

Einsatzgebiete Akzeptor-substituierter Cyclohexadiene – von Endoperoxiden und Fluoreszenzfarbstoffen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
einer Doktorin der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Christina Eva Lüdigg

aus Berlin

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Dezember 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2006 bis August 2012 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann angefertigt.

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Wilhelm Oppermann

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Dieter Kaufmann

Berichterstatter: Prof. Dr. Eike Hübner

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1. Cyclohexa-1,3-diene in Naturstoffen	1
1.2. Peroxide in Naturstoffen	6
1.2.1. Biogenese von Endoperoxiden	9
1.2.2. Wirkungsweise von Endoperoxiden	10
1.2.3. Pharmakologisch wirksame Substanzen mit einem Akzeptorsubstituenten in <i>p</i> -Phenylposition	12
1.3. Cyclohexadiene in Farbstoffen	12
1.3.1. Fluoreszenzfarbstoffe	16
1.3.2. Optoelektronische Anwendungen von Fluoreszenzfarbstoffen	17
1.3.3. Chromophore Gruppen	21
1.4. Aufgabenstellung	22
2. Syntheseplanungen	25
2.1. Retrosynthesen	25
2.2. Syntheseplanung für die 1,3-Cyclohexadiene und die Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene	27
2.2.1. Symmetrische Moleküle durch Heck-Reaktionen	27
2.2.2. Ungleich arylierte Moleküle durch Addition an Diketone	30
2.3. Syntheseplanung für die Stilbene und die 1,4-bisarylierten Butadiene	32
2.4. Syntheseplanung für Substanzen mit Dimesitylborylresten	33

3. Heck-Reaktionen	34
3.1. Theorie zur Heck-Reaktion	34
3.1.1. Katalysecyclus der Heck-Reaktion	34
3.1.1.1. Eigenschaften von Palladium-Komplexen	35
3.1.1.2. Übersicht über den Katalysecyclus der Heck-Reaktion	35
3.1.1.3. Bildung des aktiven Pd(0)-Komplexes	38
3.1.1.4. Oxidative Addition	44
3.1.1.5. Insertion des Alkens	44
3.1.1.6. Arsenliganden als Alternative zu Phosphinliganden	45
3.2. Durchgeführte Synthesen	46
3.2.1. Heck-Reaktion unter den Standardbedingungen des Arbeitskreises Kaufmann	46
3.2.1.1. Einfluss des Katalysatorsystems	49
3.2.2. Heck-Reaktion unter neuen Bedingungen	51
3.2.2.1. Arylierung von 1,3,5-Cyclooctatrien	51
3.2.2.2. Reaktivität der 2,5-diarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene	59
3.2.2.3. Arylierung von 1,3-Cyclohexadien	67
3.2.2.4. Besonderheiten bei der Aufarbeitung der Cyclohexadienderivate	71
3.2.3. Umsetzung von <i>p</i> -Bromphenyldimesitylboran	73
3.3. Zusammenfassung	73
4. Reaktionen mit 1,4-Cyclohexandion	75
4.1. Umsetzung von Phenyllithium mit Cyclohexanonen	75
4.1.1. Reaktion zu Mono- und Dihydroxycyclohexanen	77
4.1.1.1. Umsetzung beider Ketogruppen	77
4.1.1.2. Aufarbeitungsvarianten	83
4.1.2. Einsatz von Schutzgruppen	85
4.1.2.1. Reaktion mit TMSCl oder TFAA	85
4.1.2.2. Umsetzung von Cyclohexan-1,4-dion-monoethylenacetal	87
4.2. Umsetzung von Cyclohexanonen mit 4-(Dimethylamino)phenyllithium	87
4.2.1. Bildung der ungeschützten Hydroxycyclohexane	90
4.2.1.1. Reaktivität von 4-(Dimethylamino)phenyllithium	90
4.2.1.2. Isolierung des Mono- und des Dihydroxycyclohexans	91

4.2.2.	Einsatz von Schutzgruppen	94
4.2.2.1.	Einsatz von TMSCl und TFAA	94
4.2.2.2.	Reaktion mit Cyclohexan-1,4-dionmonoethylenacetal	97
4.3.	Umsetzung von 4-Bromphenyllithium mit Cyclohexanon	97
4.3.1.	Bildung der ungeschützten Hydroxycyclohexane	97
4.3.2.	Einsatz von Schutzgruppen	100
4.4.	Umsetzung von 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium	100
5.	Synthesen <i>p</i>-substituierter Stilbene und 1,4-bisarylierter Butadiene	103
5.1.	Angewandte Synthesemethoden	103
5.1.1.	Wittig- und Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen	104
5.1.1.1.	Mechanismus der Wittig-Reaktion	104
5.1.1.2.	Mechanismus der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion	107
5.2.	Synthesen der Stilbene	110
5.2.1.	Weitere Synthesen von 4,4'-Dinitrostilben	112
5.2.1.1.	Synthese von 4,4'-Dinitrostilben mittels Oxidation von <i>p</i> -Nitrotoluol	112
5.2.1.2.	Synthese von 4,4'-Dinitrostilben mit <i>p</i> -Nitrobenzylchlorid	117
5.2.2.	Selektive Reduktion einer Nitrogruppe	118
5.3.	Synthesen der 1,4-bisarylierten Butadiene	119
6.	Optische Eigenschaften	126
6.1.	Lumineszenz	126
6.1.1.	Lumineszenzarten	126
6.1.2.	Zwei- und Mehrphotonenfluoreszenz	127
6.2.	Mechanismen spontaner Fluoreszenz und Phosphoreszenz	128
6.2.1.	Anregung	129
6.2.2.	Relaxation	129
6.2.3.	Symmetrie von Anregungs- und Emissionsspektrum	130
6.2.4.	Stokes-Verschiebung	131
6.2.5.	Quantenausbeute	132
6.2.6.	Fluoreszenzquenching	132
6.2.7.	Anregung von Bor- und Nitrophenylgruppen	134
6.3.	Messungen und Berechnungen der Zielmoleküle	135
6.3.1.	Photobleaching	135
6.3.2.	Absorptions- und Anregungsspektren	138

6.3.3.	Emissionsspektren und gemessene Stokes-Verschiebungen	140
6.3.4.	Gemessene Quantenausbeuten	142
6.4.	Berechnete Eigenschaften	145
7.	Zusammenfassung und Ausblick	153
7.1.	Zusammenfassung	153
7.2.	Ausblick	159
8.	Experimenteller Teil	164
8.1.	Allgemeine Hinweise	164
8.2.	Substanzen	171
A.	Optische Messungen	I
A.1.	Absorptionsspektren	I
A.2.	Anregungs- und Emissionsspektren	IV
B.	HOMO-LUMO Abbildungen	IX
B.1.	Stilbene	IX
B.2.	1,4-Bisarylierte Buta-1,3-diene	XII
B.3.	1,4-Bisarylierte Cyclohexa-1,3-diene	XIV
B.4.	2,5-Bisarylierte Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene	XVI
B.5.	2,5-Bisarylierte Thiophene	XVIII
C.	¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien	XIX
D.	Kristallstrukturdaten	XXXVII
Literatur		XLII
E.	Danksagung	LV

Abbildungsverzeichnis

1.1. Isopren und eine Auswahl daraus abgeleiteter Terpene	2
1.2. Ausgewählte Terpene, Terpenoide und abgeleitete Endoperoxide	2
1.3. Steroide mit Cyclohexa-1,3-dienfunktion in Ring B	3
1.4. Einige Terpenoide mit <i>p</i> -Benzochinonfunktion	4
1.5. Safflomin A und Carthamin	4
1.6. Polyketide mit Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dieneinheit	5
1.7. Bildung des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens in Endiandrinsäure D aus einer Cycloocta-1,3,5-trien-Form	5
1.8. Einige potente Peroxide gegen <i>Plasmodium falciparum</i>	6
1.9. Cyclische Fettsäure-Peroxyketale aus Meeresschwämmen	7
1.10. Endoperoxide aus Cyclohexa-1,3-dienen	7
1.11. Endoperoxide aus Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen	8
1.12. Steroid-Endoperoxide	8
1.13. Biomimetische Darstellung von Elysiapyron A	9
1.14. Biosynthese von Ascaridol aus α -Terpinen	10
1.15. Biosynthese von Artemisinin aus Dihydroartemisinsäure	11
1.16. Biosynthese von SNF4435C und SNF4435D	13
1.17. Aureothin und Aureothin-Derivate mit anderen <i>p</i> -Phenylsubstituenten . .	14
1.18. Breitbandantibiotika Chloramphenicol und Thiamphenicol	14
1.19. Farbstoffe mit Cyclohexadienring	15
1.20. Isoelektronisches Triphenylboran und Tritylkation	15
1.21. 1,4-Bisarylierte (a)cyclische Alkadiene	16
1.22. Fluoreszierende Farbstoffe mit <i>p</i> -terphenylanalogen Strukturen	16
1.23. In Farbstofflasern eingesetzte Farbstoffe	18
1.24. Schematischer Aufbau einer OLED	19
1.25. In organischen Leuchtdioden eingesetzte Farbstoffe	20
1.26. Strukturen der Zielsubstanzen	23

2.1. Aufteilung der Zielmoleküle, Retrosynthese Dimesitylborylrest	26
2.2. Retrosynthese der 1,3-Cyclohexadiene	26
2.3. Retrosynthese der Stilbene und Buta-1,3-diene	27
2.4. Heck-Reaktion zwischen 1,3,5-Cyclooctatrien und Iodbenzol	28
2.5. Gleichgewicht zwischen 1,3,5-Cyclooctatrien und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien	28
2.6. Heck-Reaktion zu 1,4-diarylierten Cycloalkenen	29
2.7. Syntheseplanung der bisarylierten Cyclohexa-1,3-diene	31
2.8. Bildung der acyclischen Alkene über eine Wittig- oder HWE-Reaktion . .	32
2.9. Borylierung der <i>p</i> -Bromphenylverbindungen	33
3.1. Mechanismus der Heck-Reaktion	36
3.2. Nebenreaktionen der Heck-Reaktion mit elektronenreichen Alkenen . . .	37
3.3. Erweiterter Mechanismus der Heck-Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien	39
3.4. Bildung des katalytisch aktiven Komplexes aus Pd(PPh ₃) ₄	40
3.5. Bildung des katalytisch aktiven Komplexes aus Pd(dba) ₂	41
3.6. Bildung des katalytisch aktiven Komplexes aus Pd(OAc) ₂	42
3.7. Einfluss eines Protons auf den Bis(triphenylphosphin)palladium(0)-Acetat- Komplex	43
3.8. Bildung des katalytisch aktiven Komplexes aus PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	43
3.9. Kupplung von Iodbenzol an 1,3,5-Cyclooctatrien	47
3.10. Nachgewiesene Nebenprodukte der Heck-Reaktion mit 1,3,5-Cyclooctatrien	48
3.11. Homokupplung elektronenreicher Aromaten unter Heck-Bedingungen . .	51
3.12. Einfluss von Triethylamin auf die Dimerisierung der Arylkomponente un- ter Heck-Bedingungen	52
3.13. <i>syn</i> -Eliminierung bei Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien und 1,3,5-Cyclooctatrien .	55
3.14. Gleichgewichtseinstellung zwischen Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien und 1,3,5-Cy- clooctatrien bei 100 °C	56
3.15. Heck-Reaktion mit 1,3,5-Cyclooctatrien unter Larock-Bedingungen	58
3.16. Struktur von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien	58
3.17. Oxidation von 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien mit DDQ	60
3.18. Reaktion von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien mit Singulett-Sauerstoff	61
3.19. Reaktion der arylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene mit Singulett-Sauerstoff	61
3.20. Reduktion des Endoperoxids 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>S</i> -1,6-Diphenyl-7,8-dioxatricyclo- [4.2.2.0 ^{2,5}]dec-9-en mit Diimid	62
3.21. Mögliche Reaktionen der Endoperoxide 164 , 165 und 166	63

3.22. Nachgewiesene Nebenprodukte der Heck-Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien	70
3.23. Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien über Palladiumschwarz	71
4.1. Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit Metallorganyle	76
4.2. Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit Phenyllithium	77
4.3. Komplexierung eines Metallalkoxids mit 1,4-Cyclohexandion	80
4.4. Reversible Alkylierung eines bicyclischen Ketons	83
4.5. Konkurrenzreaktion zwischen einem Lithiumalkoxid und Phenyllithium bei Zugabe von TFAA	86
4.6. Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit einem 4-(Dimethylamino)phenyl- metall	90
4.7. Mesomere Grenzstruktur von 4-(Dimethylamino)phenyllithium	91
4.8. Bildung eines chinoiden Ammoniumkations aus einem benzylicischen Alkohol	92
4.9. Silylierung von 4-(Dimethylamino)benzylalkohol	95
4.10. Silylierung von 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol mit Hexamethyldisilazan	95
4.11. Konkurrenzreaktion zwischen Lithium 4-Oxo-1-(4-dimethylamino)phenyl- cyclohexanolat und 4-(Dimethylamino)phenyllithium bei Zugabe von Trifluor- essigsäureanhydrid	96
4.12. Reaktion von Phenyllithium mit Cyclohexan-1,4-dionmonoethylenacetal .	97
4.13. Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit 4-Bromphenyllithium	99
4.14. Vermutete mesomere Grenzstruktur des 4-Bromphenyllithiums	99
4.15. Vermutete mesomere Grenzstruktur des 4-(Dimesitylboryl)phenyllithiums	101
4.16. Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium .	101
5.1. Mechanismus der Wittig-Reaktion	105
5.2. (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-Alkene aus Betainen bei Benz- und Zimtaldehyden	108
5.3. Mechanismus der HWE-Reaktion	109
5.4. Bildung von 4,4'-Dinitrostilben durch Oxidation von <i>p</i> -Nitrotoluol	112
5.5. Bildung von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan aus <i>p</i> -Nitrotoluol über Elektro- nenübertragung	114
5.6. Bildung von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan aus <i>p</i> -Nitrotoluol über einen Charge- Transfer-Komplex	115
5.7. Gesamtreaktion der oxidativen Dimerisierung von <i>p</i> -Nitrotoluol zu 1,2-Bis- (4-nitrophenyl)ethan	116
5.8. Oxidation von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan zu (<i>E</i>)-4,4'-Dinitrostilben	117

5.9.	4,4'-Dinitrostilben durch Eliminierung von HCl aus <i>p</i> -Nitrobenzylchlorid	118
5.10.	Synthese der in Tabelle 5.4. aufgeführten 1,4-Diphenylbuta-1,3-diene	119
5.11.	Bildung einer reaktiven und einer unreaktiven Form des 1-(4-Bromphenyl)- 4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-diens	122
5.12.	Einführung des Dimesitylborylrestes bei 1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien und 1-(4-Bromphenyl)-4-phenylbuta-1,3-dien	124
6.1.	Jablonski-Diagramm	128
6.2.	Normiertes Anregungs- und Emissionsspektrum von 1,4-Bis(4-(dimesityl- boryl)phenyl)buta-1,3-dien	131
6.3.	Optische Anregung einer Nitrogruppe	134
6.4.	Optische Anregung eines Borans	134
6.5.	Anregungs- und Emissionsmaxima von 4,4'-Dibromstilben, 1,4-Bis(4-brom- phenyl)buta-1,3-dien, 1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien und 2,5-Bis- (4-bromphenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien	139
6.6.	Ausschnitte aus ausgewählten Absorptions- und Anregungsspektren	140
6.7.	HOMO und LUMO von 4,4'-Dibromstilben	143
6.8.	HOMO und LUMO von 1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien	143
6.9.	HOMO und LUMO von 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben	143
6.10.	HOMO und LUMO von 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien	143
6.11.	HOMO und LUMO von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta- 1,3-dien	151
6.12.	HOMO und LUMO von 4,4'-Dinitrostilben	152
7.1.	Mit Heck-Reaktionen dargestellte Substanzen	155
7.2.	Durch Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit Lithiumorganen herge- stellte Substanzen	157
7.3.	Durch Wittig- und HWE-Reaktionen hergestellte Substanzen	158
7.4.	Mögliche weitere Reaktionen mit <i>p</i> -bromphenylsubstituierten Cyclohexa- 1,3-dienen und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen	160
7.5.	Mögliche Strukturvarianten	161
7.6.	Mögliche Reaktionen der Endoperoxide	163

Tabellenverzeichnis

1.1.	Lichtausbeuten verschiedener Leuchtmittel (Stand: Oktober 2012)	21
3.1.	Reaktion zwischen Iodbenzol und 1,3,5-Cyclooctatrien	53
3.2.	Reaktion zwischen <i>p</i> -Bromiodbenzol und 1,3,5-Cyclooctatrien	54
3.3.	Reaktion zwischen <i>p</i> -Bromnitrobenzol und 1,3,5-Cyclooctatrien	54
3.4.	Ergebnisse der Tests der Endoperoxide auf Wirksamkeit gegen <i>Plasmodium falciparum</i>	64
3.5.	Reaktion zwischen Iodbenzol und 1,3-Cyclohexadien	68
3.6.	Reaktion zwischen <i>p</i> -Bromiodbenzol und 1,3-Cyclohexadien	68
3.7.	Reaktion zwischen <i>p</i> -Bromnitrobenzol und 1,3-Cyclohexadien	69
3.8.	Reaktion zwischen <i>p</i> -Bromphenyldimesitylboran und Ethylacrylat	69
4.1.	Umsetzung von Cyclohexanon mit Phenyllithium	78
4.2.	Reaktionsenthalpien und Partialladungen bei Koordination von Metallalkoxiden mit 1,4-Cyclohexandion bzw. Tetrahydrofuran	81
4.3.	Test auf Salzeffekte bei der Reaktion zwischen Phenyllithium und 1,4-Cyclohexandion	82
4.4.	Umsetzung einer 4-(Dimethylamino)phenylmetallverbindung mit Cyclohexanon	88
4.5.	Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit 4-Bromphenyllithium	98
4.6.	Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion mit 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium	98
5.1.	<i>E/Z</i> -Selektivität der Wittig-Reaktion	107
5.2.	Synthetisierte Stilbene	111
5.3.	pK_A -Werte in Wasser und DMSO	113
5.4.	Synthetisierte 1,4-bisarylierte Butadiene	120
6.1.	Gemessene optische Eigenschaften der synthetisierten Substanzen	136
6.2.	Berechnete optische Eigenschaften der synthetisierten Substanzen	146

6.3. Vergleich der HOMO-LUMO-Werte der synthetisierten und berechneten Moleküle	149
---	-----

Abkürzungsverzeichnis

Äq	Äquivalent
<i>abs.</i>	absolutiert
AgNO ₃	Silbernitrat
<i>aq.</i>	aqua (lat.) (wässrige Lösung)
Ar	Aryl
AsPh ₃	Triphenylarsin
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BMes ₂	Dimesitylboryl-
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
CDCl ₃	Deuteriochloroform
<i>conc.</i>	konzentriert
D ₂ O	Deuteriumoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
d	Tag (24 h)
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO-d ₆	perdeuteriertes DMSO
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDG	Elektronenschiebende Gruppe
EE	Essigester
EI	Electron Impact
ESI	Electron Spray Ionisation
Et	Ethyl

<i>et al.</i>	et alii/et aliae (lat.)
Et ₂ O	Diethylether
Et ₃ N	Triethylamin
EtOH	Ethanol
EWG	Elektronenziehende Gruppe
GC-MS	Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie
GC	Gaschromatographie
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HBr _(g)	gasförmiger Bromwasserstoff
HCl	Salzsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
HWE	Horner-Wadsworth-Emmons
+I-Effekt	positiver induktiver Effekt
–I-Effekt	negativer induktiver Effekt
<i>i</i> -Pr	2-Propyl-
IR	Infrarotstrahlung, gemessener Spektralbereich 4000–400 cm ⁻¹
ISC	Inter-System-Crossing
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
KBr	Kaliumbromid
KOAc	Kaliumacetat
KOH	Kaliumhydroxid
LG	Leaving Group (engl.) (Abgangsgruppe)
LiBr	Lithiumbromid
LiCl	Lithiumchlorid
LiClO ₄	Lithiumperchlorat
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
+M-Effekt	positiver mesomerer Effekt
–M-Effekt	negativer mesomerer Effekt

MeOH	Methanol
Mes ₂ BF	Dimesitylborfluorid
Mes	Mesityl-/2,4,6-Trimethylphenyl-
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
M	Metall
MMP	2-Methoxy-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -pyran-4-on-6-yl
MS	Massenspektrometrie
(<i>n</i> -Bu) ₄ N ⁺	Tetrabutylammonium
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NaCl	Natriumchlorid
NaHS	Natriumhydrogensulfid
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
NMe ₂	Dimethylamino-
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -Oxid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc	Acetat
OEt	Ethyloxy-/ethanolat
OH	Hydroxyl-
OLED	Organic Light Emitting Diode (engl.) (Organische Leuchtdiode)
OTf	Triflat
<i>p</i>	<i>para</i>
Pd(OAc) ₂	Palladium(II)-acetat
PE	Petrolether
PHOLED	Phosphorescent Organic Light Emitting Diode (engl.) (Phosphoreszierende organische Leuchtdiode)
Ph	Phenyl-
PMMA	Polymethylmethacrylat
Pnp	<i>p</i> -Nitrophenyl
PPh ₃	Triphenylphosphin
PtCl ₄	Platintetrachlorid
R	Rest
RT	Raumtemperatur
SiO ₂	Siliciumdioxid, Kieselgel
sp.	species (lat.) (Spezies/Art)
<i>t</i>	<i>tert</i> -

<i>t</i> BuOH	<i>tert</i> -Butanol
<i>t</i> BuOK	Kalium- <i>tert</i> -butylat
TEA	Triethylamin
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF- <i>d</i> ₈	perdeuteriertes THF
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMSCl	Trimethylchlorsilan
TMS	Trimethylsilyl-
TPA	Triphenylarsin
UV	Ultraviolettstrahlung
UV/Vis	gemessener Spektralbereich 190–820 nm
vgl.	vergleiche
X	Halogen

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Konjugierte Diene wie Cyclohexa-1,3-diene oder Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene sind Reaktionszentren für Cycloadditionen, können aber auch elektronische Einflüsse weiterleiten. Sie werden in zahlreichen Naturstoffklassen gefunden und stellen in Lebewesen sowohl Edukte für weitere Reaktionen als auch direkt eingesetzte Wirkstoffe dar. Als Bestandteile von Farbstoffen treten sie seltener auf.

1.1. Cyclohexa-1,3-diene in Naturstoffen

Unter den Naturstoffen mit Cyclohexadienringen bilden die Terpene als Teil der isopreno-iden Substanzen die größte Gruppe. Weitere Naturstoffe mit diesen Strukturen finden sich in Polyketiden und Alkaloiden. Cyclohexa-1,3-diene zeichnen sich vor den ebenfalls häufig vorkommenden Cyclohexa-1,4-dienen dadurch aus, dass sie biosynthetisch in Diels-Alder-Reaktionen als Dien reagieren können. Die daraus resultierenden Strukturen, z. B. selektiv wirkende Endoperoxide, sind häufig pharmakologisch wirksam.

Terpene sind Naturstoffe, die sich formal aus Isopreneinheiten **1** zusammensetzen lassen (biogenetische Isoprenregel).^[1] Sie werden entsprechend der Anzahl der verwendeten Isoprenmoleküle eingeteilt. Abbildung 1.1. zeigt eine Auswahl der daraus entstehenden Gerüste: Aus einer Isopreneinheit sind Hemiterpene (C_5) zusammengesetzt, danach folgen Monoterpene (C_{10} , **2**), Sesquiterpene (C_{15} , **3**), Diterpene (C_{20} , **4**), Sesterterpene (C_{25}), Triterpene (C_{30} , **5**), Sesquarterpene (C_{35}) und schließlich mit acht Einheiten Tetraterpene (C_{40} ,

Carotinoide). Darüber hinausgehende Terpene werden als Polyterpene bezeichnet und sind z. B. als Kautschuk zu finden.

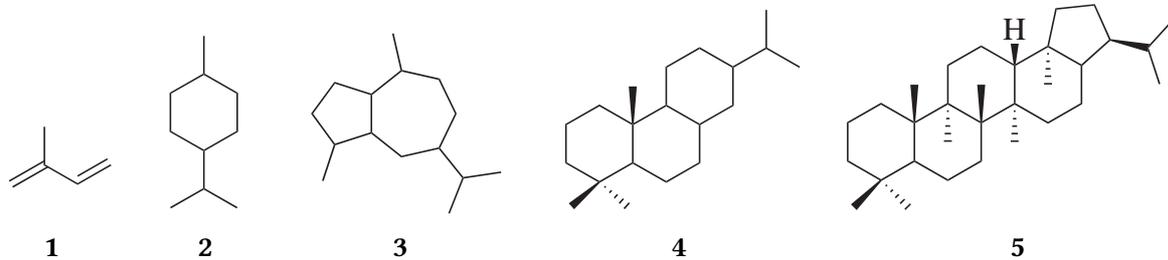


Abbildung 1.1.: Isopren und eine Auswahl daraus abgeleiteter Terpene

Zahlreiche Pflanzen produzieren Diterpene und Sesquiterpene mit Cyclohexadienstrukturen (Abbildung 1.2.). Davon sind viele der flüchtigen Terpene, wie z. B. α -Terpinen (6), γ -Terpinen (7) und α -Phellandren (8), Bestandteil von Aromastoffen in etherischen Ölen und werden als solche sowohl von der Parfümindustrie verwendet als auch als milde Insektizide/Repellents eingesetzt.^[2-5] Zahlreiche Terpene wirken antimikrobiell.^[6] Von Homologen des α -Terpinens, wie z. B. Senedigitalen (9) können Endoperoxide isoliert werden, die zu einem großen Teil die antimikrobielle Wirkung dieser Pflanzenextrakte ausmachen.^[7,8] Ein Beispiel ist Ascaridol (10), was zu 60% in Wurmsamenöl vorkommt und das Endoperoxid des α -Terpinens ist.^[7,9-11] Von Senedigitalen (9) kann ebenfalls ein Endoperoxid (11) isoliert werden. Monoterpene mit konjugierten Doppelbindungen wie α -Phellandren (8) wirken aufgrund der Metabolisierung zu allylischen Epoxiden allergieauslösend.^[12]

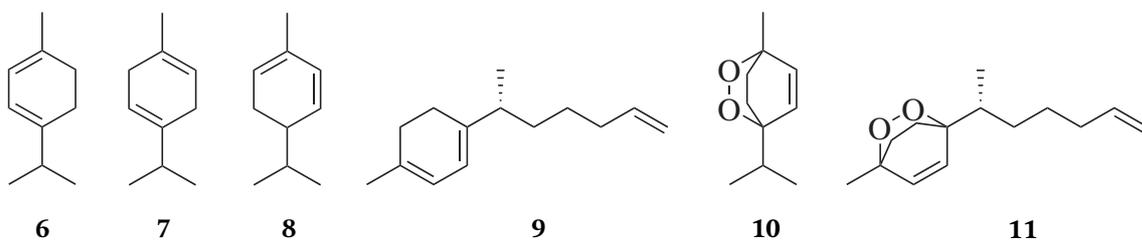


Abbildung 1.2.: Ausgewählte Terpene und Terpenoide, die eine Cyclohexadieneinheit aufweisen und zwei davon abgeleitete Endoperoxide 10 und 11

Unter den Steroiden wurden zahlreiche Substanzen mit einer Cyclohexa-1,3-dienfunktion in Ring B isoliert. Viele dieser Substanzen sind spezifisch für ein biologisches Reich und erfüllen wichtige biologische Funktionen. Zum Beispiel wird Ergosterol (**12**) – Provitamin D₂ – ausschließlich von Pilzen und Mykoplasmen synthetisiert und dient als Zielsubstanz für antifungale und trypanosomale Mittel.^[13,14] Provitamin D₃ (**13**) hingegen, das sich von Ergosterol durch das Vorhandensein einer Einfachbindung an Position 22 und durch eine fehlende Methylgruppe an Position 24 unterscheidet, kann aus Säugetiergewebe isoliert werden (Abbildung 1.3.).^[15]

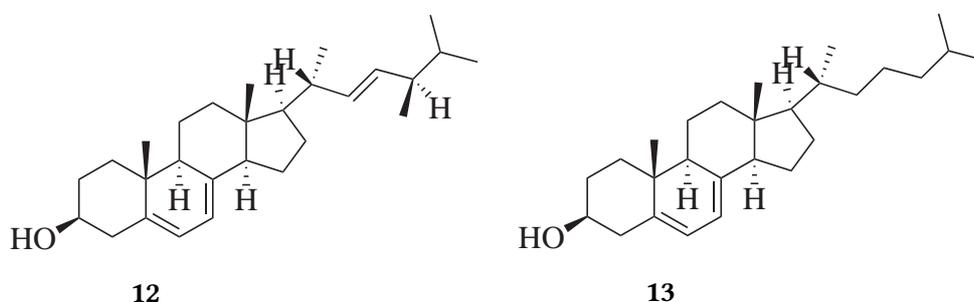


Abbildung 1.3.: Steroide mit Cyclohexa-1,3-dienfunktion in Ring B

Enthalten Terpene Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, werden sie als Terpenoide bezeichnet. Besonders häufig sind in dieser Substanzklasse Chinone, die mit reversiblen Oxidations-/Reduktionscyclen als Elektronenüberträger und Antioxidantien wirken bzw. davon abgeleitete Wirkungen haben. Prominente Beispiele sind Ubichinon Q10 (**14**), das als Elektronenüberträger in der Atmungskette aktiv ist,^[16] sowie Thymochinon (**15**) aus Schwarzkümmelöl, das antioxidativ, antiinflammatorisch, antiseptisch und antineoplastisch wirkt und die Wirksamkeit von Doxorubicin in der Krebstherapie verstärkt (Abbildung 1.4.).^[17-19] Formal kann es durch Oxidation von γ -Terpinen (**7**) erhalten werden. 2,5-Dihydroxy-3,6-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexa-1,4-dien-2,5-dion (**16**) wird aus Pilzen gewonnen und dient als Haarfärbemittel.^[20-22]

Glycoside sind Substanzen, bei denen ein Alkohol über eine glycosidische Bindung mit

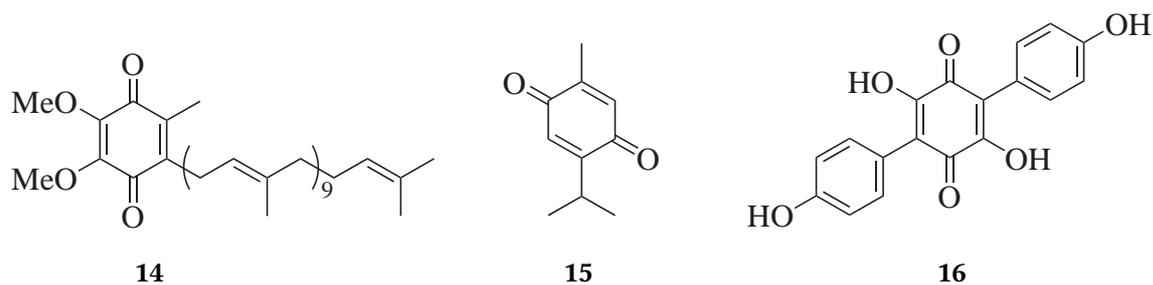


Abbildung 1.4.: Einige Terpeneide mit *p*-Benzochinonfunktion

einem Zucker verbunden ist. Safflomin A (**17**) ist ein Glycosid, das aus der Färberdistel (*Carthamus tinctorius*) gewonnen und als gelbe Lebensmittelfarbe verwendet wird.^[23] Carthamin (Safflorrot, **18**), aus derselben Pflanze, dient seit Jahrtausenden zur Rotfärbung von Stoffen (Abbildung 1.5.).

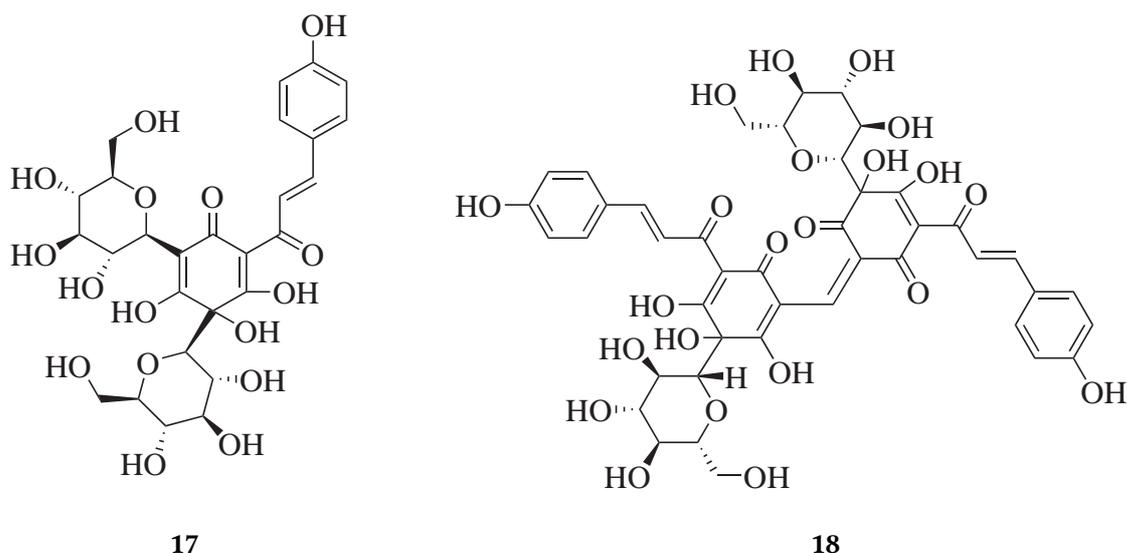


Abbildung 1.5.: Safflomin A (**17**) und Carthamin (**18**), Farbstoffe aus der Färberdistel *Carthamus tinctorius*^[23]

Polyketide sind eine sehr heterogene Gruppe von Naturstoffen, deren Gemeinsamkeit darin liegt, dass sie über den Polyketidweg synthetisiert werden. Es gibt unter ihnen sowohl Cyclohexa-1,3-diene und Cyclohexa-1,4-diene, als auch Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene. Diese Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene sind alle in 7,8-Position substituiert, teilweise mit Al-

kylgruppen in weiteren Positionen. Die Substanzen SNF4435C (**19**) und SNF4435D (**20**) können beide aus *Streptomyces spectabilis* isoliert werden,^[24] während das Pyron **21** in der Meeresschnecke *Placobranchus ocellatus* gefunden werden kann.^[25] Sie enthalten jeweils eine 4-Pyroneinheit (Abbildung 1.6.). Ihre Wirkungen sind grundlegend unterschiedlich: Im Bicyclus **21** aus *Placobranchus ocellatus* dient es als Sonnenschutz, während **19** und **20** antifungal, cytotoxisch und immunsuppressiv wirken.^[24,25]

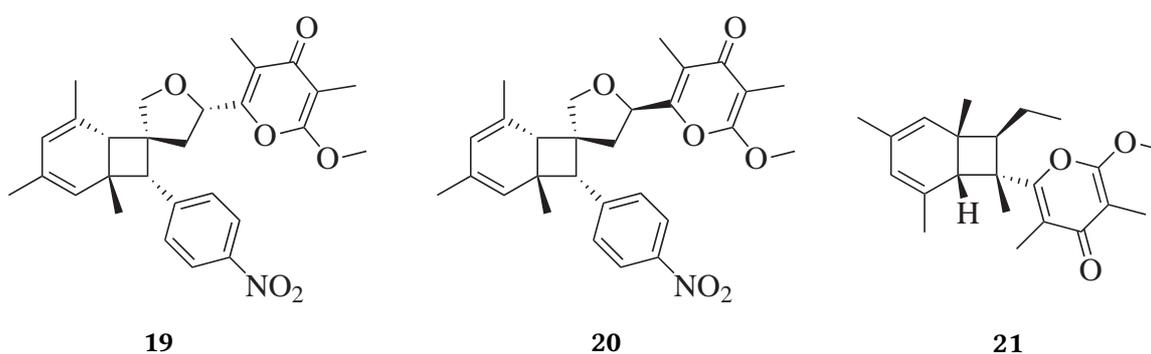


Abbildung 1.6.: Polyketide mit Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dieneinheit

Die Endiandrinsäuren A–G, von denen in Abbildung 1.7. Endiandrinsäure D (**23**) dargestellt ist, werden aus dem Lorbeergewächs *Endiandra introrsa* isoliert.^[26] Sowohl deren Biosynthese als auch die Totalsynthese benutzen eine disrotatorische 6π -Elektronen-Electrocyclisierung, um aus dem Cycloocta-1,3,5-trien **22** das Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien **23** herzustellen.^[27–31]

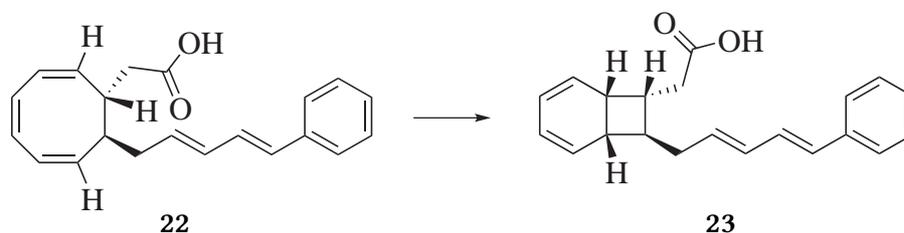


Abbildung 1.7.: Bildung des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens in Endiandrinsäure D (**23**) aus dem Cycloocta-1,3,5-trien **22**^[27–31]

1.2. Peroxide in Naturstoffen

Eines der bisher potentesten Malariamittel ist Artemisinin (**24**) ($IC_{50} = 20 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$), das aus dem einjährigen Beifuß *Artemisia annua* gewonnen wird und ein traditionelles Heilmittel der chinesischen Medizin darstellt (Abbildung 1.8.).^[32] Entscheidend für die Wirkung ist die Peroxibrücke, die bei hohen Eisenionenkonzentrationen zerfällt und freie Radikale bildet (Abbildung 1.8.). Da sich diese hohen Konzentrationen hauptsächlich in Erythrocyten, aber auch in Plasmodien befinden, wirkt Artemisinin spezifisch gegen die in Erythrocyten stattfindenden Entwicklungsstufen von *Plasmodium falciparum*. Entsprechend finden sich Peroxiverbindungen auch in weiteren Wirkstoffen gegen *Plasmodium falciparum*.^[9,33,34]

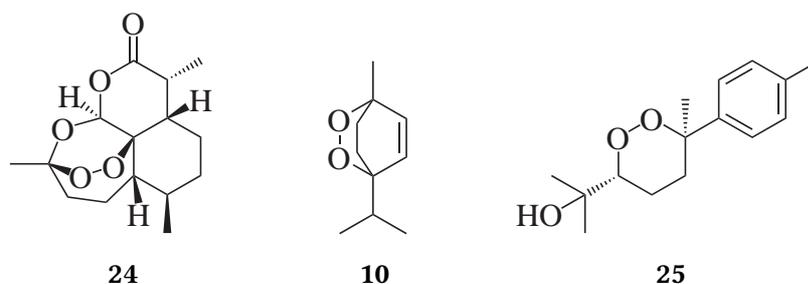


Abbildung 1.8.: Einige potente Peroxide gegen *Plasmodium falciparum*: Artemisinin (**24**), Ascaridol (**10**) und Yingzhaosu C (**25**)^[9,33,34]

Ascaridol (**10**) gehört genau wie Artemisinin zu den Terpenoiden. Es kann in großen Mengen aus *Chenopodium* sp. isoliert werden und wirkt *in vitro* gegen *Plasmodium falciparum* ($IC_{50} = 360 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$), aber auch gegen multiresistente Tumorzelllinien.^[9,35] Traditionell wird es gegen parasitäre Würmer der Familie *Ascarididae* angewandt.^[7,36]

Aus *Artabotrys uncinatus*, einer weiteren traditionellen chinesischen Heilpflanze gegen Malaria, kann Yingzhaosu C (**25**) isoliert werden, das einem gesättigten Peroxid entspricht und eine der aktiven Komponenten darstellt. Auch hier ist die Peroxidfunktion essentiell für die Wirksamkeit.^[34]

Die Ausgangsstoffe für Endoperoxide beschränken sich nicht nur auf Cyclohexa-1,3-diene. Ebenso möglich sind Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene und andere Substanzen mit min-

destens zwei konjugierten Doppelbindungen in einem Ringsystem. Wenn man die Auswahl auf Substanzen mit einer Peroxobrücke erweitert, existieren auch Peroxide, die formal ein Buta-1,3-dien (in Fettsäuren) als Ausgangsstoff haben, wie in Abbildung 1.8. aufgeführt.

