{-H}$, $2 \times 6''''\text{-H}$), 7.46 (ddd, $J = 7.8, 2.5, 1.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3''\text{-H}$), 7.51 (dt, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6'\text{-H}$), 7.74 (ddd, $J = 7.8, 4.6, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6''\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 32.0 (C-5), 37.6, 37.7 (C-4), 62.3 (C-3), 63.5 (C-1'''), 82.6 (C-1), 85.6 (C-2'''), 87.9 (C-3'''), 95.4 (C-2), 115.5 (d, $J = 22.1$ Hz, C-3''''', C-5'''''), 118.4 (d, $J = 3.8$ Hz, C-1'''''), 120.9, 121.0 (C-2''), 124.4 (C-2'), 126.7 (C-6''), 127.4 (C-4'), 127.7 (C-5'), 128.3 (C-4''), 129.0 (C-5'), 130.4 (C-3'), 132.6 (C-3''), 132.8 (C-6'), 133.6 (d, $J = 8.4$ Hz, C-2''''', C-6'''''), 140.4 (C-1'), 142.0 (C-1''), 162.5 (d, $J = 249.7$ Hz, C-4''''').

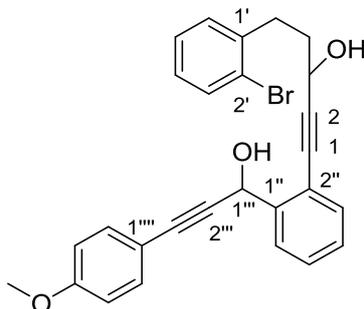
$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -110.4 (tdd, $J = 9.0, 4.3, 2.7$ Hz, 4'''''-F).

MS (ESI): m/z (%) = 487.1 (33) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 949.1 (100) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 485.0520, \text{ber.}: 485.0523$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$; $\text{gef.}: 487.0497, \text{ber.}: 487.0504$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrFO}_2$ (463.34).

**5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol
(115d)**



Eine Lösung von **171d** (320 mg, 543 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$), TBAF (1.0 M in THF, 814 μL , 814 μmmol , 1.50 $\text{\AA}q.$) und NH_4Cl (43.5 mg, 814 μmol , 1.50 $\text{\AA}q.$) in THF (10 mL) wurde 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) wurde die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 extrahiert ($3 \times 10 \text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MTBE}$ 20:1) lieferte Diol **115d** als gelbes Harz (225 mg, 473 μmol , 87%).

Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.20$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 197 (4.922), 255 (4.531).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3321, 2955, 2931, 2836, 2224, 1605, 1568, 1508, 1470, 1450, 1290, 1245, 1173, 1020, 961, 951, 830, 751, 702, 658, 625, 574, 534.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.06–2.15 (m, $2 \times 2 \text{ H}$, 4- H_2), 2.92–3.00 (m, $2 \times 2 \text{ H}$, 5- H_2), 3.28, 3.33, 3.38, 3.42 ($4 \times \text{s}_{\text{br}}$, $4 \times 1 \text{ H}$, $4 \times \text{OH}$), 3.76, 3.77 ($2 \times \text{s}$, $2 \times 3 \text{ H}$, $2 \times \text{OCH}_3$), 4.65 (q, $J = 5.3 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 3\text{-H}$), 6.08 (d, $J = 10.9 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 1''\text{-H}$), 6.77 (dd, $J = 8.9, 1.4 \text{ Hz}$, $2 \times 2 \text{ H}$, $2 \times 3''''\text{-H}$, $2 \times 5''''\text{-H}$), 7.03 (tt, $J = 7.8, 1.8 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 5'\text{-H}$), 7.17 (tt, $J = 7.5, 1.5 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 4'\text{-H}$), 7.23 (ddd, $J = 7.6, 2.4, 1.9 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 3'\text{-H}$), 7.26 (dt, $J = 7.6, 1.1 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 4''\text{-H}$), 7.33–7.36 (m, $2 \times 3 \text{ H}$, $2 \times 5''\text{-H}$, $2 \times 2''''\text{-H}$, $2 \times 6''''\text{-H}$), 7.45 (ddd, $J = 7.7, 3.6, 1.2 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 3''\text{-H}$), 7.50 (dt, $J = 8.0, 1.4 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 6'\text{-H}$), 7.77 (d, $J = 7.7, 4.9 \text{ Hz}$, $2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times 6''\text{-H}$).

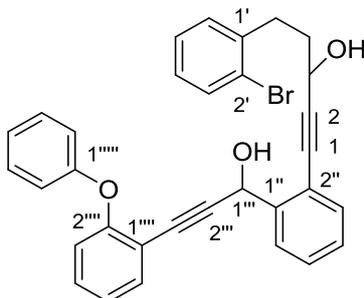
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 32.0 (C-5), 37.5, 37.6 (C-4), 55.3 (OCH_3), 62.2 (C-3), 63.5 (C-1'''), 82.6 (C-1), 86.7, 86.8 (C-3''', C-2'''), 95.3 (C-2), 113.8 (C-3''', C-5'''), 114.4 (C-1'''), 121.1 (C-2''), 124.4 (C-2'), 126.8 (C-6''), 127.4 (C-4'), 127.6 (C-5'), 128.1 (C-4''), 128.9 (C-5''), 130.5 (C-3'), 132.5, 132.6 (C-3''), 132.7 (C-6'), 133.1 (C-2''', C-6'''), 140.5 (C-1'), 142.2 (C-1''), 159.6 (C-4''').

MS (ESI): m/z (%) = 497.1 (37) $[M+Na]^+$, 973.1 (100) $[2M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 497.0709, ber.: 497.0723 $[M(^{79}Br)+Na]^+$; gef.: 499.0694, ber.: 499.0704 $[M(^{81}Br)+Na]^+$.

C₂₇H₂₃BrO₃ (475.37).

5-(2-Bromphenyl)-1-(2-(1-hydroxy-3-(2-phenoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol
(115e)



Eine Lösung von **171e** (341 mg, 523 μmol , 1.00 Äq.) und TBAF (1 M in THF, 785 μL , 1.50 Äq.) in THF (10 mL) wurde 1.5 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (20 mL) wurde die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×20 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 3:1) lieferte Diol **115e** als gelbes Harz (246 mg, 458 μmol , 87%) in leicht verunreinigter Form.

Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.46$ (PE/EtOAc, 3:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (4.949), 245 (4.469), 255 (4.433), 289 (3.527).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3318, 1589, 1482, 1443, 1252, 1221, 1181, 1161, 1106, 1039, 1018, 964, 950, 906, 872, 799, 747, 689, 658, 634, 589, 518.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.04–2.12 (m, 2×2 H), 2.87–3.00 (m, 2×2 H), 3.14 (s_{br} , 2×2 H), 4.60 (td, $J = 6.5, 3.7$ Hz, 2×1 H), 5.98 (d, $J = 4.7$ Hz, 2×1 H), 6.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 2×1 H), 6.92–6.95 (m, 2×2 H), 6.99–7.08 (m, 2×3 H), 7.14–7.30 (m, 2×7 H), 7.37–7.42 (m, 2×1 H), 7.47 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 2×1 H), 7.50 (ddd, $J = 8.0, 2.8, 1.2$ Hz, 2×1 H), 7.55–7.59 (m, 2×1 H).

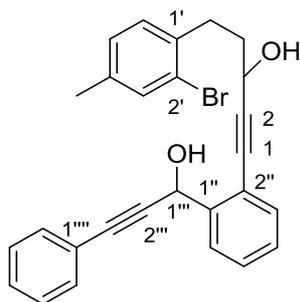
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 31.9, 37.4, 62.1, 63.4, 82.5, 93.1, 95.3, 115.1, 118.1, 119.4, 121.2, 123.1, 123.6, 124.4, 126.9, 127.5, 127.7, 128.1, 128.9, 129.7, 130.0, 130.6, 132.4, 132.8, 133.8, 140.6, 141.9, 157.3, 157.4.

Weitere Signale wurden nicht beobachtet.

MS (ESI): m/z (%) = 561.1 (8) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 559.0869, ber.: 559.0879 $[M(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$; gef.: 561.0854, ber.: 561.0861 $[M(^{81}\text{Br})+\text{Na}]^+$.

C₃₂H₂₅BrO₃ (537.44).

5-(2-Brom-4-methylphenyl)-1-(2-(1-hydroxy-3-phenylprop-2-in-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (115f)

Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.19$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 200 (4.942), 244 (4.529), 253 (4.464), 278 (3.201).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3314, 2922, 2863, 2226, 1598, 1489, 1444, 1390, 1263, 1181, 1036, 1012, 997, 962, 950, 865, 818, 753, 737, 689, 673, 634, 576, 525.

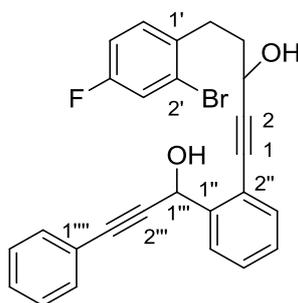
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.05–2.16 (m, 2×2 H, $2 \times 4\text{-H}_2$), 2.26 ($2 \times$ s, 2×3 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.92 (ddd, $J = 9.6, 6.9, 3.3$ Hz, 2×2 H, $2 \times 5\text{-H}_2$), 2.98, 3.03, 3.23, 3.27 ($4 \times$ s_{br}, 4×1 H, OH), 4.64 (dt, $J = 6.5, 3.6$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3\text{-H}$), 6.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 2×1 H, $2 \times 1''''\text{-H}$), 6.98 (dt, $J = 7.9, 2.0$ Hz, 2×1 H, $2 \times 5'\text{-H}$), 7.11 (dd, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6'\text{-H}$), 7.25–7.31 (m, 2×4 H, $2 \times 4''\text{-H}$, $2 \times 3''''\text{-H}$, $2 \times 4''''\text{-H}$, $2 \times 5''''\text{-H}$), 7.33 (s, 2×1 H, $2 \times 3'\text{-H}$), 7.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 2×1 H, $2 \times 5''\text{-H}$), 7.43 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 2×2 H, $2 \times 2''''\text{-H}$, $2 \times 6''''\text{-H}$), 7.45 (ddd, $J = 7.7, 2.9, 1.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3''\text{-H}$), 7.77 (ddd, $J = 7.8, 3.6, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6''\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.6 (CH_3), 31.5 (C-5), 37.7, 37.8 (C-4), 62.3 (C-3), 63.5 (C-1'''), 82.5 (C-1), 86.7 (C-3'''), 88.2 (C-2'''), 95.4 (C-2), 121.1 (C-2''), 122.3 (C-1'''''), 124.1 (C-2'), 126.8 (C-6''), 128.2, 128.4 (C-5', C-4'', C-3''''', C-4''''', C-5'''''), 128.9 (C-5'), 130.2 (C-6'), 131.7 (C-2''''', C-6'''''), 132.6 (C-3''), 133.1 (C-3'), 137.2 (C-4'), 137.6 (C-1'), 142.0 (C-1'').

MS (ESI): m/z (%) = 483.1 (45) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 941.3 (100) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 481.0761, \text{ber.}: 481.0774$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$; $\text{gef.}: 483.0754, \text{ber.}: 483.0755$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$ (459.37).

5-(2-Brom-4-fluorphenyl)-1-(2-(1-hydroxy-3-phenylprop-2-yn-1-yl)phenyl)pent-1-in-3-ol (115g)

Für Diastereomergemisch.

DC: $R_f = 0.33$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 195 (4.890), 244 (4.530), 253 (4.466), 276 (3.361).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3313, 1598, 1585, 1484, 1448, 1392, 1335, 1260, 1225, 1179, 1045, 1032, 1008, 998, 962, 947, 862, 815, 752, 689, 672, 633, 581, 513.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.04–2.12 (m, 2×2 H, $2 \times 4\text{-H}_2$), 2.93 (ddt, $J = 7.9, 5.6, 2.6$ Hz, 2×2 H, $2 \times 5\text{-H}_2$), 3.00, 3.06, 3.21, 3.25 ($4 \times s_{\text{br}}$, 4×1 H, $4 \times \text{OH}$), 4.64 (dt, $J = 6.5, 4.5$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3\text{-H}$), 6.08 (d, $J = 9.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 1''''\text{-H}$), 6.89 (tt, $J = 8.3, 2.6$ Hz, 2×1 H, $5'\text{-H}$), 7.18 (ddd, $J = 8.6, 6.0, 2.7$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6'\text{-H}$), 7.22–7.32 (m, 2×5 H, $2 \times 3''\text{-H}$, $2 \times 4''\text{-H}$, $2 \times 3''''\text{-H}$, $2 \times 4''''\text{-H}$, $2 \times 5''''\text{-H}$), 7.37 (dt, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 2×1 H, $2 \times 5''\text{-H}$), 7.42 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 2×2 H, $2 \times 2''''\text{-H}$, $2 \times 6''''\text{-H}$), 7.45 (ddd, $J = 7.7, 2.6, 1.4$ Hz, 2×1 H, $2 \times 3''\text{-H}$), 7.77 (ddd, $J = 7.8, 4.4, 1.2$ Hz, 2×1 H, $2 \times 6''\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 31.2 (C-5), 37.6 (C-4), 62.1 (C-3), 63.5 (C-1'''), 82.6 (C-1), 86.7 (C-3'''), 88.1 (C-2'''), 95.2 (C-2), 114.5 (d, $J = 20.7$ Hz, C-5'), 119.8 (d, $J = 24.2$ Hz, C-3'), 121.0 (C-2''), 122.2 (C-1''''), 124.0 (d, $J = 9.4$ Hz, C-2'), 126.8 (C-6''), 128.2 (C-3''''), C-5''''), 128.3 (C-4''), 128.5 (C-4''''), 129.0 (C-5''), 131.0 (d, $J = 8.2$ Hz, C-6'), 131.6 (C-2''''), C-6''''), 132.5, 132.6 (C-3''), 136.2 (d, $J = 3.5$ Hz, C-1'), 142.0 (C-1''), 160.7 (d, $J = 248.5$ Hz, C-4').