Cyclische Fettsäure-Peroxyketale Xestin A (**26**) und Xestin B (**27**) (Abbildung 1.9.) können aus verschiedenen Meeresschwämmen isoliert werden und verhalten sich antineoplastisch gegenüber verschiedenen Tumorzelllinien.^[37-39]

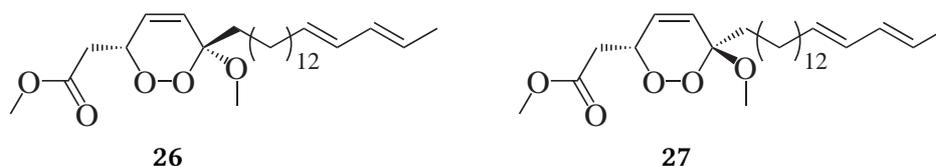


Abbildung 1.9.: Cyclische Peroxy-Fettsäureketale aus Meeresschwämmen

Senecio sp. sind ebenfalls Produzenten zahlreicher Peroxide, darunter auch dem Senedigitalen-1,4-endoperoxid (**11**). Das 3,6-Endoperoxid von α -Phellandren **28** ist vermutlich ein Zwischenprodukt zu höher oxidierten Menthan-Derivaten (Abbildung 1.10.).^[8]

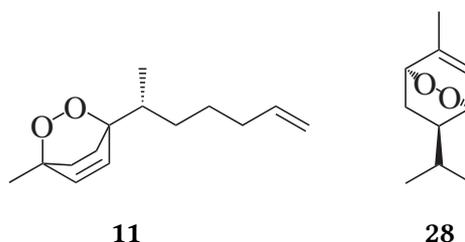


Abbildung 1.10.: Endoperoxide aus Cyclohexa-1,3-dienen

Ein bekanntes Endoperoxid von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen ist das 4-Pyron **21** aus *Placobranthus ocellanus*, das vermutlich bei der Aufarbeitung ein Endoperoxid bildet (Abbildung 1.11.).^[25] Ebenso gibt es die Vorstufe des Elysiapyrons A **29**, das in der Biosynthese weiter zum bis-epoxidierten Elysiapyron A umgesetzt wird.^[40,41] Von den oben vorgestellten Immunsuppressiva SNF4435C (**19**) und SNF4435D (**20**) sind keine Endoperoxide bekannt.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Stammverbindung dieser Endoperoxide **30** wurde aus Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) und Singulett-Sauerstoff hergestellt.^[42,43]

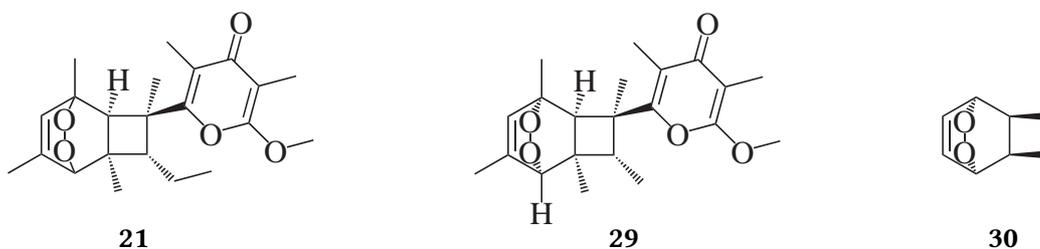


Abbildung 1.11.: Endoperoxide aus Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen

Ergosterolperoxid (**32**) kann aus verschiedenen Pilzen, Flechten, Mikroorganismen, Pflanzen und Meeresorganismen gewonnen werden und hat entzündungshemmende Eigenschaften (Abbildung 1.12.).^[37,44]

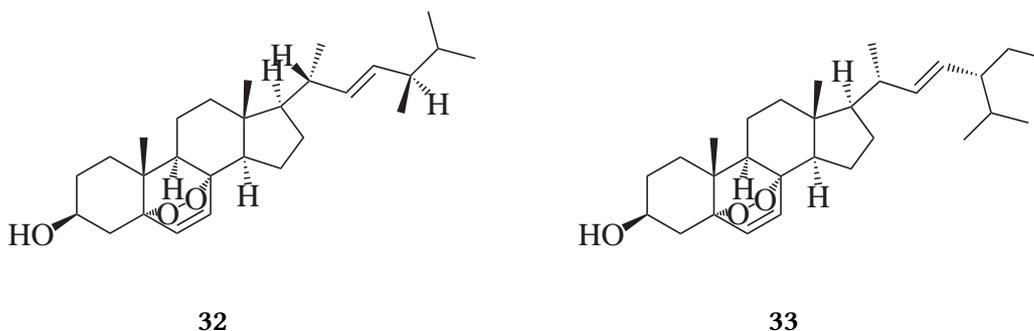


Abbildung 1.12.: Steroid-Endoperoxide **32** und **33**

Weitere Steroid-Endoperoxide unterscheiden sich nur in der Seitenkette. 7-Dehydroporiferasterol (**33**) kann u. a. in den Zellwänden der halophilen Alge *Dunaliella salina* gefunden werden. Dort stellt es zusammen mit Ergosterolperoxid (**32**) 22% der Lipide der Plasmamembran, was neben anderen Faktoren für die hohe Salztoleranz dieses Einzelllers verantwortlich ist.^[45]

1.2.1. Biogenese von Endoperoxiden

Ein Endoperoxid kann entweder durch [4+2]-Cycloaddition eines konjugierten Doppelbindungssystems mit Singulett-Sauerstoff entstehen oder durch Peroxidbildung aus einem Hydroperoxid, wie z. B. bei Artemisinin (**24**). Ersteres wird bevorzugt technisch durchgeführt, während der Reaktionsweg über eine Hydroperoxidstufe in Lebewesen die hauptsächliche Rolle spielt. Die Ausgangsstoffe für die Bildung von Peroxiden sind in beiden Fällen konjugierte Doppelbindungssysteme. Meistens sind die gebildeten (Endo)peroxide nur Zwischenstufen bei der Biogenese höher funktionalisierter Substanzen. Ein Beispiel dafür ist das Endoperoxid **29**, das letztendlich zu Elysiapyron A (**34**) umgesetzt werden kann (Abbildung 1.13.).^[40,41]

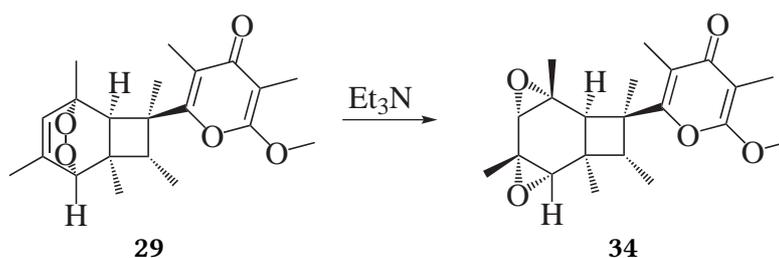


Abbildung 1.13.: Biomimetische Darstellung von Elysiapyron A (**34**) aus dem Endoperoxid **29**^[40]

Peroxide entstehen bei der Oxidation von Fettsäuren/Lipiden und werden bei der Biogenese der Prostaglandine gezielt gebildet. Die dafür benötigten reaktiven Sauerstoffverbindungen bilden sich in den Mitochondrien und den Peroxisomen der Zelle. Katalysiert durch Cyclooxygenasen (COX-1 und COX-2) reagieren im Zuge der Prostaglandinsynthese Eicosapentaensäure oder Arachidonsäure zu einem Peroxid, was die Bildung des Fünfringes zum Prostaglandin H_2 einleitet.^[46]

Einige Meeresorganismen nehmen die für die Endoperoxidbildung benötigten Steroide aus der Nahrung auf, wobei mit hoher Wahrscheinlichkeit die Steroide die Vorstufen der Endoperoxide darstellen. Als Folgeaktion wird die Bildung von Epidioxysterol (**35**), Epoxysterolen und Ketosterolen vermutet. Ergosterolperoxid (**32**) ist wahrscheinlich ein

Zwischenprodukt in der Synthese von Cerevisterol (36).^[37]

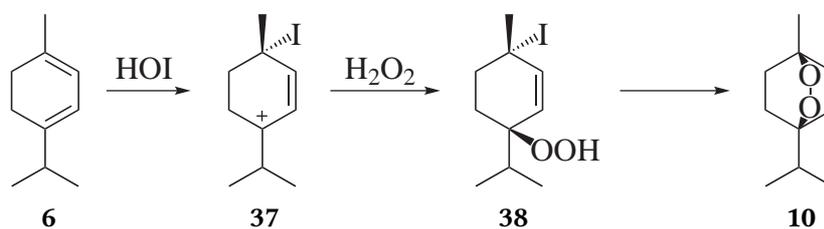


Abbildung 1.14.: Die Biosynthese von Ascaridol (10) aus α -Terpinen (6)^[47]

Ascaridol (10) entsteht durch Reaktion von α -Terpinen (6) mit einer wasserlöslichen Iodperoxidase in zwei Schritten (Abbildung 1.14.).^[47]

Spontane Autoxidation erzeugt im einjährigen Beifuß *Artemisia annua* Artemisinin (24) aus Dihydroartemisinsäure (39) in vier Stufen (Abbildung 1.15.).^[48,49] Die Peroxidbrücke entsteht in diesem Fall durch Kondensation eines Hydroperoxids 44 mit einer Ketogruppe zu einem Peroxiketal 24.

1.2.2. Wirkungsweise von Endoperoxiden

Generell bewirkt das Vorhandensein von Häm-Eisen eine leichtere Spaltung der Peroxibindung in Artemisinin. Bei Plasmodien ist das Erythrozyten-Hämoglobin eine Aminosäurequelle für die Stadien der Trophozoiten und Schizonten. Das Häm-Eisen reagiert in den Nahrungsvakuolen mit Artemisinin bzw. Ascaridol. Infolgedessen werden reaktive Sauerstoffspezies (Hydroxylradikale und Superoxid-Anionen) freigesetzt, die die Membranen der Nahrungsvakuole beschädigen und zu einer Selbstverdauung der Plasmodien führen. Zusätzlich entstehende Kohlenstoffradikale alkylieren sowohl das Häm als auch *Plasmodium*-eigene Proteine, was letztendlich zum Zelltod führt.^[9,49-51]

Die der Peroxidbrücke benachbarten Kohlenstoffatome bilden stabile Kohlenstoffradikale aus, wenn sie statt eines Protons oder einer Hydroxylgruppe einen kohlenstoffhaltigen Rest tragen. Im Anschluss an die Spaltung der Peroxidbindung entsteht ein Alkoxyradikal,

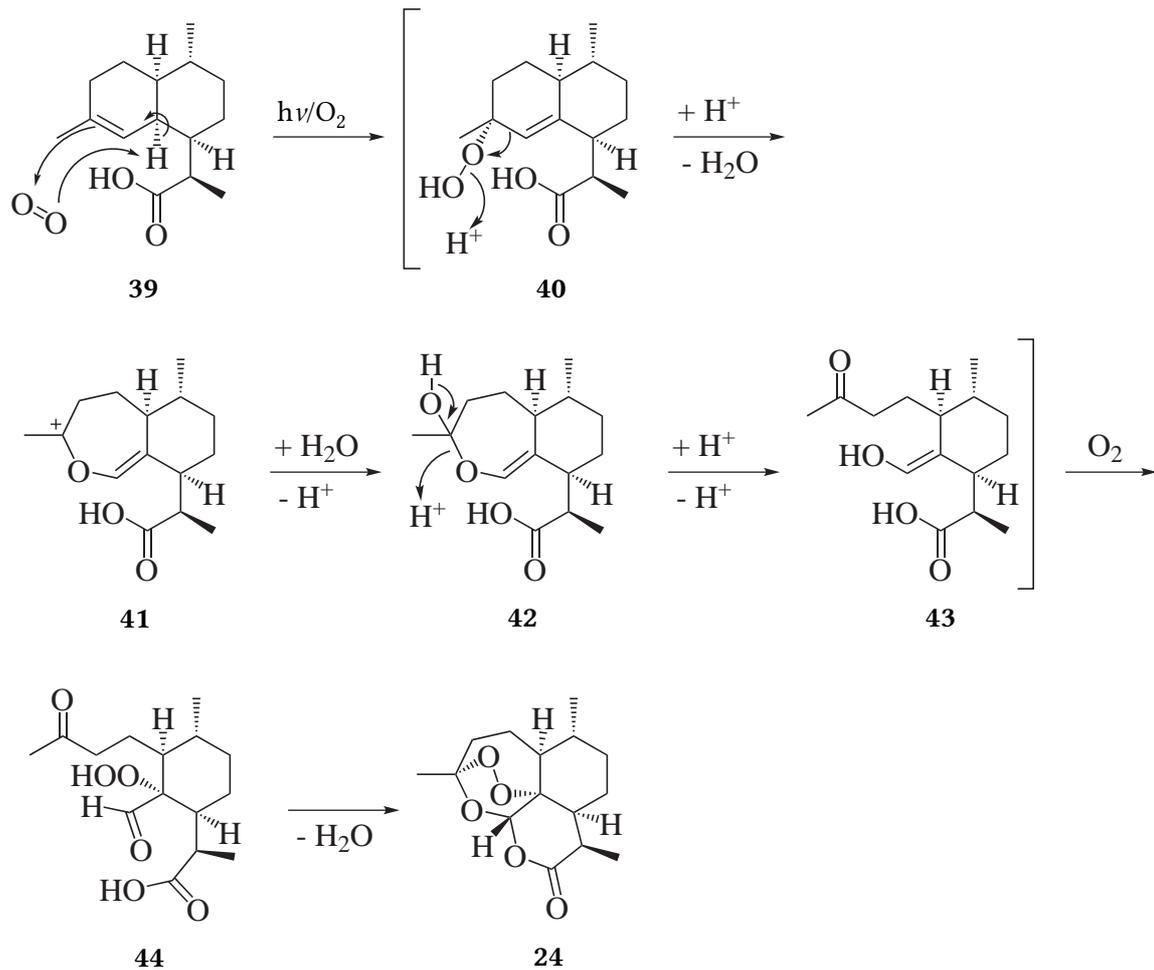


Abbildung 1.15.: Die letzten Schritte in der Biosynthese von Artemisinin (**24**), ausgehend von Dihydroartemisininsäure (**39**)^[48]

was durch Eliminierung eines Wasserstoffatoms desaktiviert werden kann. Die Substitution mit einem kohlenstoffhaltigen Rest verhindert diesen Vorgang und die Lebenszeit der Alkoxyradikale wird verlängert.^[9]

Da für eine Wirkung der Endoperoxide die Anwesenheit von Eisen(II)-haltigen Molekülen notwendig ist, sind entsprechende Endoperoxide in höheren Dosen als in der Anwendung gegen *Plasmodium falciparum* ebenfalls bei *Shistosoma* sp. und Eisen akkumulierenden Tumorzellen wirksam.^[52]

1.2.3. Pharmakologisch wirksame Substanzen mit einem Akzeptorsubstituenten in *p*-Phenylposition

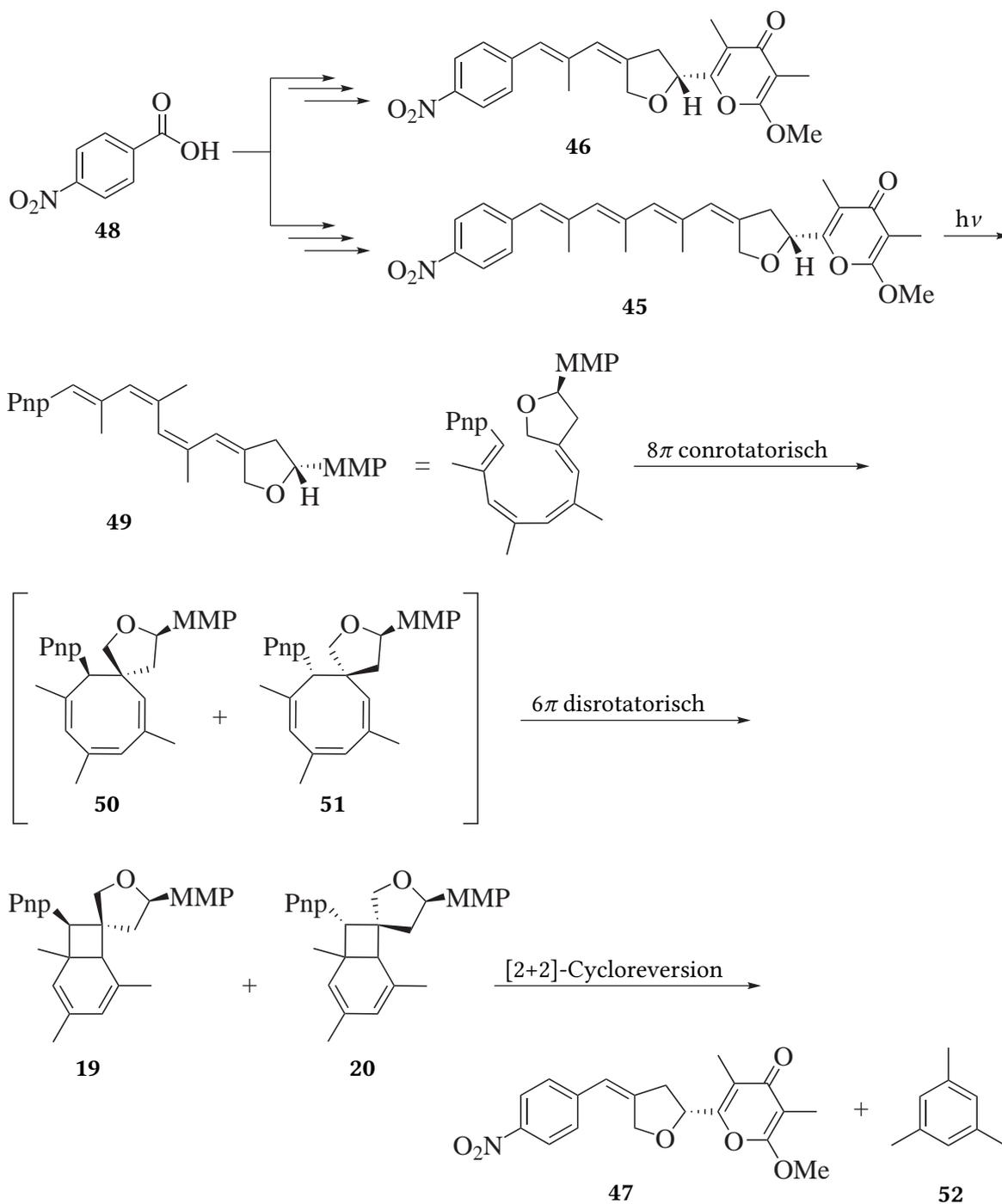
Die Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene SNF4435C und SNF4435D wirken immunsuppressiv.^[24,53] Die Biogenese dieser Substanzen verläuft ähnlich der anderer Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene: Ein langkettiges Terpen wird zu einem 1,3,5-Cyclooctatrien cyclisiert und reagiert anschließend in einer 6π -disrotatorischen Cyclisierung zu einem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (Abbildung 1.16.). Bei diesen beiden Substanzen ist die *p*-Nitrophenylgruppe bereits in den Vorstufen und Nebenprodukten (Spectinabilin (45) und Aureothin (46)) vorhanden, die alle cytotoxisch wirken.^[53] Orinocin (47) ist ein Stoffwechselprodukt, das in der Folge durch [2+2]-Cycloreversion entsteht und dessen Wirkungsspektrum bisher noch nicht untersucht wurde.

Von Aureothin (46) wurde bei der Untersuchung von Struktur-Wirkungsbeziehungen herausgefunden, dass das Ersetzen der pharmakologisch problematischen Nitrogruppe durch Nitril- (53), Iod- (54), Brom- (55) oder Chlorsubstituenten (56) Substanzen mit gleichwertiger Wirkung, jedoch geringerer Cytotoxizität, liefert (Abbildung 1.17.).^[54]

Chloramphenicol (57), aus *Streptomyces venezuelae*,^[55] ist ein bakteriostatisches Breitbandantibiotikum mit *p*-Nitrophenylsubstitution. Wird die Nitrogruppe gegen eine Methylsulfonylgruppe ausgetauscht (Thiamphenicol (58)), ist die Wirkung 2–5fach verstärkt und eine der gravierendsten Nebenwirkungen von Chloramphenicol, die aplastische Anämie, tritt nicht mehr auf (Abbildung 1.18.).^[56]

1.3. Cyclohexadiene in Farbstoffen

Hierzu zählen hauptsächlich bi-, tri- und oligocyclische Farbstoffe, die größtenteils ein chinoides Cyclohexa-1,4-dien-System aufweisen, wie Triphenylmethanfarbstoffe (z. B. Fuchsin, in Abbildung 1.19.) oder das aus Pilzen gewonnene Pigment 16. Das chinoide System



Pnp = *p*-Nitrophenyl

MMP = 2-Methoxy-3,5-dimethyl-4*H*-pyran-4-on-6-yl

Abbildung 1.16.: Biosynthese der immunsuppressiven Substanzen SNF4435C (19) und SNF4435D (20) ausgehend von 4-Nitrobenzoesäure. Aureothin (46) ist ein hochwirksames Nebenprodukt dieses Syntheseweges und Orinocin (47) das Ergebnis der [2+2]-Cycloreversion von SNF4435C/SNF4435D.^[53]

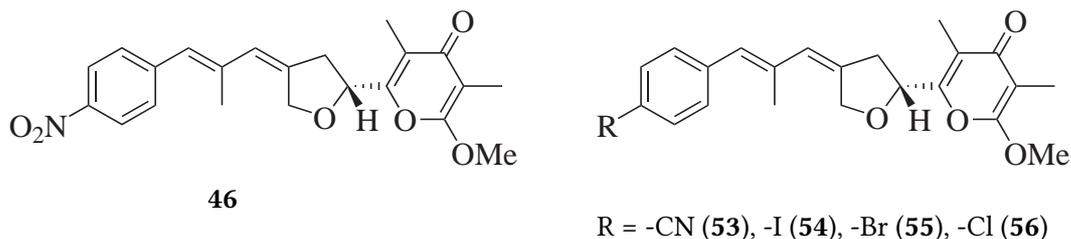


Abbildung 1.17.: Aureothin (46) und wirksame, aber besser verträgliche Derivate 53, 54, 55 und 56^[54]

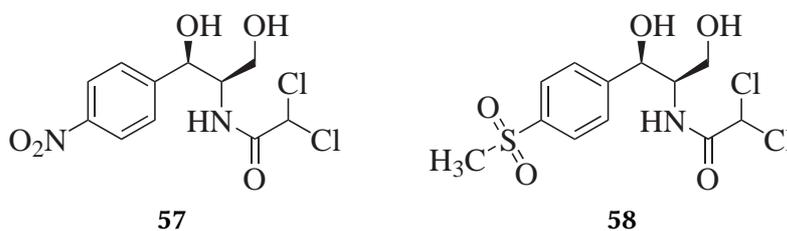


Abbildung 1.18.: Die beiden Breitbandantibiotika Chloramphenicol (57) und Thiamphenicol (58)^[56]

stellt in diesem Fall den zentralen Molekülteil dar, dessen Absorption durch chromophore Gruppen in den sichtbaren Bereich des Lichts verschoben wird. Gemeinsam ist den dargestellten chinoiden Farbstoffen, dass sie chromophore Gruppen in *p*-Position der Phenylreste tragen.

Das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffkation in Triphenylmethanfarbstoffen ist isoelektronisch mit Bor, weshalb Triphenylboran (61) ebenfalls isoelektronisch mit dem Tritylkation (62), dem Grundgerüst der Triphenylmethanfarbstoffe, ist (Abbildung 1.20.).

Farbstoffe mit Cyclohexa-1,3-dienring sind wesentlich seltener, da der Cyclohexa-1,3-dienring leicht irreversibel oxidiert werden kann und der Farbstoff entsprechend wenig stabil ist. Die konjugierten Doppelbindungen absorbieren erst im Verbund mit weiteren Doppelbindungen oder anderen chromophoren Gruppen im sichtbaren Bereich. Beispiele für solche Farbstoffe sind Dehydro-Carotine (60), die gelbe bis violette Kristalle bilden (Abbildung 1.19.).^[57] Die leichte Oxidierbarkeit dieser Verbindungen sorgt für pyrophore Eigenschaften der Feststoffe, aber auch für deren Wirksamkeit als Antioxidantien.

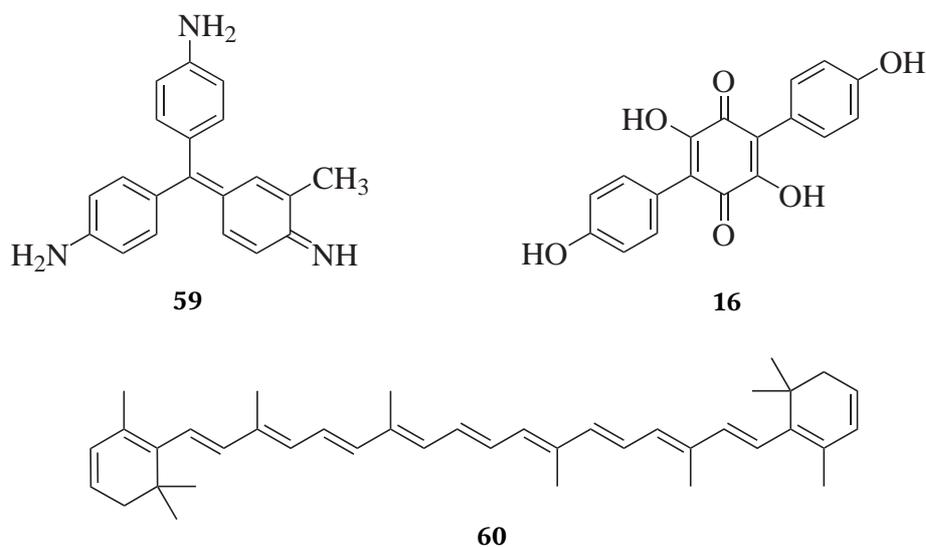


Abbildung 1.19.: Farbstoffe mit Cyclohexadienring

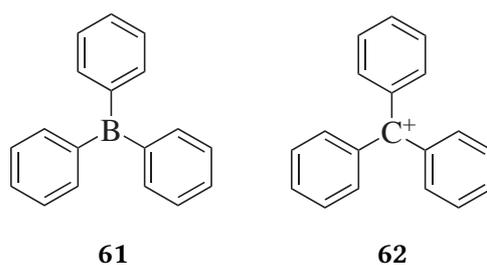


Abbildung 1.20.: Isoelektronisches Triphenylboran (61) und Tritylkation (62)

Gerüstmodifizierte Analoga von Cyclohexa-1,3-dienen sind oxidationsstabiler: Bicyclo-[4.2.0]octa-2,4-diene sind aufgrund des ankondensierten Cyclobutanringes schwerer zu oxidieren, und acyclische Buta-1,3-diene lassen sich nicht weiter oxidieren, ohne die Eigenschaften der konjugierten Doppelbindungen zu verlieren. Gleichzeitig sorgt die mit diesen Gerüsten geänderte Anzahl an Methylengruppen für eine Verschiebung der Absorptionsmaxima: Bei den 1,4-diphenylsubstituierten Substanzen 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (63), 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (64) und 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (65) verschiebt sich das Absorptionsmaximum mit zunehmender Anzahl Methylengruppen bathochrom (Abbildung 1.21.).^[58]

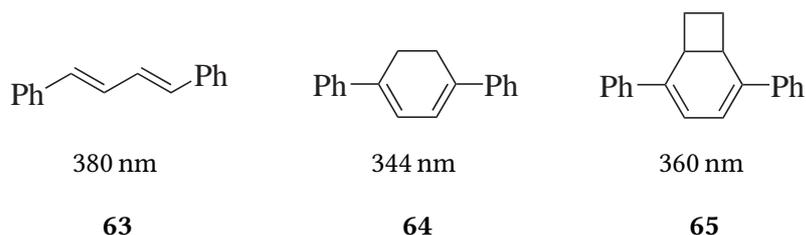


Abbildung 1.21.: 1,4-Bisarylierte (a)cyclische Alkadiene 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (**63**), 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (**64**) und 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) und deren Absorptionsmaxima^[58]

1.3.1. Fluoreszenzfarbstoffe

1,4-Diphenylsubstituierte Buta-1,3-diene, Cyclohexa-1,3-diene und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene fallen auch durch ihre Fluoreszenzeigenschaften auf. Allgemein zeigen terphenyl-ähnliche Strukturen, z. B. *p*-Terphenyl (**66**), 9,10-Diphenylanthracen (**67**), aber auch 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) Fluoreszenz.^[59-61] 9,10-Diphenylanthracen wird als Referenzsubstanz für Quantenausbeutebestimmungen verwendet. Die Diederwinkel zwischen den äußeren und dem mittleren Ring vergrößern sich beim Übergang von einem mittleren aromatischen Ring in *p*-Terphenyl (**66**) (13.3°)^[62] über ein offenes konjugiertes 1,3-Dien in 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (**63**) (20°)^[63] zu einem steifen nichtaromatischen Ring im 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) (24.5° und 40.0°).

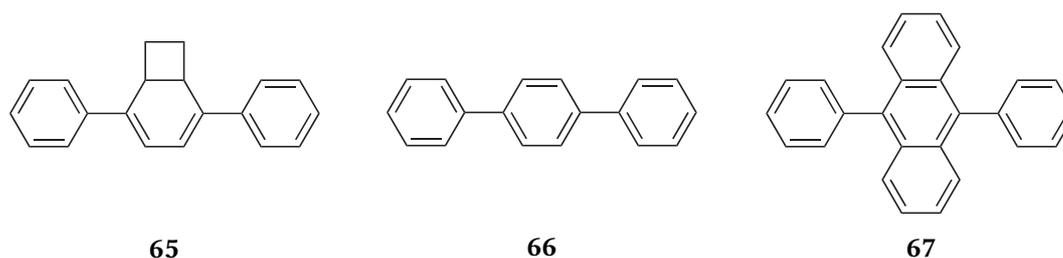


Abbildung 1.22.: Fluoreszierende Farbstoffe 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**), *p*-Terphenyl (**66**) und 9,10-Diphenylanthracen (**67**) mit *p*-terphenylanalogen Strukturen

Die Optimierung von Fluoreszenzfarbstoffen erfolgt meistens sowohl auf die Lage des Emissionsspektrums hin als auch auf eine maximale Quantenausbeute. Bei Oligophenyl-

artigen Fluoreszenzfarbstoffen ist eine Anzahl von drei bis fünf Ringen optimal für den Kompromiss zwischen Löslichkeit und Quantenausbeute. Dabei haben Untersuchungen von BURMESTER gezeigt, dass bei 4,4''-*push-pull*-substituierten Terphenylen der Quotient aus Quantenausbeute und Anzahl der Ringe maximal ist.^[64] Zusätzlich ist bei diesen Molekülgrößen deren Löslichkeit noch ausreichend gut für weitere Untersuchungen.

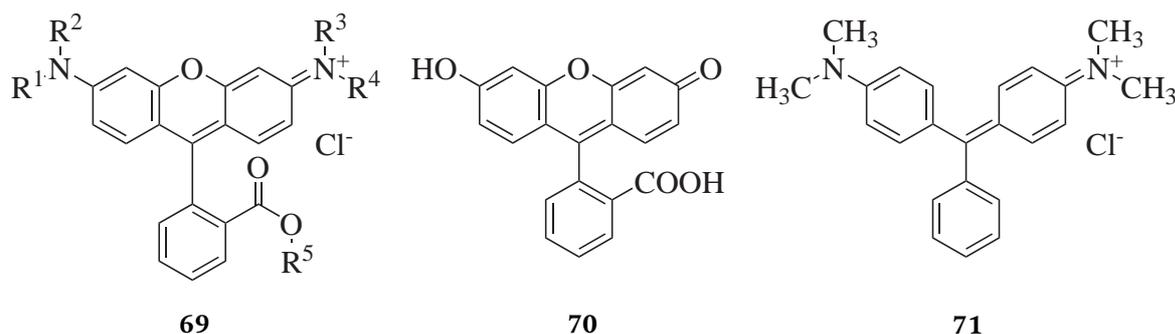
Bei vielen Fluoreszenzfarbstoffen mit zentralem Sechsringsystem befinden sich die chromophoren Gruppen in einer Position, in der sie miteinander wechselwirken können, z. B. in 1,4-Position. Bei diesen Substitutionsmustern kann eine Verschiebung der Elektronen bei Anregung entlang des gesamten Systems erfolgen, vorausgesetzt, alle chromophoren Gruppen sind über konjugierte Doppelbindungen oder aromatische Ringe mit dem Zentralsystem verbunden. Durch diese Einbindung des gesamten Systems wird sowohl die Absorptionswellenlänge als auch die Emissionswellenlänge bathochrom verschoben. Bei einer Unterbrechung der Kette von konjugierten Doppelbindungen oder aromatischen Ringen wird die Fluoreszenz und Anregungswellenlänge demzufolge stark hypsochrom verschoben, was solche Farbstoffe als Indikatoren für z. B. Fluoridionen oder Dienophile, z. B. Singulett-Sauerstoff geeignet macht. Ein Beispiel sind von LI, YI und HUANG synthetisierte dimesitylborylhaltige Fluoreszenzfarbstoffe mit Kronenethern, die sowohl Fluoridionen als auch Metallionen selektiv detektieren können.^[65,66] Cyclohexadiensysteme, z. B. Monoterpene, können durch spontane Autoxidation zu Hydroperoxiden und Peroxiden reagieren oder bei Anwesenheit von Dienophilen als Dien, was bei einer geeigneten 1,4-Substitution ebenfalls zu einem Verlust der Fluoreszenz führt.

1.3.2. Optoelektronische Anwendungen von Fluoreszenzfarbstoffen

In Farbstofflasern werden Farbstoffe über stimulierte Emission zur Abgabe kohärenter Strahlung angeregt. Die darin erzeugte Laserstrahlung kann, verglichen mit Gas- oder Fest-

stofflasern, ein breiteres Spektrum, eine höhere Pulsenergie und eine höhere konstante Ausgangsleistung haben, wobei die Kühlung des Lasers durch die Farbstofflösung selbst erfolgen kann. Diese Eigenschaften machen sie für zahlreiche Anwendungen attraktiv, z. B. industrielle Fertigungsverfahren, medizinische Anwendungen (z. B. Dermatologie) und spektroskopische Methoden (z. B. Fluoreszenzmessungen).^[67]

Die eingesetzten Farbstoffe und Lösungsmittel müssen insbesondere bei hohen Pumpintensitäten (10 MW und mehr) noch effizient und photochemisch stabil bleiben, was die Auswahl auf wenige Farbstoffe beschränkt. Unter anderem werden Triphenylmethan- und Xanthenfarbstoffe, wie z. B. Rhodamine (**69**), Fluorescein (**70**) und Malachitgrün (**71**), eingesetzt (Abbildung 1.23.).^[68]



R¹, R², R³, R⁴, R⁵ = H, Alkyl

Abbildung 1.23.: In Farbstofflasern eingesetzte Farbstoffe^[69]

Eine weitere, optoelektronische Anwendung von Fluoreszenzfarbstoffen wird in organischen Leuchtdioden (OLED) realisiert. Darin wird ein dünner Film eines Fluoreszenzfarbstoffes oder eines fluoreszierenden Polymers über das Anlegen einer elektrischen Spannung zur Emission von Photonen, d. h. Elektrolumineszenz angeregt. Moderne OLEDs bestehen aus einer Kathode, die über eine leitende, Löcher induzierende Schicht mit einer Loch-Transportschicht und einer transparenten, leitenden Elektronentransportschicht mit der Anode verbunden ist (Abbildung 1.24.).^[70] Der Farbstoff befindet sich entweder zwischen Elektron- und Lochtransportschicht oder stellt die Elektronentransportschicht selbst

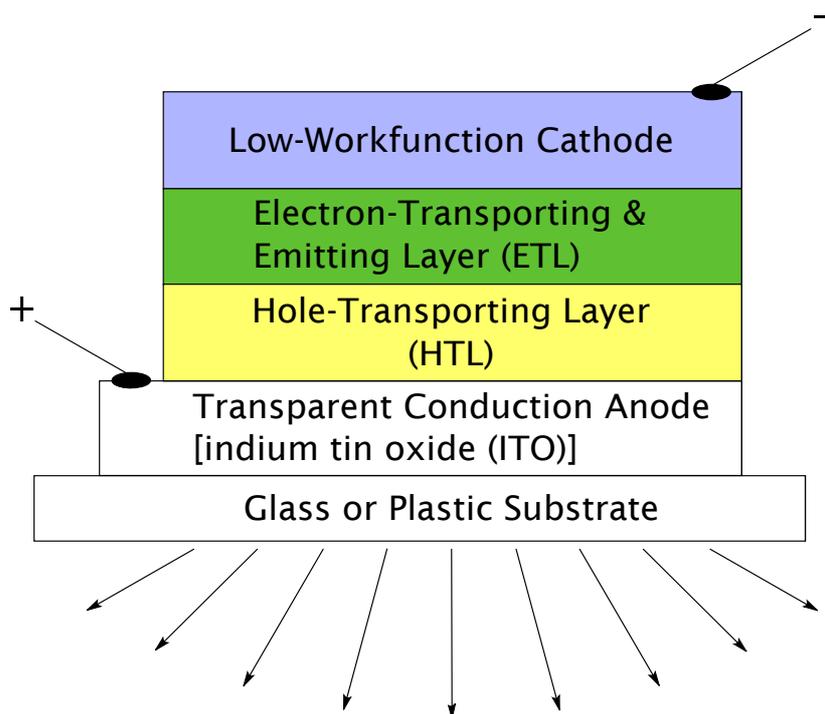
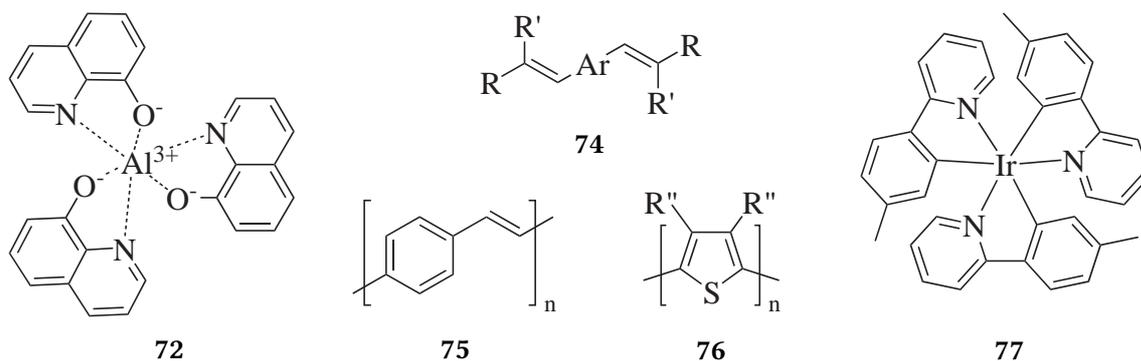


Abbildung 1.24.: Schematischer Aufbau einer OLED^[70]

dar. Durch Anlegen einer Spannung zwischen der Anode und Kathode werden Löcher bzw. Elektronenüberschuss erzeugt, die durch die Elektron- bzw. Lochtransportschichten in Richtung der jeweils anderen Schicht wandern und in der Farbstoffschicht miteinander rekombinieren. Die Farbstoffmoleküle werden durch das erzeugte Exziton angeregt und emittieren im Anschluss daran Photonen.^[70]

Aufgrund der erzeugten Löcher bzw. Elektronenüberschüsse müssen die eingesetzten Farbstoffe oxidations- bzw. reduktionsstabil sein. Verwendet werden unter anderem die Farbstoffe Aluminium-tris(8-hydroxychinolinat) (72), Oxadiazole (73), Distyryl-arylene (74) oder fluoreszierende Polymere, z. B. Poly(*p*-phenylenvinyl) (75) und Polythiophene (76) (Abbildung 1.25.). Organometallkomplexe mit schweren Atomen wie Iridium 77 werden für phosphoreszierende OLEDs (PHOLED) eingesetzt, die eine wesentlich höhere Quanteneffizienz erreichen, d. h. der Anteil der erzeugten Exziton, die die Emission eines Photons bewirken, ist wesentlich größer.^[70]



Ar = *p*-Phenylen, 4,4'-Biphenylen, Anthracen-9,10-diyl, ...
 R, R' = *p*-Phenylen, Naphthalin-1,8-diyl, ...
 R'' = Alkyl, Alkoxy, ...

Abbildung 1.25.: In organischen Leuchtdioden eingesetzte Farbstoffe^[70]

Der Vorteil von OLEDs gegenüber klassischen anorganischen Leuchtdioden liegt darin, dass keine einkristallinen Materialien verwendet werden müssen und in der Möglichkeit, auch flexible OLEDs herzustellen. Sie besitzen noch eine geringere Strom- und Leuchtdichte und eine geringe Lebensdauer als diese.^[71,72] Im historischen Verlauf liefern OLEDs die höchste Lichtausbeute von Lichtquellen aus dem Heimbereich (Tabelle 1.1.). Kerzen, die ältesten der aufgeführten Leuchtmittel, liefern die niedrigste Lichtausbeute, die von Glühlampen stark übertroffen wird. OLEDs haben bis heute eine dreifach höhere Lichtausbeute als Glühlampen.^[71,72] Die als Straßenbeleuchtung eingesetzten Natriumdampf-Hochdrucklampen und LEDs liefern noch eine höhere Lichtausbeute als OLEDs, allerdings wird bei Natriumdampf-Hochdrucklampen das verfügbare Spektrum durch die Natrium-D-Linien bei 589.0 nm und 589.6 nm vorgegeben. OLEDs werden bisher vorwiegend in kleinen Displays, wie Tablet-PCs, Autoradios, MP3-Playern oder auch Digitalkameras eingesetzt.

Tabelle 1.1.: Lichtausbeuten verschiedener Leuchtmittel (Stand: Oktober 2012)^[71,72]

Leuchtmittel	Lichtausbeute [$\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$]
Kerze	0.1
Glühlampe	15
OLED	45–60 ^[72]
LED	60–80
Natriumdampf-Hochdrucklampe	90–130

1.3.3. Chromophore Gruppen

Die IUPAC definiert ein Chromophor als „[den] Teil eines Atoms oder einer Gruppe von Atomen einer molekularen Einheit, in der der Elektronenübergang, der für eine spektrale Bande verantwortlich ist, ungefähr eingegrenzt werden kann.“ („The part (atom or group of atoms) of a molecular entity in which the electronic transition responsible for a given spectral band is approximately localized.“).^[73] Diese Definition umfasst sowohl Ketten von konjugierten Doppelbindungen als auch einzelne, definierte Gruppen wie Nitrogruppen oder Ketogruppen, solange die Absorption von elektromagnetischer Strahlung zu einem elektronischen Übergang führt. Gemessen werden diese Übergänge im UV/Vis-Bereich von 190–820 nm.

Der Term „Auxochrom“, der ursprünglich ein Atom oder eine Gruppe von Atomen bezeichnete, die bei ihrer Einführung in ein Chromophor eine Absorptionsbande bathochrom verschieben, ist von der IUPAC für obsolet erklärt worden.^[74] Auch Gruppen, die selbst nicht farbig sind, aber das Absorptionsspektrum einer Substanz verändern, wie z. B. Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen oder C-C-Doppelbindungen, können daher als Chromophore bzw. chromophore Gruppen bezeichnet werden.

Generell kann zwischen zwei verschiedenen Arten chromophorer Gruppen unterschieden werden: Es gibt elektronenschiebende Gruppen mit +M-Effekt, die durch die Vergrößerung des konjugierten π -Elektronensystems das Absorptionsspektrum einer Substanz bathochrom verschieben. Beispiele sind (einfach, mono- oder disubstituierte) Aminogruppen,

Alkoxygruppen oder Hydroxylgruppen. Elektronenziehende Gruppen mit einem $-M$ -Effekt, z. B. Nitrogruppen, Carbonylfunktionen, Sulfonsäuregruppen oder Borane, verschieben das Absorptionsspektrum einer Substanz ebenfalls bathochrom. Substituenten, die keinen mesomeren Effekt, sondern nur einen $-I$ -Effekt besitzen, z. B. die Trifluormethylgruppe, verschieben das Absorptionsspektrum hypsochrom. Die am häufigsten genutzte Möglichkeit, die Absorptionswellenlänge einer Substanz hypsochrom zu verschieben, besteht in der Verkleinerung des chromophoren Systems, wie es z. B. bei pH-Wert-Indikatoren geschieht.^[75]

Wenn an den Endpunkten eines konjugierten Systems ein elektronenschiebender Substituent über das konjugierte System hinweg mit einem elektronenziehenden Substituenten wechselwirkt (*push-pull*-Substitution), tritt eine besonders starke bathochrome Verschiebung auf.^[75,76] Die starke Polarisierung der Doppelbindungen führt zu der beobachteten Verschiebung der Absorptionswellenlänge, während der bei Anregung auftretende Charge-Transfer-Übergang für den hohen Extinktionskoeffizienten verantwortlich ist. Moleküle mit diesem Substitutionsmuster, z. B. Azofarbstoffe, werden bevorzugt als Farbstoffe bzw. Pigmente eingesetzt.

Neben Gruppen, die die Absorptionswellenlänge einer Substanz beeinflussen, gibt es auch Gruppen, die die Fluoreszenzeigenschaften einer Substanz beeinflussen. Diese werden analog zur Definition von Chromophoren als Luminophore bezeichnet.^[77] Dazu gehören z. B. Dimethylborylgruppen, die durch ihre Anwesenheit (in passender Position des konjugierten Systems) Fluoreszenz hervorrufen oder verstärken können.^[78,79]

1.4. Aufgabenstellung

Es war geplant, neuartige Farbstoffe, basierend auf einem *p*-terphenylanalogen Schema, zu synthetisieren (Abbildung 1.26.).

Als Grundgerüste wurden Buta-1,3-diene, Cyclohexa-1,3-diene und Bicyclo[4.2.0]octa-

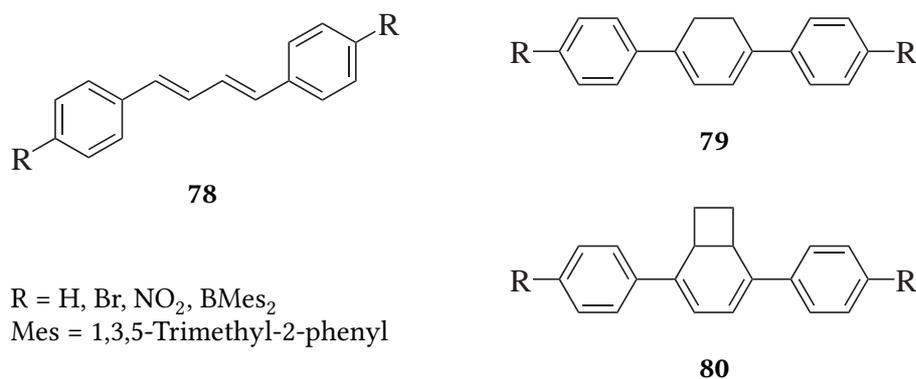


Abbildung 1.26.: Die Strukturen der Zielsubstanzen: in 1,4-Position arylierte Buta-1,3-diene **78**, Cyclohexa-1,3-diene **79** und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **80**

2,4-diene gewählt, die als Diene die Möglichkeit zu [4+2]-Cycloadditionen, insbesondere mit Singulett-Sauerstoff, besitzen. Als Substitutionsmuster wurden Phenylreste in 1,4-Position vorgegeben, die wiederum in *p*-Position Substituenten tragen können. Eine Weiterleitung der Substituenteneffekte über das zentrale konjugierte Dien hinweg sollte in den optischen Eigenschaften der Moleküle sichtbar werden, demnach sollten diese untersucht werden. Zusätzlich zu den 1,4-bisarylierten Buta-1,3-dienen war die Synthese von Stilbenen geplant, sowie der Vergleich ihrer optischen Eigenschaften mit denen der Zielsubstanzen. Von den Endoperoxiden der Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene sollte die antiplasmodiale Aktivität bestimmt werden.

Für die Akzeptorsubstituenten an den Phenylresten wurden Nitrogruppen, Dimesitylborylgruppen und Bromreste gewählt, die jeweils unterschiedliche optische und pharmakologische Wirkungen versprechen. Für einen Vergleich mit Donorsubstituenten an den Phenylresten sollten Dimethylaminogruppen eingeführt werden.

Die Nitrogruppe ist dabei eine metabolismus-hemmende Funktion, die den Abbau des entsprechenden Endoperoxids bzw. der entstehenden Alkoxy-Radikale/Kohlenstoffradikale hemmen kann und so die Wirksamkeit des Endoperoxids erhöhen sollte.^[80] Eine Bromfunktion kann ebenso wie ein Proton, verglichen mit einer Nitrogruppe als Substituent, die Cytotoxizität entsprechender Endoperoxide verringern,^[54] während eine Dimesitylboryl-

funktion als luminophore Gruppe die Detektierbarkeit (über Fluoreszenzmessungen) der Substanzen erhöhen kann. Gleichzeitig sollte ein unterschiedlich starker $-M$ - und $-I$ -Effekt der Substituenten Auswirkungen auf die Stabilität der Endoperoxide haben. Je stärker der Effekt ist, d. h. je geringer die Elektronendichte an der $O-O$ -Bindung ist, desto weniger stabil wird sie, was Auswirkungen auf die Halbwertszeit der bei der Reaktion in Plasmodien entstehenden Sauerstoff- und Kohlenstoffradikale^[9] und die Nebenwirkungen in nicht-plasmodialen Geweben haben kann. Bei Substituenten mit geringerem $-M$ - und $-I$ -Effekt sollte demzufolge die Selektivität für Plasmodien bzw. Eisen(II)-haltige Gewebe erhöht sein.

2. Synthesep lanungen

Die Zielsubstanzen konnten auf verschiedene Art und Weise synthetisiert werden. Dafür wurden sie in einem ersten Schritt, entsprechend dem Aufbau der zentralen Einheit mit den konjugierten Doppelbindungen, in zwei Gruppen eingeteilt und retrosynthetisch analysiert. Im zweiten Schritt wurden dann aus den gefundenen Retrosynthesen Synthesestrategien entwickelt.

2.1. Retrosynthesen

Retrosynthetisch ließen sich die Zielverbindungen unabhängig von den am Phenylrest gebundenen Resten in Substanzen mit cyclisch (**79**, **80**) und acyclisch (**81**, **78**) konjugiertem π -Elektronensystem unterteilen (Abbildung 2.1.). Daraus ergaben sich zwei grundlegend unterschiedliche Synthesestrategien für cyclische und acyclische Moleküle, die sich nicht ohne weiteres auf die jeweils andere Molekülklasse anwenden ließen. Bei der Einführung der *para*-substituierten Phenylreste wurde beim Dimesitylborylrest (**82**) eine Ausnahme von der allgemeinen Vorgehensweise gemacht: Um die Synthesen so einfach wie möglich zu halten, wurde das Boratom erst im letzten Schritt eingeführt. Als Aktivator diente vorher ein Bromatom (**83**).^[65,79,81,82]

Das den Verbindungen mit cyclischem π -Elektronensystem zugrundeliegende 1,3-Cyclohexadien- bzw. Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diensystem (**79**, **80**) ließ sich auf zwei unterschiedliche Weisen zerlegen (Abbildung 2.2.).

2. Syntheseplanungen

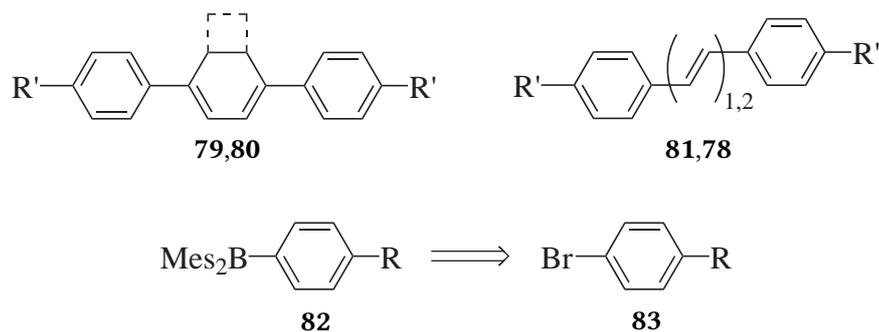


Abbildung 2.1.: Aufteilung der Zielmoleküle nach zentralem π -Elektronensystem und die retrosynthetische Entfernung des Dimesitylborylrestes

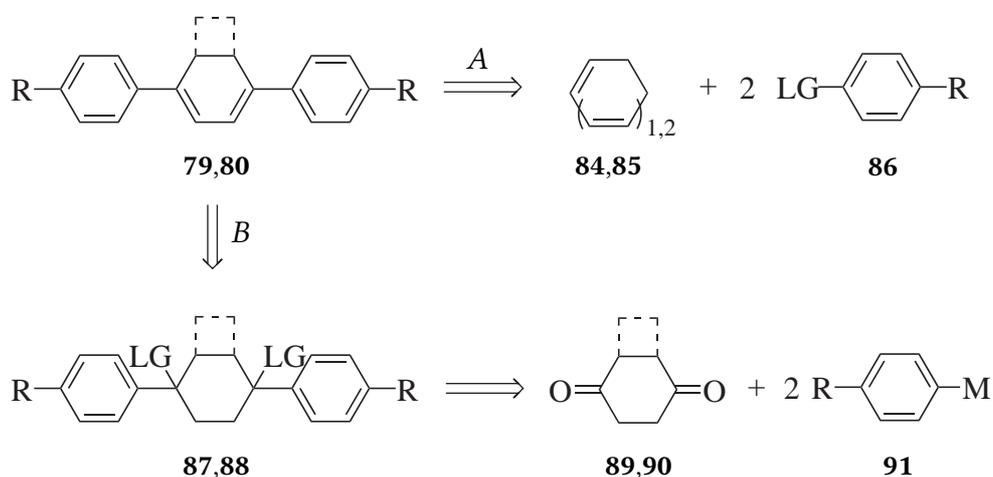


Abbildung 2.2.: Retrosynthese der auf Cyclohexa-1,3-dien basierenden Moleküle **79** und **80**. *A*: Einstufige Synthese, entspricht einer Heck-Reaktion. *B*: Zweistufige Synthese, entspricht der Addition eines Metallorganyls an ein cyclisches 1,4-Dion mit anschließender Eliminierung.

Bei der ersten Möglichkeit *A* wurden die C-C-Einfachbindungen zwischen den Phenylringen und dem zentralen Teil getrennt, was synthetisch mit einer Heck-Reaktion zu realisieren war.^[83] Bei der zweiten Möglichkeit *B* wurden zunächst retrosynthetisch Abgangsgruppen an die Doppelbindungen addiert und anschließend die Phenylreste abgetrennt. Synthetisch entsprach dies der Addition eines Metallorganyls (**91**) an ein 1,4-Cyclohexandion **89** oder **90**.^[84]

Die Stilbene **81** und Butadiene **78** ließen sich retrosynthetisch zu den Aldehyden **92**, **93**

und fünfwertigen Phosphorverbindungen **94** abbauen (Abbildung 2.3.). Die Phosphorverbindungen wiederum konnten in Benzylbromide **95** und dreiwertige Phosphorverbindungen zerlegt werden.

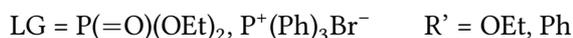
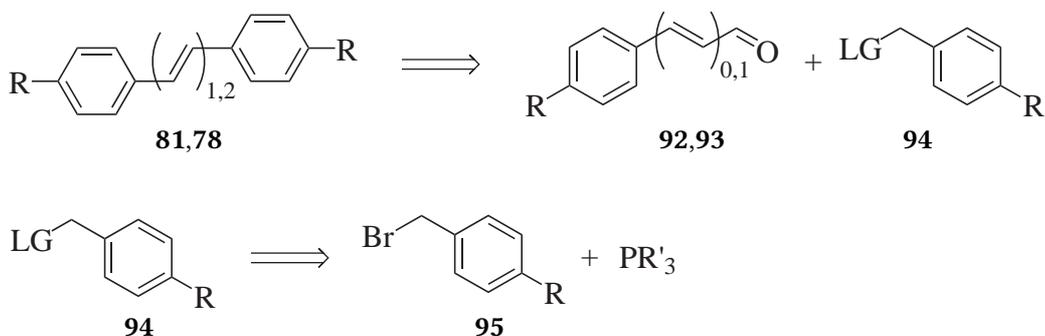


Abbildung 2.3.: Retrosynthese der Stilbene und Buta-1,3-diene **81** und **78**

Synthetisch konnten diese Stufen durch eine Wittig- bzw. Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit vorgelagerter Bildung eines Wittig-Salzes bzw. einer vorgelagerten Michaelis-Arbuzov-Reaktion realisiert werden.^[76,85-87]

2.2. Syntheseplanung für die 1,3-Cyclohexadiene und die Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene

2.2.1. Symmetrische Moleküle durch Heck-Reaktionen

Mit 1,4-Diarylgruppen substituierte Cyclohexa-1,3-diene **79** und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **80** ließen sich einstufig mit einer Heck-Reaktion synthetisieren (Abbildung 2.4.).

Dabei wurde im Falle der 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene ausgenutzt, dass 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) im Gleichgewicht mit Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) vorliegt (Abbildung 2.5.). Dieses Gleichgewicht liegt bei unsubstituiertem Cycloocta-1,3,5-trien im Verhältnis 7:1 auf der Seite des Monocyclus und wird bei 2,5-Substitution mit Phenylgrup-

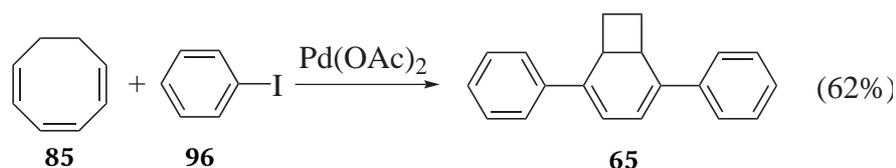


Abbildung 2.4.: Von GÄRTNER durchgeführte Heck-Reaktion zwischen 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) und Iodbenzol (**96**)^[83]

pen vollständig auf die Seite des Bicyclus verschoben.^[84,88] Die Heck-Reaktion von Iodbenzol (**96**) mit Cycloocta-1,3,5-trien wurde von GÄRTNER bereits durchgeführt.^[83]

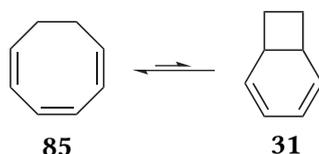


Abbildung 2.5.: Gleichgewicht zwischen 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**)

Die Bildung von 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien mit einer Heck-Reaktion aus einem Phenylhalogenid und 1,3-Cyclohexadien wurde noch nicht beschrieben. Literaturbekannt ist die Synthese aus Phenyllithium/Phenylmagnesiumbromid und 1,4-Cyclohexandion, auf die im Abschnitt 2.2.2. näher eingegangen wird.^[10,89,90] Bei der Umsetzung von Iodbenzol (**96**) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**97**) unter Heck-Bedingungen hat GÄRTNER nur das monoarylierte Produkt 2-Phenylcyclohepta-1,3,5-trien (**98**) erhalten. Es war deshalb zu erwarten, dass eine Heck-Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien als Alkenkomponente sich bei der Durchführung nicht wesentlich von einer mit 1,3,5-Cyclooctatrien realisierten Reaktion unterscheidet.

Für die praktische Durchführung sollten die Substituenten der eingesetzten Arylkomponenten einen stärkeren Einfluss als die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen des verwendeten cyclischen Alkens haben.

Werden die Einflüsse der Reste, ausgehend vom Proton (-H) als elektronisch neutralem Rest, betrachtet, kann man die Nitrogruppe (-NO₂) als stark elektronenziehend mit einem

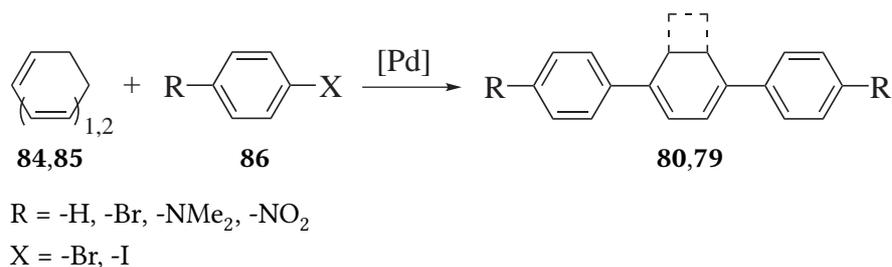


Abbildung 2.6.: Synthese 1,4-diarylierter Cyclohexa-1,3-diene **79** und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **80** über eine Heck-Reaktion

–I, –M-Effekt, Brom (-Br) als schwach elektronenziehend mit einem –I, +M-Effekt und die Dimethylaminogruppe (-NMe₂) als elektronenschiebend mit einem –I, +M-Effekt einordnen. Durch die *para*-Position der Abgangsgruppe sollten sich induktive (I-) Effekte weniger stark als mesomere (M-) Effekte auf die Heck-Reaktivität des Aryls auswirken. Da das Alken keine weiteren Substituenten hat, die es elektronisch beeinflussen könnten, mussten für den Erfolg der Synthesen Heck-Reaktionen eines elektronisch neutralen Alkens mit einer elektronenreicheren (-NMe₂) und einer elektronenärmeren Arylkomponente (-Br, -NO₂) betrachtet werden.

Beispiele für Heck-Reaktionen mit einer elektronenarmen Komponente und einer elektronisch neutralen Komponente (z.B. Iodbenzol (**96**) und Ethylacrylat (**99**) bzw. Styrol (**100**) und *p*-Bromnitrobenzol (**101**)) sind in der Literatur bekannt.^[91,92] Der Einsatz elektronenreicher Arene war schwieriger: Von HECK wurde die Bildung von wenig Produkt bei der Reaktion zwischen *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) und 1-Hexen (**103**) beschrieben, verbunden mit der Quaternisierung des eingesetzten Triarylphosphins mit dem Edukt bzw. der Reduktion des Arylbromids zum Kohlenwasserstoff.^[91] Die Verwendung von Iodiden statt Bromiden erhöhte zwar die Reaktivität des Arylrestes, jedoch wurde ebenso die Ausbeute an reduziertem Edukt erhöht.^[93] Ein elektronenärmeres, d. h. reaktiveres Alken konnte nicht gewählt werden, da 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) bzw. 1,3-Cyclohexadien (**84**) umgesetzt werden sollten.

Einen Ausweg bot die Verwendung von Triphenylarsin (**104**) anstelle eines Triarylphosphins als Ligand, womit von KAUFMANN und NAMYSLO sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch Ausbeute an gewünschtem Produkt erhöht wurden.^[94] Die Reduktion der Arylkomponente wurde ebenfalls (im Fall von Iodarylen) zurückgedrängt. Als Ligand für Heck-Reaktionen mit Einführung zweier gleich substituierter Phenylreste wurde deshalb Triphenylarsin (**104**) statt des gebräuchlicheren Triphenylphosphins (**105**) gewählt.

Die eben angesprochenen Heck-Reaktionen führten an (den bifunktionellen Molekülen) 1,3-Cyclohexadien (**84**) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) hauptsächlich zu zweifach arylierten Reaktionsprodukten. Jedoch wurde eine Monoarylierung von 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) mit einem Äquivalent Iodbenzol (**96**) zu 2-Phenylcycloocta-1,3,5-trien (**106**) mit 6% Ausbeute von GÄRTNER beschrieben.^[83] Diese Ausbeute war damit zu gering, um über Heck-Reaktionen realisiert zu werden, deshalb war geplant, Arylierungen mit zwei ungleich substituierten Phenylresten über eine andere Reaktion (Abschnitt 2.2.2.) zu realisieren.

2.2.2. Ungleich arylierte Moleküle durch Addition an Diketone

Ungleich substituierte 1,4-Diarylcyclohexa-1,3-diene **79** und 2,5-Diarylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **80** konnten dargestellt werden, indem an 1,4-Cyclohexandion (**89**) bzw. Bicyclo[4.2.0]octa-2,5-dion (**90**) nacheinander Metallorganyle (Lithium- oder Grignardverbindungen **91**) mit verschiedenen Resten addiert wurden. Zunächst sollte diese Synthese am einfacher erhältlichen 1,4-Cyclohexandion (**89**) durchgeführt werden, bevor sie auf das nicht käufliche Bicyclo[4.2.0]octa-2,5-dion (**90**) ausgeweitet wurde.

Für Phenylreste waren diese Synthesen sowohl mit 1,4-Cyclohexandion (**89**) als Ausgangsstoff als auch mit Bicyclo[4.2.0]octa-2,5-dion (**90**) bereits bekannt.^[84,89,90,95-97] W. von E. DOERING beschrieb die Reaktion von einem Äquivalent Phenylmagnesiumbromid mit 1,4-Cyclohexandion (**89**) unter Bildung von 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (**112**) mit

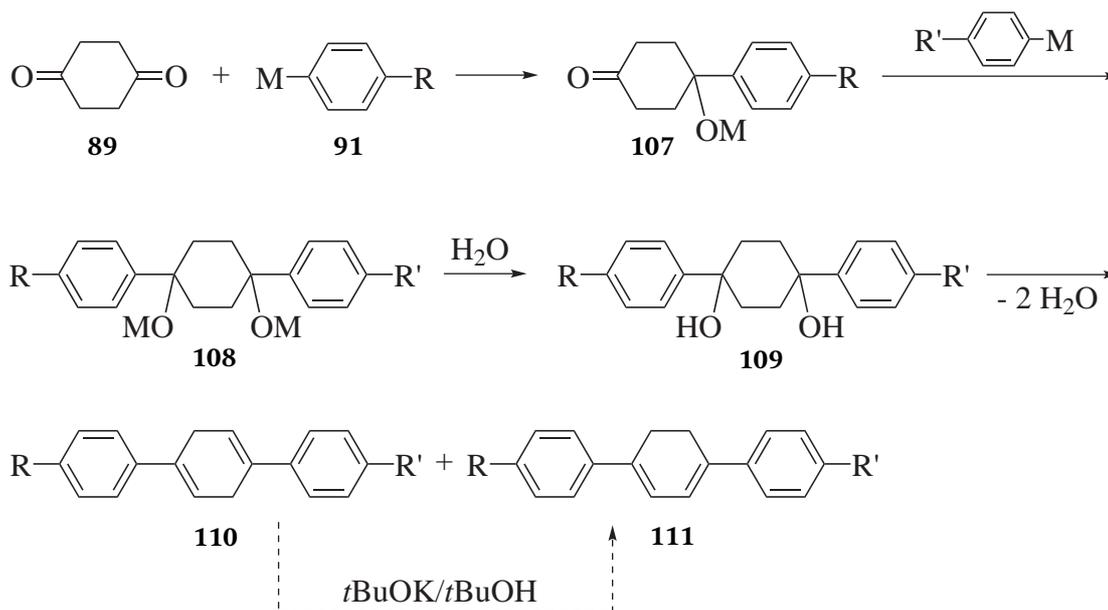


Abbildung 2.7.: Syntheseplanung der bisarylierten Cyclohexa-1,3-diene **111**

48% Ausbeute neben dem Diol (**113**) als weiterem Produkt.^[98] Diese Ausbeuten waren zwar relativ gering, sollten aber die Bildung geeigneter Vorstufen ermöglichen.

Die Bildung des Diensystems durch Eliminierung wurde entweder *in situ* bei der Aufarbeitung des Diols **109** über die Bildung einer sehr guten Abgangsgruppe durchgeführt oder nach Isolation des Diols **109** durch eine geeignete Methode. DALE und KRISTIENSEN beschrieben bei der Eliminierung von 1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (**113**) mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**114**) in Benzol unter azeotroper Destillation des dabei anfallenden Wassers die Bildung von *p*-Terphenyl (**66**) als Nebenprodukt.^[89] Als Ausweg wendeten sie die Eliminierung durch möglichst rasche Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure und Filtration der Kristalle an. Wenn auf dieselbe Art und Weise auch Bicyclo[4.2.0]octadiene (**80**) gebildet werden sollten, sollte jedoch eine durch die saure Hydrolyse induzierte Wagner-Meerwein-Umlagerung vermieden werden. Besser war es, mildere Hydrolysemethoden wie z. B. wässrige Ammoniumchloridlösung anzuwenden.

Bei der Eliminierung eines Cyclohexan-1,4-diols **109** entstanden sowohl ein Cyclohexa-1,3-dien **111** als auch ein Cyclohexa-1,4-dien **110** (Abbildung 2.7.). Dessen Umlagerung zum

entsprechenden Cyclohexa-1,3-dien **111** wurde ebenfalls bereits beschrieben und konnte basisch mit Kalium-*tert*-butylat (in *tert*-Butanol) durchgeführt werden.^[89,99]

2.3. Syntheseplanung für die Stilbene und die 1,4-bisarylierten Butadiene

Endständig phenylsubstituierte Buta-1,3-diene **78** und Ethene **81** waren über Wittig- und HWE-Reaktionen aus den entsprechenden Aldehyden und Phosphorverbindungen (**94**) zugänglich (Abbildung 2.8).

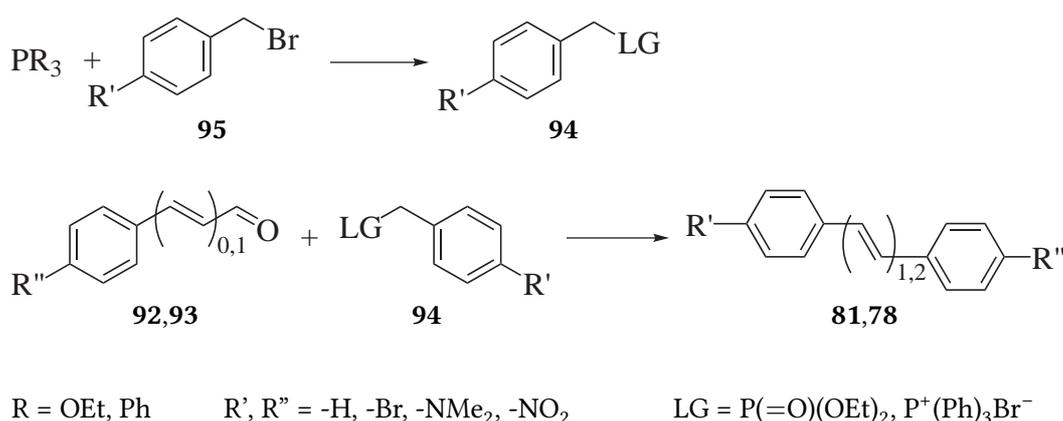


Abbildung 2.8.: Bildung der acyclischen Alkene **81** und **78** über eine Wittig- oder HWE-Reaktion

Bei den mit zwei ungleichen Gruppen substituierten Stilbenen **81** und 1,4-Diphenylbuta-1,3-dienen **78** wurden die Synthesen mit $\text{R} = \text{-H, -NMe}_2$, ($\text{R} = \text{-NO}_2$) und -BMes_2 bereits beschrieben. Gleiches galt für die Stilbene und 1,4-Diphenylbuta-1,3-diene mit zwei identischen *p*-Phenylgruppen, bis auf $\text{R} = \text{-BMes}_2$.^[76,79,87,100-107] Die benötigten Vorstufen ließen sich einfach aus den entsprechenden *para*-substituierten Brombenzylverbindungen **95** gewinnen.^[76,108-110]

2.4. Syntheseplanung für Substanzen mit Dimesitylborylresten

Die Standardmethode zur Einführung von Dimesitylborylresten an bromsubstituierte Arene **83** ist die Durchführung eines Lithium-Halogen-Austausches und anschließende Umsetzung mit Dimesitylborsäurechlorid (**115**) (Abbildung 2.9.).

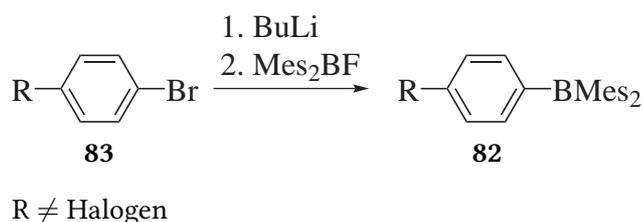


Abbildung 2.9.: Borylierung der *p*-Bromphenylverbindungen **83**

Für die Durchführung der Borylierungen musste beachtet werden, dass schwerlösliche Produkte anfallen konnten und aufgrund des Lithium-Halogen-Austausches keine reduzierbaren Gruppen wie $-\text{NO}_2$ vorhanden sein durften. Des weiteren konnte bei der Lithiierung von Aromaten mit einer *N,N*-Dimethylamino-Funktion eine *ortho*-Lithiierung statt des gewünschten Lithium-Halogen-Austausches stattfinden.

n-Butyllithium ist ein relativ mildes Lithierungsreagenz, was zur Verhinderung einer *ortho*-Lithiierung beim Lithium-Halogen-Austausch (insbesondere bei $\text{R} = -\text{NMe}_2$) durch das sterisch stärker gehinderte *t*-BuLi ersetzt werden konnte.^[79,100,101,111–115] Als weiteres Reagenz konnte *sec*-BuLi in *n*-Hexan eingesetzt werden, was evtl. zusätzlich noch durch TMEDA aktiviert werden konnte.^[116] Diese Kombination sollte sich insbesondere dann bewähren, wenn Lithiumsalze in der Reaktionsmischung stören konnten.

Diethylether und Tetrahydrofuran haben sich seit langem in metallorganischen Reaktionen als Lösungsmittel bewährt. Sie bieten den Vorteil eines höheren Lösungsvermögens gegenüber vielen Substanzen, insbesondere Lithiumsalzen, verglichen mit *n*-Hexan.

3. Heck-Reaktionen

Im Kapitel 2 (S. 25 ff.) wurden Heck-Reaktionen als Synthesemöglichkeit für die direkte Synthese von 1,4-diarylsubstituierten Cyclohexa-1,3-dienen **79** und 2,5-diarylsubstituierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen **80** genannt. Die Ergebnisse der mit diesen Reaktionen durchgeführten Synthesen werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.1. Theorie zur Heck-Reaktion

Heck-Reaktionen sind palladiumkatalysierte C-C-Kupplungsreaktionen, bei denen ein Alkenyl-Wasserstoffatom gegen einen Aryl-, Benzyl- oder Alkenylrest ausgetauscht wird.^[117] Ihre Entdeckung 1968 durch Richard HECK und 1971 durch Tsutomu MIZOROKI führte zu einer fruchtbaren Weiterentwicklung der synthetisch-organischen Chemie.^[118,119] Für diese Arbeit erhielt HECK 2010 zusammen mit Akira SUZUKI und Ei-Ichi NEGISHI den Nobelpreis in Chemie, was die Bedeutung dieser Reaktion besonders hervorhebt.^[120]

3.1.1. Katalysecyclus der Heck-Reaktion

Bei der Heck-Reaktion handelt es sich um einen Katalysecyclus, in dessen Verlauf eine Pd-C-Bindung an Alkene addiert wird, gefolgt von einer Dehydropalladierung. Der bekannte Mechanismus bei Verwendung von einzähnigen Phosphinliganden ist in Abbildung 3.1. dargestellt.

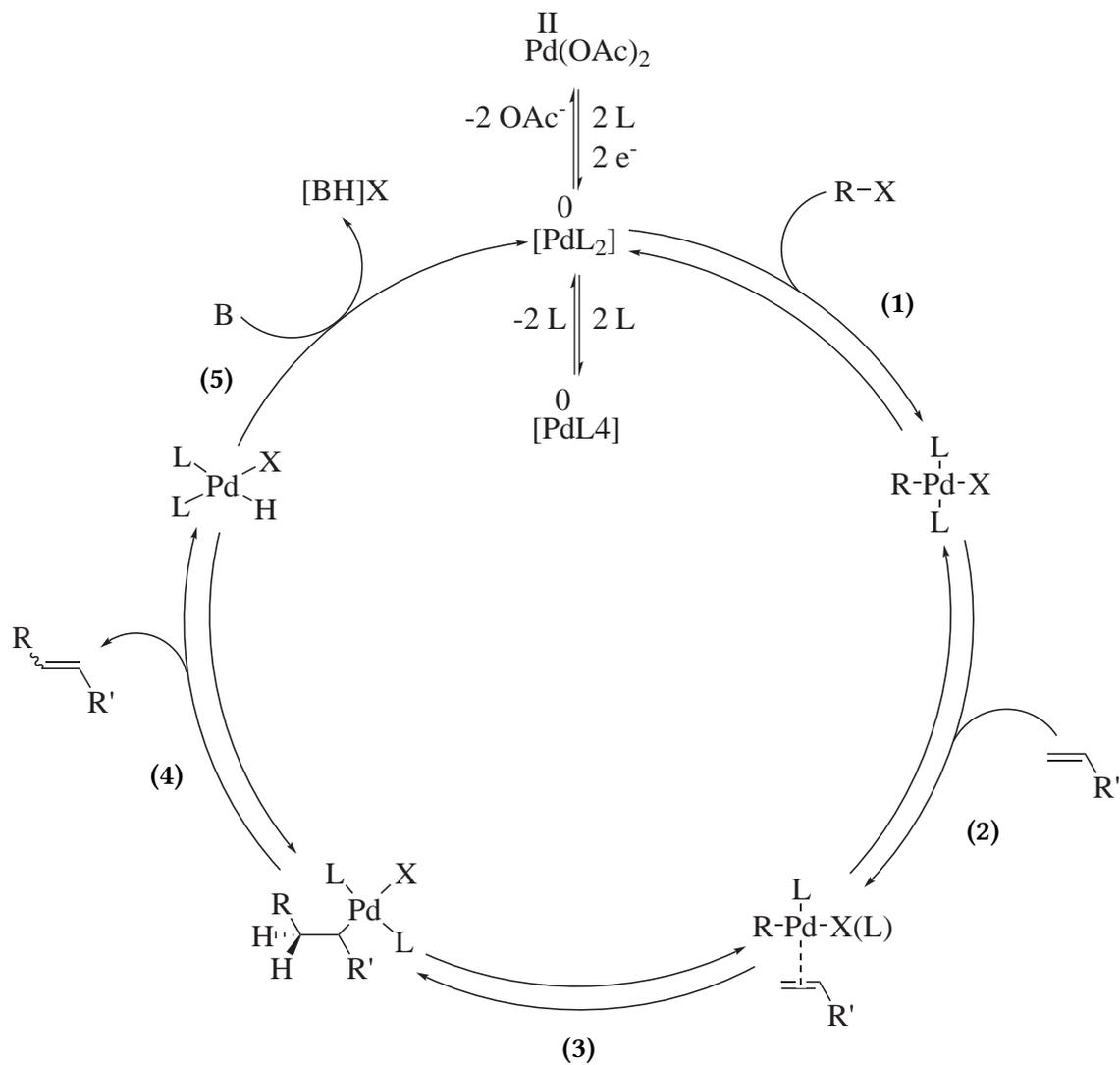
3.1.1.1. Eigenschaften von Palladium-Komplexen

Während des Katalysezyklus (Abbildungen 3.2., 3.3.) liegt Palladium als Pd(0) und Pd(II) vor. Palladium als Zentralatom besitzt sowohl leere als auch gefüllte nichtbindende Orbitale, weshalb es amphiphil, d. h. sowohl nucleophil als auch elektrophil, reagieren kann. Als Richtlinie kann davon ausgegangen werden, dass Pd(0) meist als 18-Elektronen-Komplex vorliegt und häufig nucleophil reagiert, während Pd(II) meist als 16-Elektronen-Komplex vorliegt und meistens elektrophil reagiert. Pd-C-Bindungen sind relativ unpolar, was dazu führt, dass die Komplexe synergistische Bindungen mit C-C-Doppelbindungen eingehen können und zu konzertierten Reaktionen neigen. Sie zeigen eine hohe Toleranz gegenüber polaren Gruppen, wie z. B. Ketonen, Estern, Amiden, Aldehyden oder Nitrogruppen.

3.1.1.2. Übersicht über den Katalysezyklus der Heck-Reaktion

Der Katalysezyklus der Heck-Reaktion mit einzähnigen Phosphinliganden und acyclischen Alkenen ist in Abbildung 3.1. dargestellt.

Die eingesetzte Palladiumverbindung wird zunächst zum aktiven Pd(0)-Komplex $[PdL_2]$ (L = einzähniger Phosphinligand) umgesetzt. Eine Pd(II)-Verbindung wird reduziert bzw. bei einem $[PdL_4]$ -Komplex werden zwei Liganden L eliminiert. Danach wird die eingesetzte Aryl-, Alkenyl- oder Benzylverbindung oxidativ an den PdL_2 -Komplex addiert (Schritt 1), so dass eine Pd(II)-Verbindung vorliegt. An diese wird zuerst in einem π -Komplex das zu kuppelnde Alken angelagert (Schritt 2), bevor mit einer *syn*-Insertion das Alken in die Pd-C-Bindung eingeschoben wird (Schritt 3). Anschließend wird nach einer inneren Rotation um die C-C-Achse in einer *syn*- β -Hydrid-Eliminierung das neue Alken freigesetzt (Schritt 4). Durch Reinsertion des gebildeten Alkens kann die Doppelbindung isomerisieren. Die ersten vier Schritte sind alle reversibel und infolge dessen liefert die Heck-Reaktion meistens die thermodynamisch stabileren *trans*-konfigurierten Alkene. Im Anschluss an die *syn*- β -Hydrid-Eliminierung findet eine baseninduzierte reduktive Eliminierung des Hydridions



- (1) oxidative Addition (2) Bildung des π -Komplexes (3) *syn*-Insertion in die Pd-C-Bindung
 (4) innere Rotation, *syn*- β -Hydrid-Eliminierung
 (5) baseninduzierte reduktive Eliminierung

Abbildung 3.1.: Bekannter Mechanismus der Heck-Reaktion bei Verwendung einzähliger Phosphinliganden

und der Abgangsgruppe statt (Schritt 5), diese verläuft irreversibel. Der Pd(0)-Komplex [PdL₂] ist zurückgebildet und steht für den nächsten Katalysezyklus zur Verfügung.