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -115.0 (dt, $J = 8.2, 6.1$ Hz, $4'\text{-F}$).

MS (ESI): m/z (%) = 485.1 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 949.2 (92) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 485.0520, \text{ber.}: 485.0523$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{Na}]^+$; $\text{gef.}: 487.0497, \text{ber.}: 487.0504$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{Na}]^+$.

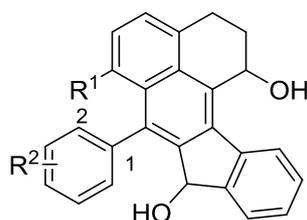
$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrFO}_2$ (462.06).

6.4.2 Synthese der Polyzyklen 114a-g durch die Domino-Reaktion

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Produkte 114a-g (Dreifach-Domino-Reaktion):

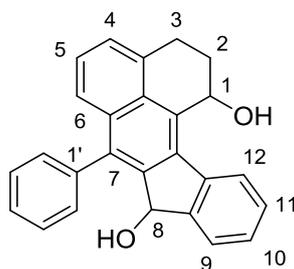
Eine Mischung aus **115** (1.00 Äq.), Pd(TFA)₂ (0.20 Äq.), PCy₃ (0.40 Äq.) und K₂CO₃ (3.00 Äq.) in entgastem DME (*c* = 0.02 mol/L) wurde bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung lieferte Domino-Produkt **114** als braunroten Feststoff in Form zweier Diastereomere.

Tabelle 20: Synthese der Domino-Produkte **114a-f**.



Eintrag	Substrat	R ¹	R ²	Produkt	<i>t</i> [h]	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>d.r.</i>
1	115a	H	H	114a	6	16.1	52	1:1.7
2	115b	H	4-Me	114b	9	23.7	29 ^[a]	1:1.2
3	115c	H	4-F	114c	4	18.5	25	1:1.3
4	115d	H	4-OMe	114d	9	23.5	26	1:3.6
5	115f	Me	H	114f	8	33.8	44	1.5:1
6	115g	F	H	114g	8	21.3	31	1:1.2

[a] 33% brsm.

7-Phenyl-1,2,3,8-tetrahydroinden[1,2-a]phenalen-1,8-diol (114a)

DC: $R_f = 0.62$ (1. Diastereomer), 0.38 (2. Diastereomer) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 257 (4.422), 277 (4.514), 312 (4.101), 325 (4.083).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3359, 2922, 1701, 1606, 1491, 1429, 1406, 1312, 1280, 1245, 1171, 1081, 1060, 1037, 1028, 973, 940, 902, 891, 754, 743, 726, 711, 699, 634, 608, 582, 543, 521.

1. Diastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 2.08 (tt, $J = 13.9, 3.6$ Hz, 1 H, 2- H_a), 2.43 (dq, $J = 13.3, 3.1$ Hz, 1 H, 2- H_b), 3.00 (dt, $J = 15.7, 3.4$, 1 H, 3- H_a), 3.55 (dt, $J = 15.3, 3.9$, 1 H, 3- H_b), 3.96 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 8-OH), 4.36 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H, 1-OH), 5.63 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H, 8-H), 5.71 (s, 1 H, 1-H), 7.28 (dd, $J = 8.2, 6.9$ Hz, 1 H, 5-H), 7.30–7.34 (m, 2 H, 4-H, 6-H), 7.35 (dt, 7.4, 0.6 Hz, 1 H, 10-H), 7.42–7.49 (m, 4 H, 11-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.51–7.56 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.57 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, 9-H), 8.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 25.4 (C-3), 32.0 (C-2), 64.7 (C-1), 73.6 (C-8), 124.9 (C-4), 125.4 (C-5), 125.8, 125.9 (C-6, C-9, C-12), 127.9 (C-6'), 128.5, 128.6 (C-10, C-3'/C-5'), 129.1 (C-11), 129.5, 129.8 (C-3'/C-5', C-4'), 130.0 (C-12c), 130.6 (C-3b), 132.0 (C-2'), 133.5 (C-6a), 136.7 (C-12b), 137.0 (C-3a), 138.2 (C-7), 139.1 (C-1'), 140.0 (C-12a), 142.3 (C-7a), 148.7 (C-8a).

2. Diastereomer:

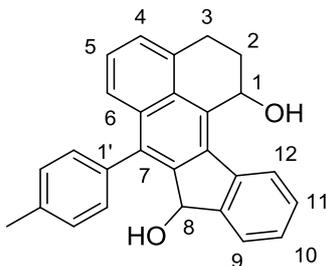
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 1.98 (tt, $J = 13.5, 3.5$ Hz, 1 H, 2- H_a), 2.31 (dd, $J = 13.2, 3.0$ Hz, 1 H, 2- H_b), 3.00 (dt, $J = 15.4, 3.2$, 1 H, 3- H_a), 3.46 (dt, $J = 14.4, 3.8$ Hz, 1 H, 3- H_b), 5.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 8-OH), 5.31 (d, $J = 5.5$ Hz, 1 H, 1-OH), 5.51 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 8-H), 5.54–5.58 (m, 1 H, 1-H), 7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 6-H), 7.27–7.35 (m, 3 H, 4-H, 5-H, 11-H), 7.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 10-H), 7.43–7.47 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.49–7.55 (m, 3 H, 9-H, 2'-H, 6'-H), 8.26 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 24.3 (C-3), 31.2 (C-2), 62.9 (C-1), 71.9 (C-8), 123.5 (C-6), 124.2 (C-4), 124.7 (C-12), 124.9 (C-5, C-2'), 126.7 (C-9), 127.3 (C-3'/C-5'), 127.6 (C-10), 128.0 (C-3'/C-5'), 128.3 (C-11), 128.6 (C-6'), 129.2 (C-3b, C-12c), 131.1 (C-4'), 131.8 (C-6a), 135.4 (C-12b), 136.0 (C-3a), 136.7 (C-7), 137.9 (C-1'), 138.7 (C-12a), 141.5 (C-7a), 148.0 (C-8a).

MS (ESI): m/z (%) = 387.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 387.1355, ber.: 387.1356 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrO}_2$ (364.44).

7-(*p*-Tolyl)-1,2,3,8-tetrahydroinden[1,2-*a*]phenalen-1,8-diol (114b)

SC: SiO₂, CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1; RP-SiO₂, CH₃OH/H₂O, 5:1 (1. Diastereomer).

DC: $R_f = 0.47$ (1. Diastereomer), 0.17 (2. Diastereomer) (CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 257 (4.449), 277 (4.557), 314 (4.139), 326 (4.125).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3564, 3321, 2922, 1499, 1440, 1395, 1286, 1261, 1158, 1104, 1083, 1031, 944, 885, 823, 807, 764, 737, 638, 619, 594, 525, 502.

1. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.08 (ddt, $J = 14.0, 4.1, 3.2$ Hz, 1 H, 2-H_a), 2.43 (ddt, $J = 13.3, 4.2, 2.8$ Hz, 1 H, 2-H_b), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 3.00 (dt, $J = 15.6, 3.3$ Hz, 1 H, 3-H_a), 3.54 (dt, $J = 15.4, 4.1$ Hz, 1 H, 3-H_b), 3.88, 4.33 (2 × s_{br}, 2 H, 1-OH, 8-OH), 5.63 (s, 1 H, 8-H), 5.70 (s, 1 H, 1-H), 7.27 (dd, $J = 8.1, 6.9$ Hz, 1 H, 5-H), 7.29–7.32 (m, 2 H, 4-H, 6'-H), 7.33–7.39 (m, 5 H, 6-H, 10-H, 2'-H, 3'-H, 5'-H), 7.44 (dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 11-H), 7.57 (dd, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 1 H, 9-H), 8.31 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 12-H).

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 21.3 (CH₃), 25.4 (C-3), 32.0 (C-2), 64.7 (C-1), 73.6 (C-8), 124.9 (C-6), 125.3 (C-5), 125.7, 125.8, 125.9 (C-4, C-9, C-12), 128.6 (C-10), 129.2 (C-11), 129.5 (C-3'/C-5'), 129.7, 129.8 (C-3'/C-5', C-6'), 129.9 (C-12c), 130.6 (C-3b), 131.9 (C-2'), 133.6 (C-6a), 136.0 (C-1'), 136.7 (C-12b), 137.0 (C-3a), 137.3 (C-4'), 138.2 (C-7), 140.1 (C-12a), 142.3 (C-7a), 148.6 (C-8a).

2. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.06 (ddd, $J = 14.0, 4.0, 3.1$ Hz, 1 H, 2-H_a), 2.42 (ddt, $J = 13.5, 4.1, 2.7$ Hz, 1 H, 2-H_b), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 2.98 (ddd, $J = 15.4, 4.0, 2.7$ Hz, 1 H, 3-H_a), 3.55 (dt, $J = 14.9, 4.0$ Hz, 1 H, 3-H_b), 3.88 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 8-OH), 4.35 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H, 1-OH), 5.62 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 8-H), 5.68–5.74 (m, 1 H, 1-H), 7.25 (dd, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 1 H, 5-H), 7.26 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.30 (dt, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.33–7.36 (m, 4 H, 6-H, 10-H, 3'-H,

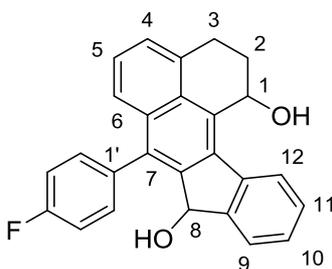
5'-H), 7.41 (dd, $J = 7.9, 2.0$ Hz, 1 H, 2'-H), 7.43 (tt, $J = 7.4, 0.6$ Hz, 1 H, 11-H), 7.55 (dd, $J = 7.2, 1.0$ Hz, 1 H, 9-H), 8.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 21.3 (CH_3), 25.5 (C-3), 32.1 (C-2), 64.7 (C-1), 73.7 (C-8), 124.9 (C-6), 125.3 (C-5), 125.7, 125.8, 125.9 (C-4, C-9, C-12), 128.6 (C-10), 129.1 (C-11), 129.3 (C-3'/C-5'), 129.6, 129.8 (C-3'/C-5', C-6'), 130.0 (C-12c), 130.6 (C-3b), 131.9 (C-2'), 133.6 (C-6a), 136.1 (C-1'), 136.8 (C-12b), 137.0 (C-3a), 137.3 (C-4'), 138.3 (C-7), 140.1 (C-12a), 142.7 (C-7a), 148.5 (C-8a).

MS (ESI): m/z (%) = 401.2 (78) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 779.4 (100) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 401.1512, ber.: 401.1512 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (378.46).

7-(4-Fluorphenyl)-1,2,3,8-tetrahydroinden[1,2-a]phenalen-1,8-diol (114c)

SC: SiO₂, CH₂Cl₂→CH₂Cl₂/Et₂O, 5:1; SiO₂, *n*-Hexan/EtOAc, 3:1 (2. Diastereomer).

DC: *R_f* = 0.19 (1. Diastereomer) (CH₂Cl₂), 0.56 (1. Diastereomer) (CH₂Cl₂/Et₂O, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 257 (4.455), 272 (4.528), 277 (4.540), 312 (4.130), 325 (4.113), 351 (2.963).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354, 2930, 2852, 1702, 1602, 1499, 1465, 1434, 1400, 1218, 1153, 1087, 1060, 1038, 1013, 974, 940, 903, 892, 837, 818, 754, 739, 653, 623, 603, 555, 523, 513.

1. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.03–2.06 (m, 1 H, 2-H_a), 2.43 (ddt, *J* = 13.6, 4.1, 2.7 Hz, 1 H, 2-H_b), 2.99 (dt, *J* = 15.5, 3.4 Hz, 1 H, 3-H_a), 3.56 (dt, *J* = 15.3, 4.1 Hz, 1 H, 3-H_b), 4.12 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 8-OH), 4.35 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H, 1-OH), 5.61 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, 8-H), 5.71 (dt, *J* = 5.5, 2.9 Hz, 1 H, 1-H), 7.26–7.33 (m, 5 H, 4-H, 5-H, 6-H, 3'-H, 5'-H), 7.35 (dt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1 H, 10-H), 7.40 (ddd, *J* = 8.1, 5.5, 2.1 Hz, 1 H, 6'-H), 7.44 (dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1 H, 11-H), 7.52–7.59 (m, 2 H, 9-H, 2'-H), 8.33 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 12-H).

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 25.4 (C-3), 32.1 (C-2), 64.7 (C-1), 73.7 (C-8), 115.2 (d, *J* = 21.4, C-3'/C-5'), 115.7 (d, *J* = 21.4, C-3'/C-5'), 124.7 (C-6), 125.4 (C-5), 125.8, 126.0 (C-4, C-9, C-12), 128.7 (C-10), 129.4 (C-11), 130.3 (C-12c), 130.6 (C-3b), 131.6 (d, *J* = 8.0 Hz, C-6'), 133.5 (C-6a), 134.1 (d, *J* = 8.0 Hz, C-2'), 135.3 (d, *J* = 3.5 Hz, C-1'), 136.8 (C-12b), 137.2 (C-3a, C-7), 140.0 (C-12a), 143.0 (C-7a), 148.6 (C-8a), 162.8 (d, *J* = 243.2 Hz, C-4').