Für die Heck-Reaktion können zahlreiche Abgangsgruppen am Arylrest eingesetzt werden. Gebräuchlich sind Iodide, Bromide, Chloride, Triflate und Sulfonylchloride. Seltener benutzt werden Carbonsäurechloride, *N*-Nitroso-*N*-arylacetamide, hypervalente Iodverbindungen und Diazoniumsalze, die zum Teil bereits bei Raumtemperatur einsetzbar sind.^[121] Dabei reagieren Diazoniumsalze und Iodide bevorzugt vor Triflaten und Bromiden, Chloride gehen kaum eine Reaktion ein. In dieser Arbeit werden Iodide und Bromide eingesetzt.

Sehr gute Ausbeuten werden mit monosubstituierten Alkenen erhalten, mäßige mit disubstituierten Alkenen und schlechte mit tri- und tetrasubstituierten Alkenen. Terminale Alkene, substituiert mit elektronenziehenden Gruppen, reagieren besser als neutrale oder elektronenschiebend substituierte Alkene.^[117] Von den eben genannten Alkenen ist bekannt, dass folgende Nebenprodukte entstehen können: Diarylierte Produkte, Regioisomere, Doppelbindungsisomere, Mischungen aus *cis*- und *trans*-Isomeren, Produkte, in denen ein Heteroatoms substituent am Alken eliminiert wurde oder Polymere (Abbildung 3.2.).

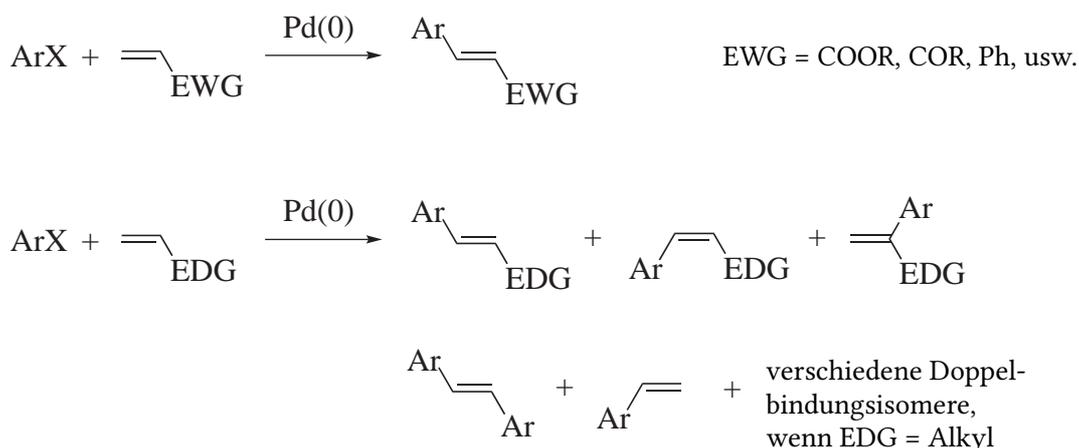


Abbildung 3.2.: Bekannte Nebenreaktionen der Heck-Reaktion bei elektronenschiebend substituierten Alkenen

Mit 1,3-Cyclohexadien (**84**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) liegen Ausgangsstoffe vor, die zweifach alkyl- oder vinylsubstituierte C-C-Doppelbindungen in *Z*-Konfiguration beinhalten.

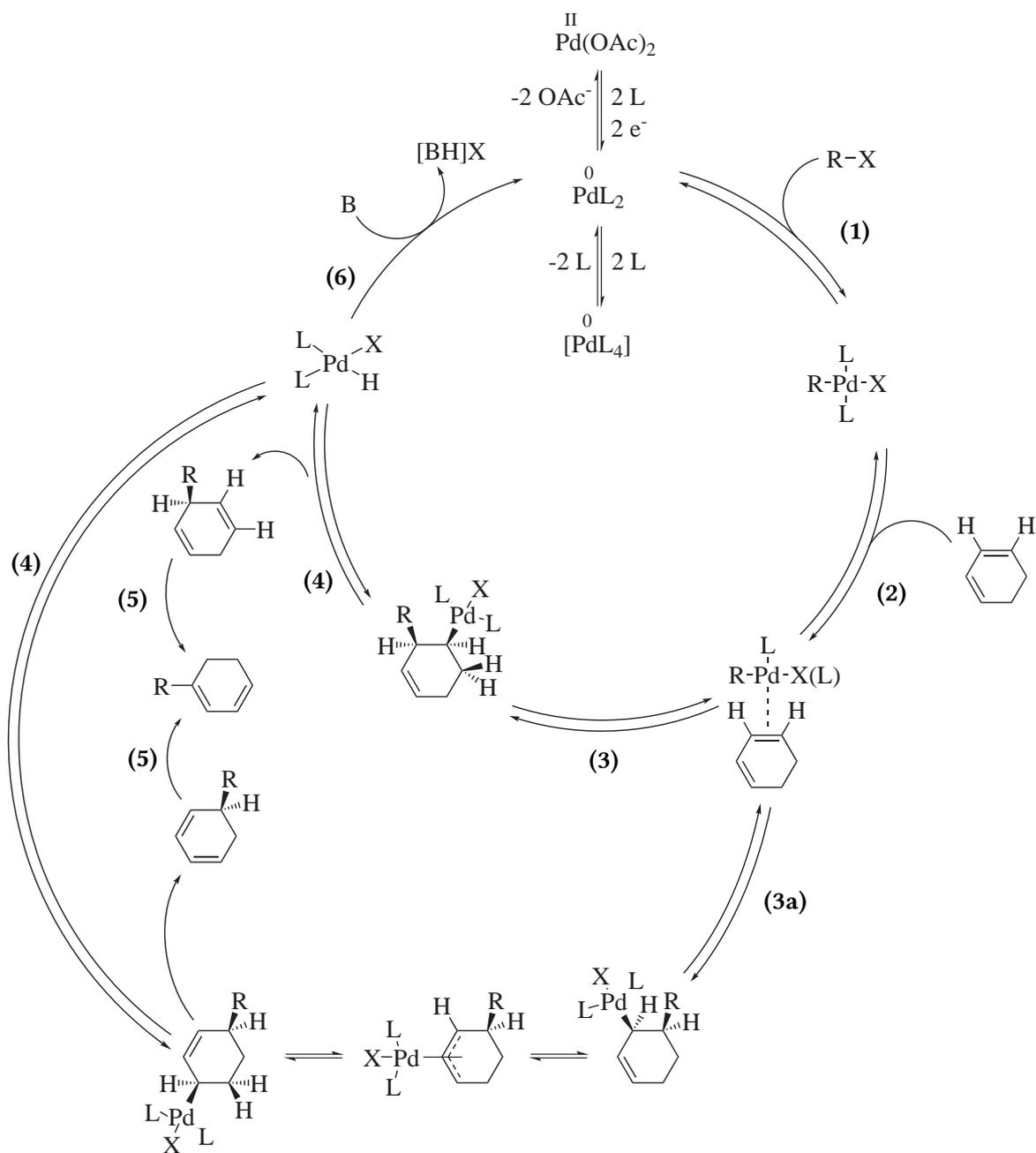
ten. Diese Substitutionsmuster sind eher elektronenschiebend oder elektronisch neutral, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Heck-Reaktionen unter Bildung möglicher Nebenprodukte ablaufen (Abbildung 3.2.).

Bei cyclischen Edukten wie 1,3-Cyclohexadien (**84**) oder 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) kann die Rotation um die C-C-Einfachbindung aus sterischen Gründen nicht stattfinden, weshalb die β -Hydrid-Eliminierung als β' -Hydrid-Eliminierung an einem benachbarten, *syn*-ständigen Wasserstoffatom erfolgt (Abbildung 3.3., Schritt 4). Ist dieses Wasserstoffatom nicht vorhanden oder die Struktur für die Ausbildung einer Doppelbindung zu stark gespannt, läuft die β -Hydrid-Eliminierung nicht ab. Stattdessen wird mit einem Nucleophil (z. B. H^-) der Palladiumkomplex nucleophil substituiert, wobei das Nucleophil in *anti*-Position angreift. Anwendung findet dieser nucleophile Angriff z. B. bei der reduktiven Heck-Reaktion zwischen Norbornen und Iodbenzol.^[83,122] Bei den Cycloalkenen **84** und **85** ist ein eliminierbares Wasserstoffatom vorhanden, so dass eine *syn*- β' -Hydrid-Eliminierung ablaufen kann, an die sich Isomerisierungsschritte anschließen (Abbildung 3.3., Schritt 5). Da in dieser Arbeit isomerisierte Cycloalkene gewünscht sind, werden ausschließlich Reaktionsbedingungen eingesetzt, die eine Isomerisierung begünstigen.

Der genaue Ablauf der mechanistischen Teilschritte der Heck-Reaktion ist noch nicht vollständig geklärt. Bisher festgestellte Einzelheiten werden in den folgenden Abschnitten besprochen.

3.1.1.3. Bildung des aktiven Pd(0)-Komplexes

Im aktiven Palladiumkomplex am Anfang und am Ende jedes katalytischen Cyclus liegt Palladium als 14-Elektronen-Komplex $[PdL_2]$ mit der Oxidationsstufe 0 vor. Am häufigsten werden entweder 18-Elektronen-Komplexe, z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (**116**), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (**117**) oder Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (**118**) eingesetzt, oder 16-Elektronen-Komplexe, z. B. Bis(triphenylphosphin)-



- (1) oxidative Addition (2) Bildung des π -Komplexes (3) *syn*-Insertion in die Pd-C-Bindung
 (3a) *syn*-Insertion mit anschließender Isomerisierung des Palladiumkomplexes
 (4) β' -Hydrid-Eliminierung (5) Isomerisierung (6) baseninduzierte reduktive Eliminierung

Abbildung 3.3.: Erweiterter Mechanismus der Heck-Reaktion bei Verwendung von Phosphinliganden und 1,3-Cyclohexadien mit Isomerisierung des Palladiumkomplexes bei inverser Insertion des Alkens^{123,124}

palladium(II)-chlorid (**119**) oder Palladium(II)-acetat (**120**) verwendet, die jeweils *in situ* zum aktiven Komplex umgesetzt werden.

18-Elektronen-Komplexe mit vier einzähnigen Liganden $[PdL_4]$ dissoziieren in zwei Stufen zum katalytisch aktiven 14-Elektronen-Komplex $[PdL_2]$. Vom Komplex **116** wurde 1975 nachgewiesen, dass er in Lösung zu einem 16-Elektronen-Komplex Tris(triphenylphosphin)-palladium(0) (**121**) und einem Molekül Triphenylphosphin (**105**) dissoziiert.^[125] Es wird angenommen, dass die katalytisch aktive Spezies als Bis(triphenylphosphin)palladium(0) (**122**) vorliegt und von einem Lösemittelmolekül *S* koordiniert wird (Abbildung 3.4.). Der Komplex **122** ist sehr reaktiv gegenüber einer oxidativen Addition eines Arylderivates ArX (**123**), was die Gesamtreaktion thermodynamisch begünstigt. Die Addition ist bei Aryliodiden am schnellsten, langsamer mit Aryltriflaten und Arylbromiden, am langsamsten reagiert **122** mit Arylchloriden. Da das Gleichgewicht zwischen **122** und **121** auf Seiten von **121** liegt, ist die Konzentration von **122** in Lösung sehr gering, und die Gesamtreaktion relativ langsam (Abbildung 3.4.).^{126,93}

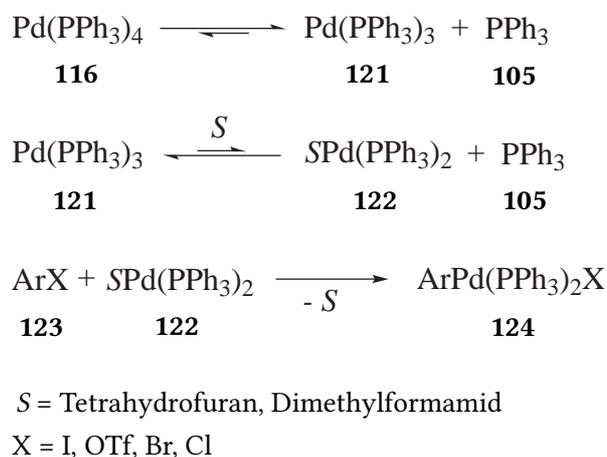
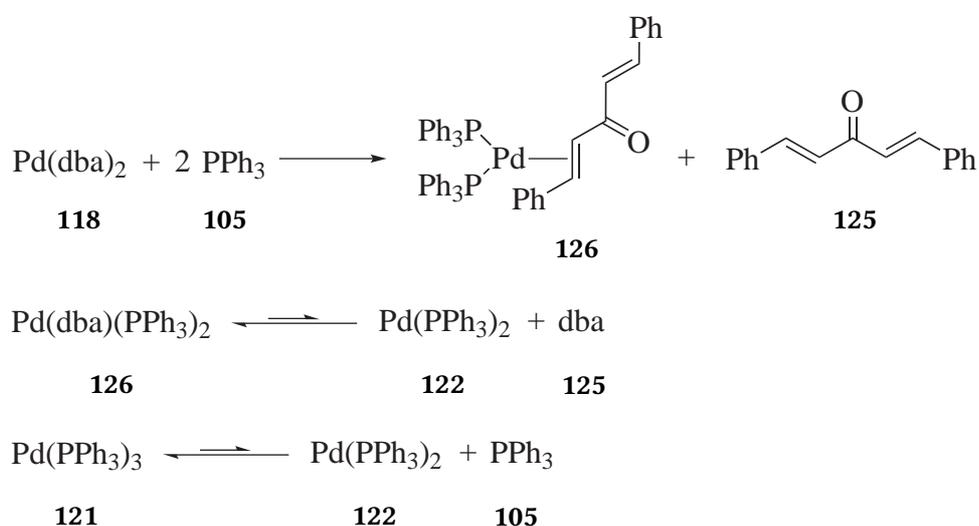


Abbildung 3.4.: Bildung des katalytisch aktiven Komplexes **122** aus $Pd(PPh_3)_4$ (**116**)^{126,93}

Bei 18-Elektronen-Komplexen mit Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (**118**) entsteht die aktive Spezies $[PdL_2]$ ebenfalls in zwei Schritten (Abbildung 3.5.). In Tetrahydrofuran oder DMF wird bei Zugabe von zwei Äquivalenten Triphenylphosphin (**105**) ein Molekül

Dibenzylidenacetone (**125**) gegen zwei Triphenylphosphinmoleküle ausgetauscht.^[127] Experimentelle Daten deuten darauf hin, dass aus diesem Komplex **126** der $[PdL_2]$ -Komplex bei Vorliegen weiterer Triphenylphosphinmoleküle durch Verlust des verbliebenen Moleküls **125** entsteht, dieser jedoch durch Aufnahme eines dritten Triphenylphosphinliganden rasch den stabileren 16-Elektronen-Komplex **121** bildet. **122** liegt nur in sehr geringer Konzentration in der Lösung vor, da es im Gleichgewicht bevorzugt ein weiteres Molekül **125** oder **105** koordiniert hat (Abbildung 3.5.).^{126,128,93}



dba = Dibenzylidenacetone

Abbildung 3.5.: Bildung des katalytisch aktiven Komplexes **122** aus $Pd(dba)_2$ (**118**)^{126,93}

Bei 16-Elektronen-Pd(II)-Komplexen wie Palladium(II)-acetat (**120**) muss zum Entstehen der aktiven Spezies das Pd(II) zu Pd(0) reduziert werden (Abbildung 3.6.). Mit Triphenylphosphin (**105**) als Liganden bildet sich in Lösung durch Anlagerung von zwei Molekülen **105** aus dem Ausgangsstoff **120** schnell Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-acetat (**127**). Experimente legen nahe, dass dieser Komplex anschließend in einer reduktiven Eliminierung zu einem Pd(0)-Komplex **128** und einem Triphenylphosphoniumacetat (**129**) zerfällt.^[129] Der Pd(0)-Komplex **128** reagiert bei Anwesenheit weiterer Triphenylphosphinliganden schnell zu einem Bis(triphenylphosphin)palladium(0)-Acetat-Komplex (**130**), was

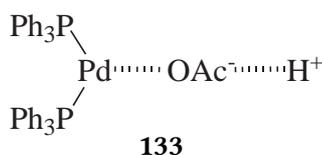


Abbildung 3.7.: Einfluss eines Protons auf den Bis(triphenylphosphin)palladium(0)-Acetat-Komplex (**130**)^{126,93}

muss durch zusätzliche Reduktionsmittel (z. B. Metallhydride) erzeugt werden (Abbildung 3.8.).^[126,131]

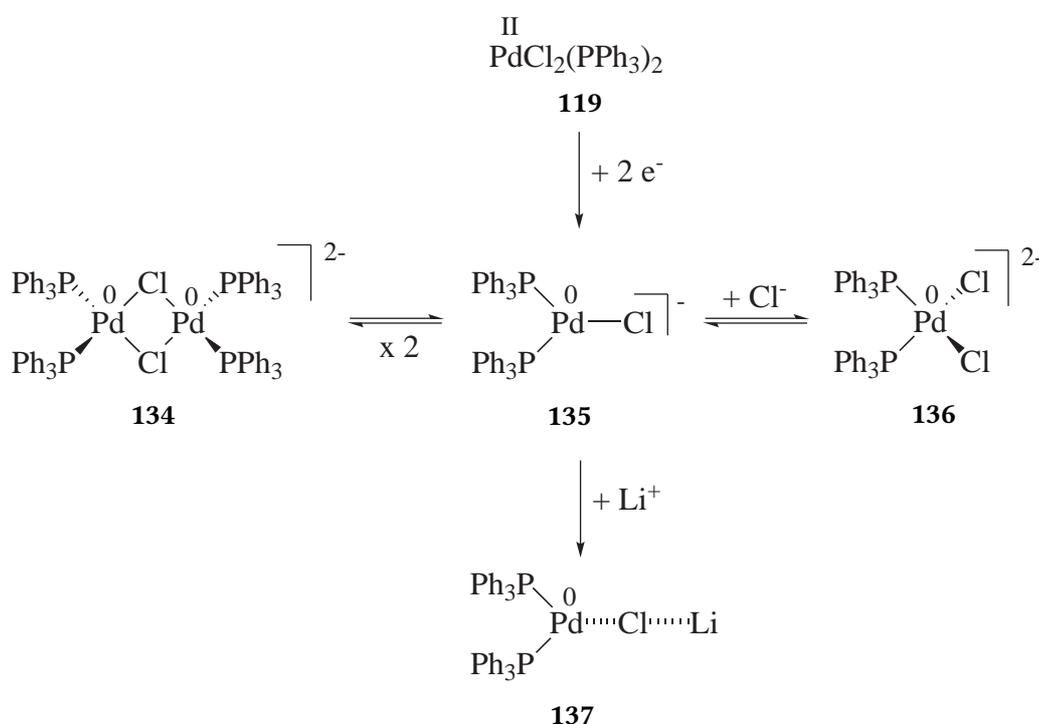


Abbildung 3.8.: Bildung des katalytisch aktiven Komplexes **135** aus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (**119**)^{126,93}

Von AMATORE *et al.* wurde gezeigt, dass der katalytisch aktive Palladiumkomplex **135** nach der Reduktion im Gleichgewicht mit den Komplexen **135** und **136** vorliegt.^[131] Wenn Kationen in der Lösung vorhanden sind, koordinieren sie ähnlich wie bei Acetatliganden (aus Palladium(II)-acetat (**120**) und Triphenylphosphin (**105**)) an das Chloratom und lockern dessen Bindung zum Palladiumatom, was zu einer Steigerung der Reaktivität gegenüber einer oxidativen Addition führt. Die Kationen können aus dem Reduktionsmittel oder

von quaternären Ammoniumsalzen ($(n\text{-Bu}_4)\text{N}^+$) stammen.

3.1.1.4. Oxidative Addition

Die oxidative Addition (Schritt 1, Abbildungen 3.2., 3.3.) der Arylkomponente an Pd(0)-Komplexe wird durch elektronenziehende Substituenten im Substrat erleichtert. Die Geschwindigkeit der Addition ist von den funktionellen Gruppen abhängig und orientiert sich ungefähr an deren Hammett σ -Konstanten: $p\text{-NO}_2^- > p\text{-CN-} > p\text{-PhCO-} > p\text{-Cl-} > \text{H-}$. Die in dieser Arbeit eingesetzten Arylkomponenten mit $p\text{-NO}_2^-$, $p\text{-Br-}$, $p\text{-BMes}_2^-$ und H- als Substituenten erfüllen diese Bedingungen größtenteils gut, die Substitution $p\text{-NMe}_2^-$ ist noch elektronenreicher als ein unsubstituierter Phenylrest (H-).

Die Geschwindigkeit der oxidativen Addition ist ebenfalls vom eingesetzten Katalysatorvorläufer abhängig (Abschnitt 3.1.1.3.): Am schnellsten reagiert ein Komplex, der dem aktiven „nackten“ $[\text{PdL}_2]$ möglichst ähnlich ist und in ausreichender Konzentration in der Lösung vorliegt. Dies ist in erster Linie beim Einsatz von Palladium(II)-acetat (**120**) der Fall, das schnell und nahezu quantitativ ohne Zusatz eines Reduktionsmittels mit Triphenylphosphin (**105**) in DMF zum Acetat-koordinierten aktiven Komplex Bis(triphenylphosphin)palladium(0)-Acetat (**130**) reagiert. Deshalb wird in dieser Arbeit vorrangig **120** als Vorläufersubstanz eingesetzt.

3.1.1.5. Insertion des Alkens

Die Insertion des Alkens (Schritt 3, Abbildungen 3.2., 3.3.) entspricht einer Carbopalladierung der C-C-Doppelbindung, sie findet als *syn*-Addition statt und benötigt ein leeres Palladiumorbital. Die an der C-C-Doppelbindung gelegenen Substituenten haben Einfluss auf die Insertionsgeschwindigkeit: Bei Pd(II)-Komplexen ist sie im Allgemeinen schneller, wenn die Doppelbindung mit Elektronenakzeptoren substituiert ist. Dies ist, wie oben bereits angesprochen, bei den eingesetzten Cycloalkenen **84** und **85** nicht der Fall.

Die Regioselektivität der *syn*-Insertion hängt von zahlreichen Faktoren ab. Von Arylvinylethern ist beispielsweise bekannt, dass sie von den elektronischen Eigenschaften des aromatischen Substrates, dem Gegenion im Komplex der oxidativen Addition, der An- oder Abwesenheit von Phosphinliganden und dem Lösungsmittel abhängt.^{132,117} Für 1,3-Cyclohexadien (**84**) ist in Abbildung 3.3. ein angepasster Katalysecyclus dargestellt. Wenn der Arylrest endständig an die Doppelbindung addiert wird, findet ein klassischer Katalysecyclus statt (Schritt 3 in Abbildung 3.3.). Wird der Palladiumkomplex in endständiger Position inseriert, wird er vermutlich über einen η^3 -Allylpalladiumkomplex isomerisieren und in 4-Position gelangen, bevor die β -Hydrid-Eliminierung stattfinden kann (Schritt 3a in Abbildung 3.3.).^{123,124}

3.1.1.6. Arsenliganden als Alternative zu Phosphinliganden

Für Phosphorliganden, die bei klassischen Heck-Bedingungen verwendet werden, wurden bereits in Abhängigkeit von der Zähigkeit des Liganden mehrere Reaktionswege bei der oxidativen Addition des Arylrestes gefunden.^{93,117} Für Homologe des Phosphors, z. B. Arsen, sind im Bereich der Heck-Reaktionen kaum Mechanismen erforscht. Palladium-Arsen-Komplexe (z. B. $(\text{AsPh}_3)_2\text{Pd}(\text{OAc})_2$) wurden von TROST in Cycloisomerisierungsreaktionen verwendet.^[133] Bekannt ist, dass bei Stille-Kupplungen die Reaktion von olefinischen Stannanen mit verschiedenen Elektrophilen erfolgreicher ist, wenn Arsenliganden eingesetzt werden.^[134] Deren kinetische und thermodynamische Labilität, verglichen mit Triphenylphosphin (**105**), erleichtert durch die leichtere Dissoziation eines Liganden die Bildung eines π -Komplexes zwischen Palladium und dem Alkenylstannan.^[135] Bei reduktiven Heck-Reaktionen zwischen sterisch und elektronisch anspruchsvollen Edukten, wie z. B. Norbornen (**138**) und 2-Chlor-5-iodpyridin (**139**), werden Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten gegenüber Phosphorliganden verbessert.^[94] Zudem hat ein Überschuss von Arsenliganden keinen negativen Einfluss auf die Kupplungsrate.^[135]

Somit unterstützen Arsenliganden in zweierlei Hinsicht die geplanten Reaktionen: Sie ermöglichen bessere Kupplungsraten zwischen den eingesetzten Arylen **96**, **140**, **101** und **141** und den Cycloalkenen **84** und **85**, zusätzlich begünstigen sie eine nachfolgende Isomerisierung der gebildeten Cycloalkene.

3.2. Durchgeführte Synthesen

Für die Synthesen der Zielverbindungen mittels Heck-Reaktionen wurden zwei grundlegend unterschiedliche Reaktionsbedingungen verwendet. Zunächst werden die langjährig im Arbeitskreis Kaufmann angewandten Bedingungen besprochen. Diese verwenden, abweichend von der klassischen Heck-Reaktion, Triphenylarsin (**104**) als Liganden, was sich bei sterisch und elektronisch anspruchsvollen Reaktanten bewährt hat.^[83,94,122] Anschließend werden die aufgrund der aufgetretenen Nebenreaktionen abgewandelten Bedingungen behandelt.

3.2.1. Heck-Reaktion unter den Standardbedingungen des Arbeitskreises Kaufmann

Unter Arbeitskreisbedingungen werden Heck-Reaktionen mit Triphenylarsin (**104**) als Ligand und Triethylamin (**142**) als Base durchgeführt. Das Verhältnis von Alken zu Aren beträgt 1:1.5, die Reaktionstemperatur 60 °C und als Lösungsmittel wird *abs.* DMF oder *abs.* DMSO verwendet (Tabelle 3.1., Zeilen 1 und 2, Tabelle 3.5., Tabelle 3.7. und Tabelle 3.8., jeweils Zeile 1). Von GÄRTNER wurde als optimale Abgangsgruppe für Heck-Reaktionen an 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) Iod in Form von Iodbenzol (**96**) eingesetzt.^[83] Unter diesen Bedingungen konnte 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) mit einer Ausbeute von 62% und – nach Änderung der Reaktionsbedingungen – 2-Phenylcycloocta-1,3,5-trien (**106**) mit einer Ausbeute von 6% isoliert werden (Abbildung 3.9.).

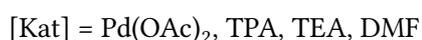
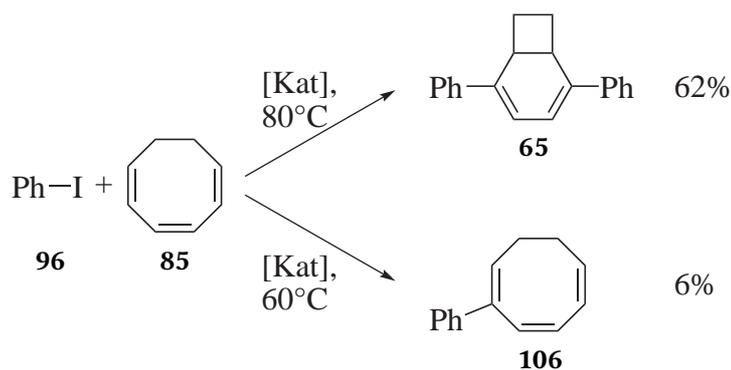


Abbildung 3.9.: Kupplung von Iodbenzol (**96**) an 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) durch GÄRTNER^[83]

Entsprechend der Retrosynthesen (Abbildung 2.6.) wurde der von GÄRTNER eingeführte Syntheseweg auf weitere Reste wie 4-Bromphenyl- und 4-Nitrophenylsubstituenten erweitert. 4-*N,N*-Dimethylaminophenylsubstituenten konnten auf diese Weise nicht eingeführt werden.

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Iodbenzol (**96**) konnten bei Anwendung anderer Substituenten als -H in *para*-Position keine guten Ausbeuten erzielt werden. Häufig konnten als Nebenprodukte bei der Reaktion von 4-Bromiodbenzol (**140**) und 4-Bromnitrobenzol (**101**) mit 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) 4,4'-Dibrombiphenyl (**143**) und 4,4'-Dinitrobiphenyl (**144**) gefunden werden. Bei der Heck-Reaktion von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) war das einzige Produkt 4,4'-Bis(dimethylamino)biphenyl (**145**) (Abbildung 3.10.).

Bei den Reaktionen von 4-Bromiodbenzol (**140**) und 4-Bromnitrobenzol (**101**) mit Cyclohexa-1,3-dien (**84**) konnten zusätzlich zu den oben genannten Nebenprodukten noch 1,4-Bis(4-bromphenyl)benzol (**150**) und 1,4-Bis(4-nitrophenyl)benzol (**151**) isoliert werden. Bei der Reaktion zwischen 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) und 1,3-Cyclohexadien (**84**) bildete sich analog zur Umsetzung mit 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) ausschließlich 4,4'-Bis(dimethylamino)biphenyl (**145**) als Produkt (Abbildung 3.22.).

3. Heck-Reaktionen

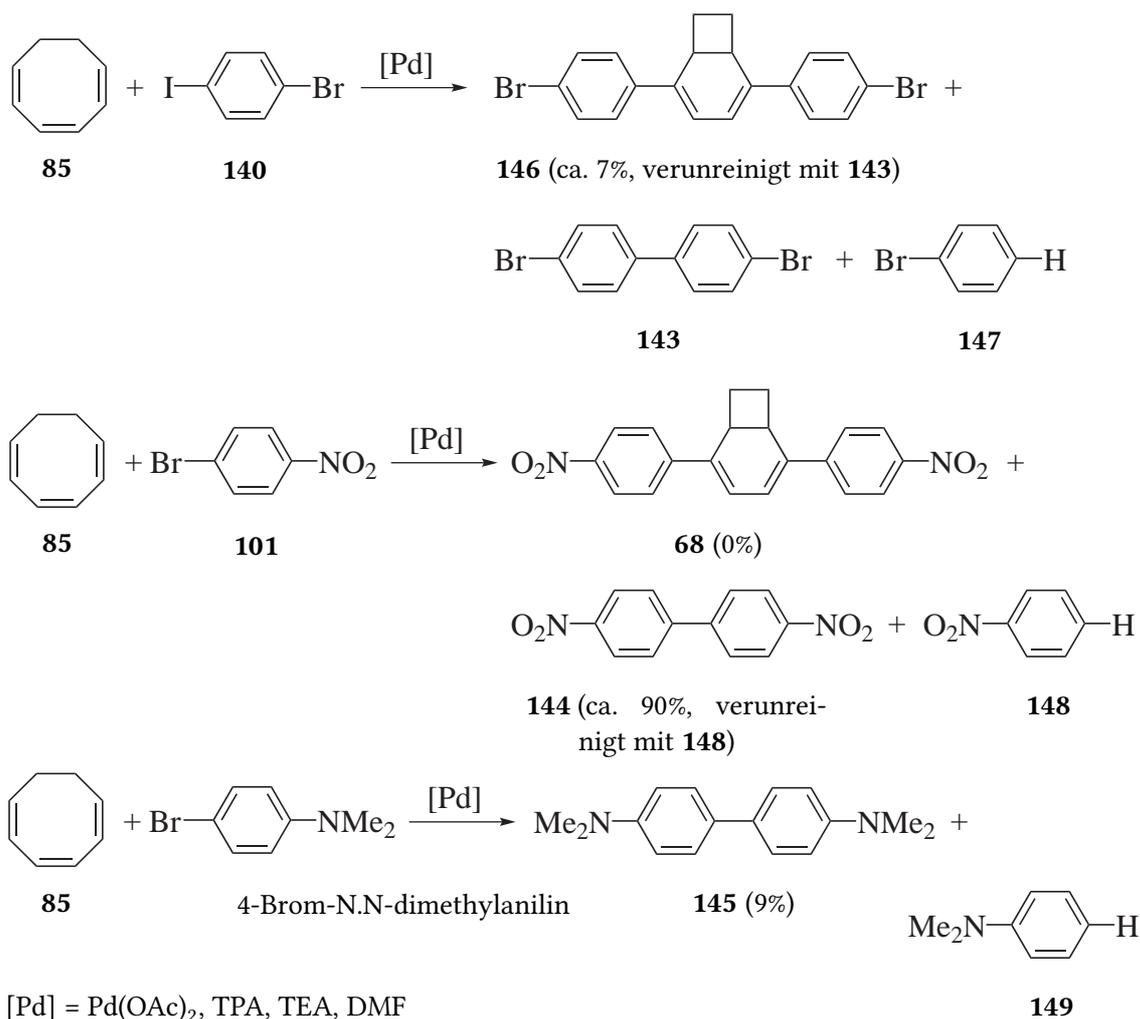


Abbildung 3.10.: Erwünschte Hauptprodukte und isolierte bzw. gaschromatographisch nachgewiesene Nebenprodukte der Heck-Reaktion unter Arbeitskreisbedingungen mit 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**)

Gaschromatographisch konnten in allen Fällen auch die reduzierten Arylkomponenten (Benzol, Brombenzol (**147**), Nitrobenzol (**148**) und *N,N*-Dimethylanilin (**149**)) nachgewiesen werden. Davon wurde nur *N,N*-Dimethylanilin (**149**) tatsächlich isoliert.

3.2.1.1. Einfluss des Katalysatorsystems unter den Standardbedingungen des Arbeitskreises

Die Reaktion lieferte die besten Ergebnisse bei einer Temperatur von 60 °C, was eine recht lange Reaktionsdauer von 4–17 d bewirkte (Tabelle 3.1., Tabelle 3.5. und Tabelle 3.8., jeweils Zeile 1). Wenn die Temperatur erhöht wurde, konnte meistens nur ein untrennbares Gemisch erhalten werden (Tabelle 3.8., Zeile 1, durchgeführt bei 80 °C) oder die Ausbeute verringerte sich erheblich (Tabelle 3.1., Zeilen 1 und 2).

Die beobachtete Reduktion der Arylkomponenten zu monosubstituierten Benzolderivaten ist eine bekannte Nebenreaktion und beruht auf der erschwerten Weiterreaktion nach der oxidativen Addition der Arylkomponente. Häufig tritt eine β -Dehydropalladierung bei Anwesenheit von Liganden mit β -Wasserstoffatomen auf, die zu einer reduktiven Eliminierung beim Komplex $R-PdL_n-H$ und der Bildung von dehalogenierten Arylen $R-H$ (mit $R =$ Aryl) führt.

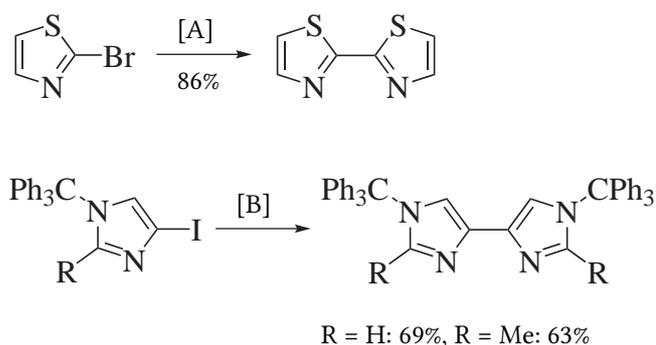
Die Dimerisierung der Arylkomponente als Nebenprodukt bei der Reaktion mit 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) bzw. 1,3-Cyclohexadien (**84**) ist wahrscheinlich der langsamen Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mit einem elektronisch neutralen Cycloalken zuzuschreiben. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten kann an den Cycloalkenen **84** und **85** die Reaktion nur dann zügig bis zur β' -Hydrid-Eliminierung fortschreiten, wenn die Insertion des Alkens so erfolgt, dass sich der Palladiumkomplex an einem terminalen Kohlenstoffatom befindet (Schritt 3 in Abbildung 3.3.). In dieser Arbeit wurden die aromatischen Substrate von elektronenschiebend bei *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) zu elektronenziehend bei *p*-Bromnitrobenzol (**101**) variiert, was vielleicht die Regioselektivität der *syn*-Insertion des Cycloalkens beeinflussen kann. Im Falle elektronenschiebender Aromaten **102** kann dann die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion entsprechend verringert werden. Im Falle des stark elektronenschiebenden *p*-Dimethylaminophenylsubstituenten wird ausschließlich die Ullmann-ähnliche Nebenreaktion der reduktiven Homokupplung der Aryl-

komponente beobachtet.

Mit elektronenarmen Arenen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Aren-Alken-Kupplung hoch genug, um vernachlässigbar wenig Dimerisierungsprodukt zu erzeugen. Vergleichsweise wurde die Kupplung zwischen Iodbenzol (**96**) und Ethylacrylat (**99**) sowie zwischen *p*-Bromphenyldimesitylboran (**141**) und Ethylacrylat (**99**) (Tabelle 3.8., Zeile 1) durchgeführt. Trotz des elektronenärmeren *p*-Bromphenyldimesitylborans (**141**) sind merkbare Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen: Während die Reaktion zwischen Iodbenzol (**96**) und Ethylacrylat (**99**) zu Zimtsäureethylester (**152**) bei 60 °C in 10 min beendet ist, benötigte die Reaktion zwischen *p*-Bromphenyldimesitylboran (**141**) und Ethylacrylat (**99**) zu *p*-(Dimesitylboryl)zimtsäureethylester (**153**) bereits 12 d Reaktionsdauer für 100% Ausbeute. Die Wirkung der schlechteren Abgangsgruppe -Br konnte durch die elektronenziehende Wirkung des Dimesitylborylsubstituenten nicht verbessert werden. Nichtsdestotrotz war insbesondere bei der zweiten Reaktion keine Dimerisierung der Arenkomponente feststellbar.

Bei elektronenreichen Arenen ist die Dimerisierung bei Heck-Reaktionen unter Arbeitskreisbedingungen für die Homokupplung von Pyrrolen und Thiazolen bereits bekannt. Sie wird durch tertiäre Amine gefördert (Abbildung 3.11.).^[136,137] Es wird vermutet, dass die tertiären Amine durch Oxidation zu Iminiumsalzen die Reduktion der Pd(II)-Komplexe ermöglichen und damit die Bildung der Bisaryle als Nebenprodukte unterstützen können (Schritt (7), Abbildung 3.12.).^[138-140]

Um die Cycloalkene **84** und **85** mit mehr oder weniger elektronenarmen Arenen zu kupplern, sind deshalb Bedingungen nötig, die auf den Einsatz tertiärer Amine als Base, z. B. Triethylamin (**142**), verzichten. LAROCK hat ein System basierend auf den von JEFFERY erarbeiteten Bedingungen eingeführt, bei denen die Reaktion mit Kaliumacetat und quaternären Ammoniumsalzen in DMF durchgeführt wird (Abschnitt 3.2.2.).^[141] Es eignet sich gut für die Umsetzung von *p*-Bromiodbenzol (**140**) und *p*-Bromnitrobenzol (**101**) mit den



[A] = Pd(OAc)₂, NEt(*i*-Pr)₂, (*n*-Bu)₄NBr, Toluol, 105 °C, 23 h^[136]

[B] = Pd(OAc)₂, NEt₃, DMF, 110 °C, 24–48 h^[137]

Abbildung 3.11.: Homokupplung elektronenreicher Aromaten unter Heck-Bedingungen in Anwesenheit tertiärer Amine

gegebenen Alkenen **84** und **85**.^[142] *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) lässt sich damit nicht umsetzen, da dieses Molekül als tertiäres Amin bevorzugt einer Homokupplung unterliegt.