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = -117.2 (tt, *J* = 9.1, 5.7 Hz, 4'-F).

2. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.09 (ddt, *J* = 14.1, 4.3, 3.0 Hz, 1 H, 2-H_a), 2.43 (ddt, *J* = 13.5, 4.2, 2.7 Hz, 1 H, 2-H_b), 3.01 (dt, *J* = 15.6, 3.3 Hz, 1 H, 3-H_a), 3.55 (dt, *J* = 14.4, 4.2 Hz, 1 H, 3-H_b), 4.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 8-OH), 4.32 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H, 1-OH), 5.62 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 8-H),

5.71 (dt, $J = 5.1, 2.7$ Hz, 1 H, 1-H), 7.25–7.34 (m, 5 H, 4-H, 5-H, 6-H, 3'-H, 5'-H), 7.35 (dt, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 1 H, 10-H), 7.43–7.50 (m, 3 H, 11 H, 2'-H, 6'-H), 7.57 (ddt, $J = 7.4, 1.3, 0.7$ Hz, 1 H, 9-H), 8.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 12-H).

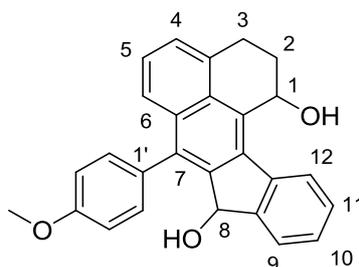
¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 25.3 (C-3), 32.0 (C-2), 64.6 (C-1), 73.5 (C-8), 115.3 (d, $J = 21.4$, C-3'/C-5'), 115.8 (d, $J = 21.3$, C-3'/C-5'), 124.7 (C-6), 125.4 (C-5), 125.8, 125.9, 126.0 (C-4, C-9, C-12), 128.7 (C-10), 129.5 (C-11), 130.2 (C-12c), 130.6 (C-3b), 131.7 (d, $J = 8.0$ Hz, C-6'), 133.5 (C-6a), 134.0, (d, $J = 8.0$ Hz, C-2'), 135.2 (d, $J = 3.4$ Hz, C-1'), 136.7 (C-12b), 137.1, 137.2 (C-3a, C-7), 140.0 (C-12a), 142.6 (C-7a), 148.7 (C-8a), 162.8 (d, $J = 243.2$ Hz, C-4').

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = -117.2 (tt, $J = 9.2, 5.6$ Hz, 4'-F).

MS (ESI): m/z (%) = 405.2 (52) [M+Na]⁺, 787.3 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 405.1261, ber.: 405.1258 [M+Na]⁺.

C₂₆H₁₉FO₂ (382.43).

7-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3,8-tetrahydroinden[1,2-*a*]phenalen-1,8-diol (114d)

SC: SiO₂, CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1; RP-SiO₂, CH₃OH/H₂O, 5:1 (1. Diastereomer).

DC: *R_f* = 0.37 (1. Diastereomer), 0.12 (2. Diastereomer) (CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 194 (4.656), 257 (4.235), 273 (4.289), 312 (3.930), 325 (3.881).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3347, 2926, 2851, 1707, 1602, 1508, 1463, 1442, 1286, 1244, 1174, 1103, 1080, 1060, 1029, 943, 832, 757, 735, 701, 656, 633, 621, 602, 566, 528.

1. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.08 (ddt, *J* = 13.9, 4.1, 3.1 Hz, 1 H, 2-H_a), 2.42 (ddt, *J* = 13.5, 4.1, 2.7 Hz, 1 H, 2-H_b), 3.00 (dt, *J* = 15.5, 3.1 Hz, 1 H, 3-H_a), 3.54 (dt, *J* = 15.4, 4.1 Hz, 1 H, 3-H_b), 3.89 (s, 3 H, OCH₃), 3.91 (s_{br}, 1 H, 8-OH), 4.31 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H, 1-OH), 5.64 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H, 8-H), 5.70 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, 1-H), 7.09 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.28 (dd, *J* = 8.0, 6.9 Hz, 1 H, 5-H), 7.29–7.32 (m, 1 H, 4-H), 7.33–7.36 (m, 2 H, 10-H, 6'-H), 7.37–7.41 (m, 2 H, 6-H, 2'-H), 7.44 (dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1 H, 11-H), 7.57 (dd, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1 H, 9-H), 8.31 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, 12-H).

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 25.4 (C-3), 32.0 (C-2), 55.5 (OCH₃), 64.7 (C-1), 73.6 (C-8), 114.1, 114.5 (C-3', C-5'), 124.9 (C-6), 125.3 (C-5), 125.7, 125.8, 125.9 (C-4, C-9, C-12), 128.6 (C-10), 129.4 (C-11), 129.8 (C-12c), 130.6 (C-3b), 130.9 (C-6'), 131.0 (C-2'), 133.0 (C-1'), 133.8 (C-6a), 136.7 (C-12b), 137.0 (C-3a, C-4'), 138.0 (C-7), 140.1 (C-12a), 142.5 (C-7a), 148.6 (C-8a).

2. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.07 (ddd, *J* = 13.5, 4.1, 3.1 Hz, 1 H, 2-H_a), 2.42 (ddt, *J* = 13.5, 4.0, 2.7 Hz, 1 H, 2-H_b), 2.99 (ddt, *J* = 15.6, 3.3 Hz, 1 H, 3-H_a), 3.55 (ddd, *J* = 15.6, 4.0 Hz, 1.5, 1 H, 3-H_b), 3.90 (s, 3 H, OCH₃), 3.92 (s, 1 H, 8-OH), 4.33 (d, *J* = 5.1 Hz, 1 H, 1-OH), 5.63 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H, 8-H), 5.68–5.73 (m, 1 H, 1-H), 7.09 (ddd, *J* = 9.1, 7.1, 2.6 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.25–7.32 (m, 3 H, 4-H, 5-H, 6'-H), 7.35 (dt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1 H, 10-H), 7.38 (dt, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 1 H,

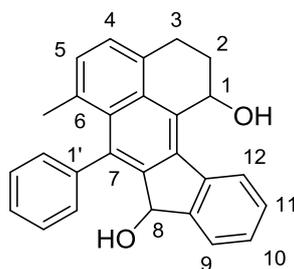
6-H), 7.41–7.47 (m, 2 H, 11-H, 2'-H), 7.56 (dd, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 1 H, 9-H), 8.33 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 25.5 (C-3), 32.1 (C-2), 55.5 (OCH₃), 64.7 (C-1), 73.8 (C-8), 114.1, 114.5 (C-3', C-5'), 125.0 (C-6), 125.3 (C-5), 125.7, 125.8, 125.9 (C-4, C-9, C-12), 128.6 (C-10), 129.3 (C-11), 130.0 (C-12c), 130.6 (C-3b), 130.8 (C-6'), 131.1 (C-2'), 133.1 (C-1'), 133.8 (C-6a), 136.8 (C-12b), 137.1 (C-3a, C-4'), 138.1 (C-7), 140.2 (C-12a), 142.9 (C-7a), 148.6 (C-8a).

MS (ESI): m/z (%) = 417.2 (100) [M+Na]⁺, 811.4 (72) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 417.1449, ber.: 417.1461 [M+Na]⁺.

C₂₇H₂₂O₂ (394.46).

6-Methyl-7-phenyl-1,2,3,8-tetrahydroinden[1,2-*a*]phenalen-1,8-diol (114f)

SC: SiO₂, CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1; RP-SiO₂, CH₃OH/H₂O, 4:1 (1. Diastereomer).

DC: *R_f* = 0.52 (1. Diastereomer), 0.38 (2. Diastereomer) (CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 263 (4.164), 274 (4.241), 283 (4.262), 316 (3.791).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3306, 2921, 2851, 1710, 1664, 1589, 1458, 1444, 1376, 1058, 1029, 1017, 970, 950, 917, 890, 821, 735, 721, 701, 668, 651, 578, 554, 531, 508.

1. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 1.91 (s, 3 H, CH₃), 2.01–2.08 (m, 1 H, 2-H_a), 2.39 (ddt, *J* = 13.4, 4.2, 2.7 Hz, 1 H, 2-H_b), 2.97 (dt, *J* = 15.6, 3.4 Hz, 1 H, 3-H_a), 3.44 (d_{br}, *J* = 6.9 Hz, 1 H, 8-OH), 3.56 (dt, *J* = 15.7, 4.1 Hz, 1 H, 3-H_b), 4.26 (s_{br}, 1 H, 1-OH), 5.47 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H, 8-H), 5.70 (s, 1 H, 1-H), 7.10 (dd, *J* = 7.0, 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 7.20 (dd, *J* = 7.1, 1.5 Hz, 4-H), 7.33 (dt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1 H, 10-H), 7.41–7.46 (m, 5 H, 11-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 7.46–7.50 (m, 1 H, 2'-H), 7.52 (dd, *J* = 7.3 Hz, 1.0 Hz, 1 H, 9-H), 8.32 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 12-H).

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 25.4 (CH₃), 25.8 (C-3), 31.6 (C-2), 65.0 (C-1), 74.0 (C-8), 125.6 (C-4), 125.8, 125.9 (C-9, C-12), 127.8, 127.9 (C-3', C-5'), 128.5, 128.7 (C-10, C-2'), 129.5, 129.8 (C-11, C-6'), 130.2 (C-5), 130.7 (C-12c), 131.9, 132.0 (C-3a, C-3b), 132.5 (C-4'), 134.2 (C-6), 135.4 (C-6a), 136.2 (C-12b), 138.6 (C-7), 139.9 (C-12a), 142.5 (C-1'), 143.4 (C-7a), 148.4 (C-8a).

2. Diastereomer:

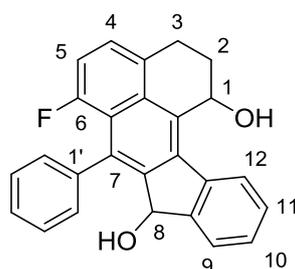
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 1.90 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (tt, *J* = 13.5, 3.5 Hz, 1 H, 2-H_a), 2.39 (ddt, *J* = 13.4, 4.0, 2.6 Hz, 1 H, 2-H_b), 2.96 (dd, *J* = 15.3, 3.4 Hz, 1 H, 3-H_a), 3.55 (m_C, 1 H, 3-H_b), 3.65 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H, 8-OH), 4.31 (d, *J* = 5.2 Hz, 1 H, 1-OH), 5.37 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H, 8-H), 5.62–5.69 (m, 1 H, 1-H), 7.10 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H, 5-H), 7.20 (d, *J* = 7.2 Hz, 4-H), 7.24–7.26 (m, 1 H, 6'-H), 7.33 (dt, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1 H, 10-H), 7.41–7.49 (m, 4 H, 11-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.51 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H, 9-H), 7.67 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, 2'-H), 8.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 12-H).

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 25.4 (CH₃), 26.0 (C-3), 31.9 (C-2), 65.1 (C-1), 74.1 (C-8), 125.6 (C-4), 125.8, 125.9 (C-9, C-12), 127.8 (C-3', C-5'), 128.5, 128.6 (C-10, C-2'), 129.3 (C-11), 129.9 (C-6'), 130.2 (C-5), 130.9 (C-12c), 131.9, 132.0 (C-3a, C-3b), 132.7 (C-4'), 134.3 (C-6), 135.5 (C-6a), 136.6 (C-12b), 138.9 (C-7), 139.9 (C-12a), 142.5 (C-1'), 143.9 (C-7a), 148.5 (C-8a).

MS (ESI): m/z (%) = 401.2 (100) [M+Na]⁺, 779.4 (63) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 401.1510, ber.: 401.1512 [M+Na]⁺.

C₂₇H₂₂O₂ (378.46).

6-Fluor-7-phenyl-1,2,3,8-tetrahydroinden[1,2-a]phenalen-1,8-diol (114g)

SC: SiO₂, CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1; SiO₂, *n*-Hexan/EtOAc, 3:1 (1. und 2. Diastereomer).

DC: $R_f = 0.29$ (1. Diastereomer), 0.13 (2. Diastereomer) (CH₂Cl₂/Et₂O, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 260 (4.439), 272 (4.516), 282 (4.513), 315 (4.063), 323 (4.023), 356 (3.110).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3342, 2923, 2849, 1698, 1613, 1592, 1488, 1465, 1451, 1441, 1356, 1238, 1185, 1154, 1058, 1029, 1018, 975, 894, 824, 788, 767, 734, 724, 700, 665, 655, 635, 613, 579, 560, 533, 516.

1. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.06 (m_C, 1 H, 2-H_a), 2.42 (ddt, $J = 13.5, 3.9, 2.8$ Hz, 1 H, 2-H_b), 3.00 (dt, $J = 15.4, 3.2$ Hz, 1 H, 3-H_a), 3.51 (m_C, 1 H, 3-H_b), 3.70 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 8-OH), 4.41 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, 1-OH), 5.55 (d, $J = 7.1$ Hz, 1 H, 8-H), 5.66–5.67 (m, 1 H, 1-H), 6.98 (dd, $J = 13.0, 7.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.29 (m_C, 1 H, 4-H), 7.34–7.47 (m, 7 H, 10-H, 11-H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 7.56 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 9-H), 8.34 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, 12-H).