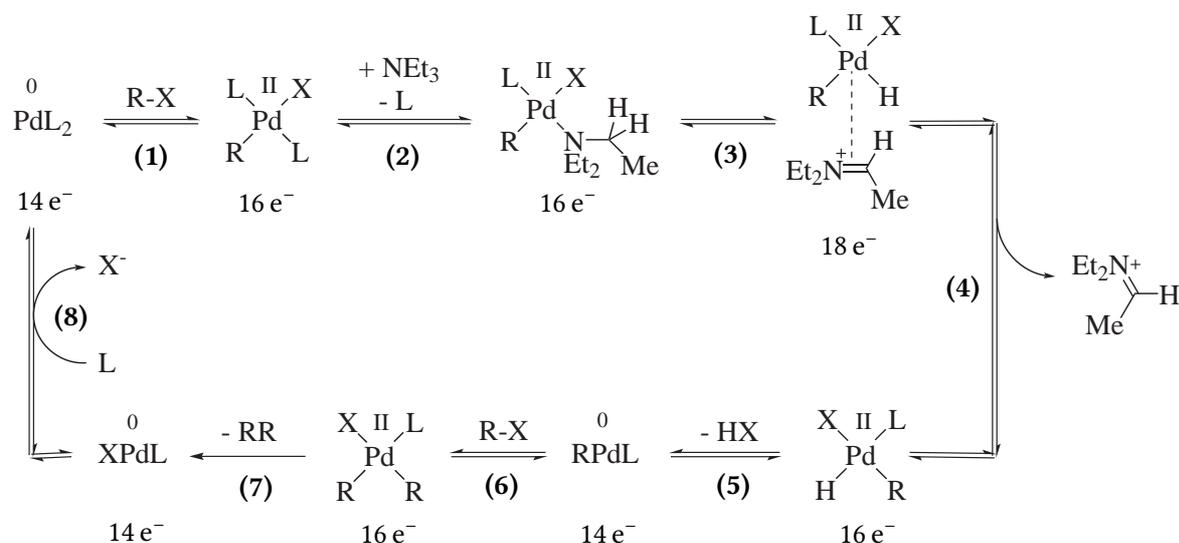
3.2.2. Heck-Reaktion unter neuen Bedingungen

Die Reaktionsbedingungen wurden entsprechend den von LAROCK vorgeschlagenen Bedingungen angepasst: Die Cycloalkene **84** und **85** wurden jeweils in großem Überschuss zum Aren (5:1) eingesetzt. Palladiumacetat (**120**) und Triphenylarsin (**104**) wurden im Verhältnis 1:1 eingesetzt, und 1 Äquivalent (bezogen auf das Aren) Tetrabutylammoniumchlorid (**154**) bzw. -bromid (**155**) und Kaliumacetat (**156**) in wenig *abs.* DMF suspendiert (Tabelle 3.1., Zeilen 3 und 4, Tabelle 3.2., Zeile 2). Während der Reaktion bei 80 °C lag dann eine Lösung vor.

3.2.2.1. Arylierung von 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**)

Unter den oben genannten Bedingungen ließ sich die Ausbeute bei der Reaktion zwischen Iodbenzol (**96**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) zu 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) von 31% auf 61% steigern (Tabelle 3.1., Zeilen 1 und 3). Selbst bei den, im Ver-

3. Heck-Reaktionen



(1), (6) Oxidative Addition

(2), (8) Ligandenaustausch

(3) β -Hydrideliminierung mit anschließender Koordination des Iminiumions

(4) Eliminierung des *N*-Ethyl-*N*-Ethylidenethanaminiumions

(5), (7) Reduktive Eliminierung

Abbildung 3.12.: Einfluss von Triethylamin NEt_3 auf die Dimerisierung der Arylkomponente R-X unter Heck-Bedingungen

gleich zu den im Arbeitskreis üblichen Bedingungen, höheren Temperaturen von 80°C fanden nur wenige Nebenreaktionen statt.

Wurde die Reaktion beim Einsatz von 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) gaschromatographisch verfolgt, konnte ein stetiger Konzentrationsabfall des eingesetzten Aromaten festgestellt werden. Der Anteil von 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) sowie von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) änderte sich gegenüber dem des Aromaten aufgrund des großen Überschusses nur wenig. Im Verlauf der Reaktion nahm allerdings der Anteil von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien gegenüber dem von 1,3,5-Cyclooctatrien konstant ab. Im Dünnschichtchromatogramm waren bereits nach 2 d erste fluoreszierende Spots sichtbar, aber erst nach 12 d konnten im Fall von $\text{R} = -\text{Br}$ entsprechende Reaktionsprodukte gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die Ausnahme bildete das unsubstituierte Iodbenzol mit $\text{R} = -\text{H}$, bei dem der Aromat

Tabelle 3.1.: Reaktion zwischen Iodbenzol (**96**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**)

	Ansatzgröße (mmol)	Verhältnis Aren:Alken	Base ^g	Katalysatorsystem ^g	Reaktion	Reini- gung	Produkt
1	5	1.5:1	3.5 Äq TEA	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.11 Äq TPA, ^a	^c , 4 d, 60 °C, danach 7 d, 90 °C	^e	(65) (31%)
2	5	1.5:1	3.5 Äq TEA	0.0125 Äq Pd(OAc ₂), 0.11 Äq TPA, ^a	^c , 8 d, 90 °C	^e	(65) (12%)
3	5	1:5	0.6 Äq KOAc	0.005 Äq Pd(OAc ₂), 0.005 Äq TPA, 0.2 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NCl, KOAc, ^b	^d , 10 d, 80 °C	^f	(65) (61%)
4	100	1:5	0.6 Äq KOAc	0.005 Äq Pd(OAc ₂), 0.005 Äq TPA, 0.2 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NCl, KOAc, ^b	^d , 10 d, 80 °C	^f	(65) (38%)

^a Lösungsmittel: *abs.* DMF, Rühren für 20 min bei 60 °C ^b Lösungsmittel: *abs.* DMF, Rühren für 10 min bei 80 °C

^c 1. Alken, 2. Aren, 3. TEA ^d 1. Aren, 2. Alken ^e Extraktion, Trocknung mit Na₂SO₄, Säulenchromatographie (SiO₂)

^f Säulenchromatographie (SiO₂) des Reaktionsgemisches ohne vorherige Aufbereitung

^g Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge des Alkens

Tabelle 3.2.: Reaktion zwischen *p*-Bromiodbenzol (**140**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**)

	Ansatzgröße (mmol)	Verhältnis Aren:Alken	Base ^d	Katalysatorsystem ^d	Reaktion	Reini- gung	Produkt
1	5	1:1	3.0 Äq KOAc	0.005 Äq Pd(OAc ₂), 0.0025 Äq dppe, 0.2 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NCl, KOAc, ^a	^b , 7 d, 80 °C	^c	(146) (10%)
2	10	1:5	3.0 Äq KOAc	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.025 Äq TPA, 1 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NBr, KOAc, ^a	^b , 25 d, 80 °C	^c	(161) (45%)

Tabelle 3.3.: Reaktion zwischen *p*-Bromnitrobenzol (**101**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**)

	Ansatzgröße (mmol)	Verhältnis Aren:Alken	Base ^d	Katalysatorsystem ^d	Reaktion	Reini- gung	Produkt
1	50	1:1	0.6 Äq KOAc	0.005 Äq Pd(OAc ₂), 0.005 Äq TPA, 0.2 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NCl, KOAc, ^a	^b , 8 d, 80 °C	^c	(68) (9%)

^a Lösungsmittel: *abs.* DMF, Rühren für 10 min bei 80 °C ^b 1. Aren, 2. Alken

^c Säulenchromatographie (SiO₂) des Reaktionsgemisches ohne vorherige Aufbereitung

^d Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge des Alkens

bereits nach 10 d vollständig umgesetzt war.

Während der Reaktion beobachtet man im GC-MS eine Abnahme des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens (**31**), während der Anteil an 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) konstant bleibt. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten kann jedoch bei der β -Hydrid-Eliminierung (Schritt 4, Abbildungen 3.1, 3.3) die *syn*-Eliminierung des Palladiumkomplexes nicht bei einer Reaktion an Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) stattfinden. Stattdessen muss 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) in einer Heck-Reaktion umgesetzt werden (Abbildung 3.13.).^[83]

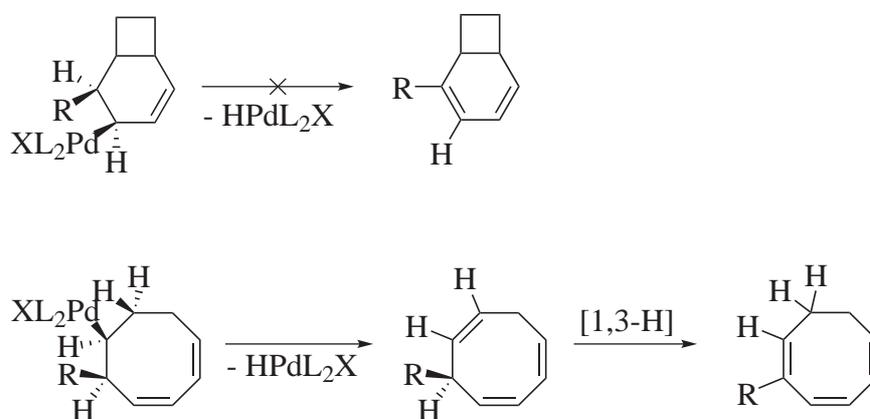


Abbildung 3.13.: *syn*-Eliminierung des Palladiumkomplexes bei Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) mit anschließender Isomerisierung der Doppelbindungen (vgl. Abb. 3.1.)

Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich erklären, wenn man das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren betrachtet. Nach Beobachtungen von COPE und ALDER isomerisieren Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) bei 100 °C innerhalb von 18 min zu einem Gleichgewichtszustand, wenn man von **31** ausgeht, hingegen innerhalb 1 h ausgehend von **85** (Abbildung 3.14.).^[143,144] Die Isomerisierung beginnt bereits bei 60–80 °C, ist jedoch langsam genug, um bei kurzem Erhitzen auf 110 °C das Gleichgewicht zwischen **85** und **31** nicht zu erreichen. Die Reaktionsenthalpie der Umwandlung zwischen den beiden Isomeren beträgt $4.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mit einer Aktivierungsenergie von $111.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[84,145]

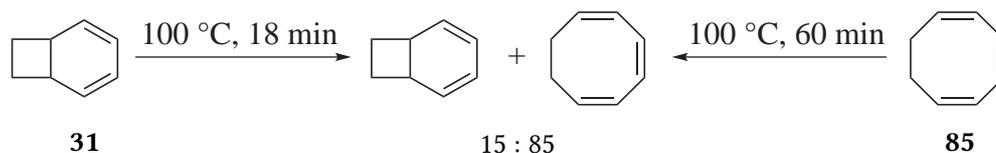


Abbildung 3.14.: Gleichgewichtseinstellung zwischen Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) bei 100 °C^[143,144]

Die Messung im GC-MS sollte die Anteile der beiden Isomere (**85**) und (**31**) nicht beeinflusst haben, da die auftretenden Retentionszeiten der Peaks von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**, 6 min) bzw. 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**, 7 min) darauf hinweisen, dass die Substanzen den Ofen des Gaschromatographen bei Temperaturen von 60–80 °C passieren. Diese Temperaturen reichen zwar ebenso wie die Reaktionstemperatur von 80 °C aus, um die Gleichgewichtseinstellung zu fördern, jedoch nicht die Zeitspanne, in der die Isomerisierung ablaufen muss. Die Temperatur von 250 °C im Injektor, wo die Substanzen verdampft werden und anschließend direkt auf die Säule gelangen, ist sehr hoch. Allerdings ist aufgrund der Probenmenge die für die Verdampfung benötigte Zeitspanne sehr kurz und reicht ebenfalls nicht aus, um zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) zu führen.

Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) ist als Bicyclus stärker gespannt als 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**), was sich sowohl in der Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung als auch in der Konzentration der Konstitutionsisomere im Gleichgewicht ausdrückt (Abbildung 3.14.). Aufgrund des kontinuierlichen Verbrauchs von 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) stieg die Konzentration von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) im Reaktionsgemisch stetig an und das Gleichgewicht stellte sich neu ein. Dies fand ausgehend vom Bicyclus wesentlich schneller als vom Monocyclus aus statt, so dass bei den Reaktionstemperaturen der Monocyclus schnell nachgebildet wurde. Zusammen mit der wesentlich langsameren Rückreaktion zum Bicyclus führte das zu einer scheinbaren Konzentrationsabnahme des am langsamsten gebildeten Stoffes in diesem Gleichgewicht.

Im GC-MS konnten Monoarylierungsprodukte von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) gefunden werden (2-Phenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**157**) und 2-(4-Bromphenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**158**)), sowie ein Produkt, das der 1,7-Addition von Essigsäure an 2-Phenylcycloocta-1,3,5-trien (**106**) bzw. 2-(4-Bromphenyl)cycloocta-1,3,5-trien (**159**) entsprach. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte kein 2-(4-Bromphenyl)cycloocta-1,3,5-trien (**159**) bzw. 2-(4-Bromphenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**158**) isoliert werden, was vermuten lässt, dass der im GC-MS beobachtete Anteil durch thermische Acetat-Eliminierung erzeugt wurde. Ähnliches wurde auch bei den 1,4-disubstituierten Cyclohexan-1,4-diolen **160** festgestellt, bei denen im GC-MS ausschließlich die Produkte der thermischen Eliminierung (1,4-bisarylierte Cyclohexadiene **79**) beobachtet werden konnten. Aufgrund des hohen Gehaltes an Kaliumacetat im Reaktionsgemisch ist es sehr wahrscheinlich, dass sich durch Protonierung und anschließende Addition eines Acetatrestes die Acetate **161** und **162** bilden konnten (Abbildung 3.15.).

Für eine weitere Reaktion stand das entsprechende Molekül erst nach einer Acetat-Eliminierung zur Verfügung, so dass die Bildung eines bisarylierten Produktes wie beobachtet sehr langsam ablief. Bei R = -Br waren gaschromatographisch die monoarylierten Produkte innerhalb von 12 d, die bisarylierten Produkte erst nach 17 d nachweisbar (Tabelle 3.2.).

Von der Reaktion mit *p*-Bromnitrobenzol (**101**) konnte ein Einkristall des bisarylierten Produktes 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) aus der Reaktion mit 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) gewonnen werden. Bei Raumtemperatur liegt, wie von 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) bekannt, ausschließlich die bicyclische Form vor (Abbildung 3.16.).^[84] Der Grund für die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**, 89%) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**, 11%) bei 60 °C (Abbildung 3.14.) zu 100% **31** bei einer Diphenylsubstitution in 2,5-Position (**65**) wird von ODA in der Konjugationsenergie vermutet. Die Konjugation zwischen den Phenylresten in 2,5-Position und dem Cyclohexadienring in **31** ist größer als bei 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**), weshalb durch die

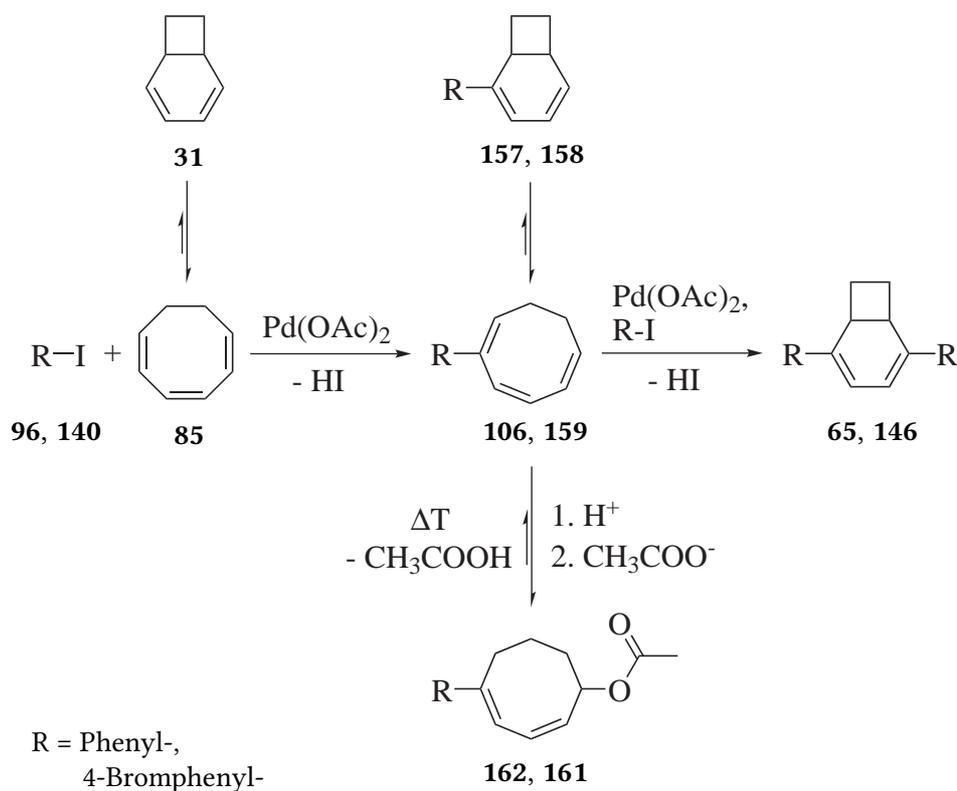


Abbildung 3.15.: Verlauf der Heck-Reaktion von Iodbenzol (96) und *p*-Bromiodbenzol (140) mit 1,3,5-Cyclooctatrien (85) unter Larock-Bedingungen

Konjugationsenergie die Reaktionsenthalpie von $4.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Isomerisierung zur bicyclischen Form 31 überwunden wird.^[84,145-149] Dieser Effekt der Konjugation von Phenylsubstituenten ist auch beim Gleichgewicht Cycloheptatrien/Norcaradien bekannt.^[150]

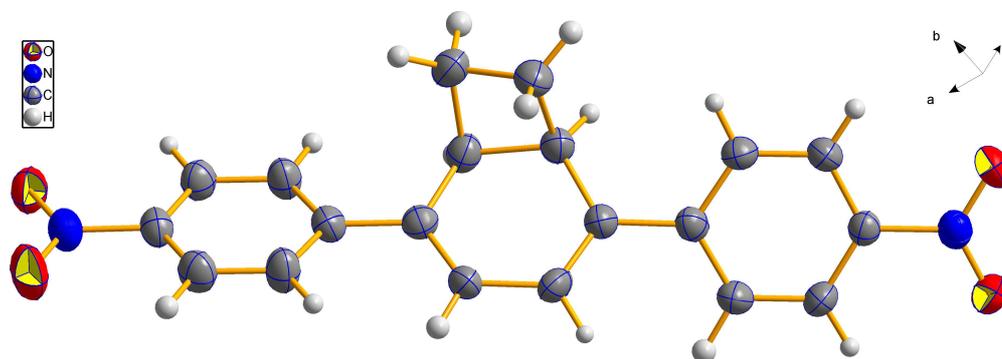


Abbildung 3.16.: Röntgenstruktur von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (68)

Im Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienring von 68 hat der anellierte Cyclobutanring eine gefalte-

te Form und verdrillt den Cyclohexa-1,3-dienring so, dass der Diederwinkel zwischen den Atomen der konjugierten Doppelbindungen 9.7° beträgt. Dadurch werden die in 2- und 5-Position befindlichen *p*-Nitrophenylringe unterschiedlich stark aus der zu den Doppelbindungen parallelen Position ausgelenkt: Die Diederwinkel zwischen zwei anliegenden Atomen eines *p*-Nitrophenylrings und der anliegenden Doppelbindung des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens betragen 22.5° bzw. 35.0° . Vergleicht man die Ebenen der drei Sechsringe miteinander, betragen die Auslenkungen der äußeren Ringe, bezogen auf den mittleren Ring, 24.5° und 40.3° . Die Nitrogruppen stehen in einem Winkel von 68.9° zueinander.

Für eine ideale Wechselwirkung zwischen den konjugierten Doppelbindungen sowie ein möglichst ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem sollten die drei Ringe parallel zueinander stehen. In der Reihe *p*-Terphenyl (Diederwinkel 13.3°),^[62] *all-trans*-1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (ca. 20°)^[63] und 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**, 22.5° und 35.0°) scheint diese Bedingung vom Bicyclus **68** am wenigsten erfüllt zu werden. Die vorliegenden Daten wurden aus Einkristallen gewonnen und optische Messungen werden für gewöhnlich in verdünnten Lösungen durchgeführt, weshalb diese Daten nicht für den Zustand der Moleküle zum Zeitpunkt der Erfassung der optischen Eigenschaften repräsentativ sein müssen.

3.2.2.2. Reaktivität der 2,5-diarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene

(**65**), (**146**) und (**68**)

1,3-Cyclohexadiene können leicht zu Benzolderivaten oxidiert werden. Von ODA wurde das dem 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (**64**) ähnliche 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) mit DDQ zum phenylsubstituierten Benzocyclobuten 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**163**) oxidiert (Abbildung 3.17.).^[84] Eine ähnliche Reaktion wurde in dieser Arbeit mit 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) und Tetrachlor-*p*-benzochinon durchgeführt, wobei ausschließlich Ausgangsstoff isoliert werden konnte. Das

Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-System (**68**) ist demnach relativ resistent gegenüber einer Oxidation zum Benzocyclobuten. Aus der Röntgenstruktur (Abbildung 3.16.) ist der Grund dafür leicht zu erkennen: Zwischen den Ebenen des Cyclobutanringes und des Cyclohexadienringes im Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) besteht ein Winkel von 65.47°. Für die Ausbildung eines Benzocyclobutens muss die gesamte Struktur eingeebnet werden, was offenbar nur mit einem starken Oxidationsmittel wie 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) erreicht werden kann (Abbildung 3.17.).^[84]

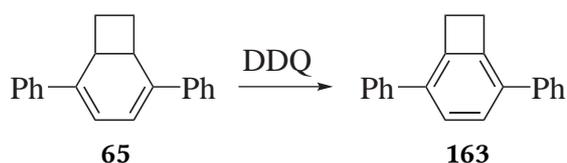


Abbildung 3.17.: Oxidation von 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) mit DDQ^[84]

Das Diensystem der 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene (**80**) reagiert leicht als 1,3-Dien,^[151] was z. B. von ERDEN in der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ als Dienophil ausgenutzt wurde (Abbildung 3.18.).^[42]

Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ kann in zwei Formen vorkommen: Beim energiereicheren $^1\Sigma_g$ -Zustand befinden sich die Elektronen mit parallelem Spin in beiden π^* -Orbitalen, während beim energetisch günstigeren $^1\Delta_g$ -Zustand die gepaarten Elektronen sich in einem π^* -Orbital befinden. Der $^1\Sigma_g$ -Zustand wandelt sich relativ schnell in den $^1\Delta_g$ -Zustand um. Erzeugt wird Singulett-Sauerstoff meistens durch Bestrahlung von Triplett-Sauerstoff in der Lösung eines geeigneten Farbstoffes wie Eosin oder Methyleneblau oder durch Zersetzung eines Peroxids, z. B. durch Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Natriumhypochlorit.^[152,153]

Von John Basada aus dem Arbeitskreis von Prof. ERDEN konnte diese Versuche auf die substituierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **65**, **146** und **68** übertragen werden (Abbildung 3.19.).* Dabei verläuft die Reaktion stereoselektiv: Die Peroxidgruppe wird ausschließlich

*Persönliche Mitteilung von Prof. Ihsan ERDEN, San Francisco State University, 2012.

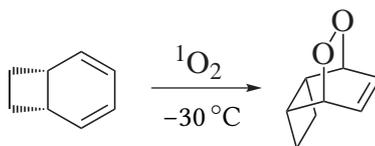
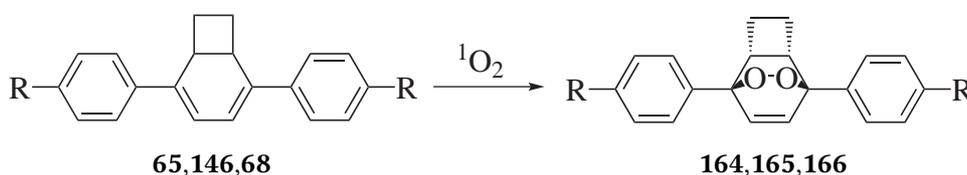


Abbildung 3.18.: Diels-Alder-Reaktion zwischen Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien und Singulett-Sauerstoff^[42]

in *anti*-Stellung zum Cyclobutanring addiert. In der Röntgenstruktur von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) (Abbildung 3.16.) ist erkennbar, dass der Cyclobutanring eine große sterische Hinderung für eine Addition in *syn*-Position bewirken würde.



R = H (88%), Br (73%), NO₂ (64%)

Abbildung 3.19.: Diels-Alder-Reaktion zwischen 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien ((**65**), R = H), 2,5-Bis(4-bromphenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien ((**146**), R = Br) bzw. 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien ((**68**), R = NO₂) und Singulett-Sauerstoff

Von den gebildeten Endoperoxiden **164** (R = -H), **165** (R = -Br) und **166** (R = -NO₂) konnte im Fall des unsubstituierten Endoperoxids **164** mit Diimid die Doppelbindung zu einem stabileren 1*R*,2*R*,5*S*,6*S*-1,6-Diphenyl-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan (**167**) reduziert werden (Abbildung 3.20.). Der Cyclobutanring wirkt ähnlich wie bei der Diels-Alder-Cycloaddition abschirmend auf eine Seite der Doppelbindung des Sechsrings. Aufgrund des konzertierten Verlaufs sollte die Reduktion mit Diimid auch in Gegenwart der polaren Doppelbindungen der Nitrogruppen von **166** erfolgreich verlaufen. Eine ähnliche Reduktion zum gesättigten Endoperoxid in Gegenwart polarer reduzierbarer Doppelbindungen in Form von Carboxyl- und Estergruppen wurde von STRATAKIS *et al.* bereits an polar substituierten Ascaridolderivaten durchgeführt.^[154]

Es sind weitere Reaktionen denkbar, mit denen die Produkte **164**, **165** und **166** durch

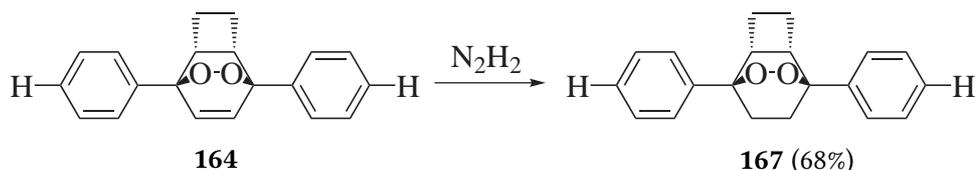


Abbildung 3.20.: Reduktion des Endoperoxids **164** mit Diimid zum stabileren **167**

Reaktion an nur einer Seite der Doppelbindung derivatisiert werden könnten (Abbildung 3.21.). Möglich sind Oxidationen zu einem vicinalen Diol **168** oder einem Epoxid **169**. Die Reaktion zu einem vicinalen Diol **168** könnte dabei die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder DMSO erhöhen, indem einerseits Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel ausgebildet werden können und andererseits die Moleküle schwerer kristallisieren sollten. Die Reaktivität gegenüber *Plasmodium falciparum* kann dadurch jedoch abgeschwächt werden.^[9] Epoxide sollten wegen der sterischen Hinderung des Cyclobutanringes eher in *exo*- als in *endo*-Stellung zur Peroxidbrücke gebildet werden. Bei bicyclischen Endoperoxiden sind *endo*-Epoxide wirksamer als *exo*-Epoxide, für die Epoxide von tricyclischen Endoperoxiden sind jedoch noch keine Wirkungen bekannt.^[9]

Mit einem Singulett-Carben könnten stärker gespannte Moleküle **170** dargestellt werden, deren Peroxidbrücke ebenso wie bei Epoxiden **169** stärker abgeschirmt ist. Epoxide **169** könnten auch nucleophil geöffnet werden, was eine zusätzliche Reaktionsmöglichkeit mit organischen Geweben eröffnet. Ein Einsatz der Endoperoxide als Dien in weiteren Diels-Alder-Reaktionen kann zu komplexeren Ringsystemen **171** führen. Auch eine Cycloreversion zu den Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen **65**, **146**, **68** kann stattfinden – diese Reaktion trägt sicherlich zur reduzierten Stabilität der Endoperoxide **164**, **165** und **166** gegenüber dem gesättigten Peroxid **167** bei.

Bei allen vorgeschlagenen Derivatisierungen der Doppelbindungen des Endoperoxides unter Erhalt der Peroxobrücke sollte aufgrund der tetrasubstituierten Brückenkopf-Kohlenstoffatome die Aktivität gegenüber *Plasmodium falciparum* hoch sein. Eine elektronenziehende Substitution an 9,10-Position führte in den Studien von TILLEY *et al.* zu geringerer

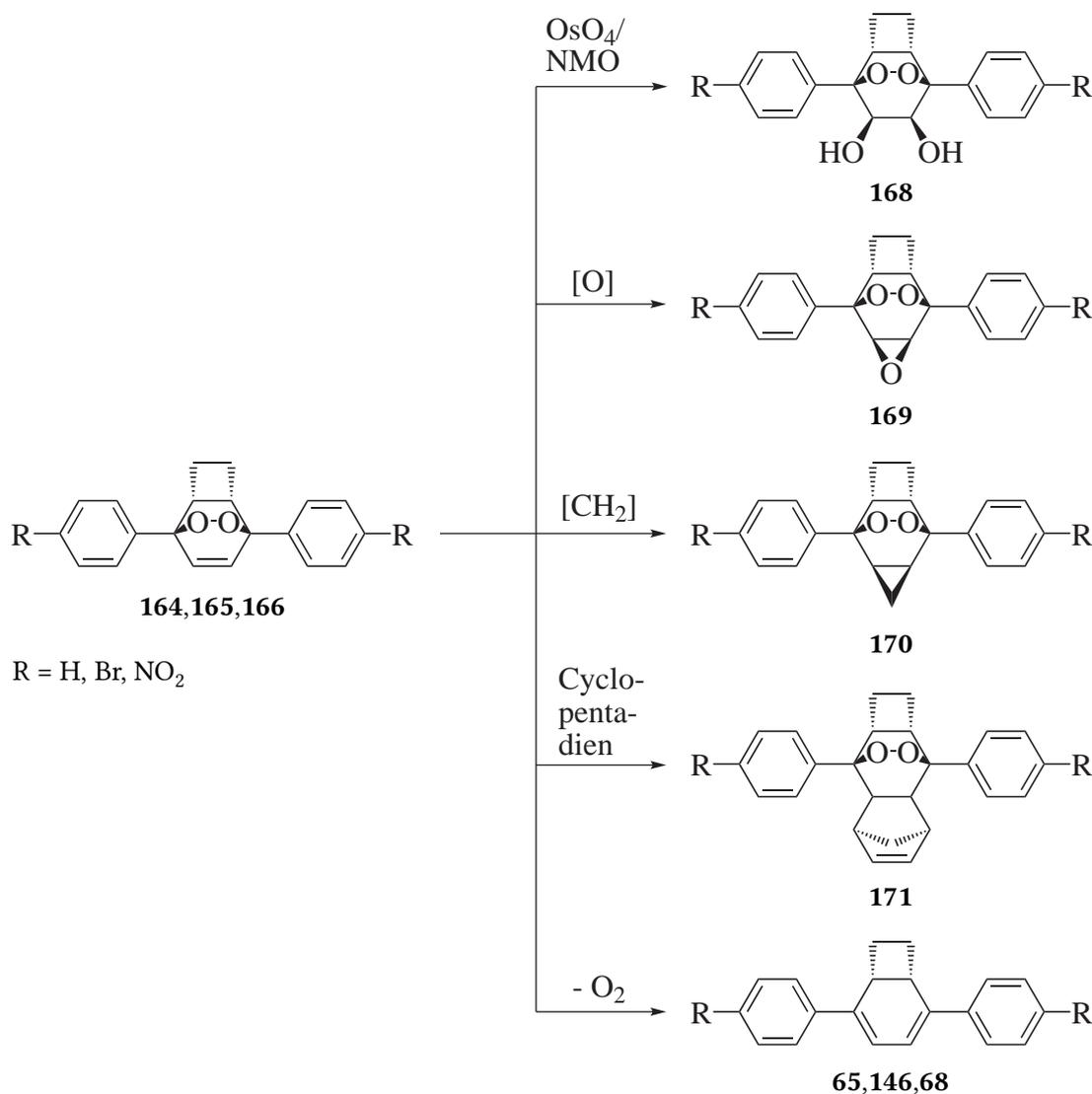
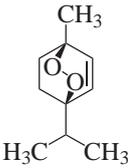
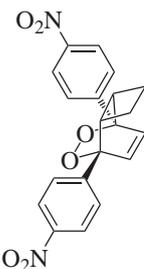
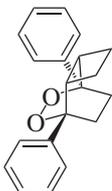


Abbildung 3.21.: Mögliche Reaktionen der Endoperoxide **164**, **165** und **166**

Aktivität, weshalb für eine verbesserte Wirksamkeit eine Epoxidbildung oder eine [2+1]- bzw. [4+2]-Cycloaddition mit einem elektronisch neutralen oder elektronenreichen Reaktionspartner bevorzugt werden sollten.^[9] Die Stabilität der Peroxidbrücke sollte durch sterisch hindernde Substituenten erhöht werden. Die Reaktivität der Peroxidgruppe kann so nicht nur durch die Phenylreste mit deren verschieden starken elektronischen Einflüssen gesteuert werden, sondern auch durch sterische Abschirmung und elektronische Einflüsse in 9,10-Position.

3. Heck-Reaktionen

Tabelle 3.4.: Ergebnisse der Tests der Endoperoxide auf Wirksamkeit gegen *Plasmodium falciparum*

Struktur	Bezeichnung	Wirksamkeit IC ₅₀ [μmol · L ⁻¹]	Wirksamkeit IC ₅₀ [μg · mL ⁻¹]
	Ascaridol (10)	0.36 ± 0.04 ^[9]	0.06 ± 0.01
	1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>S</i> -1,6-Diphenyl-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0 ^{2,5}]-dec-9-en (164)	2.55 ± 0.31	0.74 ± 0.09
	1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>S</i> -1,6-Bis(4-bromophenyl)-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0 ^{2,5}]dec-9-en (165)	1.87 ± 0.65	0.84 ± 0.29
	1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>S</i> -1,6-Bis(4-nitrophenyl)-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0 ^{2,5}]dec-9-en (166)	0.11 ± 0.02	0.042 ± 0.006
	1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>S</i> -1,6-Diphenyl-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0 ^{2,5}]-decan (167)	0.43 ± 0.04	0.13 ± 0.01

Die Endoperoxide **164**, **165**, **166** und **167** wurden im Arbeitskreis von Ingrid MÜLLER gegen den Malariaerreger *Plasmodium falciparum* getestet und zeigten eine Wirksamkeit, die im Bereich der Wirksamkeit von Ascaridol (**10**) liegt.[†] Am wirksamsten sind **166** mit etwas besseren Werten als Ascaridol und **167** mit etwas vergleichbaren Werten, während **164** und **165** weniger wirksam sind (Tabelle 3.4.).

Durch die Reduktion der Doppelbindung im Endoperoxid **164** zum gesättigten Peroxid **167** wird die Aktivität gegen *Plasmodium falciparum* ca. sechsfach verbessert. Beobachtet wurde der wirkungsverstärkende Effekt der Reduktion der Doppelbindung bereits von ŠOLAJA *et al.* bei Ascaridolderivaten.^[155] Die Autoren geben keine Begründung für dieses Verhalten an. Die Ursache für diesen Effekt sollte zum Teil in der oben angesprochenen fehlenden Möglichkeit zur Cycloreversion liegen. Ein anderer Grund kann darin liegen, dass ein bei der Zersetzung entstehendes tertiäres Kohlenstoffradikal in 1- bzw. 6-Position über die Doppelbindung allylisch delokalisiert ist und deshalb die Reaktivität dieses Radikals gegenüber z. B. der Zellmembran in den Lysosomen der Plasmodien herabgesetzt ist.

Mit der Einführung eines *p*-Phenylsubstituenten wird die Wirksamkeit ebenfalls verbessert, am stärksten durch eine Nitrogruppe (**166**). Wenn die substituierten Endoperoxide **165** und **166** ebenfalls an der Doppelbindung reduziert werden können, sollte ebenso wie bei **164** und **167** eine erhebliche Wirkverstärkung eintreten.^[155]

Mit Triplett-Sauerstoff $^3\text{O}_2$ reagieren die 2,5-diarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **65**, **146** und **68** in anderer Weise: Die Substanzen bildeten innerhalb weniger Stunden in Lösung ein Polymer, dessen Stoffmenge dem in der Lösung enthaltenen Sauerstoff entsprach. Wurde kein weiterer Sauerstoff in das Lösungsmittel eingebracht, blieb die restliche Substanz stabil. Wahrscheinlich wurde ein polymeres Peroxid gebildet, was durch die vorhandenen allylischen Brückenkopf-Wasserstoffatome (H-1 und H-6 des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens in Abbildung 3.18.) besonders leicht vonstatten geht. Zahlreiche Beispiele dieser Reaktionen sind bereits bekannt, z. B. als Aushärten von trocknenden Ölen oder (synthe-

[†]Persönliche Mitteilung von Dr. Ingrid MÜLLER, Bernhard-Nocht-Institut Hamburg, 2012.

tisch erwünscht) bei der Autoxidation von Tetralin.^[156]

Sobald eine *para*-Substitution der Phenylringe vorlag, waren die Produkte schwer löslich und fielen bereits während der Reaktion im Reaktionsgefäß aus. Unter den Reaktionsbedingungen nach LAROCK fielen zusätzlich beim Abkühlen des Reaktionsgefäßes die zugesetzten Salze (Kaliumacetat (**156**) und Tetrabutylammoniumchlorid (**154**)) aus, was Produkt zurückhielt. Wenn dann ausschließlich die abdekantierte flüssige Phase aufgearbeitet wurde, konnten nur geringe Mengen Produkt erhalten werden. Durch Zugabe von zusätzlichem Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur nur wenig weiteres Produkt gelöst, erst beim Erhitzen auf die ursprüngliche Reaktionstemperatur verbesserte sich dessen Löslichkeit.

Die Schwerlöslichkeit und die relativ schnelle Autoxidation unter nicht-inerten Bedingungen machten die übliche Aufarbeitung von Heck-Reaktionen – Hydrolyse, Extraktion und nach Trocknung säulenchromatographische Reinigung – bei den 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen (**80**) schwierig, da sie zu einer erheblichen Verringerung der Ausbeute, insbesondere durch Polymerbildung, führten. Für eine verbesserte Aufarbeitung wurde nach Abschluss der Reaktion die Lösungsmittelmenge im Reaktionsgefäß auf mindestens das doppelte Volumen aufgefüllt und erhitzt, bis alle Substanz gelöst war. Danach konnte für die säulenchromatographische Aufarbeitung die heiße Lösung direkt auf die vorbereitete Säule gegeben werden und langsam unter dem jeweils höchstmöglichen Druck mit Laufmittel ansteigender Polarität, von Petrolether bis Essigester, gereinigt werden. Der höchstmögliche Druck trug zusammen mit der langsamen Fließgeschwindigkeit dazu bei, dass die auf dem Kieselgel ausfallende Substanz in Lösung gebracht wurde und als saubere Substanz die Säule passierte. Zusammen mit den verbesserten Reaktionsbedingungen konnte so bei den bisarylierten Produkten die Ausbeute erheblich gesteigert werden.

3.2.2.3. Arylierung von 1,3-Cyclohexadien (84)

1,3-Cyclohexadien (**84**) reagierte unter den Reaktionsbedingungen nach LAROCK ähnlich gut wie 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**). Die Ausbeute ist offenbar ebenfalls stark von der *para*-Substitution des Aromaten abhängig: Wie bereits von der Umsetzung mit (**85**) bekannt, lieferte R = -H die besten Ausbeuten (Tabelle 3.5.), gefolgt von R = -NO₂ (Tabelle 3.7.) und R = -Br (Tabelle 3.6.). Wurden die Reaktionen unter den Reaktionsbedingungen nach LAROCK durchgeführt, konnte eine erhebliche Verkürzung der Reaktionszeiten festgestellt werden (z. B. von 17 d auf 6 d, Tabelle 3.7., Zeilen 1 und 2).

Generell ist offenbar die Reaktionsdauer kürzer als beim Einsatz von 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**): Bereits nach 3 d Reaktionsdauer konnten die Monoarylierungsprodukte 1-(4-Bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (**172**) und 1-(4-Nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (**173**) (Tabelle 3.6. und Tabelle 3.7., jeweils Zeile 3) isoliert werden, verglichen mit 25 d Reaktionsdauer für die Reaktion zu 6-(4-Bromphenyl)cycloocta-2,4-dienolacetat (**161**) (Tabelle 3.2., Zeile 2). Eine Verlängerung der Reaktionsdauer führte nur zu einer geringen Erhöhung der Ausbeute an monoaryliertem Produkt, jedoch zu einem höheren Anteil an bisaryliertem Produkt (Tabelle 3.6., Zeilen 2 und 3).