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 25.1 (C-3), 32.8 (C-2), 64.3 (C-1), 73.6 (C-8), 111.3 (d, $J = 22.0$ Hz, C-5), 122.5 (d, $J = 9.0$ Hz, C-6a), 125.5 (d, $J = 8.3$ Hz, C-4), 125.9, 126.1 (C-9, C-12), 127.3, 127.8 (C-3', C-5'), 128.3 (d, $J = 2.8$ Hz, C-2'/C-6'), 128.4 (C-4'), 129.0 (C-10), 129.6 (C-11), 130.2 (d, $J = 2.5$ Hz, C-12c), 131.0 (d, $J = 4.9$ Hz, C-2'/C-6'), 132.5 (d, $J = 2.8$ Hz, C-3b), 133.0 (d, $J = 4.5$ Hz, C-3a), 135.1 (d, $J = 1.0$ Hz, C-7), 137.7 (d, $J = 1.6$ Hz, C-12b), 139.5 (C-12a), 141.2 (d, $J = 4.0$ Hz, C-1'), 143.9 (C-7a), 148.6 (C-8a), 159.1 (d, $J = 251.4$ Hz, C-6).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = -110.6 (ddd, $J = 12.9, 5.0, 2.4$ Hz, 6-F).

2. Diastereomer:

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 2.02 (m_C, 1 H, 2-H_a), 2.42 (ddt, $J = 13.6, 4.1, 2.7$ Hz, 1 H, 2-H_b), 2.99 (dt, $J = 15.5, 3.3$ Hz, 1 H, 3-H_a), 3.50 (m_C, 1 H, 3-H_b), 3.73 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 8-OH),

4.42 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H, 1-OH), 5.51 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 8-H), 5.68–5.71 (m, 1 H, 1-H), 6.98 (dd, $J = 13.0, 7.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.28–7.32 (m, 2 H, 4-H, 2'-H/6'-H), 7.37 (dt, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 1 H, 10-H), 7.37–7.47 (m, 4 H, 11-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.54–7.57 (m, 2 H, 9-H, 2'-H/6'-H), 8.35 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 25.3 (C-3), 31.9 (C-2), 64.4 (C-1), 73.7 (C-8), 111.3 (d, $J = 22.0$ Hz, C-5), 122.5 (d, $J = 9.1$ Hz, C-6a), 125.5 (d, $J = 8.3$, C-4), 125.9, 126.1 (C-9, C-12), 127.3, 127.8 (C-3', C-5'), 128.3 (d, $J = 3.1$ Hz, C2'/C-6'), 128.3 (C-4'), 129.1 (C-10), 129.5 (C-11), 130.4 (d, $J = 2.5$ Hz, C-12c), 131.1 (d, $J = 4.6$ Hz, C-2'/C-6'), 132.5 (d, $J = 2.9$ Hz, C-3b), 133.1 (d, $J = 4.5$ Hz, C-3a), 135.3 (d, $J = 1.0$ Hz, C-7), 137.9 (d, $J = 1.6$ Hz, C-12b), 139.6 (C-12a), 141.3 (d, $J = 4.1$ Hz, C-1'), 144.3 (C-7a), 148.5 (C-8a), 159.1 (d, $J = 251.4$ Hz, C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = -110.6 (ddd, $J = 12.9, 4.9, 2.5$ Hz, 6-F).

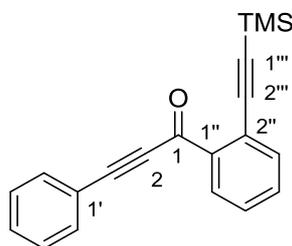
MS (ESI): m/z (%) = 405.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 787.3 (79) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 405.1261, ber.: 405.1251 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{FO}_2$ (382.43).

6.4.2 Synthese des Ketons 172

3-Phenyl-1-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)prop-2-in-1-on (172)



Eine Lösung von Alkohol **167a** (5.25 g, 17.2 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (100 mL) wurde über 30 min portionsweise mit MnO_2 (29.9 g, 344 mmol, 20.0 Äq.) versetzt und 17 h bei RT gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 20:1) lieferte Keton **172** als gelbes Öl (4.41 g, 14.6 mmol, 85%).

DC: $R_f = 0.61$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 194 (4.540), 242 (4.365), 306 (4.171).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2194, 2156, 1646, 1590, 1561, 1489, 1476, 1442, 1409, 1300, 1277, 1261, 1248, 1217, 1202, 1176, 1162, 1027, 1009, 993, 862, 837, 786, 752, 684, 643, 626, 619, 595, 576, 545, 533, 518.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.19 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.38 (dd, $J = 10.4, 4.6$ Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.40–7.47 (m, 2 H, 4'-H, 5''-H), 7.48 (td, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.60 (dd, $J = 7.7, 0.8$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.63 (dd, $J = 5.2, 3.2$ Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 8.09 (dd, $J = 7.8, 0.9$ Hz, 1 H, 6''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -0.27 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 88.0 (C-2), 93.3 (C-3), 101.4 (C-1'''), 102.9 (C-2'''), 120.3 (C-1'), 122.7 (C-2''), 128.2 (C-5'''), 128.6 (C-3', C-5'), 130.7 (C-4'), 131.1 (C-6''), 132.2 (C-4''), 133.2 (C-2', C-6'), 135.0 (C-3''), 139.0 (C-1''), 177.5 (C=O).

MS (EI): m/z (%) = 303.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

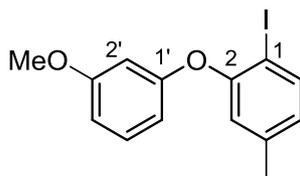
HRMS (ESI): m/z = gef.: 303.1202, ber.: 303.1200 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (302.44).

6.5 Untersuchungen zur Synthese der tetrasubstituierten Polyalkene 116-120

6.5.1 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 116

1-Iod-2-(3-methoxyphenoxy)-4-methylbenzol (**173**)



Eine Mischung aus 3-Methoxyphenol (**147h**) (647 μL , 738 mg, 5.94 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluor-4-methyl-nitrobenzol (**121d**) (922 mg, 5.94 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (1.64 g, 11.9 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (20 mL) wurde 15 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung in H_2O (100 mL) gegeben und mit MTBE extrahiert (3×100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um Biarylether **148h** als gelbes Öl zu erhalten.

Konz. HCl (50 mL) und anschließend konz. AcOH (50 mL) wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung des Rückstands bestehend aus **148h** (1.00 Äq.) in EtOAc (50 mL) hinzugefügt. Zinkpulver (11.6 g, 178 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise zugegeben, die Lösung auf RT erwärmt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 33%ige wässr. NH_3 -Lösung (100 mL) hinzugegeben. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×200 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* lieferte Amin **149h** als braunes Öl.

⁸⁸Eine Lösung von KI (1.98 g, 11.9 mmol, 2.00 Äq.) und NaNO_2 (821 mg, 11.9 mmol, 2.00 Äq.) in H_2O (50 mL) wurde zu einer Lösung des Rückstands bestehend aus **149h** (1.00 Äq.) und *p*-TsOH· H_2O (3.39 g, 17.8 mmol, 3.00 Äq.) in CH_3CN (100 mL) getropft und 45 min bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO_3 -Lösung (100 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (200 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan→*n*-Pentan/EtOAc, 50:1→20:1) lieferte Aryliodid **173** als gelbes Öl (803 mg, 2.36 mmol, 40% über 3 Stufen), welches ohne weitere Reinigung weiterverwendet wurde.

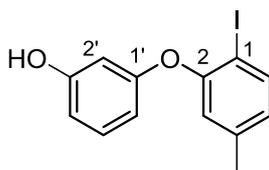
⁸⁸ Allgemeine Methode aus: E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 81–84.

DC: $R_f = 0.44$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

MS (ESI): m/z (%) = 341.0 (100) $[M+H]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 341.0028, ber.: 341.0033 $[M+H]^+$.

C₁₄H₁₃IO₂ (340.16).

3-(2-Iod-5-methylphenoxy)phenol (174)

Eine Lösung von 1-Iod-2-(3-methoxyphenoxy)-4-methylbenzol (**173**) (229 mg, 673 μmol , 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit BBr_3 (1 M in CH_2Cl_2 , 3.37 mL, 3.37 mmol, 5.00 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde über 21 h auf RT erwärmt, mit H_2O (20 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert ($3 \times 20\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , n-Pentan/EtOAc, 10:1) lieferte Phenol **174** als gelbes Öl (142 mg, 435 μmol , 65%).

DC: $R_f = 0.29$ (n-Pentan/EtOAc, 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 198 (4.720), 275 (3.607), 280 (3.574).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1597, 1567, 1481, 1472, 1395, 1325, 1304, 1274, 1236, 1167, 1127, 1021, 1000, 969, 932, 846, 805, 768, 683, 576, 528.

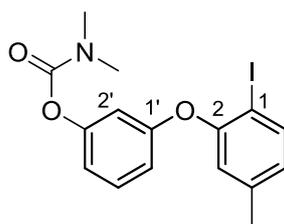
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.75 (s, 3 H, CH_3), 4.03 (s_{br} , 1 H, OH), 6.23 (t, $J = 2.3\text{ Hz}$, 1 H, 2'-H), 6.25–6.30 (m, 2 H, 5-H, 5'-H), 6.49 (ddd, $J = 8.2, 2.2, 0.7\text{ Hz}$, 1 H, 4'-H), 6.60 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 6.86 (t, $J = 8.2\text{ Hz}$, 1 H, 6'-H), 7.55 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 20.6 (CH_3), 85.6 (C-1), 105.7, 110.4, 110.5, 121.2, 126.8, 130.7 (C-3, C-5, C-2', C-4', C-5', C-6'), 139.7 (C-6), 140.2 (C-4), 156.6, 157.7, 158.8 (C-2, C-1', C-3').

MS (ESI): m/z (%) = 327.0 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 326.9880, ber.: 326.9876 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IO}_2$ (326.13).

3-(2-Iod-5-methylphenoxy)phenyldimethylcarbammat (102h)

Eine Mischung aus 3-(2-Iod-5-methylphenoxy)phenol (**174**) (130 mg, 399 μmol , 1.00 Äq.), Dimethylcarbamoylchlorid (**175**) (55.1 μL , 599 μmol , 1.50 Äq.) und K_2CO_3 in CH_3CN (4 mL) wurde 14 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 5:1) lieferte Carbamat **102h** als farbloses Öl (103 mg, 259 μmol , 65%).

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 270 (3.450), 278 (3.404).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1717, 1596, 1567, 1472, 1443, 1382, 1253, 1233, 1153, 1122, 1073, 1018, 1002, 961, 929, 876, 862, 828, 805, 770, 750, 683, 608, 573.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.25 (s, 3 H, 4- CH_3), 2.98 (s, 3 H), 3.06 (s, 3 H) ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.69–6.71 (m, 1 H, 5-H), 6.72 (t, $J = 2.3$ Hz, 1 H, 3-H), 6.75 (ddd, $J = 8.2, 2.4, 0.9$ Hz, 1 H, 4'-H), 6.77 (dd, $J = 1.9, 0.6$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.87 (ddd, $J = 8.1, 2.2, 0.9$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.27 (t, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.0 (4- CH_3), 36.4, 36.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 84.9 (C-1), 112.0, 114.8, 116.7, 120.8, 126.8, 129.8, 139.3 (C-3, C-5, C-6, C-2', C-4', C-5', C-6'), 140.3 (C-4), 152.6, 154.5, 155.8, 157.6 (C-2, C-1', C-3', C=O).

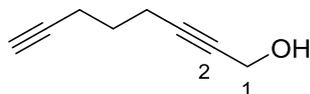
MS (ESI): m/z (%) = 398.0 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 398.0252, ber.: 398.0248 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{INO}_3$ (397.21).

6.5.2 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 117

Octa-2,7-diin-1-ol (**140b**)^{hh}



Eine Lösung von 1,6-Heptadiin (**150b**) (3.20 mL, 2.58 g, 28.0 mmol, 1.50 Äq.) und *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 7.45 mL, 18.6 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) wurde 75 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Paraformaldehyd (566 mg, 18.6 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugefügt und die Reaktionsmischung über 19 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (20 mL) wurde die Mischung mit CH_2Cl_2 extrahiert ($3 \times 20\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/MTBE, 2:1) lieferte Alkohol **140b** als farbloses Öl (1.02 g, 8.37 mmol, 45%).

DC: $R_f = 0.38$ (*n*-Pentan/MTBE, 2:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = keine Aktivität nachgewiesen.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3290, 2937, 2910, 2868, 2852, 1453, 1432, 1390, 1345, 1329, 1311, 1292, 1227, 1133, 1007, 978, 785, 631, 567, 555, 520.

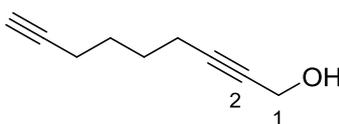
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.68 (p, $J = 6.9\text{ Hz}$, 2 H, 5- H_2), 1.94 (t, $J = 3.0\text{ Hz}$, 1 H, 8-H), 2.05–2.18 (m, 1 H, OH), 2.23–2.37 (m, 4 H, 4- H_2 , 6- H_2), 4.20 (t, $J = 2.2\text{ Hz}$, 2 H, 1- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.4, 17.7 (C-4, C-6), 27.3 (C-5), 51.1 (C-1), 68.9 (C-8), 79.0 (C-7), 83.4, 85.0 (C-2, C-3).

HRMS (ESI): m/z = gef.: 123.0801, ber.: 123.0804 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.17).

^{hh} Für Originalvorschrift siehe: S. López, F. Fernández-Trillo, L. Castedo, C. Saá, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3725–3728.

Nona-2,8-diin-1-ol (140c)ⁱⁱ

Eine Lösung von 1,7-Octadiin (**150c**) (2.00 mL, 1.60 g, 15.1 mmol, 1.50 Äq.) und *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 4.02 mL, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) wurde 75 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Paraformaldehyd (305 mg, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugefügt und die Reaktionsmischung über 19 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (20 mL) wurde die Mischung mit CH_2Cl_2 extrahiert ($3 \times 20\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/MTBE, 2:1) lieferte Alkohol **140c** als farbloses Öl (592 mg, 8.37 mmol, 43%).

DC: $R_f = 0.38$ (*n*-Pentan/MTBE, 2:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = keine Aktivität nachgewiesen.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3290, 2939, 2864, 1458, 1431, 1390, 1363, 1329, 1309, 1276, 1226, 1133, 1007, 975, 776, 630, 557, 502.

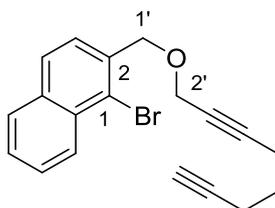
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.49–1.66 (m, 4 H, 5- H_2 , 6- H_2), 1.92 (t, $J = 2.7\text{ Hz}$, 1 H, 9-H), 2.12–2.27 (m, 5 H, 4- H_2 , 7- H_2 , OH), 4.18 (td, $J = 2.2, 0.9\text{ Hz}$, 2 H, 1- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.8, 18.1 (C-5, C-6), 27.3, 27.4 (C-4, C-7), 51.1 (C-1), 68.5 (C-9), 78.7, 84.0, 85.6 (C-2, C-3, C-8).

HRMS (ESI): m/z = gef.: 137.0954, ber.: 137.0961 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.09).

ⁱⁱ Für Originalvorschrift siehe: C. Mukai, I. Nomura, S. Kitagaki, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1376–1485.

1-Brom-2-((octa-2,7-diin-1-yloxy)methyl)naphthalin (176a)

Eine Lösung von Octa-2,7-diin-1-ol (**140b**) (136 mg, 1.11 μmol , 1.50 Äq.) in THF (5 mL) wurde bei 0 °C zu einer Suspension von NaH (60% in Mineralöl, 89.0 mg, 2.22 μmol , 3.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Lösung von 1-Brom-2-(brommethyl)naphthalin (**158**) (223 mg, 742 μmol , 1.00 Äq.) in THF (10 mL) versetzt und über 20 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (40 mL) wurde die Mischung mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 50:1) lieferte Ether **176a** als gelbes Öl (239 mg, 8.37 mmol, 94%).

DC: $R_f = 0.46$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 228 (4.910), 285 (3.818).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3295, 2936, 2905, 2845, 1556, 1501, 1451, 1430, 1353, 1343, 1326, 1292, 1257, 1225, 1132, 1095, 1073, 1023, 986, 955, 930, 863, 812, 766, 754, 743, 631, 529.

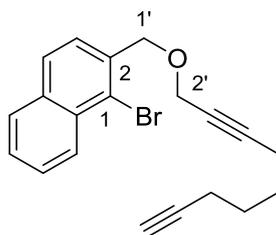
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.69–1.79 (m, 2 H, 6'- H_2), 1.95 (dd, $J = 3.3, 2.0$ Hz, 1 H, 9'-H), 2.31 (td, $J = 7.0, 2.1$ Hz, 2 H, 7'- H_2), 2.38 (tt, $J = 7.0, 2.6$ Hz, 2 H, 5'- H_2), 4.27 (t, $J = 2.1$ Hz, 2 H, 2'- H_2), 4.90 (s, 2 H, 1'- H_2), 7.50 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.57 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.61 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H), 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 4-H), 7.80–7.81 (m, 1 H, 5-H), 8.31 (dd, $J = 8.5, 0.7$ Hz, 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.6, 17.9 (C-5', C-7'), 27.4 (C-6'), 58.4 (C-2'), 68.9 (C-9'), 71.6 (C-1'), 76.5 (C-8'), 83.4, 86.3 (C-3', C-4'), 122.8 (C-1), 126.2, 126.5, 127.1, 127.4, 127.7, 128.1 (C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 132.2 (C-8a), 134.0 (C-4a), 135.4 (C-2).

MS (ESI): $m/z = 340.0$ (11) $[\text{M}]^+$.

HRMS (EI): $m/z =$ gef.: 340.0469, ber.: 340.0463 $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$; gef.: 342.0525, ber.: 342.0442 $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrO}$ (341.25).

1-Brom-2-((nona-2,8-diin-1-yloxy)methyl)naphthalin (176b)

Eine Lösung von 1-Brom-2-(brommethyl)naphthalin (**158**) (870 mg, 2.90 mmol, 1.00 Äq.) und Nona-2,8-diin-1-ol (**140c**) (592 mg, 4.35 mmol, 1.50 Äq.) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C mit NaH (60% in Mineralöl, 348 mg, 8.70 mmol, 3.00 Äq.) versetzt und über 20 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH₄Cl-Lösung (50 mL) wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan/EtOAc, 50:1) lieferte Ether **176b** als gelbes Öl (967 mg, 2.72 mmol, 94%).

DC: $R_f = 0.46$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 228 (4.902), 285 (3.806).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3297, 2941, 2860, 1557, 1502, 1458, 1444, 1429, 1354, 1341, 1327, 1257, 1225, 1133, 1096, 1075, 1024, 965, 955, 931, 863, 813, 767, 753, 744, 655, 635, 530.

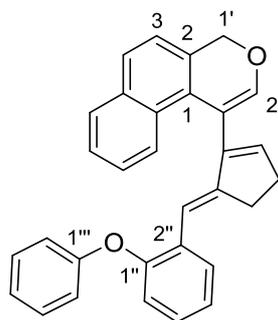
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.62–1.67 (m, 4 H, 6'-H₂, 7'-H₂), 1.95 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 10'-H), 2.17–2.23 (m, 2 H, 8'-H₂), 2.25–2.31 (m, $J = 6.5, 4.3, 2.2$ Hz, 2 H, 5'-H₂), 4.28 (t, $J = 2.2$ Hz, 2 H, 2'-H₂), 4.90 (s, 2 H, 1'-H₂), 7.50 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.57 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H), 7.77–7.82 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 8.31 (dd, $J = 8.5, 0.6$ Hz, 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.9, 18.3 (C-5', C-8'), 27.4, 27.5 (C-6', C-7'), 58.4 (C-2'), 68.5 (C-10'), 71.5 (C-1'), 76.1 (C-9'), 84.0, 86.9 (C-3', C-4'), 122.7 (C-1), 126.1 (C-3), 126.4 (C-6), 127.0 (C-8), 127.3 (C-7), 127.6, 128.0 (C-4, C-5), 132.1 (C-8a), 134.0 (C-4a), 135.4 (C-2).

MS (ESI): $m/z = 354.1$ (10) [M]⁺.

HRMS (EI): $m/z =$ gef.: 354.0621, ber.: 354.0619 [M(⁷⁹Br)]⁺; gef.: 356.0544, ber.: 356.0599 [M(⁸¹Br)]⁺.

C₂₀H₁₉BrO (355.28).

1-(5-(2-Phenoxybenzyliden)cyclopent-1-en-1-yl)-4H-benzo[f]isochromen (177a)

Eine Mischung aus Aryliodid **102a** (50.0 mg, 169 μmol , 1.00 Äq.), Dialkin **176a** (86.4 mg, 254 μmol , 1.50 Äq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (7.50 mg, 33.8 μmol , 0.20 Äq.), PPh_3 (44.9 mg, 169 μmol , 1.00 Äq.) und $(n\text{Bu})_4\text{NOAc}$ (255 mg, 845 μmol , 5.00 Äq.) wurde 5 h bei 100 °C in der Mikrowelle gerührt. Die Mischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 3:1) lieferte Trialken **177a** als farbloses Öl (35.4 mg, 82.6 μmol , 52%).

DC: $R_f = 0.26$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 3:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 227 (4.571), 296 (4.232).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1598, 1587, 1490, 1473, 1446, 1393, 1236, 1206, 1187, 1164, 1152, 1130, 1107, 1088, 1037, 1023, 952, 935, 871, 855, 818, 807, 791, 751, 743, 724, 689, 680, 595, 589, 501.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.20–2.37 (m, 2 H, 6'- H_2), 2.80 (t, $J = 4.2$ Hz, 2 H, 7'- H_2), 4.80 (s, 2 H, 1'- H_2), 5.91 (t, $J = 2.8$ Hz, 1 H, 5'-H), 6.42–6.56 (m, 2 H, 2'''-H, 6'''-H), 6.67–6.71 (m, 2 H, 9'-H, 4'''-H), 6.71–6.75 (m, 2 H, 3-H, 6''-H), 6.78 (s, 1 H, 2'-H), 6.80–6.87 (m, 3 H, 5''-H, 3'''-H, 5'''-H), 6.90 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 4''-H), 7.12 (ddd, $J = 7.9, 6.6, 1.0$ Hz, 6-H), 7.19 (ddd, $J = 8.5, 6.7, 1.4$ Hz, 1 H, 7-H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 4-H), 7.44 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.52 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1 H, 5-H), 8.43 (dd, $J = 8.7, 1.0$ Hz, 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 30.0 (C-7'), 31.5 (C-6'), 70.1 (C-1'), 114.4 (C-9'), 115.5 (C-4'), 117.1 (C-2''', C-6'''), 120.9 (C-6''), 122.1 (C-4'''), 122.8 (C-3), 124.1 (C-4''), 125.3 (C-6), 125.6, 125.7 (C-7, C-8), 127.0 (C-2), 127.5 (C-5''), 127.6 (C-1), 127.9 (C-4), 128.8 (C-5, C-3''), 129.0 (C-8a), 129.5 (C-3''', C-5'''), 131.6 (C-2''), 134.6 (C-4a), 134.9 (C-5'), 146.6 (C-8'), 147.5 (C-2'), 149.1 (C-3'), 153.8 (C-1''), 158.6 (C-1''').

MS (EI): m/z (%) = 428.2 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS (EI): m/z = gef.: 428.1769, ber.: 428.1776 $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (428.53).

6.5.3 Untersuchungen zur Synthese von Dialkenen des Typs 119

2-Brom-4-methyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (**122b**)^{jj}



Ein Gemisch aus 2-Brom-4-methyl-phenol (**120b**) (1.94 mL, 3.00 g, 16.0 mmol, 1.00 Äq.), 2-Fluornitrobenzol (**121a**) (1.68 mL, 2.26 g, 16.0 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (4.42 g, 32.0 mmol, 2.00 Äq.) in DMSO (30 mL) wurde 22 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung in H_2O (100 mL) gegeben und mit MTBE extrahiert (3×100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Biarylether **122b** wurde als gelbes Öl (9.86 g, 32.0 mmol, quant.) erhalten.

DC: $R_f = 0.31$ (PE/EtOAc, 20:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 195 (4.742), 313 (3.401).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3351, 2924, 2868, 1608, 1595, 1527, 1479, 1350, 1251, 1046, 820, 776, 740.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2.33 (s, 3 H, CH_3), 6.78 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1 H, 6-H), 6.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.07–7.18 (m, 2 H, 4-H, 5'-H), 7.40–7.48 (m, 2 H, 6-H, 3'-H), 7.94 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H, 3'-H).

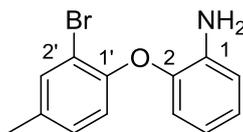
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 20.6 (CH_3), 114.9 (C-2'), 118.4 (C-6), 121.4 (C-6'), 122.6 (C-5'), 125.7 (C-3), 129.5 (C-4), 134.0 (C-3'), 134.3 (C-5, C-4'), 136.7 (C-1), 149.4 (C-2), 150.5 (C-1').

MS (ESI): m/z (%) = 330.0 (72) $[M+Na]^+$, 639.0 (100) $[2M+Na]^+$.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 329.9738, ber.: 329.9736 $[M+Na]^+$.

$C_{13}H_{10}BrNO_3$ (308.13).

^{jj} Originalvorschrift und experimentelle Daten aus: M. A. Düfert, *Disseration*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2010.

2-(2-Brom-4-methylphenoxy)anilin (123b)^{kk}

Konz. HCl (240 mL) und anschließend konz. AcOH (240 mL) wurden bei 0 °C zu einer Lösung von Biarylether **122b** (5.99 g, 19.0 mmol, 1.00 Äq.) in EtOAc (120 mL) getropft. Zinkpulver (37.5 g, 574 mmol, 30.0 Äq.) wurde portionsweise hinzugefügt, die Lösung auf RT erwärmt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 33%ige wässr. NH₃-Lösung (600 mL) hinzugetropft. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 600 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Amin **123b** wurde als gelbes Öl (4.67 g, 16.8 mmol, 88%) erhalten.

DC: $R_f = 0.63$ (PE/EtOAc, 5:1).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 197 (4.724), 287 (3.648).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3466, 3379, 3033, 2921, 1619, 1501, 1486, 1296, 1239, 1190, 1044, 743.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.29 (s, 3 H, CH₃), 3.84 (s, 2 H, NH₂), 6.67 (ddd, $J = 8.6, 7.1, 1.5$ Hz, 1 H, 4-H), 6.74 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1 H, 5'-H), 6.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.80 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1 H, 6-H), 6.91–7.03 (m, 2 H, 3-H, 5-H), 7.42 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.4 (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): m/z (%) = 300.0 (58) [M+Na]⁺, 579.0 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z (%) = gef.: 278.0173, ber.: 278.0175 [M+H]⁺.