Gaschromatographisch waren geringe Mengen an Nebenprodukten feststellbar (Abbildung 3.22.). Es konnte sowohl die Reduktion des eingesetzten Aromaten zum Benzol, Brombenzol (**147**) und Nitrobenzol (**148**) beobachtet werden, als auch die Disproportionierung von monoaryliertem 1,3-Cyclohexadien **172** und **173** zu monoaryliertem Cyclohexen, monoaryliertem Cyclohexan und zu 4-substituiertem Biphenyl **176** und **177**. Bisaryliertes 1,3-Cyclohexadien **174** und **175** konnte oxidiert als disubstituiertes *p*-Terphenyl **150** und **151** gefunden werden. Auch die Homokupplung des eingesetzten Aromaten **140** und **101** zu 4,4'-disubstituierten Biphenylen **143** und **144** fand statt. Isoliert wurden davon die 4-substituierten Biphenyle 4-Brombiphenyl (**176**) und 4-Nitrobiphenyl (**177**). Die *p*-Terphenyle 1,4-Bis(4-bromphenyl)benzol (**150**) und 1,4-Bis(4-nitrophenyl)benzol (**151**) wur-

Tabelle 3.5.: Reaktion zwischen Iodbenzol (**96**) und 1,3-Cyclohexadien (**84**)

	Ansatzgröße (mmol)	Verhältnis Aren:Alken	Base ^c	Katalysatorsystem ^c	Reaktion	Reini- gung	Produkt
1	5	1.5:1	1.5 Äq TEA	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.11 Äq TPA, <i>abs.</i> DMF, 10 min bei 60 °C	^a , 4 d, 60 °C	^b	(290) (16%) (64) (22%)

^a 1. Alken, 2. Aren, 3. TEA ^b Extraktion, Trocknung mit Na₂SO₄, Säulenchromatographie (SiO₂) ^c Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge des Alkens

Tabelle 3.6.: Reaktion zwischen *p*-Bromiodbenzol (**140**) und 1,3-Cyclohexadien (**84**)

	Ansatzgröße (mmol)	Verhältnis Aren:Alken	Base ^f	Katalysatorsystem ^f	Reaktion	Reini- gung	Produkt
1	5	1:1	3 Äq KOAc	0.005 Äq Pd(OAc ₂), 0.00125 Äq dppe, 0.2 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NCl, KOAc, ^a	^c , 7 d, 80 °C	^e	(174) (5%)
2	5	1:5	3 Äq KOAc	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.025 Äq TPA, 1 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NBr, KOAc, ^a	^c , 6 d, 80 °C	^e	(172) (6%)
3	5	1:5	3 Äq KOAc	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.025 Äq TPA, 1 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NCl, KOAc, ^a	^c , 3 d, 80 °C	^e	(172) (8%)

^a Lösungsmittel: *abs.* DMF, rühren für 10 min bei 80 °C ^c 1. Aren, 2. Alken

^e Säulenchromatographie (SiO₂) des Reaktionsgemisches ohne vorherige Aufbereitung

^f Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge des Alkens

Tabelle 3.7.: Reaktion zwischen *p*-Bromnitrobenzol (**101**) und 1,3-Cyclohexadien (**84**)

	Ansatzgröße (mmol)	Verhältnis Aren:Alken	Base ^f	Katalysatorsystem ^f	Reaktion	Reini- gung	Produkt
1	1	1.5:1	1.5 Äq TEA	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.11 Äq TPA, ^b	^d , 17 d, 60 °C	^e	(175) (5%)
2	5	1:5	3 Äq KOAc	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.025 Äq TPA, 1 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NBr, KOAc, ^a	^c , 6 d, 80 °C	^e	(175) (14%, 66% Reinheit) ^g (173) (25%, 90% Reinheit) ^g
3	5	1:5	3 Äq KOAc	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.025 Äq TPA, 1 Äq (<i>n</i> -Bu) ₄ NCl, KOAc, ^a	^c , 3 d, 80 °C	^e	(173) (21%, 90% Reinheit) ^g

^a Lösungsmittel: *abs.* DMF, rühren für 10 min bei 80 °C

^b Lösungsmittel: *abs.* DMF, rühren für 20 min bei 60 °C ^c 1. Aren, 2. Alken ^d 1. Alken, 2. Aren, 3. TEA

^e Säulenchromatographie (SiO₂) des Reaktionsgemisches ohne vorherige Aufbereitung

^f Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge des Alkens

^g Nach säulenchromatographischer Reinigung auf AgNO₃-modifiziertem Kieselgel

Tabelle 3.8.: Reaktion zwischen *p*-Bromphenyldimesitylboran (**141**) und Ethylacrylat (**99**)

	Ansatzgröße (mmol)	Verhältnis Aren:Alken	Base ^f	Katalysatorsystem ^f	Reaktion	Reini- gung	Produkt
1	1	1.5:1	1.5 Äq TEA	0.025 Äq Pd(OAc ₂), 0.11 Äq TPA, ^b	^d , 12 d, 60 °C	^e	(153) (100%)

^b Lösungsmittel: *abs.* DMF, rühren für 20 min bei 60 °C ^d 1. Alken, 2. Aren, 3. TEA

^e Säulenchromatographie (SiO₂) des Reaktionsgemisches ohne vorherige Aufbereitung

^f Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge des Alkens

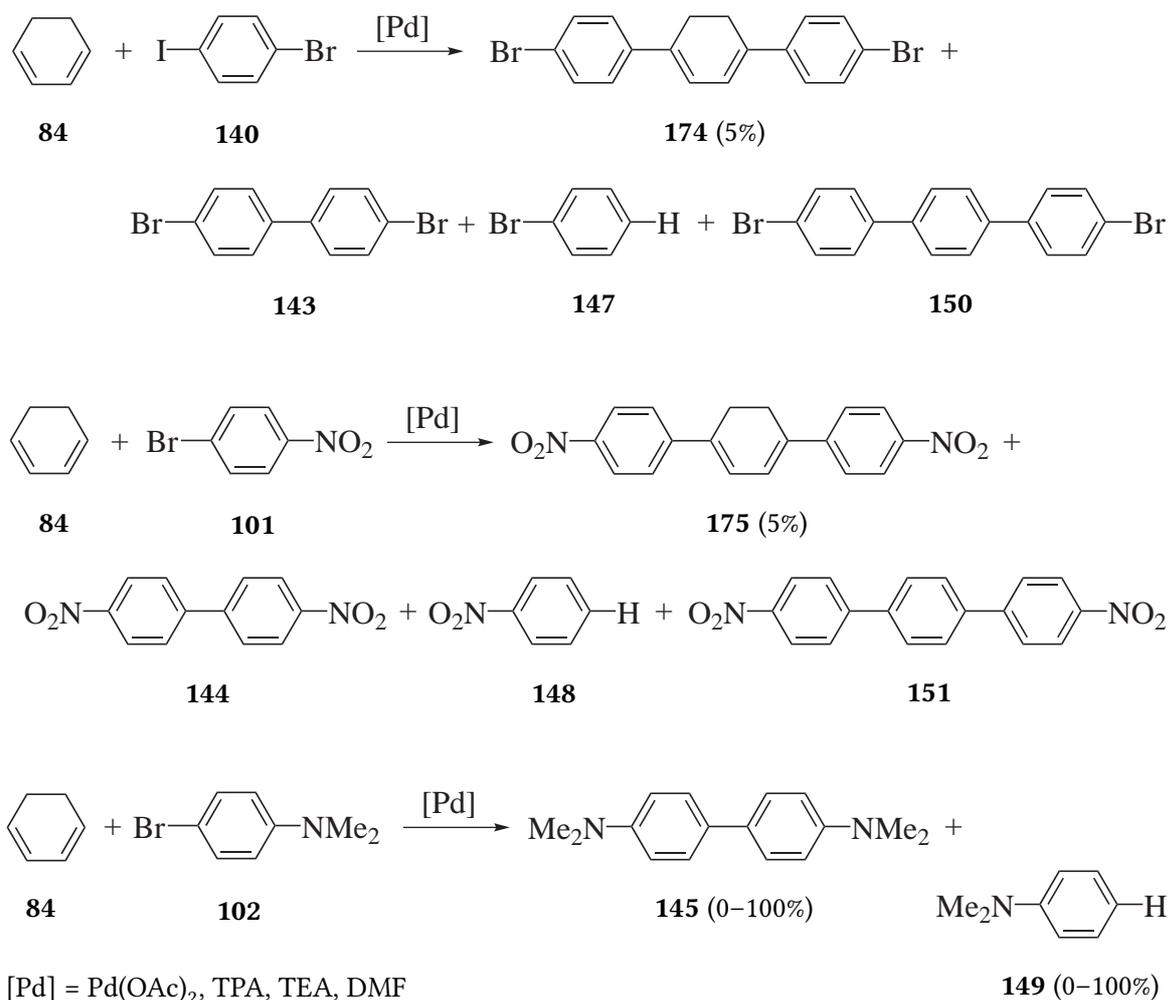


Abbildung 3.22.: Erwünschte Hauptprodukte und isolierte bzw. gaschromatographisch nachgewiesene Nebenprodukte der Heck-Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien (**84**)

den stets in Verbindung mit den bisarylierten Cyclohexadienen **174** und **175** NMR-spektroskopisch identifiziert.

Die Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien (**84**) zu Cyclohexan (**178**), Cyclohexen (**179**) und Benzol (**180**) bei Kontakt mit Palladium- oder Platinschwarz oder beim Erhitzen ist seit längerem bekannt (Abbildung 3.23).^[157] Die dargestellte Reaktion verläuft so stark exotherm, dass selbst bei Durchführung bei Raumtemperatur das Cyclohexa-1,3-dien (**84**) sofort zu sieden beginnt (Sdp. 80 °C). Bei einer Heck-Reaktion werden geringe Mengen (2,5–5 mol%) von Pd(0) als Katalysator eingesetzt, weshalb sich entsprechende Ver-

luste durch ausfallendes Palladiumschwarz kaum vermeiden lassen. Nicht umgesetztes 1,3-Cyclohexadien (**84**) kann im Injektor bei einer Temperatur von 250 °C als Oxidationsmittel für die arylierten Cyclohexadiene wirken. Cyclohexan (und Benzol) wurden standardmäßig im GC nicht erfasst, da sich die entsprechenden Peaks im Lösungsmittelbereich befinden.



Abbildung 3.23.: Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien (**84**) beim Überleiten über Palladiumschwarz bei Raumtemperatur.^[157]

3.2.2.4. Besonderheiten bei der Aufarbeitung der Cyclohexadienderivate aus den Reaktionsgemischen

Die bisarylierten 1,3-Cyclohexadiene **174** und **175** sind ähnlich löslich wie die 1,3,5-Cyclooctatriene **146** und **68**: 1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (**174**, R = -Br) und 1,4-Bis(4-nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (**175**, R = -NO₂) sind schwerlöslich, 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (**64**, R = -H) löst sich hingegen gut in Hexan, Essigester oder DMF. Deshalb wurden sie mit derselben verbesserten Aufarbeitungsmethode wie bei den bisarylierten 1,3,5-Cyclooctatrienen **146** und **68** isoliert: Die Reaktionslösung wurde mit zusätzlichem Lösungsmittel versetzt, auf die ursprüngliche Reaktionstemperatur erhitzt und nach Lösung aller Bestandteile direkt säulenchromatographisch gereinigt. Damit konnten sowohl die mono- (**172** und **173**) als auch die bisarylierten Produkte (**174** und **175**) erhalten werden.

Nach der ersten säulenchromatographischen Reinigung wurden die mono- und bisarylierten Produkte **172**, **174**, **173** und **175** immer im Gemisch mit deren oxidierten Varianten **176**, **150**, **177** und **151** erhalten. Eine weitere Auftrennung war mit konventionellen festen Phasen (Kieselgele, Aluminiumoxide) nicht möglich, da die R_f-Werte sich nicht (**172** und **176**) bzw. nicht ausreichend (**173** und **177**) voneinander unterschieden. Eine Tren-

nung mithilfe der physikalischen Eigenschaften, wie Destillation oder Umkristallisation, war ebenfalls nicht möglich. Die Differenz der Molmassen beträgt nur 2, und bis auf die Anzahl der Doppelbindungen/die Aromatizität sind keine weiteren funktionellen Gruppen verändert worden.

Für die Trennung zweier Stoffe, die sich nur in der Anzahl der Doppelbindungen voneinander unterscheiden, bietet sich Silbernitrat als Trennmittel an. Es bildet mit Alkenen zahlreiche Komplexe, deren Stabilität teilweise so hoch ist, dass z. B. 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (**181**), geschüttelt mit einer wässrigen Silbernitratlösung, schwerlösliche Kristalle bildet, die einfach abfiltriert werden können.^[158] Auch bei 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) ist eine Komplexbildung mit Silbernitrat bekannt, die zur Trennung von 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**31**) genutzt wird.^[144] Mit Aromaten wie Benzol werden ähnlich stabile Komplexe dagegen nicht gebildet.^[159] Die Verwendung von Silbernitrat-impregniertem Kieselgel ist bei der Trennung von Terpengemischen erfolgreich angewendet worden.^[160]

Bei den Zielsubstanzen 1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (**174**) und 1,4-Bis(4-nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (**175**) hatte mit 6% Silbernitrat modifiziertes wasserarmes Kieselgel eine ausreichende Trennwirkung. Nachdem Tests auf entsprechend modifizierten Platten für die präparative Dünnschichtchromatographie erfolgreich verliefen, wurde für eine einfachere Isolierung der Zielsubstanzen im Anschluss an die Trennung auf säulenchromatographische Reinigung umgestellt. Hierbei war die Wasserarmut des modifizierten Kieselgels für eine ausreichende Trennleistung wichtig.

1-(4-Bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (**172**) und 1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (**174**) ließen sich damit vollständig von 4-Brombiphenyl (**176**) bzw. von 1,4-Bis(4-bromphenyl)benzol (**150**) trennen. Bei den Nitroverbindungen (**173** und **175**) konnte nach der Entfernung des Laufmittels ¹H-NMR-spektroskopisch eine unvollständige Trennung festgestellt werden. Bei der Trennung von 1-(4-Nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (**173**) und 4-Nitro-

biphenyl (**177**) konnten 10% des Biphenyls **177** nicht entfernt werden, bei 1,4-Bis(4-nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (**175**) von 1,4-Bis(4-nitrophenyl)benzol (**151**) betrug die Reinheit nach dem Entfernen des Laufmittels 66% des Diens **175**. Die Trennung auf der Säule war vollständig (DC-Kontrolle mit Silbernitrat-modifizierten DC-Folien), weshalb die nach dem Verlassen der Säule durch das Lösungsmittel absorbierten Mengen Sauerstoff ausgereicht haben müssen, um unter leicht erhöhten Temperaturen eine Oxidation des Cyclohexadienringes zu bewirken.

Die Reaktion des 1,4-bisarylierten 1,3-Cyclohexadienringes als Dien in Diels-Alder-Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff ist bekannt.^[161] Mit Lösungen, die Triplett-Sauerstoff enthalten, konnte im Gegensatz zu 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen **80** kein Polymer erhalten werden, offenbar weil statt einer Peroxidbildung die Oxidation zu arylierten Aromaten (Biphenyle **176** und **177** bzw. *p*-Terphenyle **150** und **151**) stattfand.

3.2.3. Umsetzung von *p*-Bromphenyldimesitylboran (**141**)

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1.1 angesprochen, reagierte *p*-Bromphenyldimesitylboran (**141**) mit Ethylacrylat (**99**) ausgezeichnet unter den Arbeitskreisbedingungen (Tabelle 3.8. auf Seite 69). Diese Reaktion ließ sich jedoch nicht auf 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) und 1,3-Cyclohexadien (**84**) übertragen. Der größte Teil des Ausgangsstoffes **141** reagierte sowohl unter Arbeitskreisbedingungen als auch unter modifizierten Reaktionsbedingungen nach LAROCK nicht mit den Cycloalkenen **84** und **85**.

3.3. Zusammenfassung

Nach der Modifizierung der Heck-Reaktionen bei den Reaktionsbedingungen einerseits, und bei der Methode der Aufarbeitung andererseits, gelang es, mono- (**161**, **172** und **173**) und bisarylierte (**64**, **174**, **175**, **65**, **146** und **68**) Produkte der Reaktion zwischen ver-

schieden substituierten Benzolderivaten (**96**, **140** und **101**) und 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) bzw. 1,3-Cyclohexadien (**84**) darzustellen. Das Monoarylierungsprodukt **161** zwischen 1,3,5-Cyclooctatrien (**85**) und 4-Bromiodbenzol (**140**) war dabei nur als Additionsprodukt mit Essigsäure isolierbar. Die Substanzen sind, sobald der Arylrest in 4-Position substituiert ist, schwerlöslich. Sie sind sauerstoffempfindlich – bisarylierte Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **80** bildeten mit Triplett-Sauerstoff polymere Peroxide, während mono- und bisarylierte 1,3-Cyclohexadiene **172**, **173**, **64**, **174** und **175** zu mono- und bisarylierten Benzolderivaten **176**, **177**, **150** und **151** oxidiert wurden.

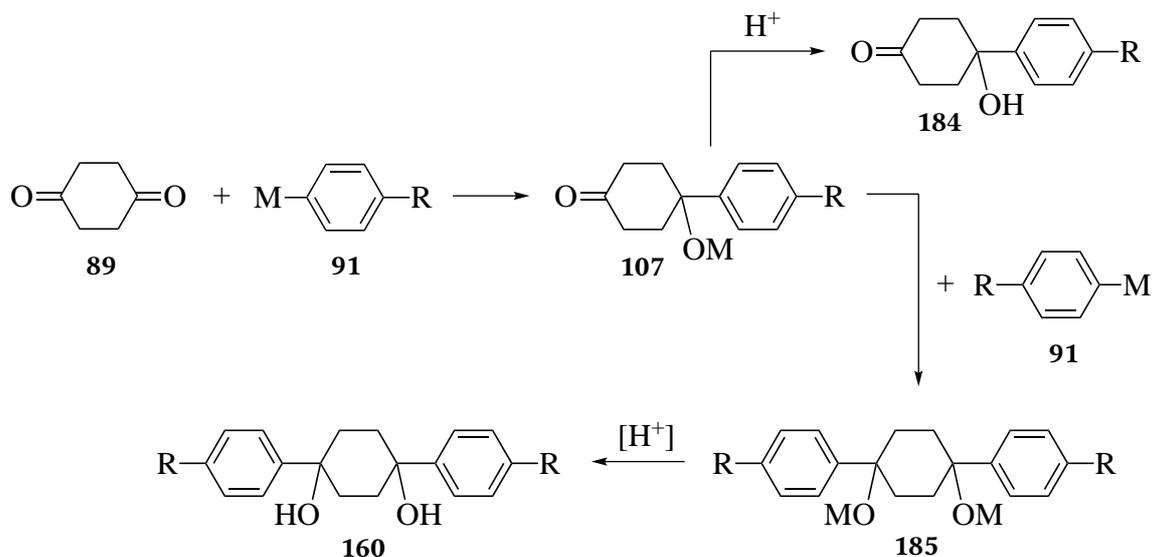
4. Reaktionen mit 1,4-Cyclohexandion

Zur gezielten Synthese ungleich arylierter cyclischer *push-pull*-Verbindungen sollte 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit Metallorganyle umgesetzt werden (Abbildung 4.1.). Die Synthese von 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (**64**) aus Phenyllithium bzw. Phenylmagnesiumbromid (**91**) wurde erstmals 1968 von COURTOT *et al.* durchgeführt.^[89,90,95,162] Während die Darstellung von 4-(4-Bromphenyl)-4-hydroxycyclohexanon (**182**) und 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon (**183**) über mehrere Stufen bereits beschrieben wurde,^[163,164] sind entsprechende einstufige Synthesen der γ -Hydroxyketone **184** nicht bekannt. Auch die entsprechenden Dirole **160** wurden bisher noch nicht synthetisiert.

4.1. Umsetzung von Phenyllithium mit Cyclohexanonen

Zunächst stand die Umsetzung zu Cyclohexa-1,4-diolen (**160**) bzw. Cyclohexa-1,3- und 1,4-dienen mit zwei identischen Arylsubstituenten im Vordergrund (Abbildung 4.1.), um einerseits eine Ergänzung zu den Heck-Reaktionen zu liefern und andererseits den Weg für die Darstellung der Dirole mit nicht identischen Arylsubstituenten zu ebnet. Die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid bzw. Phenyllithium (**91**) mit 1,4-Cyclohexandion (**89**) wurde beispielhaft für die anderen Reste durchgeführt. Anschließend sollten die gewonnenen Methoden auf Phenylmetallverbindungen mit $R = -NMe_2, -Br, -BMes_2$ übertragen werden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde in dieser Arbeit darauf gelegt, die Reaktivität von



R = -H, -Br, -NMe₂

M = -Li, -MgBr

Abbildung 4.1.: Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit Metallorganen **91**

1,4-Cyclohexandion (**89**) in Bezug auf die später verwendeten Reste abzuschätzen (Tabelle 4.1.). Die Reaktionen von Phenyllithium (**186**) mit 1,4-Cyclohexandion (**89**) und 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal (**187**) selbst sind zwar schon längere Zeit bekannt (Abschnitt 2.2.2., S. 30), allerdings sind die Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen nicht besonders gut für Brom- und Dimethylaminoreste geeignet. So wird entweder das Lithiumorganyl in großem Überschuss eingesetzt,^[84,89] was bei 4-Bromphenyllithium (**188**) zur Bildung von Polyphenylenen führen sollte, die am Cyclohexylrest gebunden vorliegen, oder die Aufarbeitung ist sehr sauer (HBr_(g) bzw. H₂SO₄ 50%),^[89,90,95] was bei elektronenreichen Basen wie 4-(Dimethylamino)benzylalkoholen (**189**) zur Eliminierung der Hydroxygruppe unter Bildung des Alkens führen kann. Eine Isolierung und Analyse von 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**190**, S. 90) oder 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon (**183**) wäre dann nicht mehr möglich. Deshalb ist eine Untersuchung hinsichtlich übertragbarer Synthesewege mit besseren Ausbeuten angebracht.

4.1.1. Reaktion zu Mono- und Dihydroxycyclohexanen

In Tabelle 4.1. auf Seite 78 sind die in Abbildung 4.2. dargestellten Synthesen zusammengestellt. Hervorzuheben ist, dass bei 1,4-Cyclohexandion (**89**) die zweite Ketogruppe offenbar schlechter als die erste reagiert, unabhängig von der Art der Reaktionsführung und/oder Aufarbeitung (Zeilen 3, 4, 6, 7). Selbst bei Einsatz von 2.2 Äq Phenyllithium (**186**) konnte noch 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (**112**) isoliert werden (Zeile 10). Dieses Verhalten wurde bereits beschrieben, jedoch ohne Erklärung.^[84,98]

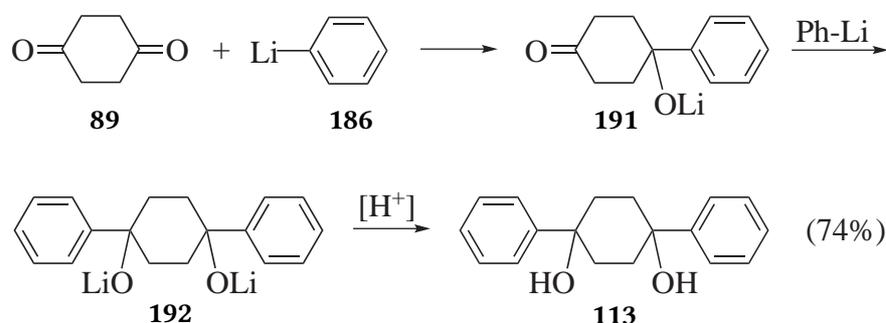


Abbildung 4.2.: Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit Phenyllithium (**186**)

4.1.1.1. Unvollständige Umsetzung beider Ketogruppen von 1,4-Cyclohexandion

Die Reaktion wurde bei Konzentrationen von 0.014 bis 0.45 M (bezogen auf 1,4-Cyclohexandion (**89**)) durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass mit höheren Konzentrationen (Tabelle 4.1., Zeilen 1, 6, 10) die Gesamtausbeute geringer wird.

In den für die Reaktion mit Phenyllithium (**186**), 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**), 4-Bromphenyllithium (**188**) und 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium (**194**) gewählten Reaktionsmedien (THF, Et₂O, *n*-Hexan/TMEDA bei substituierten Phenylresten, dargestellt in Tabellen 4.4., 4.5., 4.6.) ist bei ausreichenden Konzentrationen die Bildung von Lithiumalkoxid-Oligomeren möglich.^[165,166] Diese Oligomere sind je nach Lösungsmittel schwerlöslich und können nach der Umsetzung einer Ketogruppe des 1,4-Cyclohexandions (**89**) die Reaktionsgeschwindigkeit einer weiteren Reaktion mit Phenyllithium herabsetzen. Bei ge-

Tabelle 4.1.: Umsetzung von Cyclohexanonen mit Phenyllithium nach Abbildung 4.2.

	R	M	Reagenz	Reaktion	Reinigung	Produkt	Ausbeute
1	-H	-Li	Li	0.24 M, 0–25 °C	Säulenchromatographie	1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (113)	74%
2	-H	-Li	-	0.24 M, 0 °C (2 h), RT (48 h)	Umkristallisation aus CH ₂ Cl ₂	1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (113)	15% (4:1 <i>trans/cis</i>)
3	-H	-Li	<i>n</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^a ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.31 M (1 h), RT (12 h)	H ₂ O ^d , Umkristallisation aus Aceton	1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (113)	4%
4	-H	-Li	<i>n</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^a ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.45 M (1 h), RT (12 h)	H ₂ O ^d , Umkristallisation aus Aceton	4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (112)	7%
5	-H	-Li	<i>n</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^b ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.029 M (1 h), TFAA, 10–25 °C (12 h)	H ₂ O ^d , Umkristallisation aus Ethanol	1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (64)/ 1,4-Diphenylcyclohexa-1,4-dien (199) 2,6:1	>99%

^a THF, -78 °C (30 min) ^b Et₂O, -20 °C (5 min) ^c THF, -40 °C (3 h) ^d anschließend Extraktion und Trocknung mit Na₂SO₄

Tabelle 4.1.: Umsetzung von Cyclohexanonen mit Phenyllithium nach Abbildung 4.2. (Fortsetzung)

	R	M	Reagenz	Reaktion	Reinigung	Produkt	Ausbeute
6	–H	–Li	<i>n</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^a ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.31 M (1 h), TMSCl, RT (12 h)	H ₂ O ^d , Säulenchromatographie, Umkristallisation aus Methanol	1,4-Diphenyl-1,4-bis-(trimethylsilyloxy)cyclohexan (202)	28%
7	–H	–Li	<i>n</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^a ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.45 M (1 h), TMSCl, RT (12 h)	H ₂ O ^d , Säulenchromatographie	4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)cyclohexanon (201)	78%
8	–H	–Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^c ; 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal (187), 0.31 M (1 h), RT (3 d)	NH ₄ Cl ^d , 3 × Umkristallisation aus Cyclohexan	8-Phenyl-1,4-dioxaspiro-[4.5]decan-8-ol (212)	50%
9	–H	–Li	–	1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal (187), 0.014 M, Rückfluss (1.5 h)	HCl 50% ^d , Säulenchromatographie, Umkristallisation aus Cyclohexan	4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (112)	10%
10	–H	–Li	–	1,4-Cyclohexandion (89), 0.05 M, –78 °C (1 h)	NH ₄ Cl ^d , Säulenchromatographie	1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (113) 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (112)	76% (5:1 <i>trans/cis</i>) 27%
11	–H	–Li	–	1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal (187), 0.02 M, –78 °C (1 h)	NH ₄ Cl ^d , Säulenchromatographie	8-Phenyl-1,4-dioxaspiro-[4.5]decan-8-ol (212)	89%

^a THF, –78 °C (30 min) ^b Et₂O, –20 °C (5 min) ^c THF, –40 °C (3 h) ^d anschließend Extraktion und Trocknung mit Na₂SO₄

4. Reaktionen mit 1,4-Cyclohexandion

ringeren Konzentrationen war die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Der Anteil an 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (**112**) änderte sich dadurch jedoch nicht (Zeilen 1, 4, 10).

Zusätzlich zur Herabsetzung der Reaktivität einer Ketogruppe durch die Bildung von Lithiumalkoxid-Oligomeren ist ebenfalls die Aktivierung einer Ketogruppe durch Koordination an ein Lithiumion denkbar. Berechnete Reaktionsenthalpien (B3LYP, 6-31G*) für die Koordination eines Moleküls 1,4-Cyclohexandion (**89**) bzw. THF (**195**) an verschiedene Metallalkoxide **196** sind in Tabelle 4.2. angegeben. Die Reaktionsenthalpien für Lithium ($M = \text{Li}$) sind sich im Fall von THF ($-102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und 1,4-Cyclohexandion ($-106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ähnlich, so dass ein gebildeter Komplex relativ instabil gegenüber einem Ligandenaustausch am Lithiumatom sein sollte. Mit Grignard-Verbindungen ($M = \text{MgBr}$) verhält es sich ähnlich, mit der entsprechenden Schlosser-Base ($M = \text{K}$) sollte das Gleichgewicht zur Seite der Koordination von THF verschoben sein.

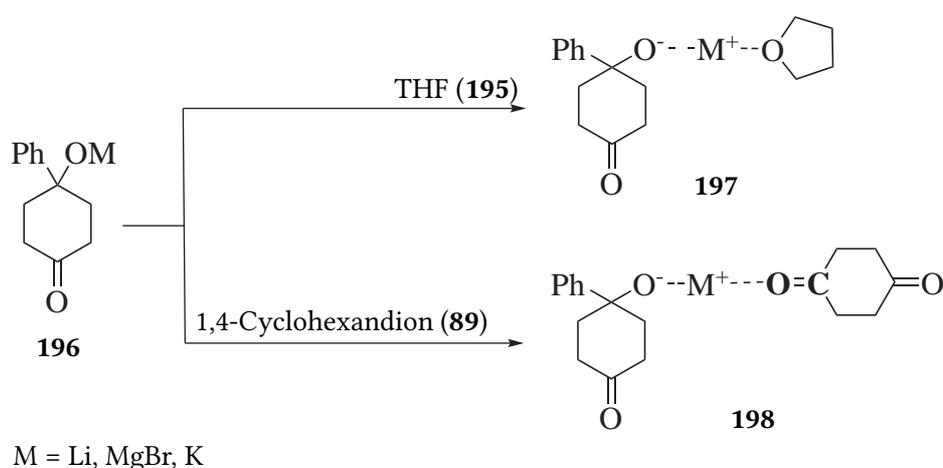


Abbildung 4.3.: Komplexierung eines Metallalkoxids **196** mit Cyclohexan-1,4-dion (**89**) bzw. Tetrahydrofuran (**195**)

Rechnerisch wird die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe durch die Koordination gefördert: Die Koordination des Keto-Sauerstoffs an ein Lithiumatom führt zu einer erhöhten positiven Partialladung am Keto-Kohlenstoffatom (Tabelle 4.2., Zeilen 2, 5). Dadurch ist dessen Elektrophilie erhöht, und es wird gegenüber dem Angriff von Nucleophilen wie

Tabelle 4.2.: Reaktionsenthalpien und Keto-Kohlenstoff-Partielladungen bei Koordination von Metall-Alkoxiden an 1,4-Cyclohexandion (**89**) zum Komplex **198** bzw. mit Tetrahydrofuran (**195**) zum Komplex **197** nach Abbildung 4.3.

Metall	Ligand	Reaktionsenthalpie (kJ · mol ⁻¹)	Kohlenstoff-Partielladung C=O (<i>e</i>)
Li	195	-101.54	-
Li	89	-105.79	+0.640
K	89	-75.71	+0.620
MgBr	89	-99.72	+0.662
-	89	-	+0.584

Phenyllithium (**186**) reaktiver als das Kohlenstoffatom einer unkomplexierten Ketogruppe.

Diese Hypothese wurde für Lithiumverbindungen überprüft. Gering konzentrierte Lösungen von Phenyllithium (**186**) in THF wurden mit 1,4-Cyclohexandion (**89**) in Gegenwart eines zwanzigfachen Überschusses an Lithiumsalzen umgesetzt (Tabelle 4.3.). Die dafür ausgewählten Salze waren LiCl, LiBr und LiClO₄, deren Konzentration durch die Löslichkeit des am schlechtesten löslichen Salzes (LiCl) im Lösungsmittel THF (**195**) bestimmt wurde. An möglichen Salzeffekten sollte die Aktivierung der Ketogruppe durch die Koordination eines Lithiumions überwiegen. Eine mögliche Koordination des Lithiumions an das Nucleophil **186** und in Folge dessen eine Verringerung von dessen Reaktivität sollte keinen Effekt haben, da durch den teilweise kovalentem Charakter der Kohlenstoff-Lithium-Bindung im Phenyllithium (**186**) keine Beeinflussung des Nucleophils durch einen Lithiumionen-Überschuss erfolgt. Die Salze wurden entsprechend der Härte des Anions ausgewählt: Erwartet wurde ein positiver Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei weichem ClO₄⁻ bis hin zu keinem oder einem negativen Effekt bei hartem Cl⁻. Insbesondere bei LiClO₄ ist bekannt, dass es Additionsreaktionen von Lithiumorganyle an Ketogruppen beschleunigt.

In Tabelle 4.3. ist erkennbar, dass unter den gewählten Bedingungen weder bei LiClO₄ noch bei LiCl ein positiver Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit feststellbar war. Die Reaktion war jeweils beendet, bevor die Reaktionstemperatur von -78 °C auf 25 °C angehoben

4. Reaktionen mit 1,4-Cyclohexandion

Tabelle 4.3.: Versuche mit 20 Äq Lithiumsalzen bei der Reaktion zwischen 1,4-Cyclohexandion (**89**) und Phenyllithium (**186**)

Verwendetes Salz	Reaktionsdauer	Aufarbeitung	1,4-Diphenylcyclohexadiengemisch 64,199 /1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (113) in % (GC-MS)	<i>p</i> -Terphenyl in % (GC-MS)
–	1 h	H ₂ SO ₄ 10%	95.3/97.0	4.7/3.0
–	1 h	NH ₄ Cl	112 : 27%, Diole: 113a 13%, 113b 63%, Σ = 76% (isoliert)	–
LiCl	1 h	H ₂ SO ₄ 10%	98.4	1.6
LiBr	2 h	H ₂ SO ₄ 10%	98.7	1.3
LiClO ₄	1 h	H ₂ SO ₄ 10%	0	100.0

wurde. Bei LiBr hingegen wurde eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

Nach wässriger Aufarbeitung konnte bei den Reaktionen ohne Salzzugabe und denen mit LiCl- und LiBr-Zusatz jeweils ein geringer Anteil an *p*-Terphenyl (**66**) nachgewiesen werden. *p*-Terphenyl (**66**) entsteht bei der Aufarbeitung, wenn eine Eliminierung von 1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (**113**) zu 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (**64**) bzw. 1,4-Diphenylcyclohexa-1,4-dien (**199**) stattfindet und anschließend die Diene **64** und **199** zum Terphenyl (**66**) oxidiert werden. Säurespuren im organischen Lösungsmittel sowie Wärmeeinwirkung beim Entfernen desselben können die Eliminierung beschleunigen. Die Anwesenheit eines oxidierenden Salzes (LiClO₄) führte zur vollständigen Oxidation und zum Nachweis von ausschließlich *p*-Terphenyl (**66**). Somit hatte die Zugabe von nichtoxidierenden Lithiumsalzen keine Auswirkungen auf die Produktverteilung.

4.1.1.2. Aufarbeitungsvarianten

Die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsgemisches hatte Auswirkungen auf die beobachteten Ausbeuten von 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (**112**) und 1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (**113**).

Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches erfolgt in der Literatur stets mit relativ starken Säuren ($\text{HBr}_{(g)}$, H_2SO_4 50%)^[89,90,95] und wurde in dieser Arbeit mit Wasser, gesättigter Ammoniumchloridlösung oder zehnpromzentiger Schwefelsäure durchgeführt. Wasser und Ammoniumchloridlösung sind ebenso wie Bromwasserstoffsäure und verdünnte/halbkonzentrierte Schwefelsäure azide genug, um ein Lithiumalkoholat **191** oder **192** (Abbildung 4.2.) zu protonieren. Der einzige Unterschied liegt im End-pH-Wert der wässrigen Phase nach der Hydrolyse: Bei Verwendung von H_2O ist die wässrige Phase basisch, was eine rasche Weiterreaktion von unumgesetztem 1,4-Cyclohexandion (**89**) unter Braunfärbung bewirkt.^[167-169]

Die Rückreaktion zum Keton bei einer sauren Hydrolyse wird zwar bei sterisch stärker gehinderten tertiären Alkoholen vermutet (Abbildung 4.4.),^[170] wurde jedoch unter den angewendeten Reaktionsbedingungen (Standardbedingungen, Anwesenheit von Wasser und Luft, sterisch wenig gehinderter tertiärer Alkohol) noch nicht beobachtet. Die Art der Hydrolyse sollte deshalb irrelevant für die Höhe der Ausbeute sein.

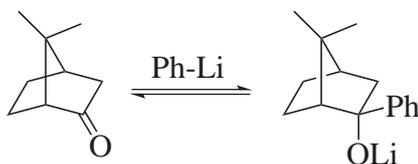


Abbildung 4.4.: Reversible Alkylierung eines bicyclischen Ketons durch STÉPHAN *et al.*^[170]

Die anschließende Reinigungsmethode hatte hingegen große Auswirkungen auf die Ausbeute: Säulenchromatographie führte zu guten bis sehr guten Ausbeuten, die bei Umkristallisation niedriger ausfielen, womöglich aufgrund einer vermehrt stattfindenden Eliminie-

rung der Hydroxygruppen, was zu wesentlich besser löslichen Cyclohexadienen führt. (Zeilen 1, 2, 8, 11, Tabelle 4.1.).

Die säulenchromatographische Reinigung lieferte die größten Ausbeuten, wenn das Lösungsmittel der getrockneten organischen Phase möglichst direkt über mit Triethylamin versetztem Kieselgel entfernt wurde. Bei unverzüglicher Säulenchromatographie konnten dann die unzersetzten Alkohole isoliert werden. Wurde stattdessen das trockene Rohprodukt für einen bis sieben Tage (abhängig vom *p*-Phenylsubstituenten und der Umgebungstemperatur) bei Temperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoff stehengelassen, konnte z. B. bei 1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (**113**) nur noch eine 3:1-Mischung von 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (**64**) und 1,4-Diphenylcyclohexa-1,4-dien (**199**) isoliert werden. In der organischen Phase vorhandene Spuren von Protonen beim Hydrolysieren mit H_2SO_4 10% konnten während dieser Zeitspanne eine Eliminierung der Hydroxylgruppen bewirken. Die säulenchromatographische Reinigung war deshalb nur bei kleinen Ansatzgrößen und unverzüglicher Durchführung nach der Aufarbeitung sinnvoll: Einerseits sind 1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (**113**) und 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (**112**) relativ schwerlöslich, was einer Vergrößerung des Ansatzes im gewählten Lösungsmittel enge Grenzen setzte, andererseits führte die bei größeren Ansatzgrößen nötige portionsweise Reinigung/das längere Stehenlassen des Rohproduktes zu einer Eliminierung der Hydroxylgruppen und Bildung eines Diengemisches.

Die Konstitutionsisomere des 1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diols (**113**) wiesen auf Kieselgel mit einem Petrolether-Essigester-Gemisch (2:1) als Laufmittel stark unterschiedliche R_f -Werte auf. 1,4-*trans*-Cyclohexan-1,4-diol (**113a**) ($R_f = 0.85$) war auf mit Triethylamin versetztem Kieselgel wesentlich unpolarer als 1,4-*cis*-Cyclohexan-1,4-diol (**113b**) ($R_f = 0.25$). $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und durch den Schmelzpunkt konnten die Isomere gut identifiziert werden.

Die beobachtete Eliminierung kann auch die Ausbeuteverluste bei einer Umkristallisa-

tion direkt aus dem Rohprodukt erklären: Bei benötigten Temperaturen von mindestens 25 °C und Kristallisationszeiten von mindestens 1 d findet eine Eliminierung statt. Im Lösungsmittel vorhandener Triplett-Sauerstoff $^3\text{O}_2$ konnte dann zur Polymerisation der Diene **64** und **199** führen, wodurch sie für eine Kristallisation nicht mehr zur Verfügung standen. Bei 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) wurden entsprechende Verluste von ca. 20% bei Umkristallisation aus sauerstoffhaltigem destilliertem Ethanol festgestellt. Zusätzlich ist die Löslichkeit des entsprechenden Diens **64** und **199** drastisch verändert – die Cyclohexadiene **64** und **199** ließen sich am besten aus Ethanol, die Alkohole **113b** und **113a** am besten aus Cyclohexan, Toluol oder Toluol/Dichlormethan umkristallisieren.

4.1.2. Einsatz von Schutzgruppen

Um die Zersetzung nach der Aufarbeitung steuern oder verhindern zu können, wurden zwei verschiedene Strategien angewandt (Tabelle 4.1. auf Seite 78): Einmal der Schutz der gebildeten Lithiumalkoholate **191** und **200** durch eine Schutzgruppe (Trimethylsilylether **201** und **202**, Zeilen 6, 7) oder durch Bildung einer sehr guten Abgangsgruppe (Trifluoacetat) (Zeile 5), beschrieben in Abschnitt 4.1.2.1., weiterhin durch die Deaktivierung der zweiten Ketogruppe durch die Verwendung von Cyclohexan-1,4-dion-monoethylenacetal (**187**) (Zeilen 8, 9, 11), beschrieben in Abschnitt 4.1.2.2.

4.1.2.1. Reaktion mit Trimethylsilylchlorid oder Trifluoressigsäureanhydrid

Der Einsatz von Schutzgruppen wie der Trimethylsilylgruppe oder der Trifluoacetylgruppe für die gebildeten Lithiumalkoholate **191**, **192** führte nach Umkristallisation zu höheren Ausbeuten an geschützten Alkoholen bzw. Cyclohexadienen (Tabelle 4.1., Zeilen 5–7) als bei einer direkten Hydrolyse der Alkohole **112**, **113** (Zeilen 3, 4). Säulenchromatographie führte auch in diesen Fällen wieder zu besseren Ausbeuten als Umkristallisation.