C₁₃H₁₂BrNO (278.14).

^{kk} Originalvorschrift und experimentelle Daten aus: M. A. Diefert, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2010.

2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methylbenzol (124b)^{II}

Eine Lösung von KI (6.97 g, 42.0 mmol, 2.50 Äq.) und NaNO₂ (2.32 g, 33.6 mmol, 2.00 Äq.) in H₂O (34 mL) wurde zu einer Lösung von Amin **123b** (4.67 g, 16.8 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (9.58 g, 50.4 mmol, 3.00 Äq.) in CH₃CN (68 mL) getropft und 45 min bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wässr. NaHCO₃-Lösung (230 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 300 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (500 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *n*-Pentan) lieferte Aryliodid **124b** als gelbes Öl (3.50 g, 8.77 mmol, 54%).

DC: $R_f = 0.35$ (*n*-Pentan).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 195 (4.810), 277 (3.549).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3350, 3060, 2920, 1576, 1487, 1464, 1438, 1246, 1208, 1045, 1020.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.32 (s, 3 H, CH₃), 6.67 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 3-H), 6.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.84 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1 H, 5-H), 7.05 (ddd, $J = 8.2, 2.0, 0.6$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.22 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.44 (d, $J = 1.4$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.84 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H).

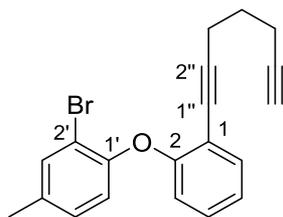
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.5 (CH₃), 87.4 (C-1), 114.4 (C-2'), 117.4 (C-3), 120.2 (C-6'), 124.8 (C-4), 129.2 (C-5'), 129.4 (C-4), 134.1 (C-3'), 135.4 (C-4'), 139.8 (C-6), 150.6 (C-1'), 156.2 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 410.9 (42) [M+Na]⁺, 800.8 (100) [2M+Na]⁺.

HRMS (ESI): m/z (%) = gef.: 410.8852, ber.: 410.8852 [M+Na]⁺.

C₁₃H₁₀BrIO (389.03).

^{II} Originalvorschrift und experimentelle Daten (außer UV/Vis) aus: M. A. Düfert, *Disseration*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2010**.

2-Brom-1-(2-(hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)-4-methylbenzol (109b)

Ein Gemisch von 2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methylbenzol (**124b**) (342 mg, 879 μmol , 1.00 Äq.), 1,6-Heptadiin (500 μL , 405 mg, 4.40 mmol, 5.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30.9 mg, 44.0 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (10.5 mg, 87.9 μmol , 0.10 Äq.) in NEt_3 (8 mL) wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1) lieferte Dialkin **109b** als gelbes Öl (211 mg, 599 μmol , 68%).

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 197 (4.740), 252 (4.264), 282 (3.581), 288 (3.609), 294 (3.485).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3293, 1480, 1444, 1255, 1236, 1201, 1105, 1044, 881, 873, 839, 822, 811, 783, 749, 726, 669, 631.

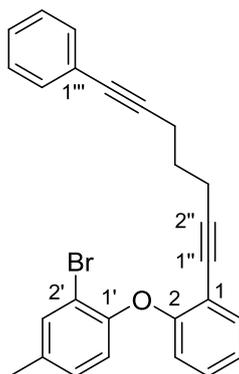
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.69 (p, $J = 7.0$ Hz, 2 H, 4''- H_2), 1.92 (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.21 (td, $J = 7.1, 2.7$ Hz, 2 H, 5''- H_2), 2.29 (s, 3 H, CH_3), 2.46 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''- H_2), 6.69 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H), 6.82 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.00 (dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1 H, 5-H), 7.04 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.20 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.40–7.44 (m, 2 H, 3'-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.5 (C-5''), 18.7 (C-3''), 20.4 (CH_3), 27.5 (C-4''), 68.6 (C-7''), 76.5 (C-6''), 83.7 (C-2''), 94.4 (C-1''), 113.6 (C-2'), 116.0 (C-1), 118.6 (C-6'), 119.0 (C-3), 123.5 (C-5), 128.9, 129.0 (C-4, C-5'), 133.7, 133.9 (C-6, C-3'), 134.3 (C-4'), 151.8 (C-1'), 157.1 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 353.1 (64) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 375.00 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 353.0525, \text{ber.}: 353.0536$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$; $\text{gef.}: 355.0509, \text{ber.}: 355.0516$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrO}$ (352.05).

2-Brom-4-methyl-1-(2-(7-phenylhepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)benzol (179)

Eine Mischung aus Iodbenzol (85.9 mg, 421 μmol , 1.00 Äq.), **109b** (156 mg, 442 μmol , 1.05 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (14.8 mg, 21.1 μmol , 0.05 Äq.) und CuI (5.03 mg, 42.1 μmol , 0.10 Äq.) in entgastem NEt_3 (8 mL) und CH_2Cl_2 (4 mL) wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO_2 filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel des Filtrats *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 50:1) lieferte Dialkin **179** als gelbes Öl (133 mg, 310 μmol , 74%).

DC: $R_f = 0.46$ (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1481, 1444, 1255, 1238, 1205, 1106, 1045, 889, 838, 811, 784, 753, 691.

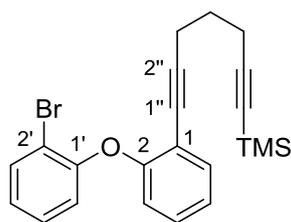
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.77 (p, $J = 7.1$ Hz, 2 H, $4''\text{-H}_2$), 2.28 (s, 3 H, CH_3), 2.43 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 2.51 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H) ($3''\text{-H}_2$, $5''\text{-H}_2$), 6.70 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H, $6'\text{-H}$), 6.83 (dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, 1 H, 5-H), 6.98–7.02 (m, 1 H, $4'''\text{-H}$), 7.04 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, $5'\text{-H}$), 7.18–7.23 (m, 1 H, 4-H), 7.23–7.29 (m, 3 H), 7.34–7.39 (m, 2 H) (6-H, $2'''\text{-H}$, $3'''\text{-H}$, $5'''\text{-H}$, $6'''\text{-H}$), 7.40–7.42 (m, 1 H, $3'\text{-H}$), 7.43 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.5, 18.9 (C- $3''$, C- $5''$), 20.4 (CH_3), 27.8 (C- $4''$), 76.5, 81.0 (C- $2''$, C- $6''$), 89.4, 94.7 (C- $1''$, C- $7''$), 113.6 (C- $2'$), 116.1 (C-1), 118.7, 119.0 (C-3, C- $6'$), 123.6, 123.9 (C-5, C- $1'''$), 127.5 (C- $4'''$), 128.1 (C- $3'''$, C- $5'''$), 128.9, 129.0 (C-4, C- $5'$), 131.5 (C- $2'''$, C- $6'''$), 133.7, 133.9 (C-6, C- $3'$), 134.3 (C- $4'$), 151.8 (C- $1'$), 157.1 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 349.2 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 429.1 (13) $[\text{M}]^+$.

HRMS (EI): $m/z = \text{gef.}: 427.0698, \text{ber.}: 427.0698$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{BrO}$ (429.36).

(7-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)trimethylsilan (183)

Eine Lösung von 1-Brom-2-(2-(hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)benzol (**109a**) (929 mg, 2.74 mmol, 1.00 Äq.) und LiHMDS (1 M, 4.11 mL, 4.11 mmol, 1.50 Äq.) in THF (15 mL) wurde 1.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. TMSCl (520 μL , 447 mg, 4.11 mmol, 1.50 Äq.) wurde hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über 20 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (50 mL) wurde die Mischung mit CH_2Cl_2 extrahiert ($3 \times 50\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1 \rightarrow 5:1) lieferte Dialkin **183** als gelbes Öl (1.05 g, 2.55 mmol, 93%).

DC: $R_f = 0.40$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 207 (4.608), 239 (4.230), 252 (4.215), 282 (3.465), 296 (3.307).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955, 2936, 2172, 1584, 1568, 1486, 1471, 1441, 1249, 1229, 1196, 1105, 1044, 1029, 837, 799, 748, 697, 659, 638.

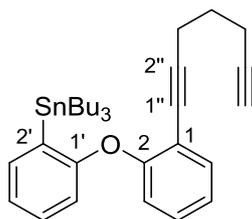
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.13 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.63 (p, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2 H, $4''\text{-H}_2$), 2.21 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 1 H, $5''\text{-H}_2$), 2.43 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H, $3''\text{-H}_2$), 6.75 (dd, $J = 8.2, 1.4\text{ Hz}$, 1 H, $6'\text{-H}$), 6.90 (dd, $J = 8.2, 1.1\text{ Hz}$, 1 H, $3'\text{-H}$), 6.92–6.96 (m, 1 H, 5-H), 7.08 (td, $J = 7.6, 1.1\text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 7.16–7.20 (m, 1 H), 7.21–7.25 (m, 1 H) ($4'\text{-H}$, $5'\text{-H}$), 7.44 (dd, $J = 7.7, 1.7\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 7.59 (dd, $J = 7.9, 1.5\text{ Hz}$, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.7, 19.0 (C- $3''$, C- $5''$), 27.6 (C- $4''$), 76.2 (C- $6''$), 84.9 (C- $2''$), 95.0 (C- $1''$), 106.5 (C- $7''$), 113.6 (C- $2'$), 116.5 (C-1), 118.5 (C- $6'$), 119.5 (C- $3'$), 124.0, 124.1 (C-4, C-5), 128.4, 129.0 (C- $4'$, C- $5'$), 133.6, 133.7 (C-3, C-6), 154.3 (C- $1'$), 156.6 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 430.1 (33) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 411.0762$, ber.: 411.0774 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$; gef.: 413.0751, ber.: 413.0755 $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BrOSi}$ (411.41).

Tributyl(2-(2-(hepta-1,6-diin-1-yl)phenoxy)phenyl)stannan (185)

tert-Butyllithium (1.7 M in *n*-Pentan, 665 μ L, 1.13 mmol, 2.50 Äq.) wurde bei -78 °C zu einer Lösung von (7-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)hepta-1,6-diin-1-yl)trimethylsilan (**183**) (185 mg, 450 μ mol, 1.00 Äq.) in THF (8 mL) getropft und 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Bu_3SnCl (307 μ L, 368 mg, 1.13 mmol, 2.50 Äq.) wurde hinzugefügt und die Reaktionsmischung über 16 h auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (10 mL) wurde die Mischung mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1) lieferte das TMS-geschützte Stannan als farbloses Öl (134 mg, 216 μ mol, 48%).

Eine Lösung des TMS-geschützten Stannans (508 mg, 817 μ mol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (67.7 mg, 490 μ mol, 0.60 Äq.) in CH_3OH (10 mL) und CH_2Cl_2 (10 mL) wurde 24 h bei RT gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1) lieferte Dialkin **185** als farbloses Öl (316 mg, 575 μ mol, 70%; 34% über 2 Stufen).

DC: $R_f = 0.33$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 201 (4.705), 230 (4.393), 252 (4.237), 289 (3.539), 299 (3.471).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3310, 2953, 2922, 2870, 2850, 1564, 1486, 1460, 1446, 1429, 1249, 1217, 1188, 1156, 1071, 1050, 865, 842, 799, 750, 689, 633, 597, 507.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 9 H, $\text{Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$), 1.03–1.07 (m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3$), 1.22–1.30 (m, 6 H, $\text{Sn}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.46–1.52 (m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.67 (p, $J = 7.1$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 1.91 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 7''-H), 2.19 (td, $J = 7.1, 2.6$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 2.43 (dt, $J = 6.0, 4.8$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 6.70 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.78 (dd, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.00 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 7.06 (td, $J = 7.2, 0.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.17 (ddd, $J = 8.2, 7.5, 1.7$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.22 (ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.42 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, 3-H), 7.46 (dd, $J = 7.1, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.8 ($\text{Sn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3$), 13.7 ($\text{Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$), 17.5 (C-5''), 18.8 (C-3''), 27.4, 27.6 (C-4''), $\text{Sn}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, 29.1 ($\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 68.7

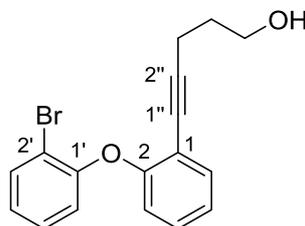
(C-7''), 70.8 (C-6''), 93.7 (C-2''), 115.9, 116.3 (C-1, C-1''), 118.3 (C-6'), 122.8, 123.1 (C-4, C-5), 128.8, 129.6 (C-3, C-4', C-5'), 132.4 (C-2'), 133.8 (C-6), 137.4 (C-3'), 157.7 (C-1'), 161.7 (C-2).

HRMS (ESI): m/z = gef.: 551.2325, ber.: 551.2336 $[M(^{120}\text{Sn})+H]^+$.

C₃₁H₄₂OSn (549.39).

6.5.4 Untersuchungen zur Synthese von Trialkenen des Typs 120

5-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)pent-4-in-1-ol (**191**)^{mm}



Eine Mischung aus 1-Iod-2-(2-bromphenoxy)benzol (**124a**) (2.02 g, 5.39 mmol, 1.00 Äq.), 4-Pentin-1-ol (**190**) (600 μ L, 544 mg, 6.47 mmol, 1.20 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (190 mg, 270 μ mol, 0.05 Äq.) und CuI (64.5 mg, 540 μ mol, 0.10 Äq.) in entgastem NEt₃ (50 mL) wurde 22.5 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch SiO₂ filtriert, mit EtOAc gespült und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, CH₂Cl₂) lieferte Alkin **191** als gelbes Öl (1.58 g, 4.77 mmol, 88%).

DC: $R_f = 0.22$ (CH₂Cl₂).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (nm) (lg ϵ) = 206 (4.591), 239 (4.202), 252 (4.188), 282 (3.435), 296 (3.289).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3314, 2945, 2932, 2875, 1583, 1568, 1485, 1470, 1440, 1253, 1228, 1195, 1157, 1120, 1105, 1044, 1029, 873, 799, 748, 658.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.66 (s, 1 H, OH), 1.68 (p, $J = 6.5$ Hz, 2 H, 4''-H₂), 2.42 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 3''-H₂), 3.62 (t, $J = 6.2$ Hz, 2 H, 5''-H₂), 6.76 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.87 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1 H, 5-H), 6.94 (td, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.07 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 4-H), 7.19 (ddd, $J = 8.5, 7.5, 1.6$ Hz, 1 H), 7.21–7.25 (m, 1 H) (4'-H, 5'-H), 7.43 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 3-H), 7.59 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1 H, 6-H).

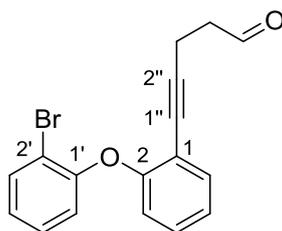
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 16.1 (C-3''), 30.9 (C-4''), 61.5 (C-5''), 76.2 (C-2''), 95.1 (C-1''), 113.6 (C-2'), 116.3 (C-1), 118.7 (C-6'), 119.2 (C-3'), 124.0, 124.2 (C-4, C-5), 128.4, 129.0 (C-4', C-5'), 133.6 (C-3, C-6), 154.1 (C-1'), 156.5 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 331.1 (100) [M+H]⁺.

HRMS (ESI): m/z = gef.: 331.0331, ber.: 331.0328 [M(⁷⁹Br)+H]⁺; gef.: 333.0312, ber.: 333.0308 [M(⁸¹Br)+H]⁺.

C₁₇H₁₅BrO₂ (331.21).

^{mm} Für eine Synthesevorschrift von **124a** siehe u.a.: C. Eichhorst, *Diplomarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, 2010.

5-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)pent-4-inal (192)

Eine Mischung aus 5-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)pent-4-in-1-ol (**191**) (240 mg, 725 μmol , 1.00 Äq.) und *Dess-Martin*-Periodinan (DMP) (369 mg, 870 μmol , 1.20 Äq.) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und Säulenfiltration (SiO_2 , CH_2Cl_2) lieferte Aldehyd **192** als gelbes Öl (229 mg, 696 μmol , 96%).

DC: $R_f = 0.84$ (CH_2Cl_2).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 207 (4.598), 241 (4.192), 252 (4.165), 282 (3.485), 295 (3.346).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1722, 1582, 1568, 1486, 1470, 1440, 1408, 1252, 1228, 1196, 1157, 1120, 1105, 1045, 1029, 942, 871, 799, 749, 658.

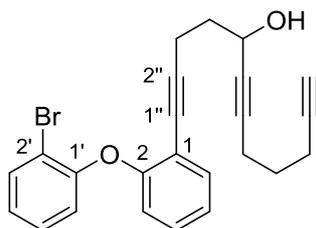
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.54–2.58 (m, 2 H, 3''- H_2), 2.59–2.64 (m, 2 H, 4''- H_2), 6.74 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.90 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1 H, 5-H), 6.95 (td, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.08 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, 4-H), 7.16–7.22 (m, 1 H, 4-H), 7.23–7.27 (m, 1 H, 5'-H), 7.42 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.60 (dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H), 9.68 (t, $J = 1.3$ Hz, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 12.9 (C-3''), 42.3 (C-4''), 76.6 (C-2''), 93.5 (C-1''), 113.5 (C-2'), 116.0 (C-1), 118.6 (C-6'), 119.5 (C-3'), 124.1, 124.2 (C-4, C-5), 128.5, 129.3 (C-4', C-5'), 133.6, 133.7 (C-3, C-6), 154.2 (C-1'), 156.6 (C-2), 200.5 (CHO).

MS (ESI): m/z (%) = 331.0 (13) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $m/z = \text{gef.}: 329.0165, \text{ber.}: 329.0172$ $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$; $\text{gef.}: 331.0148, \text{ber.}: 331.0152$ $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (329.19).

1-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)dodeca-1,6,11-triin-5-ol (189)

Eine Lösung von *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 293 μ L, 733 μ mol, 1.20 Äq.) und 1,6-Heptadiin (**150b**) (83.3 μ L, 67.5 mg, 733 μ mol, 1.20 Äq.) in THF (15 mL) wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Eine Lösung von 5-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)pent-4-inal (**192**) (201 mg, 611 μ mol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) wurde via Spritzenpumpe über 1 h hinzugetropft und die Reaktionsmischung über 18 h auf RT erwärmt. Die Mischung wurde mit ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (50 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , *n*-Pentan/EtOAc, 5:1) lieferte Propargylalkohol **189** als gelbes Öl (133 mg, 316 μ mol, 52%).

DC: $R_f = 0.38$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$) = 207 (4.612), 240 (4.227), 252 (4.213), 282 (3.474), 295 (3.321).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3292, 1568, 1486, 1471, 1440, 1255, 1229, 1196, 1105, 1062, 1045, 1029, 936, 870, 798, 750, 657, 635.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.72 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 1.75–1.87 (m, 2 H), 1.96 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 12''-H), 2.23–2.39 (m, 4 H), 2.39–2.64 (m, 2 H), 4.40 (tt, $J = 6.6, 2.0$ Hz, 1 H, 5''-H), 6.78 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 6.90 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.5$ Hz, 1 H, 5-H), 7.09 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, 4-H), 7.17–7.35 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H), 7.45 (dd, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.63 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 15.7, 17.5, 17.7 (C-8'', C-9'', C-10''), 27.4, 36.5 (C-3'', C-4''), 61.4, 68.9 (C-5'', C-12''), 76.4, 81.3, 83.4, 84.6 (C-2'', C-6'', C-7'', C-11''), 94.7 (C-1''), 113.6 (C-2'), 116.3 (C-1), 118.7 (C-6'), 119.3 (C-3'), 124.0, 124.2 (C-4, C-5), 128.5, 129.1 (C-4', C-5'), 133.6, 133.7 (C-3, C-6), 154.2 (C-1'), 156.6 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 421.3 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

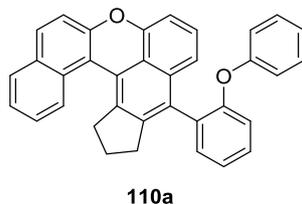
HRMS (ESI): m/z = gef.: 421.0782, ber.: 421.0798 $[\text{M}(^{79}\text{Br})+\text{H}]^+$; gef.: 423.0770, ber.: 423.0778 $[\text{M}(^{81}\text{Br})+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$ (421.33).

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

Tabelle 21: Kristallstrukturparameter von Molekül **110a**.



Eintrag	Parameter	Werte für 110a
1	Empirische Formel	C ₃₅ H ₂₄ O ₂
2	Molekulare Masse [g/mol]	476.54
3	Temperatur [K]	133(2)
4	Wellenlänge [Å]	0.71073 Å
5	Kristallsystem	triklin
6	Raumgruppe	P -1
7	Dimensionen der Elementarzelle	a = 9.3688(4) Å; b = 15.4443(8) Å; c = 18.4387(10) Å α = 114.625(4)°; β = 90.516(4)°; γ = 99.404(4)°.
8	Volumen [Å ³]	2383.9(2)
9	Z	4
10	Dichte (ber.) [Mg/m ³]	1.328
11	Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.081
12	F(000)	1000
13	Kristallgröße [mm ³]	0.500 × 0.450 × 0.240
14	θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	1.219–26.099
15	Index-Grenzen	-11 ≤ h ≤ 11; -19 ≤ k ≤ 18; -22 ≤ l ≤ 22
16	Gemessene Reflexe	44852
17	Unabhängige Reflexe [R(int)]	44852
18	Vollständigkeit für θ = 25.242° [%]	99.9
19	Absorptionskorrektur	numerisch
20	Max. und min. Transmission	0.9849 und 0.9654
21	Verfeinerungsmethode	Volle Matrix und kleinste Quadrate an F ²
22	Daten/Beschränkungen/Parameter	44852 / 0 / 668
23	Anpassungsgüte an F ²	0.965
24	Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1326
25	R-Indizes (Gesamte Daten)	R1 = 0.0791, wR2 = 0.1429
26	Größte Differenz (Min./Max.) [e×Å ⁻³]	0.229 / -0.149

7.2 Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung	DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
λ	Wellenlänge	DMP	Dess-Martin-Periodinan
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	DMSO	Dimethylsulfoxid
Ac	Acetyl	DPEN	Diphenylethylendiamin
AIBN	Azo- <i>bis</i> -(<i>isobutyronitril</i>)	DPE-Phos	<i>Bis</i> -(2-(diphenylphosphin)- phenyl)ether
Äq.	Äquivalente	dppe	1,2- <i>Bis</i> (diphenylphosphin)ethan
AU	Absorptionseinheiten	dppp	1,3- <i>Bis</i> (diphenylphosphin)propan
ber.	berechnet	<i>d.r.</i>	Diastereomerenverhältnis
BODIPY	Bordipyromethen	<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
BOXAX	<i>Bis</i> (oxazolin)-Ligand	EI	Elektronenstoß-Ionisation
BRET	Biolumineszenz- Resonanz- Energie -Transfer	ESI	Elektrospray-Ionisation
brsm.	bez. auf reisoliertes Edukt	Et	Ethyl
Bu	Butyl	<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
BuLi	Butyllithium	EtOAc	Essigsäureethylester
<i>c</i>	Konzentration	FRAP	fluorescence recovery after photobleaching
CBS	Corey-Bakshi-Shibata	FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
COSY	(H,H)-Korrelationspektroskopie	gef.	gefunden
Cy	Cyclohexyl	ges.	gesättigt
d	Tag(e)	h	Stunde(n)
dba	(<i>E,E</i>)-Dibenzylidenaceton	Het	Heterozyklus
DC	Dünnschichtchromatographie	HMBC	(C,H)-Korrelationspektroskopie (über mehrere Bindungen)
DCE	Dichlorethan	HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid		
DME	1,2-Dimethoxyethan		

HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital	ppm	parts per million
HSQC	(C,H)-Korrelationsspektroskopie	Py	Pyridyl
Hz	Hertz	quant.	quantitativ
<i>i, iso</i>	isomer, verzweigt	RP	Reverse Phase
IPr·HCl	1,3-Bis(2,6-diisopropyl)- imidazoliumchlorid	RT	Raumtemperatur
<i>J</i>	Kopplungskonstante	SPhos	2-(Dicyclohexylphosphin)- 2',6'-dimethoxybiphenyl
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante	msec	Millisekunde(n)
konz.	konzentriert	<i>t</i>	Zeit
L	Ligand	<i>t, tert</i>	tertiär
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid	<i>T</i>	Temperatur
Lsg.	Lösung	<i>t</i> BuXPhos	2-Di- <i>tert</i> -butylphosphin-
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital		2',4',6'- <i>triisopropyl</i> biphenyl
M	Molarität, molar	Tf	Trifluormethansulfonyl
Me	Methyl	TFA	Trifluoracetat/ -essigsäure
min	Minute(n)	THF	Tetrahydrofuran
MS	Massenspektrometrie	TMS	Trimethylsilyl
MW	Mikrowelle	Tol	Tolyl
<i>n</i>	normal, unverzweigt	Ts	Toluolsulfonyl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	ÜM	Übergangsmetall
NMR	Kernresonanz	UV	Ultraviolett(-Spektroskopie)
NOESY	(H,H)-Korrelationsspektroskopie (durch den Raum)	<i>V</i>	Volumen
<i>o</i>	<i>ortho</i>	Vis	visueller Bereich (380–750 nm)
<i>p</i>	<i>para</i>	wässr.	wässrig
Ph	Phenyl	XantPhos	4,5-Bis(diphenylphosphin)- 9,9-dimethylxanthen
pin	Pinacol(at)		

7.3 Literaturverzeichnis

- 1 L. F. Tietze, T. Hungerland, C. Eichhorst, A. Düfert, C. Maaß, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3668–3671.
- 2 L. F. Tietze, T. Hungerland, M. A. Düfert, I. Objartel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3286–3291.
- 3 L. F. Tietze, T. Hungerland, C. Depken, C. Maaß, D. Stalke, *Synlett* **2012**, 2516–2520.
- 4 L. F. Tietze, T. Hungerland, J. Ammermann, C. Eichhorst, S. O. Reichmann, D. Stalke, *J. Indian Chem. Soc.* **2013**, *90*, 1537–1555.
- 5 L. F. Tietze, F. Lotz, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4676–4684.
- 6 L. F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- 7 L. F. Tietze, H. Geissler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1038–1040.
- 8 L. F. Tietze, *Domino Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- 9 G. Pattenden, D. A. Stoker, N. M. Thomson, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1776–1788.
- 10 L. F. Tietze, S. Jackenkroll, J. Hierold, L. Ma, B. Waldecker, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8628–8635.
- 11 K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tet. Lett.* **1975**, *50*, 4467–4470.
- 12 L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Academic Press, London, **2005**.
- 13 F. Kluklas, A. Grunwald, F. Menschel, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 672–679.
- 14 E. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365–393.
- 15 E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis: Volume 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- 16 S. Ma, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6345–6357.
- 17 C. M. R. Volla, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14209–14213.
- 18 L. Ackermann, *Modern Arylation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- 19 I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tet. Lett.* **1967**, 1119–1122.