Die in Abschnitt 4.1.1.1. angesprochene Lithiumalkoxid-Oligomerbildung bei höheren

Konzentrationen kann eine Erklärung für diese Beobachtung liefern: Sowohl TMSCl (**203**) als auch TFAA (**204**) haben in Bezug auf das HSAB-Konzept relativ harte elektrophile Atome, die im Fall von Silizium (in TMSCl (**203**)) zusätzlich oxophil sind, so dass bei Zugabe zur Reaktionsmischung eine Konkurrenzreaktion eintritt (Abbildung 4.5.).

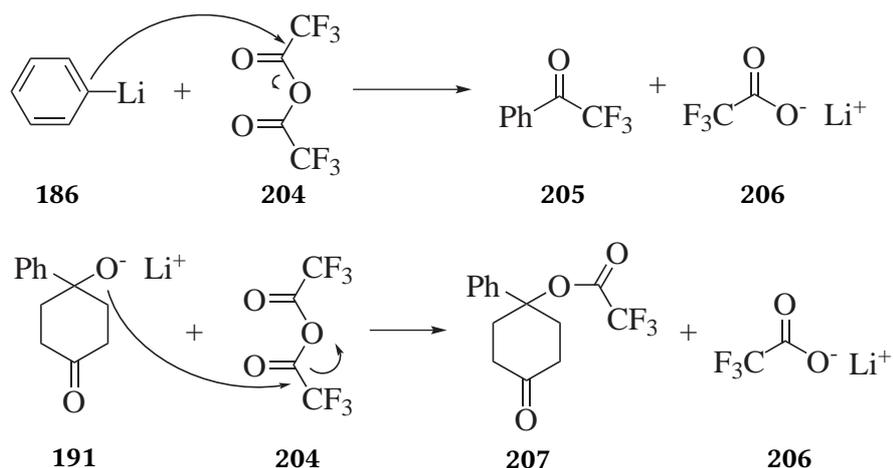


Abbildung 4.5.: Konkurrenzreaktion zwischen Lithium 4-Oxo-1-phenylcyclohexanolat (**191**) und Phenyllithium (**186**) bei Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid (**204**)

Der Reaktionspartner konnte entweder das Lithiumalkoxid **191**, **192** oder das unumgesetzte Phenyllithium (**186**) sein. Wie aus den Ausbeuten (Tabelle 4.1.) zu erkennen ist, „gewann“ in diesen Reaktionen das Lithiumalkoxid. Gebildetes Lithiumtrifluoracetat/Lithiumchlorid konnte bisher unumgesetztes 1,4-Cyclohexandion (**89**) koordinieren, so dass dessen Reaktionsgeschwindigkeit mit Phenyllithium (**186**) steigt und weiteres Keton umgesetzt werden konnte. Die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit des Angriffs von TMSCl (**203**) auf das Alkoxid **191**, verglichen mit der des Phenyllithium-Angriffs auf die Ketogruppe, trug wahrscheinlich gemeinsam mit der beibehaltenen niedrigen Reaktionstemperatur zum erwünschten Reaktionsverlauf bei.

Bei der Verwendung von Trifluoracetat (**206**) als Abgangsgruppe (Tabelle 4.1., Zeile 5) wurde bereits beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum eine Eliminierung beobachtet, und nach Umkristallisation des Rohproduktes wurde in hervorragender Ausbeute

von >99% ausschließlich ein 2,5:1-Gemisch von 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (**64**) und 1,4-Diphenylcyclohexa-1,4-dien (**199**) erhalten. Diese Vorgehensweise, mit der sich eine Stufe sicher einsparen ließe, konnte jedoch nicht auf andere Reste (-Br, -NMe₂) übertragen werden: Hier setzte sich TFAA (**204**) bevorzugt mit dem Lithiumorganyl **188** und **193** statt mit dem Lithiumalkoxid **208** und **209** um, und es konnten nur die entsprechenden Trifluormethylacetophenone **210** und **211** isoliert werden.

4.1.2.2. Umsetzung von Cyclohexan-1,4-dion-monoethylenacetal (**187**)

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (**113**) bestand darin, die zweite Ketogruppe durch Acetalbildung zu schützen (Tabelle 4.1., Zeilen 8, 9, 11) und nach Entschützung und Eliminierung separat umzusetzen. Das 8-Phenyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ol (**212**) ließ sich mit weniger Verlusten als bei 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon (**112**) (Zeilen 4, 8, 11) umkristallisieren. Eine Entschützung des Acetals mit gleichzeitiger Eliminierung der Hydroxylgruppe, die nach verschiedenen, literaturbekannten Möglichkeiten mit H₂SO₄ 50%, HCl 50%, H₃PO₄ 50% oder Trifluoressigsäure durchgeführt wurde, fand nicht statt – es wurde entweder ein untrennbares Gemisch erhalten oder (in geringen Ausbeuten, Zeile 9) das Keton ohne Eliminierung isoliert.^[89,164]

4.2. Umsetzung von Cyclohexanonen mit 4-(Dimethylamino)phenyllithium

Die Reaktionen von 4-(Dimethylamino)phenylmetallorganyle (**213**) in Abbildung 4.6. sind in Tabelle 4.4. dargestellt. Um eine *ortho*-Lithiierung zu vermeiden, wurde der Lithium-Halogen austausch größtenteils mit *tert*-Butyllithium durchgeführt.

Tabelle 4.4.: Umsetzung von Cyclohexanonen mit einer (4-(Dimethylamino)phenylmetallverbindung nach Abbildung 4.6.

	R	M	Reagenz	Reaktion	Reinigung	Produkt	Ausbeute
1	-NMe ₂	-MgBr	Mg	Grignard: Et ₂ O, 35 °C (12 h); 1,4-Cyclohexandion (89), 0.7 M, RT (1 h), 35 °C (15 min)	0 °C, H ₂ SO ₄ 50% ^a	<i>N,N</i> -Dimethylanilin (149), 4,4'-Bis(dimethylamino)- biphenyl (145)	unbekannte Menge, 1,5%
2	-NMe ₂	-MgBr	Mg	Grignard: THF, 15–65 °C (45 min); 1,4-Cyclohexan- dion (89), 0.7 M (0–25 °C), 60 °C (15 min)	H ₂ SO ₄ 50% ^a	d	0%
3	-NMe ₂	-Li	<i>n</i> -BuLi	Lithiumorganyl: THF, 0 °C (5 min); 1,4-Cyclohexandion (89), 0.06 M, 10–25 °C (10 min)	NH ₄ Cl ^a	d	0%
4	-NMe ₂	-Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl: <i>n</i> -Hexan, THF, –40 °C (5 min); 1,4-Cyclo- hexandion (89), 0.009 M, (1 h), RT (14 d)	NH ₄ Cl ^{a,e}	4-(4-(Dimethylamino)- phenyl)-4-hydroxycyclo- hexanon (183)	19%
5	-NMe ₂	-Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl: Et ₂ O, 0–25 °C, (35 min); Wechsel zu THF, 1,4-Cyclohexandion (89), 0.25 M, RT (20 min)	H ₂ O ^a	<i>trans</i> -1,4-Bis(4-(dimethyl- amino)phenyl)cyclohexan- 1,4-diol (190a) ^d	5%
6	-NMe ₂	-Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl: <i>n</i> -Hexan, THF, –78 °C (1,5 h); 1,4-Cyclohexan- dion (89), 0.07 M, (30 min), RT (10 min)	H ₂ O ^b , Umkristallisation aus Aceton ^e	4-(4-(Dimethylamino)- phenyl)-4-hydroxy- cyclohexanon (183)	9%

^a anschließend Extraktion und Trocknung mit Na₂SO₄ ^b anschließend Extraktion und Trocknung mit K₂CO₃^c *n*-Hexan, TMEDA, –40 °C (35 min) ^d Zersetzung des Produktes unter Blaufärbung ^e Säulenchromatographie

Tabelle 4.4.: Umsetzung von Cyclohexanonen mit einer 4-(Dimethylamino)phenylmetallverbindung nach Abbildung 4.6. (Fortsetzung)

	R	M	Reagenz	Reaktion	Reinigung	Produkt	Ausbeute
7	-NMe ₂	-Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^c ; 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal (187), 0.01 M, 70 °C (1 h), RT (12 h)	H ₂ O ^{b,e}	8-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ol (230)	29%
8	-NMe ₂	-Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^c ; 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal (187), 0.02 M, 70 °C (12 h), RT (2 d)	TMSCl, RT (24 h) ^b , Umkristallisation aus Cyclohexan	8-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ol (230)	20%
9	-NMe ₂	-Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^c ; 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal (187), 0.02 M, 70 °C (12 h), RT (2 d)	50% H ₃ PO ₄ , 0 °C (20 min) ^b , Umkristallisation aus Cyclohexan	4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon (183)	44%
10	-NMe ₂	-Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl: THF, -78 °C, 20 min; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.33 M, -78 °C (1 h); RT (12 h)	H ₂ O, ^{b,e}	1- <i>tert</i> -Butyl-4-(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (291) 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (190)	4% 44% (1:1.3 <i>trans/cis</i>)

^a anschließend Extraktion und Trocknung mit Na₂SO₄^b anschließend Extraktion und Trocknung mit K₂CO₃^c *n*-Hexan, TMEDA, -40 °C (35 min)^d Zersetzung des Produktes unter Blaufärbung^e Säulenchromatographie

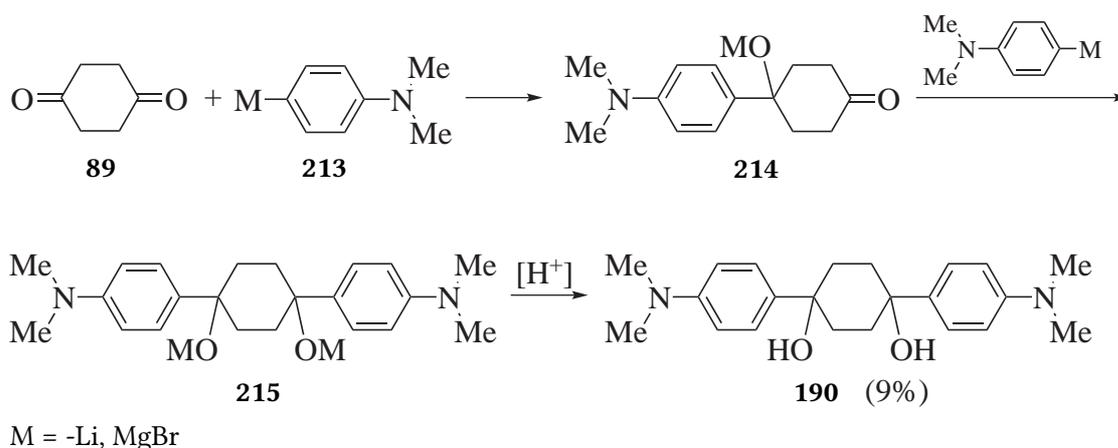


Abbildung 4.6.: Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit einem 4-(Dimethylamino)phenylmetall (**213**)

4.2.1. Bildung der ungeschützten Hydroxycyclohexane

4.2.1.1. Reaktivität von 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**)

Die bei jedem Versuch während und nach der Aufarbeitung feststellbaren Mengen an *N,N*-Dimethylanilin (**149**) und teilweise auch 4,4'-Bis(dimethylamino)biphenyl (**145**) (Tabelle 4.4., Zeile 1) legten nahe, dass in diesem das Metallorganyl aufgrund der +M-, -I-Effekte der *N,N*-Dimethylaminogruppe in *para*-Position zum Metall und der damit einhergehenden Bildung einer mesomeren Grenzstruktur mit chinoidem Charakter weniger reaktiv als Phenyllithium (**186**) war. Für 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**) ist das bereits bekannt.^[171] Das Lithiumatom konnte dadurch kovalenter an den Phenylrest gebunden werden und die Nucleophilie des angreifenden Kohlenstoffatoms verringert worden sein (Abbildung 4.7.). Dies zeigte sich insbesondere daran, dass selbst bei geringen Konzentrationen nach vollständigem Umsatz des 1,4-Cyclohexandions (**89**) neben *N,N*-Dimethylanilin (**149**) noch geringe Mengen 4-*tert*-Butyl-4-hydroxycyclohexanon (**216**) isoliert werden konnten.

Die Bildung von 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**) wurde nach Deuterierung mit D₂O im ¹³C-NMR überprüft, während für dessen Umsetzung wie beim Phenyllithium (**186**)

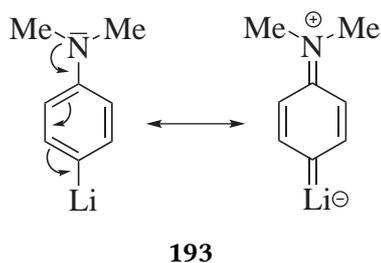


Abbildung 4.7.: Mesomere Grenzstruktur von 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**)^[171]

Gilman-Tests verwendet wurden. Teilweise war erst nach 3 d Rückfluss in Diethylether kein Lithiumorganyl **193** mehr nachweisbar. Zur Reaktivitätserhöhung wurde dann für weitere Umsetzungen auf *n*-Hexan/THF (Zeilen 4, 6) bzw. *n*-Hexan/TMEDA (Zeilen 7–9) als Lösungsmittel zurückgegriffen oder zwischenzeitlich das Lösungsmittel des Lithiumorganyls **193** entfernt und in einem stärker solvatisierenden Lösungsmittel gelöst (Zeile 5). Höhere Verdünnung bewirkte ebenfalls eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

4.2.1.2. Isolierung von 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon (**183**) und 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**190**)

1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**190**) erwies sich zuerst als schwer isolierbar, da es sich im Aufarbeitungsprozess sofort bei Zugabe von MgSO_4 oder Na_2SO_4 als Trockenmittel unter Blaufärbung zersetzte (Zeilen 2, 3, 5). Sofern doch noch Feststoff isoliert werden konnte (Zeile 5), ließ er sich weder säulenchromatographisch reinigen noch umkristallisieren, ohne dass Zersetzung unter Blaufärbung auftrat. Die Ursache ist bei der einfacheren Verbindung 4-(Dimethylamino)benzylalkohol (**189**) bereits bekannt (Abbildung 4.8.).^[172] Die allylisch gebundene Hydroxyfunktion wird sehr leicht eliminiert, wobei sich ein chinoides Ammoniumkation **217** von blauer Farbe bildet, in dem die positive Ladung durch die Delokalisierung über den Benzolring und das Stickstoffatom stabilisiert ist.

Im (HR-)EI-MS konnte nur ein Molpeak nachgewiesen werden, der auf Eliminierung ei-

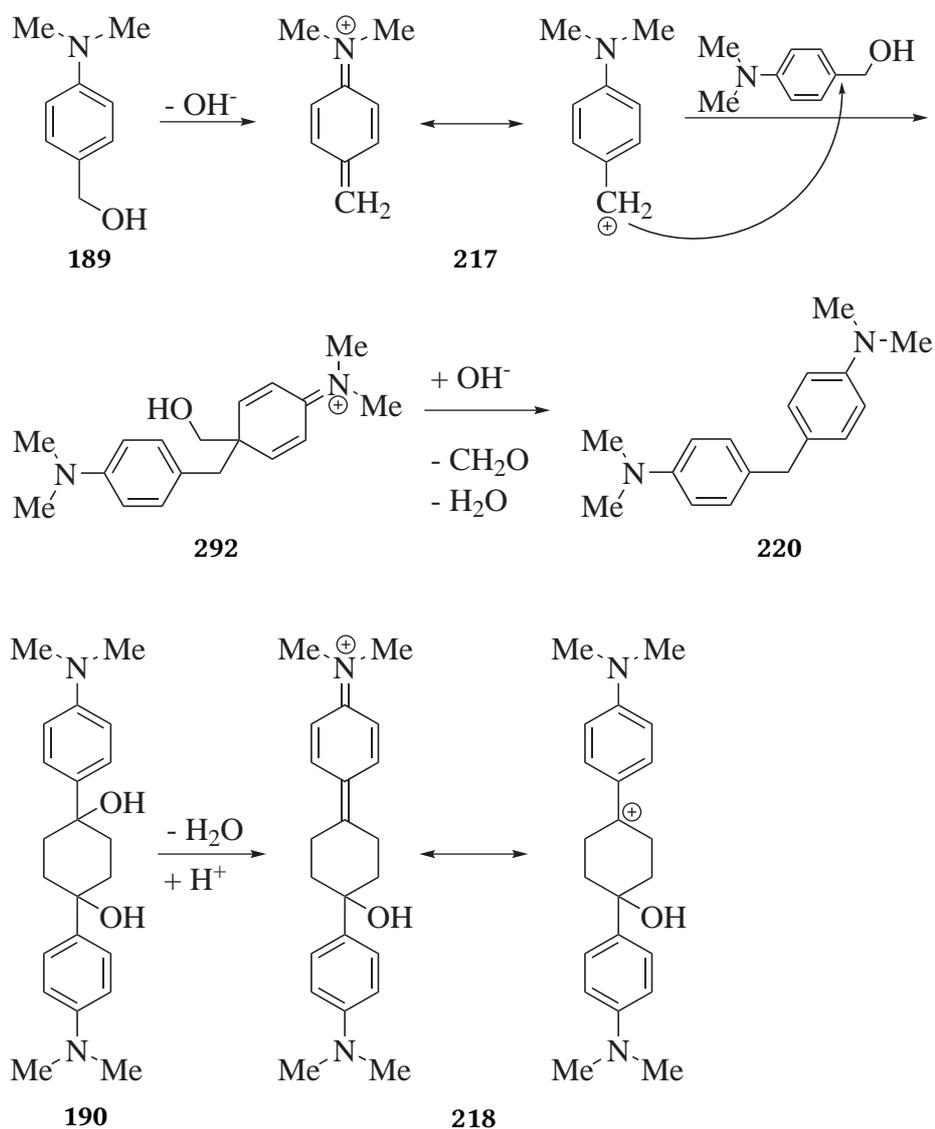


Abbildung 4.8.: Bildung eines chinoiden Ammoniumkations **217**,^[172] **218** aus einem benzylichen Alkohol **189**, **190**

nes Wassermoleküls beruht, so dass dieses Molekül sehr leicht eine OH-Gruppe verloren haben muss. Dies lässt sich mit der bei 4-(Dimethylamino)benzylalkohol (**189**) beobachteten Bildung eines resonanzstabilisierten Ammoniumkations **217** gut erklären.

SMITH *et al.* haben die Bedeutung der Aufarbeitung für die Produktverteilung besonders betont.^[172] Die Reaktion erfolgte dort jeweils in Trifluoressigsäure, und je nachdem, ob zuerst mit Wasser verdünnt wurde oder nicht, wurden unterschiedliche Ausbeuten mit ver-

schiedenen Produktverteilungen erhalten. Entweder wurde sofort mit einer Lösung von $\text{pH} = 14$ hydrolysiert und 40% Gesamtausbeute, aufgeteilt in 76% 4-(Dimethylamino)benzylalkohol (**189**) und 20.5% Bis(4-(dimethylamino)phenyl)methan (**220**), erhalten. Oder, wenn vor der Hydrolyse „neutral“ mit Eiswasser verdünnt wurde und anschließend alkaliert wurde, wurden 70% Gesamtausbeute erhalten, die aus 41% **189** und 59% **220** bestanden.

In Analogie zur Aufarbeitung von 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**190**) wurden die Ausbeuten im Vergleich zur Umsetzung mit Phenyllithium (**186**) durch die schwach saure Aufarbeitung (Hydrolyse mit H_2O oder NH_4Cl) verringert (Zeilen 3–7). Sobald ein nicht alkalisches Trockenmittel wie Na_2SO_4 zugegeben wurde, wurden Bedingungen geschaffen, bei denen, ähnlich der zweiten Aufarbeitungsmethode von SMITH *et al.*, die Bildung eines Kations durch Eliminierung eines Hydroxidions gefördert wurde (Abbildung 4.8.). Das stark farbige chinoide Kation **218** konnte sich dann teilweise zu Folgeprodukten umgesetzt haben. An der Oberfläche des Natriumsulfates kann es adhäsiv gebunden worden sein, so dass es mit weiterem Lösungsmittel nicht heruntergewaschen werden konnte. Eine Rückgewinnung durch erneute Hydrolyse und Extraktion war nicht möglich. Die Ausbeute wurde dadurch erheblich verringert. Nachdem dieses Problem identifiziert war, wurde zur Trocknung nur noch K_2CO_3 eingesetzt (Zeilen 6–10), was sich durch isolier- und untersuchbare Mengen an Substanz auswirkte.

Bei der weiteren Reinigung durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie (auf basischem Aluminiumoxid und auf Kieselgel) trat trotzdem eine Zersetzung der Alkohole **183** und **190** unter Blaufärbung auf. Durch Säulenchromatographie wurden auch in diesen Fällen höhere Ausbeuten erhalten, besonders wenn im Anschluss an die Extraktion das Lösungsmittel der organischen Phase direkt über mit Triethylamin versetztem Kieselgel entfernt wurde. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Phenyllithium (**186**) (Abschnitt 4.1.1.2.) trat bei Umsetzungen mit *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) beim Rohprodukt eine

Zersetzung zu den Dienen **221** und **222** bereits nach 24 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoff auf. Diese Beobachtung kann ebenfalls durch die leichte Zersetzung von 4-(Dimethylamino)benzylalkoholen **189**, **183** und **190** erklärt werden.

Säulenchromatographisch konnten beide Konstitutionsisomere, *cis*- und *trans*-1,4-Bis-(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**190b**) und (**190a**) isoliert werden (Zeile 10). Die R_f -Werte unterschieden sich ähnlich stark wie bei den Umsetzungen mit Phenyllithium (**186**) und die Zersetzungsgeschwindigkeit war beim *cis*-Isomer **190b** am größten. Zufriedenstellende NMR-Spektren dieser Verbindung konnten erst erhalten werden, nachdem das Lösungsmittel von CDCl_3 auf THF-d_8 gewechselt worden war. Die Menge der Substanz, die säulenchromatographisch noch gereinigt werden konnte, wurde durch Löslichkeitsprobleme stark begrenzt. Die Diole **190b** und **190a** lagerten sich nach Austritt aus dem Kieselgel auf sämtlichen drucklosen Glasoberflächen der Säule ab und konnten nur durch erhebliche Mengen Ethylacetat entfernt werden.

4.2.2. Einsatz von Schutzgruppen

4.2.2.1. Einsatz von Trimethylsilylchlorid und Trifluoressigsäureanhydrid

Die Zugabe von TMSCl (**203**) zur Lösung des Lithiumalkoholats **214** und **215** vor der Hydrolyse führte entweder zu einer Produktmischung, in der Trimethylsiloxane und *N,N*-Dimethylanilin (**149**) nachweisbar waren oder zur Hydrolyse des Trimethylsilylethers **223**, Tabelle 4.6., Zeile 8). Durch die Verwendung von K_2CO_3 als Trockenmittel konnte die Alkoholfunktion wieder entschützt worden sein, was durch das im Lösungsmittel noch längere Zeit vorhandene Wasser gefördert wurde. Die bisher einzige Synthese eines 4-(4-(Dimethylamino)benzyl)trimethylsilylethers (**224**) wurde von DIEKMAN *et al.* durchgeführt.^[173] Darin wurde 4-(Dimethylamino)benzylalkohol (**189**) mit Hexamethyldisilazan (**225**) umgesetzt (Abbildung 4.9.).

Für eine analoge Synthese von 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-(trimethylsilyloxy)cyclo-

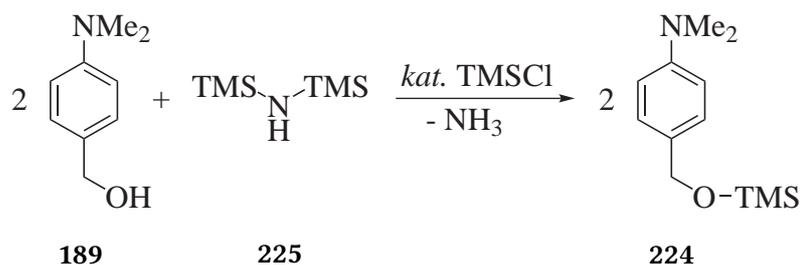


Abbildung 4.9.: Silylierung von 4-(Dimethylamino)benzylalkohol (**189**) mit Hexamethyldisilazan (**225**)

hexanon (**226**) und 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)-1,4-bis(trimethylsilyloxy)cyclohexan (**227**) müssten die entsprechenden Alkohole 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon (**183**) und 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**190**) erst in Reinform isoliert werden, was aber ohne vorheriges Schützen (durch eine Silylgruppe) nicht in ausreichenden Ausbeuten möglich wäre. (Abbildung 4.10.).

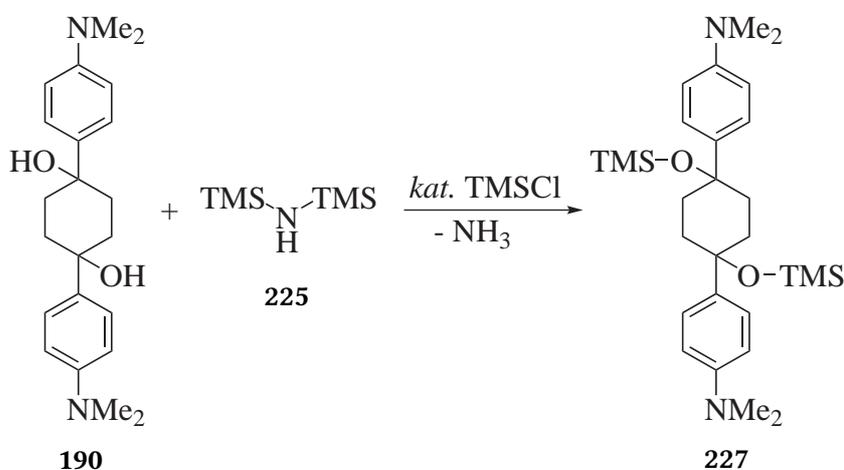


Abbildung 4.10.: Hypothetische Silylierung von 1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**190**) mit Hexamethyldisilazan (**225**)

Die Zugabe von TFAA (**204**) führte zur Bildung von 1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2,2,2-trifluoethanon (**211**) (Abbildung 4.11.). Diese Reaktionen wurden bereits mit den entsprechenden Grignard- und Lithiumorganyle und Trifluoressigsäureethylester durchgeführt.^[174,175] Da TFAA (**204**) ein noch reaktiveres Reagenz als Trifluoressigsäuree-

thylester ist, sollte es sich noch bereitwilliger mit 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**) als mit den Alkoxiden **214** oder **215** umsetzen.

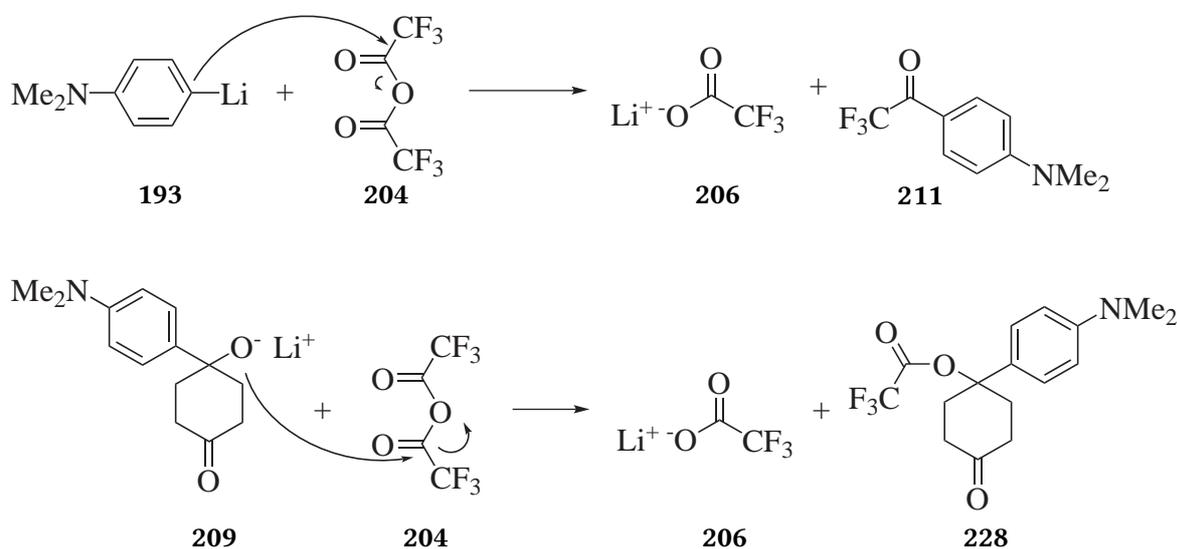


Abbildung 4.11.: Konkurrenzreaktion zwischen Lithium 4-Oxo-1-(4-(dimethylamino)phenyl)-cyclohexanolat (**209**) und 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**) bei Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid (**204**)

Auch bei 4-(Dimethylamino)phenylsubstituenten trat die Konkurrenzreaktion zwischen unumgesetztem 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**) und Lithiumalkoxid **209** bzw. **229** auf (Abbildung 4.11.). Aufgrund der bei Phenyllithium (**186**) angesprochenen Oligomerbildung bei hohen Konzentrationen „gewann“ wahrscheinlich TFAA (**204**) als Reaktionspartner für unumgesetztes 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**), da dessen Reaktivität gegenüber 1,4-Cyclohexandion (**89**) geringer als bei Phenyllithium (**186**) war.

Der Schutz der Alkoholfunktion durch TMSCl (**203**) oder TFAA (**204**), wie er bei dem Umsetzungen mit Phenyllithium (**186**) durchgeführt wurde, konnte bei diesen Alkoholen nicht durchgeführt werden.

4.2.2.2. Reaktion von 4-(Dimethylamino)phenyllithium (193) mit Cyclohexan-1,4-dionmonoethylenacetal (187)

Die Addition von 4-(Dimethylamino)phenyllithium (193) an Cyclohexan-1,4-dionmonoethylenacetal (187) (Abbildung 4.12.) ergab durchweg bessere Ausbeuten als die Reaktion mit Cyclohexan-1,4-dion (89) (Tabelle 4.4., Zeilen 7–9).

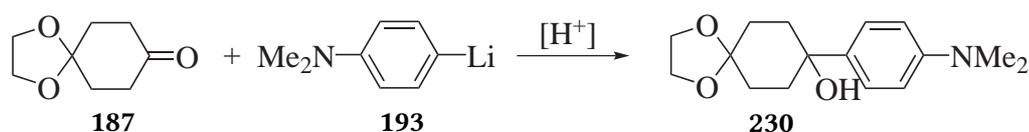


Abbildung 4.12.: Reaktion von Phenyllithium (186) mit Cyclohexan-1,4-dionmonoethylenacetal (187)

Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei der Reaktion mit Cyclohexan-1,4-dion (89) (Abschnitt 4.2.1.2.) erfolgte bei saurer Aufarbeitung (Zeile 9) keine Eliminierung der Hydroxygruppe, sondern die Entschützung des Acetals 230. Die Synthese von 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon (183) war so in einer Ausbeute von 44% möglich.

4.3. Umsetzung von 4-Bromphenyllithium mit Cyclohexanonen

4.3.1. Bildung der ungeschützten Hydroxycyclohexane

Die in Abbildung 4.13. aufgeführten Synthesen sind in Tabelle 4.5. dargestellt. Die Reaktion von 1,4-Cyclohexandion (89) mit 4-Bromphenyllithium (188) ergab, verglichen mit 4-(Dimethylamino)phenyllithium (193) (Tabelle 4.4.), höhere Ausbeuten.

Um eine Reaktion mit dem *p*-ständigen Bromatom zu vermeiden, wurde bei niedrigen Temperaturen und geringen Konzentrationen gearbeitet (Zeilen 1–4). Trotzdem wurden immer entsprechende Kupplungsprodukte im GC-MS nachgewiesen, was sicherlich zur

Tabelle 4.5.: Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit 4-Bromphenyllithium (**188**) nach Abbildung 4.13.

	R	M	Reagenz	Reaktion	Reinigung	Produkt	Ausbeute
1	–Br	–Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^a ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.004 M (1 h), 35 °C (10 min)	HCl <i>aq.</i> ^c ; Umkristallisation aus Aceton	4-(4-Bromphenyl)-4-hydroxycyclohexanon (182)	17%
2	–Br	–Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^b ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.05 M (1 h), RT (12 h)	H ₂ O ^c	1,4-Bis(4-bromphenyl)-cyclohexan-1,4-diol (232)	24%
3	–Br	–Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^b ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.04 M (1 h), RT (1 h)	H ₂ O ^d , Säulenchromatographie	1,4-Bis(4-bromphenyl)-cyclohexan-1,4-diol (232)	26%
4	–Br	–Li	<i>n</i> -BuLi	Lithiumorganyl ^a ; 1,4-Cyclohexandion (89), 0.02 M (1 h)	NH ₄ Cl ^c , Säulenchromatographie	1,4-Bis(4-bromphenyl)-cyclohexan-1,4-diol (232) 4-(4-Bromphenyl)-4-hydroxycyclohexanon (182)	32% (1:3.4 <i>trans/cis</i>) 13%

^a Et₂O, –78 °C (1 h) ^b THF, –78 °C (30 min) ^c anschließend Extraktion und Trocknung mit MgSO₄

^d anschließend Extraktion und Trocknung mit K₂CO₃

Tabelle 4.6.: Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium (**194**) nach Abbildung 4.16.

	R	M	Reagenz	Reaktion	Reinigung	Produkt	Ausbeute
1	–BMes ₂	–Li	<i>t</i> -BuLi	Lithiumorganyl: Et ₂ O, –78 °C (1 h); Wechsel zu 1,4-Dioxan, Zugabe 1,4-Cyclohexandion (89), 0.05 M, RT (12 h)	H ₂ O, Extraktion, Trocknung mit MgSO ₄	4,4'-Bis(dimesitylboryl)-biphenyl (240)	12%

4.3. Umsetzung von 4-Bromphenyllithium mit Cyclohexanon

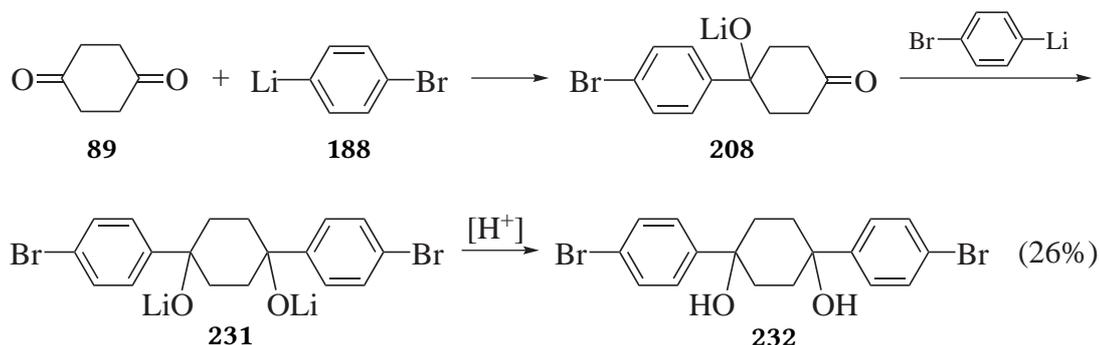


Abbildung 4.13.: Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit 4-Bromphenyllithium (**188**)

niedrigen Ausbeute beitrug. Die Lithiierung wurde nach Umsetzung mit D_2O im ^{13}C -NMR überprüft, der Fortschritt der Addition an 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit Gilman-Tests. Ein Teil des 4-Bromphenyllithiums (**188**) wurde als Brombenzol (**147**) zurückgewonnen. Dies spricht dafür, dass die Reaktivität etwas geringer als die von Phenyllithium (**186**) war. Die Reaktivität von 4-Bromphenyllithium (**188**) sollte ähnlich wie bei 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**) unter anderem durch eine mesomere Grenzstruktur mit chinoidem Charakter beeinflusst werden. Diese sollte durch den +M-Effekt des Bromatoms verursacht werden. Aufgrund der Elektronegativität des Bromatoms sollte sie nur einen sehr geringen Anteil haben (Abbildung 4.14.). Dadurch könnte das Lithiumatom etwas stärker als im Phenyllithium (**186**) an das nucleophile Kohlenstoffatom gebunden werden und die Nucleophilie dieses Kohlenstoffatoms etwas verringert werden.

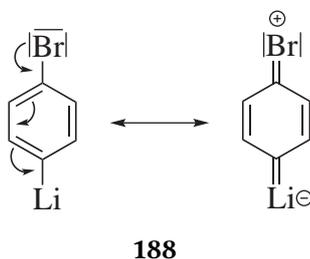


Abbildung 4.14.: Vermutete mesomere Grenzstruktur des 4-Bromphenyllithiums (**188**)

Die in Heck-Reaktionen (Kapitel 3.) bewährte Verwendung von 4-Bromiodbenzol (**140**)

für den Lithium-Halogen-Austausch, um die Bildung von Polyphenylenen zu vermeiden, führte zur Bildung von 4-Bromphenyllithium (**188**) und von 4-Iodphenyllithium (**233**). Die daraus entstehende Mischung an Reaktionsprodukten erwies sich als untrennbar.

Die Trocknungsmethode (K_2CO_3 oder $MgSO_4$) hatte keinerlei Effekt auf die Ausbeute ausgeübt (Zeilen 2, 3).

Bei der Reinigung des Rohproduktes ergaben sich dieselben Probleme wie beim Rohprodukt aus der Umsetzung von Phenyllithium (**186**) mit 1,4-Cyclohexandion (**89**) (Kapitel 4.1.): Bei Umkristallisation des Rohproduktes sanken wahrscheinlich durch die stattfindende Eliminierung, Dienbildung und Polymerisierung des Gemisches der beiden Cyclohexadiene **174** und **234** die Ausbeuten stärker ab als bei säulenchromatographischer Reinigung. Die bereits vorher angesprochenen Löslichkeitsprobleme traten ebenfalls bei den *cis*- und *trans*-Isomeren **232a** und **232b** auf, was bei Nutzung säulenchromatographischer Reinigungsmethoden eine effektive Vergrößerung des Ansatzes verhinderte.

4.3.2. Einsatz von Schutzgruppen

Eine Umsetzung des Lithiumalkoxids **208** bzw. **231** mit TFAA (**204**), um wie bei der Umsetzung von Phenyllithium (**186**) mit 1,4-Cyclohexandion (**89**) (Abschnitt 4.1.2.1.) bereits bei der Aufarbeitung ein Gemisch der Cyclohexadiene **174** und **234** zu erhalten, scheiterte an der bevorzugten Reaktion des Anhydrids **204** mit 4-Bromphenyllithium (**188**). Mit $TMSCl$ (**203**) konnten keine Silylether (**235** und **236**) isoliert werden.

4.4. Umsetzung von 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium

Die Details zur Reaktion in Abbildung 4.16. sind in Tabelle 4.6. auf Seite 98 aufgeführt. 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium (**194**) sollte durch das unbesetzte *p*-Orbital im Boratom ähnlich wie das Stickstoffatom in 4-(Dimethylamino)phenyllithium (**193**) (Abbildung 4.7.

auf Seite 91) eine mesomere Grenzstruktur mit chinoidem Charakter ausbilden (Abbildung 4.15.).^[176] Im Gegensatz dazu wird bei diesem Lithiumorganyl allerdings eine carbenoide Grenzstruktur mit einem Elektronensextrett ausgebildet, die das angreifende Kohlenstoffatom wesentlich electrophiler als im Phenyllithium machen sollte.