- 20 D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238.
- 21 C. C. Hughes, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1569–1572.
- 22 L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581–590.
- 23 D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066–1067.
- 24 D. García-Cuadrado, P. de Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6880–6886.
- 25 S. Pascual, P. de Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6021–6029.
- 26 H.-Y. Sun, S. I. Gorelsky, D. R. Stuart, L.-C. Campeau, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8180–8189.
- 27 D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118–1126.
- 28 S. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658–668.
- 29 M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496–16497.
- 30 S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 936–946.
- 31 B.-J. Li, S.-D. Yang, Z.-J. Shi, *Synlett* **2008**, *7*, 949–957.
- 32 N. R. Deprez, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11234–11241.
- 33 Z. Qureshi, H. Weinstabl, M. Suhartono, H. Liu, P. Thesmar, M. Lautens, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4053–4069.
- 34 M. Catellani, F. Frignani, A. Rangoni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 119–122.
- 35 M. Catellani, M. C. Fagnola, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2421–2422.
- 36 D. J. Cárdenas, D. Martín-Matute, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *128*, 5033–5040.
- 37 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, **2005**.
- 38 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science + Business Media, New York, **2006**.
- 39 L. D. Lavis, R. T. Raines, *ACS Chem. Biol.* **2014**, *9*, 855–866.
- 40 Y. Pu, W. Wang, Y. Yang, R. R. Alfano, *Opt. Lett.* **2012**, *37*, 3360–3362.

- 41 H. von Pechmann, C. Duisberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 6, 2119–2128.
- 42 X. Jin, C. Uttamapinant, A. Y. Ting, *ChemBioChem* **2011**, 12, 65–70.
- 43 C. Uttamapinant, K. A. White, H. Baruah, S. Thompson, M. Fernández-Suárez, S. Puthenveetil, A. Y. Ting, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, 107, 10914–10919.
- 44 L. D. Lavis, T.-Y. Chao, R. T. Raines, *ChemBioChem* **2006**, 7, 1151–1154.
- 45 E. Vos de Wael, J. A. Pardoën, J. A. van Knoeveringe, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96, 306–309.
- 46 R. Kojima, H. Takakura, T. Ozawa, Y. Tada, T. Nagano, Y. Urano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1175–1179.
- 47 A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, 4, 555–558.
- 48 W.-C. Sun, K. R. Gee, D. H. Klaubert, R. P. Haugland, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6469–6475.
- 49 A. Rukavishnikov, K. R. Gee, I. Johnson, S. Corry, *Anal. Biochem.* **2011**, 419, 9–16.
- 50 M. F. Marmor, J. G. Ravin, *Arch. Ophthalmol.* **2011**, 129, 943–948.
- 51 M. Ceresole, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-Phthaleins*, D. R. Patent-Nr. 44002, **1887**.
- 52 J. B. Grimm, L. D. Lavis, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6354–6357.
- 53 L. D. Lavis, T.-Y. Chao, R. T. Raines, *ACS Chem. Biol.* **2006**, 1, 252–260.
- 54 M. N. Levine, R. T. Raines, *Anal. Biochem.* **2011**, 418, 247–252.
- 55 R. Nietzki, A. Dietze, H. Mäckler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, 22, 3020–3038.
- 56 A. Sharonov, R. M. Hochstrasser, *Proc. Nat. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 18911–18916.
- 57 J. Jose, K. Burgess, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11021–11037.
- 58 K. E. Beatty, M. Williams, B. L. Carlson, B. M. Swarts, R. M. Warren, P. D. van Helden, C. R. Bertozzi, *Proc. Nat. Sci. U.S.A.* **2013**, 110, 12911–12916.
- 59 W. König, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 685–692.
- 60 A. Waggoner, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **1979**, 8, 47–68.
- 61 H. S. Rye, S. Yue, D. E. Wemmer, M. A. Quesada, R. P. Haugland, R. A. Mathies, A. N. Glazer, *Nucleic Acids Res.* **1992**, 20, 2803–2812.
- 62 R. P. Haugland, M. T. Z. Spence, I. D. Johnson, A. Basey, *The Handbook: A Guide to*

- Fluorescent Probes and Labeling*, 10. Aufl., Invitrogen Corp., Carlsbad, USA, **2005**.
- 63 X. Lv, J. Liu, Y. L. Liu, Y. Zhao, M. L. Chen, P. Wang, W. Guo, *Sens. Actuators B*, **2011**, *158*, 405–410.
- 64 F. Lotz, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2007**.
- 65 W. A. Herrmann, C. Brosmer, K. Ofele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1846;
- 66 M. A. Düfert, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2010**.
- 67 L. F. Tietze, A. Düfert, F. Lotz, L. Sölter, K. Oum, T. Lenzer, T. Beck, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17879–17884.
- 68 L. F. Tietze, M. A. Düfert, T. Hungerland, K. Oum, T. Lenzer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8452–8461.
- 69 T. Hungerland, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2013**.
- 70 J. Ammermann, *Masterarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2013**.
- 71 E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis*, **2007**, 81–84.
- 72 T. Kometani, D. S. Watt, T. Ji, T. Fitz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5384–5387.
- 73 W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, *J. Chem. Soc.* **1941**, 487–490.
- 74 M. R. Acheson, G. C. M. Lee, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, *11*, 2321–2332.
- 75 D. R. Levine, A. Caruso Jr., M. A. Siegler, J. D. Tovar, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6256–6258.
- 76 C. Mukai, I. Nomura, S. Kitagaki, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1376–1385.
- 77 M. Koppitz, B. Lindenthal, *PCT Int. Appl.* **2010**, 2010012396.
- 78 D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6944–6950.
- 79 M. S. Newman, A. I. Kosak, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 375–378.
- 80 T. Sakamoto, Y. Kondo, N. Miura, K. Hayashi, H. Yamanaka, *Heterocycles* **1986**, *24*, 2311–2314.
- 81 E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551–5553.
- 82 N. Uematsu, A. Fujii, S. Haghiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917.
- 83 S. López, F. Fernández-Trillo, L. Castedo, C. Saá, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3725–3728.

-
- 84 E. Marchal, J.-F. Cupif, P. Uriac, P. van de Weghe, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3713–3715.
- 85 M. Artuis, R. Pontikis, J.-C. Florent, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2234–2237.
- 86 A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2411–2413.
- 87 A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *114*, 4350–4386.
- 88 K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5359–5363.
- 89 B. Waldecker, *Masterarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2014**.
- 90 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.

7.4 Danksagungen

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich all jenen danken, die auf die eine oder andere Weise Anteil an deren Gelingen hatten.

Zuallererst gilt mein Dank den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen der Fakultät für Chemie: Ich danke Reinhard Machinek, Michael John, Christiane Siebert, Martin Weitemeyer, Carola Zolke und Ralf Schöne für das überaus schnelle und zuverlässige Messen von unzähligen NMR-Spektren. Ganz besonders möchte ich Herrn Machinek danken, der bei auch bei schwierigsten NMR-Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Des Weiteren danke ich Holm Frauendorf, Frank Hambloch, Györgi Sommer-Udvarnoki, Ulrike Bode und Gabriele Krökel für das zügige Messen der massenhaften Massenspektren.

Evelyn Pfeil und Katja Grube danke ich für das unverzügliche Messen von UV/Vis- und IR-Spektren.

Raphael Hubrich aus der Arbeitsgruppe von Prof. Claudia Steinem sei für das Messen der Fluoreszenzspektren gedankt.

Für die Aufnahme und Berechnung der Röntgenkristallstruktur möchte ich Markus Steinert und Sebastian Dechert aus der Arbeitsgruppe von Prof. Franc Meyer danken.

Martina Pretor gilt mein Dank für ihre schnelle und kompetente Hilfe bei EDV-Problemen jeder Art.

Sabine Schacht möchte ich für die unermüdliche Verwaltungsarbeit danken, die den Arbeitskreis am Laufen hielt.

Gleiches gilt für Isabel Trzeciok und Berta Hampel, die im Dekanat bei Problemen mit etwaigen bürokratischen Hürden stets hilfsbereit waren.

Außerdem danke ich Holger Tucholla und Rupert Schrommek für die prompte Bereitstellung von Chemikalien und anderen Laborutensilien.

Den Materialwärtinnen der Abteilung Tietze, Galina Pestel, Johannes Reiner, Judith Hierold und Simon Biller, danke ich für die Sicherstellung der Versorgung mit Chemikalien und sonstigen Hilfsmitteln.

Für das zügige und überaus gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit sei Simon Biller, Judith Hierold und Sven Heidemann gedankt, die jedes noch so unauffällige tiefgestellte Komma bemerkt haben. Alle verbliebenen Fehler sind allein mir zuzuschreiben.

Meinem „Teamkollegen“ Tim Hungerland möchte ich für die gute Zusammenarbeit und seine hilfreichen Ratschläge danken.

Mein Dank gilt außerdem meinen Masterstudenten Bernd Waldecker und Jonas Ammermann für ihre hervorragenden Leistungen auf diesem Thema.

Des Weiteren danke ich meinen Laborpraktikanten, die mir die Frustration bei der Arbeit an der xten Domino-Vorläufer-Synthese erspart haben. Dank an: Anne Schober, Raphael Hubrich, Natali Dubel, Ruth Linder und Anna Kölpin.

Ich danke außerdem allen Mitarbeitern der Abteilung Tietze, die auch die frustrierenden und ermüdenden Episoden dieser Arbeit zu einem Vergnügen gemacht haben. Besonders hervorheben möchte ich dabei Judith Hierold, Simon Biller, Sven Heidemann, Stefan Jackenkroll, Jerome Clerc, Tobias Nack, Kianga Schmuck, Bernd Waldecker, Jonas Ammermann und Marius Hartmer.

Meinen Labormitarbeitern, Stefan Jackenkroll, Simon Biller und Bernd Waldecker, sei für die überaus entspannte, chaotische, durchgeknallte, „pfiffige“, idiotische, aber auch intellektuell anspruchsvolle (!) Atmosphäre gedankt. Mir werden insbesondere die sowohl verrückten als auch inhaltsreichen Diskussionen mit Stefan sowie die Wunschkonzerte mit Simon und Bernd in Erinnerung bleiben.

Verschiedene Menschen haben meinen Weg in Göttingen begleitet und diesen zu einer angenehmen Episode in meinem Leben gemacht. Ich möchte besonders Markus Steinert, Dominik Herkt und Benjamin Bollmann danken, die von Anfang an dabei waren. Des Weiteren danke ich Simon Biller, Sven Heidemann, Stefan Jackenkroll, Jerome Clerc, Tobias Nack, Kianga Schmuck, Timo Scheffer, Sebastian „Bob“ Weske, Ulrike Rost, Ruth Linder, Sandra Lange, Natali Dubel, Jasper Ploog, Steffen Eggers, Benjamin Schröder, Jasmine Chamiolo, Markus „Bob Schneider“ Scheibel, Isabel Klopsch, Rene Rieger, Bernd Waldecker und Marten Seeba.

Meinen Eltern danke ich für ihre bedingungslose Unterstützung, die mir dieses Studium ermöglicht hat. Auch meinen Großeltern danke ich für ihren Rückhalt beim Bewältigen dieser Ausbildung.

Zu guter Letzt danke ich Judith, die mir durch ihre Liebe und Unterstützung die nötige Kraft gegeben hat, diese Arbeit zu bewältigen.

Herzlichsten Dank!

Meine akademischen Lehrer waren unter anderem:

L. Ackermann, P. Botschwina, A. de Meijere, U. Diederichsen, C. Ducho, G. Eckold, C. Griesinger, F. Güthoff, W. Hack, C. Höbartner, K. Luther, R. Machinek, J. Magull, F. Meyer, G. M. Sheldrick, L. F. Tietze, K. Samwer, S. Schmatz, J. Schröder, C. Schulzke, D. Schwarzer, I. Siewert, D. Stalke, C. Steinem, H. J. Steinfelder, P. Vana, D. B. Werz, P. von Zezschwitz, W.-H. Zimmermann.

7.5 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christoph Eichhorst

Geburtsdatum: 07.03.1986

Geburtsort: Lübeck

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

1992–1996 Gerhart-Hauptmann-Grundschule, Stockelsdorf

1996–2005 Gymnasium am Mühlenberg, Bad Schwartau

2005 Allgemeine Hochschulreife

2006–2014 Studium an der Georg-August-Universität, Göttingen

2008 Vordiplomsprüfung, Note „gut“

2010 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. *h.c.* L. F. Tietze mit dem Thema: „Synthese von Acenaphthylenen und tetrasubstituierten Alkenen durch Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen“

Diplomprüfung, Note „sehr gut“

2011–2014 Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. *h.c.* L. F. Tietze mit dem Thema: „Untersuchungen zur Synthese fluoreszenzaktiver aromatischer Polyzyklen durch Palladium-katalysierte Domino-C–H-Aktivierungen“

2014 Disputation