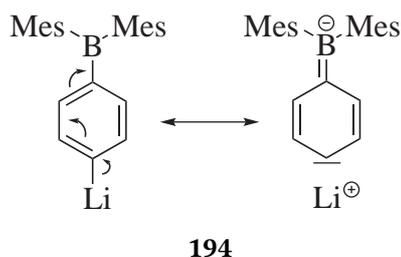


Abbildung 4.15.: Vermutete mesomere Grenzstruktur des 4-(Dimesitylboryl)phenyllithiums (194)

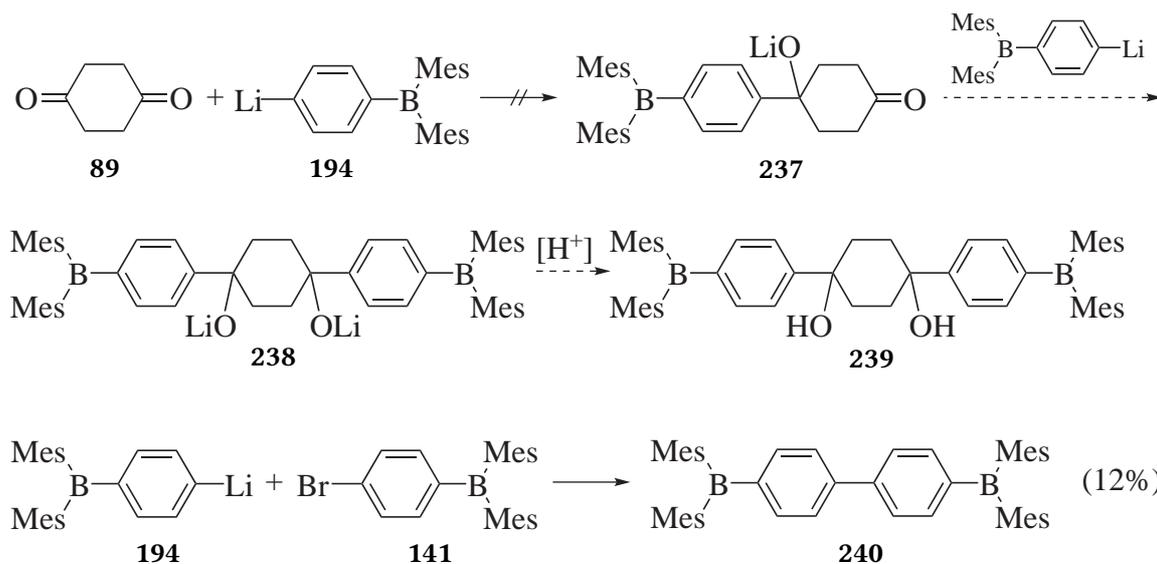


Abbildung 4.16.: Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (89) mit 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium (194)

In Übereinstimmung dazu reagierte das gebildete 4-(Dimesitylboryl)phenyllithium (194) bereits während der Lithiierung mit dem Ausgangsstoff 4-Bromphenyldimesitylborene (141), bei dem das aromatische, dem Bromatom benachbarte Kohlenstoffatom elektronenreicher ist als das Carbonylkohlenstoffatom des 1,4-Cyclohexandions (89). Es konnte nur das Wurtz-ähnliche Kupplungsprodukt 4,4'-Bis(dimesitylboryl)biphenyl (240) isoliert werden. Für die

4. Reaktionen mit 1,4-Cyclohexandion

Herstellung eines mono- oder diborylierten Cyclohexa-1,3-diens **241** sollte deshalb besser das entsprechende bromierte Cyclohexa-1,3-dien (**174**) boryliert werden.

5. Synthesen *p*-substituierter Stilbene und 1,4-bisarylierter Butadiene

Als Vergleichssubstanzen mit geringerer Ringspannung wurden verschiedene Stilbene und Butadiene synthetisiert. Eine Zusammenfassung ist in den Tabellen 5.2 und 5.4 aufgeführt.

5.1. Angewandte Synthesemethoden

Stilbene und 1,4-bisarylierte Buta-1,3-diene wurden auf verschiedene Arten dargestellt. Als wichtigste Reaktionen zur Synthese sowohl ungleich arylierter als auch gleichartig arylierter Alkene wurden Horner-Wadsworth-Emmons- und Wittig-Reaktionen angewendet.^[76,79,104,177]

4,4'-Dinitrostilben (**242**) wurde zusätzlich noch mit einer Oxidationsreaktion aus *p*-Nitrotoluol (**243**) und mit einer Dimerisierungsreaktion eines Carbens, erzeugt aus *p*-Nitrobenzylchlorid (**244**) und Kaliumhydroxid, hergestellt.^[107,178] Mit den zwei *para*-ständigen Nitrogruppen stellt das Stilben **242** eine wichtige Testsubstanz für die selektive Reduktion einer Nitrogruppe dar.

Dimesitylborylgruppen wurden mithilfe eines Halogen-Lithium-Austausches am Bromsubstituierten Kohlenstoffatom und anschließender Umsetzung mit Dimesitylborfluorid eingeführt.

5.1.1. Wittig- und Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen

Die Wittig- und Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen (HWE-Reaktionen) sind literaturbekannt und lieferten die erwarteten Ausbeuten.^[76,79,104,177] Sowohl die Synthese von gleichartig substituierten Stilbenen und 1,4-bisarylierten Buta-1,3-dienen als auch von Molekülen mit zwei ungleichen *p*-Phenylgruppen gelang damit glatt.

Bei Wittig- und HWE-Reaktionen wird formal das Sauerstoffatom einer Aldehyd- oder Ketogruppe durch ein substituiertes Kohlenstoffatom ersetzt, was zu einem *E*- oder *Z*-konfigurierten Alken führt. Beide Reaktionen haben gegenüber anderen C-C-Verknüpfungen mit Alkenen als Produkten (z. B. Aldol-Reaktion, Knoevenagel-Reaktion) den Vorteil, dass auch elektronenschiebende Reste möglich sind und die Doppelbindung fast ausschließlich an der Position der Carbonylgruppe entsteht. Ein Ausnahme davon bilden nur einige cyclische Ketone.

5.1.1.1. Mechanismus der Wittig-Reaktion

Die Wittig-Reaktion wurde erstmals 1953 von WITTIG beschrieben und fand aufgrund ihrer Einfachheit und Nützlichkeit in der Synthese von Alkenen zahlreiche Anhänger.^[179–183] Bereits drei Jahre später wurde von der BASF ein Patent zur Produktion von Vitamin A eingereicht und die Reaktion erstmals industriell eingesetzt.^[184] 1979 erhielt WITTIG gemeinsam mit BROWN für die herausragenden Leistungen bei der Entwicklung von Bor- und Phosphorverbindungen als Synthesebausteine für Organische Chemie den Chemie-Nobelpreis.^[185]

Der Mechanismus ist in Abbildung 5.1. dargestellt. In einer S_N2 -Reaktion reagiert Triphenylphosphin (**105**) mit einem Brom- bzw. Chloralkan **245** zu einem Alkyltriphenylphosphoniumhalogenid **246**. Durch Deprotonierung mit einer starken Base (z. B. Natriumhydrid (**249**) oder Kalium-*tert*-butylat (**250**)) wird ein Ylid **247a** erzeugt, wodurch das dem Phosphor benachbarte Kohlenstoffatom umgepolt wird. Da die Oktettregel für Phosphor auf-

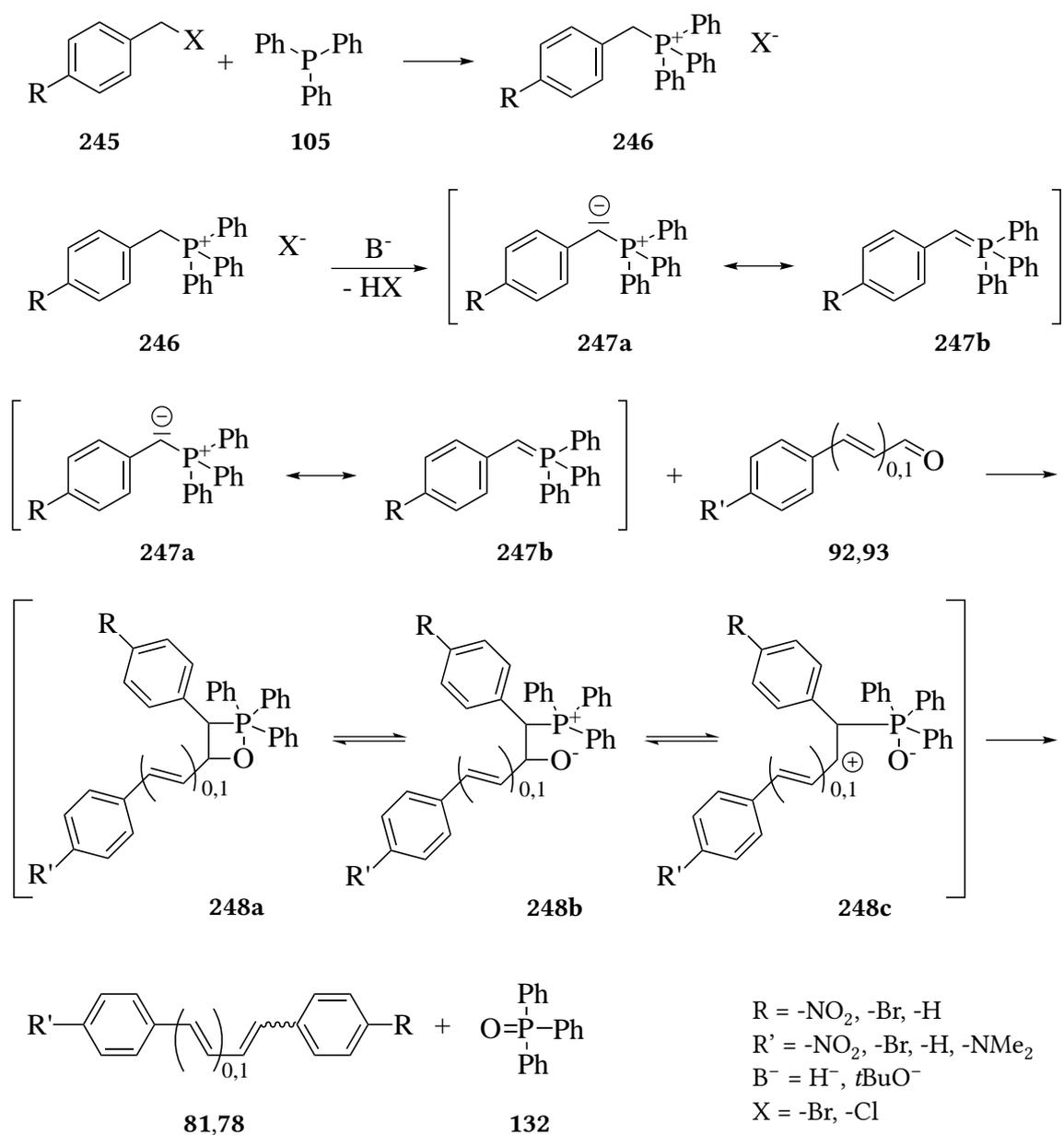


Abbildung 5.1.: Mechanismus der Wittig-Reaktion

grund der leichten Erreichbarkeit der d-Orbitale nicht zwingend gültig ist, kann das Ylid **247a** auch als Ylen-Grenzstruktur **247b** beschrieben werden. Der nachfolgende Angriff auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Ketons bzw. des Aldehyds **92**, **93** erfolgt konzertiert in einer [2+2]-Cycloaddition, was zu einem 1,2-Oxaphosphetan **248a** führt. Das Oxaphosphetan **248a** kann sich zu einem Betain **248b** bzw. **248c** umlagern oder in einer Retro-Wittig-Reaktion zu den Ausgangsstoffen zerfallen. Durch Eliminierung von Triphenylphosphinoxid (**132**) wird die Reaktion vorangetrieben und das Alken **81/78** freigesetzt. Dabei wird vermutet, dass *cis*-konfiguriertes Oxaphosphetan **248a** reversibel zu Triphenylphosphinoxid (**132**) und einem (*Z*)-Alken **81a/78a** reagiert, während *trans*-konfiguriertes Oxaphosphetan **248a** irreversibel zu Triphenylphosphinoxid (**132**) und einem (*E*)-Alken **81b/78b** zerfällt.^[76,183]

Die Reaktivität der Ylide **247a** und **247b** hängt hauptsächlich von den Substituenten am Kohlenstoffrest ab, weniger von denen des Phosphors, weshalb für die Bildung der quaternären Phosphoniumsalze **246** meistens Triphenylphosphin (**105**) eingesetzt wird.^[76] Im Allgemeinen ergeben stabilisierte, weniger reaktive Ylide (z. B. Ylide mit konjugierten Carbonylgruppen) eher (*E*)-Alkene **81b/78b**, während reaktivere, nicht stabilisierte Ylide (z. B. aliphatische Ylide oder bei Verwendung von Trialkylphosphinen) bevorzugt zum (*Z*)-Alken **81a/78a** reagieren (Tabelle 5.1.). Wenig stabilisierte Ylide (z. B. Aryl- oder Vinylylide) liefern keine bevorzugte Alkenkonfiguration.^[183] Polare, aprotische Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran fördern die Bildung von (*Z*)-Alkenen **81a/78a**.

Bei Verwendung nicht stabilisierter, reaktiver Ausgangsstoffe können mithilfe der Schlosser-Variante der Wittig-Reaktion gezielt (*E*)-Alkene **81b/78b** hergestellt werden.

Bei Aldehyden existiert eine ähnliche Reaktivitätsabstufung (Tabelle 5.1.):^[183] Reaktive (z. B. aliphatische) Aldehyde reagieren bevorzugt zu (*Z*)-Alkenen **81a/78a**, während stabilisierte Aldehyde (z. B. durch konjugierte Carbonylgruppen) bevorzugt (*E*)-Alkene **81b/78b** liefern. Semistabilisierte Aldehyde (z. B. durch Aryl- oder Vinylreste) liefern je nach Reak-

Tabelle 5.1.: *E/Z*-Selektivität der Wittig-Reaktion nach Reaktivität des Aldehyds und des Ylids, bezogen auf dessen Reste am phosphortragenden Kohlenstoffatom^[183,186]

Reaktivität des Ylids	Reaktivität des Aldehyds		
	gering ^a	mittel ^b	hoch ^c
gering ^a	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
mittel ^b	<i>E/Z</i>	<i>E/Z</i>	<i>Z</i>
hoch ^c	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>

^a stabilisiert durch konjugierte elektronenziehende Gruppen ^b semi-stabilisiert durch konjugierte Aryl- oder Vinylreste ^c nicht stabilisiert, aliphatische Reste

tionsbedingungen *E*- oder *Z*-konfigurierte Produkte. Vermutet wird als Ursache eine häufiger auftretende Retro-Wittig-Reaktion bei wenig reaktiven Aldehyden, die infolge dessen vermehrt zu *trans*-konfigurierten Oxaphosphetanen **248a** reagieren und anschließend irreversibel zum thermodynamisch stabileren (*E*)-Alken **81b/78b** und einem Phosphinoxid **132** zerfallen.

Werden Aldehyde verwendet, ist das intermediär gebildete Betain **248b** diastereomer und kann in der *erythro*- und *threo*-Form vorliegen (Abbildung 5.2.). Die Eliminierung aus dem Betain heraus führt dementsprechend zu (*Z*)-Alkenen **81a/78a** bei *erythro*-Betainen und (*E*)-Alkenen **81b/78b** bei *threo*-Betainen.^[76,183]

5.1.1.2. Mechanismus der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion

Die Horner-Variante der Wittig-Reaktion besteht in der Verwendung von phosphinoxid- und phosphinatstabilisierten Carbanionen.^[187–189] Sie liefert hauptsächlich *E*-konfigurierte Alkene. WADSWORTH und EMMONS haben diesen Reaktionstyp auf phosphonatstabilisierte Carbanionen ausgedehnt.^[190,191]

Als Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (HWE-Reaktion) wird die Knüpfung von C-C-Doppelbindungen aus einem Phosphonsäurediester und einem Aldehyd bzw. Keton unter Einwirkung einer starken Base bezeichnet. Die Reaktion liefert auch mit nicht-stabilisierten Aldehyden eine hohe *E*-Stereoselektivität. Der als Nebenprodukt gebildete

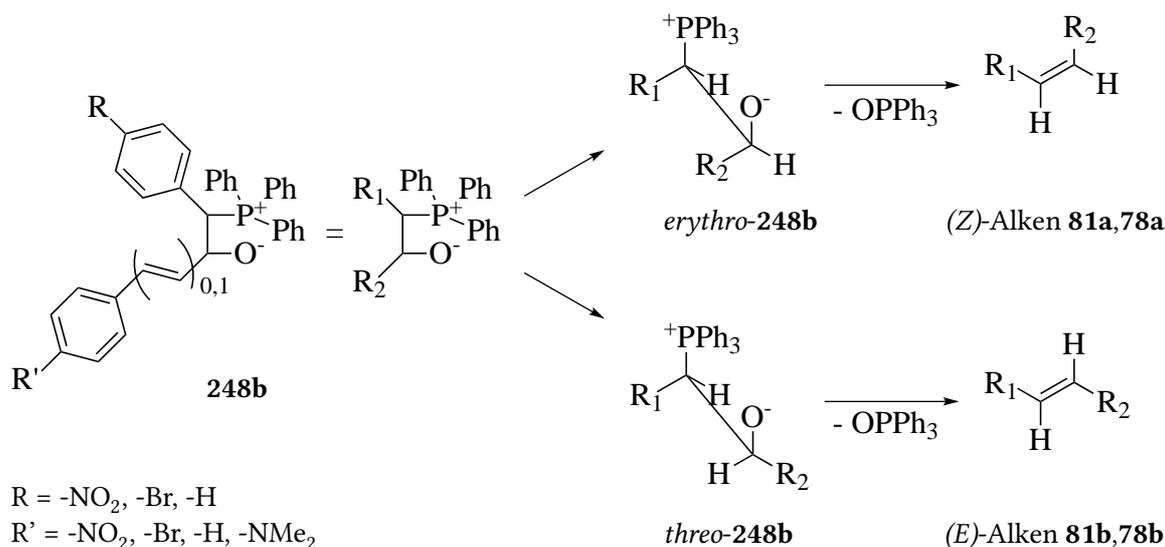


Abbildung 5.2.: (*E*)-Alkene **81b**, **78b** und (*Z*)-Alkene **81a**, **78a** aus Betainen **248b** bei Benz- und Zimtaldehyden

Phosphorsäurediester erleichtert aufgrund seiner Wasserlöslichkeit die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Die HWE-Reaktion ist auf Aldehyde bzw. Ketone beschränkt, die in α -Position einen Carbanion-stabilisierenden Substituenten tragen (z. B. einen Arylrest). Damit können auch relativ wenig reaktive Aldehyde und Ketone eingesetzt werden.

Mit einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion wird der benötigte Phosphorsäurediester, z. B. Benzylphosphorsäurediethylester (**251**), aus z. B. Triethylphosphit (**252**) und der zu kupplenden Halogenverbindung **253** erzeugt (Abbildung 5.3.). Das dabei entstehende Halogenethan **254** lässt sich einfach abdestillieren und so die Reaktion vorantreiben. Der resultierende substituierte Phosphorsäurediester **251** greift nach Deprotonierung mit einer Base einen zugegebenen Aldehyd oder ein Keton **255** nucleophil in einer Aldolreaktion an, wobei vermutet wird, dass der Angriff bei aliphatischen Aldehyden irreversibel und bei aromatischen Aldehyden reversibel erfolgt.^[187] Dadurch bildet sich ein den Betainen der Wittig-Reaktion ähnliches *erythro*- bzw. *threo*-Oxoanion **256**, was sich zu einem *cis*- bzw. *trans*-Oxaphosphetan **257** umlagert. Durch *syn*-Eliminierung entsteht daraus das entsprechende (*Z*)- bzw. (*E*)-Alken **258**. Die Bildung von (*E*)-Alkenen **258a** ist dabei bevorzugt,

weil die entsprechenden Retro-Reaktionen bei einem *cis*-Oxaphosphetan **257a** wesentlich schneller verlaufen als bei einem *trans*-Oxaphosphetan **257b**.^[183] Die Triebkraft der Reaktion liegt wie bei der Wittig-Reaktion in der Oxophilie des Phosphors und der Ausbildung einer weiteren, thermodynamisch stabilen, Phosphor-Sauerstoffbindung.

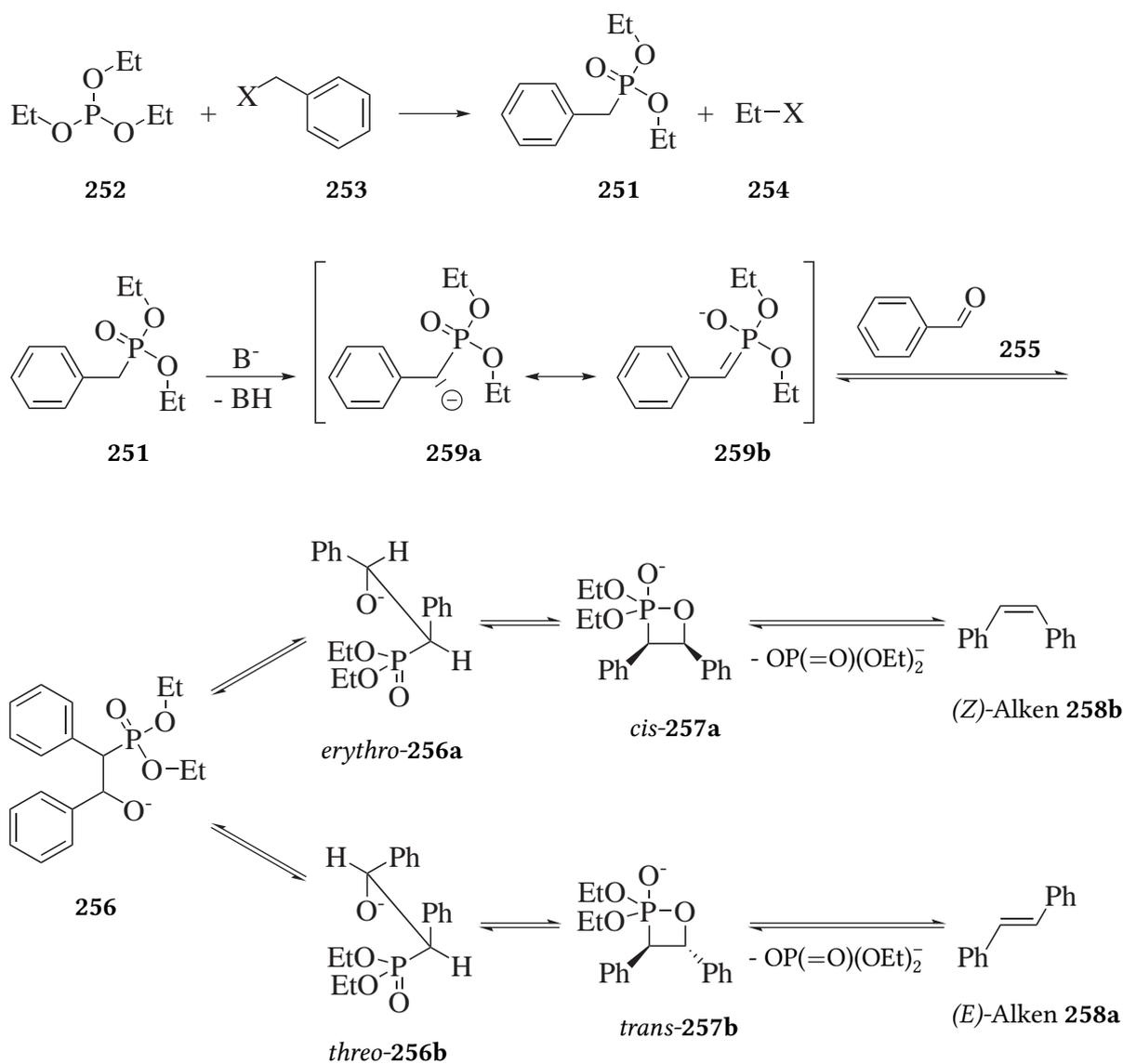


Abbildung 5.3.: Mechanismus der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion^[183]

5.2. Synthesen der Stilbene

Es wurden hauptsächlich gleichartig substituierte neben ungleich substituierten Stilbenen hergestellt (Tabelle 5.2. auf Seite 111). Bei den Synthesen wurde eine *E*-Konfiguration angestrebt, die in Zweifelsfällen durch Isomerisierung mit Iod oder einer starken Base erreicht wurde. Abhängig vom Substituenten traten je nach vorliegender Konfiguration der Doppelbindung (*Z*- und *E*-Konfiguration) makroskopisch sichtbare Unterschiede im UV/Vis-Bereich auf.

Bei 4,4'-Dinitrostilben (**242**), das die am stärksten elektronenziehenden Substituenten in der Reihe $H < Br < NO_2$ aufweist, fiel der Unterschied zwischen *Z*-konfiguriertem (**242a**) (hellgelbe Farbe) und *E*-konfiguriertem (**242b**) (orangefarben) besonders auf (Tabelle 5.2., Zeilen 3–5).^[192,193] Auch die ¹H-NMR-Verschiebungen entsprachen der Doppelbindungskonfiguration (NMR-Daten auf Seite 174). Bei **242a** lag das Singulett der symmetrisch substituierten Doppelbindung bei 6.99 ppm, während es bei **242b** bei 7.70 ppm erschien. Die Peaks des aromatischen Teils wiesen ähnliche Unterschiede in der Verschiebung auf.

Sowohl 1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen (**260**) als auch 4,4'-Dibromstilben (**261**) wurden mit Dimesitylborylfluorid (**115**) boryliert (Tabelle 5.2., Zeilen 1 und 8). Davon konnte 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**) nach säulenchromatographischer Reinigung durch Umkristallisation aus *n*-Pentan gereinigt werden, während bei *push-pull*-substituiertem **260** ausschließlich Ausgangsstoff erhalten werden konnte.

Von den synthetisierten Stilbenen zeigte das bis-borylierte **262** Fluoreszenz mit relativ hoher Quantenausbeute. Bei anderen Substitutionsmustern mit Dimethylaminogruppen (**260**), Bromresten (**261**) oder ohne Substitution (**258**) lag die Quantenausbeute nahe der Messgrenze des Gerätes, während bei Nitrosubstitution (**242**) erwartungsgemäß sämtliche Fluoreszenz gequencht wurde.

Tabelle 5.2.: Synthetisierte Stilbene

	R ₁	R ₂	Ausgangsstoffe	Reaktionstyp	Produkt	Ausbeute	Verhältnis E/Z
1	Br	Br	<i>p</i> -Brombenzaldehyd (293), <i>p</i> -Brombenzylphosphonsäure-diethylester (294)	Wittig-Reaktion	4,4'-Dibromstilben (261)	21%	100% <i>E</i>
2	BMe ₂	BMe ₂	4,4'-Dibromstilben (261), Dimesitylborylborfluorid (115)	Borylierung	4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (262)	16%	100% <i>E</i>
3	NO ₂	NO ₂	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd (295), <i>p</i> -Nitrobenzylphosphonsäure-diethylester (296)	HWE-Reaktion	4,4'-Dinitrostilben (242)	29%	6:1
4	NO ₂	NO ₂	<i>p</i> -Nitrobenzylchlorid (244)	Eliminierung/ Dimerisierung	4,4'-Dinitrostilben (242)	30%	2:1
5	NO ₂	NO ₂	<i>p</i> -Nitrotoluol (243)	Oxidation	4,4'-Dinitrostilben (242)	15%	20:1
6	NO ₂	NH ₂	4,4'-Dinitrostilben (242), Schwefelwasserstoff (297)	Reduktion	1-(4-Aminophenyl)- 2-(4-nitrophenyl)- ethen (298)	17%	100% <i>E</i>
7	NMe ₂	Br	<i>p</i> -(Dimethylamino)benzaldehyd (299), <i>p</i> -Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid (285)	Wittig-Reaktion	1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen (260)	67%	100% <i>E</i>
8	NMe ₂	BMe ₂	1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen (260), Dimesitylborylborfluorid (115)	Borylierung	1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen (300)	0%	–

5.2.1. Weitere Synthesen von 4,4'-Dinitrostilben (242)

Insbesondere für 4,4'-Dinitrostilben (242) wurden neben Wittig- und HWE-Reaktion weitere Synthesemethoden angewendet, die großen Einfluss auf das *E/Z*-Verhältnis haben und im Folgenden kurz erläutert werden.

5.2.1.1. Synthese von 4,4'-Dinitrostilben (242) mittels der Oxidation von *p*-Nitrotoluol (243)

Die Oxidation von *p*-Nitrotoluol (243) lieferte als einzige Methode (*E*)-4,4'-Dinitrostilben (242b) in hoher Reinheit. Im ¹H-NMR war nach Extraktion mit Ethanol kein (*Z*)-4,4'-Dinitrostilben (242a) nachweisbar. Interessanterweise gibt es in der Literatur keinen Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus im System Kaliumhydroxid/Methanol, obwohl die Mechanismen bei der Verwendung von z. B. *p*-Nitrobenzylchlorid (244), sowie das Verhalten von *p*-Nitrotoluol (243) in anderen Lösungsmitteln und Basen bereits erforscht wurden.^[194,195]

Die Oxidation von *p*-Nitrotoluol (243) wurde im offenen Gefäß in leicht erwärmtem Methanol unter Zugabe einer starken Base durchgeführt (Abbildung 5.4).^[107,196] Im Verlauf der Reaktion färbte sich die schwach gelbe Lösung braun, woraus beim Einleiten von Luft ein orangefarbener Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag konnte zuerst mit Wasser, danach mit Ethanol gewaschen werden und das Stilben 242 daraus mit Ethanol extrahiert werden. Wurde die Reaktion bei 65 °C durchgeführt, entstand ein sehr schwer lösliches, lilafarbenes Produkt.

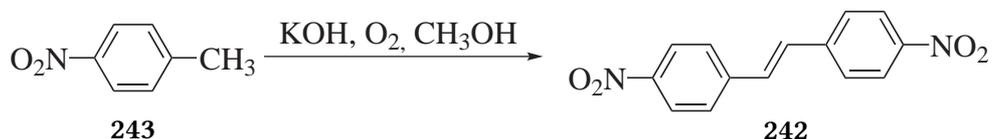


Abbildung 5.4.: Bildung von 4,4'-Dinitrostilben (242) durch Oxidation von *p*-Nitrotoluol (243) in methanolischer Kaliumhydroxidlösung^[107,196]

Kaliumhydroxid (pK_A (H₂O) = 15.1) ist in Methanol (pK_A (H₂O) = 15.5, pK_A (DMSO)

Tabelle 5.3.: pK_A-Werte in Wasser und DMSO^[195,197–199]

Substanz	pK _A (H ₂ O)	pK _A (DMSO)
<i>p</i> -Nitrotoluol (243)		25.7 (DMSO/MeOH 98:2)
Kaliumhydroxid (301)	15.1	
Kaliumhydrid (302)		39.9
Methanol (303)	15.47	29.0
Wasser (304)	15.74	31.4

= 29) gut löslich und stellt freie Hydroxidionen zur Verfügung, die aufgrund der ähnlichen pK_A-Werte mit Methanol zu Methanolat-Ionen und Wasser dissoziieren. BUNCEL und MENON haben die Reaktionen von *p*-Nitrotoluol (**243**) (pK_A (DMSO/MeOH 98:2) = 25.7) mit starken Basen intensiv erforscht, wobei das System KOH/Methanol nicht beachtet wurde.^[195] Von stärkeren Basen als Kaliumhydroxid, z. B. Kaliumhydrid (pK_A (H₂O) = 39), wird **243** vollständig zum *p*-Nitrotolylianion (**263**) deprotoniert, dessen negative Ladung über das gesamte Molekül verteilt ist (**263a** und **263b** in Abbildungen 5.5 und 5.6). Bei schwächeren Basen ist die Deprotonierung genauso wie die Elektronenübertragung auf *p*-Nitrotoluol (**243**) reversibel und erst eine Oxidation mit Sauerstoff bzw. die Bildung schwerlöslicher Produkte verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Dies kann die lange Reaktionsdauer von 18 h bis zum vollständigen Abklingen der Farberscheinungen erklären.

Elektronenübertragung mit nachfolgender Dimerisierung

Nach der, mit schwächeren Basen als Kaliumhydrid, reversiblen Deprotonierung kann eine Elektronenübertragung stattfinden, bei der unumgesetztes *p*-Nitrotoluol (**243**) als Elektronenakzeptor reagiert und zu einem Radikalanion (**265**) umgesetzt wird (Abbildung 5.5. auf Seite 114). Das entstandene *p*-Nitrotolyradikal (**264**) reagiert anschließend mit einem weiteren Anion **263** zu einem 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan-Radikalanion (**266**), dessen überschüssige Ladung wieder von einem Molekül **243** aufgenommen wird. Sauerstoff kann in

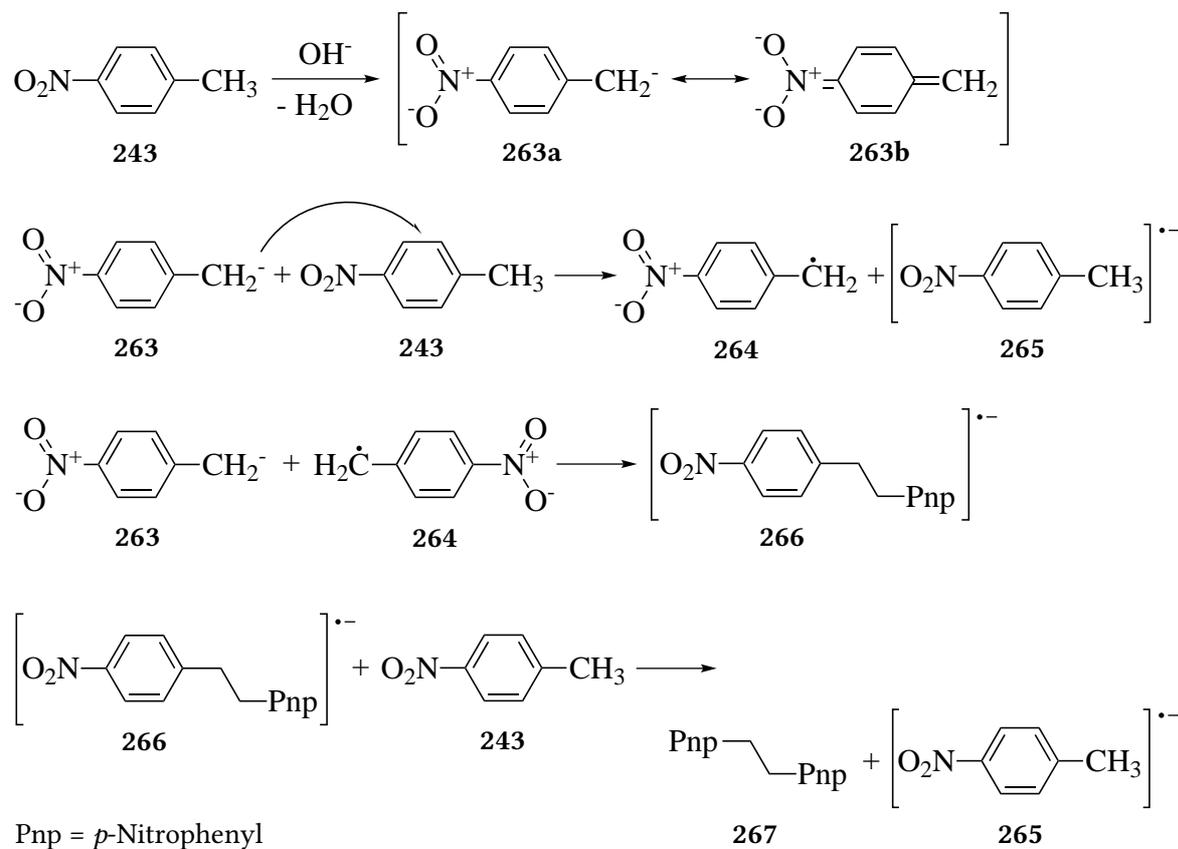


Abbildung 5.5.: Bildung von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (**267**) aus *p*-Nitrotoluol (**243**) über Elektronenübertragung

diesem Schritt ebensogut als Radikalfänger wirken. Daraus entsteht das Zwischenprodukt 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (**267**) und ein weiteres Radikalanion **265**.

Charge-Transfer-Komplex mit nachfolgender Dimerisierung

Statt der Übertragung eines Elektrons vom *p*-Nitrotolyanion (**263**) auf unumgesetztes *p*-Nitrotoluol (**243**) kann sich auch ein Charge-Transfer-Komplex (**268**) ausbilden, der anschließend dimerisiert (Abbildung 5.6. auf Seite 115). Dabei wandert ein Hydridion zur Nitrogruppe, die dementsprechend zu einem deprotonierten Nitrosohydrat **269** reduziert wird. Vom deprotonierten Nitrosohydrat **269** ausgehend, können zwei mögliche Reaktionswege vorgeschlagen werden (Weg A und Weg B, Abbildung 5.6.). Nach Eliminierung eines Hydroxidions (Weg A) kann eine Nitrosoverbindung **270** entstehen, die anschließend

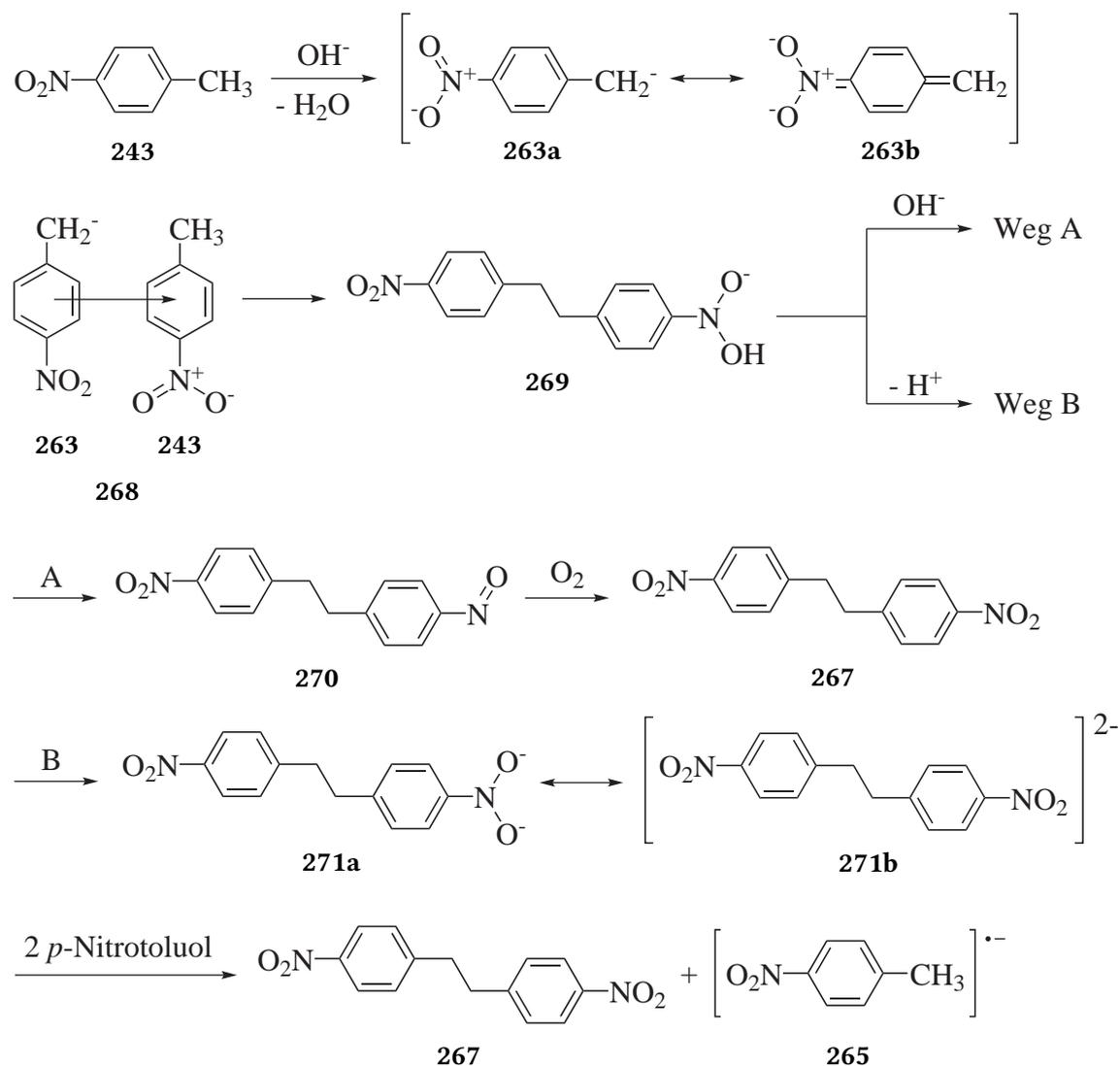


Abbildung 5.6.: Bildung von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (267) aus *p*-Nitrotoluol (243) über einen Charge-Transfer-Komplex 268

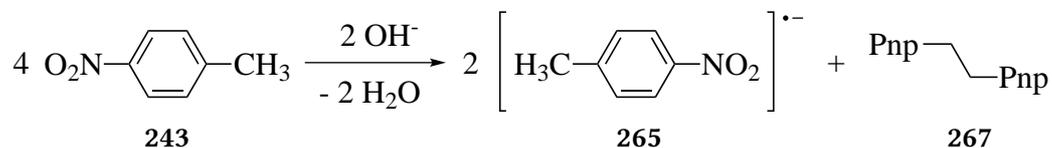
durch Sauerstoff zu 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (267) oxidiert wird. Alternativ kann auch ein Proton eliminiert werden, wobei die zwei negativen Ladungen des entstehenden Dianions (271a) wieder über das ganze Molekül delokalisiert sein können ((271b), Abbildung 5.6.). Diese Ladungen können wieder von *p*-Nitrotoluol (243) oder Sauerstoff als Elektronenfänger aufgenommen werden und es entsteht 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (267). Die Entstehung eines Charge-Transfer-Komplexes könnte das sehr schwer lösliche und stark

gefärbte Nebenprodukt bei einer Reaktion ohne Sauerstoffzufuhr unter Rückfluss erklären.

Gesamtreaktion zu 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (267)

Insgesamt findet eine Redoxreaktion statt: Von vier Molekülen *p*-Nitrotoluol (243) werden zwei zu einem Dimer 267 oxidiert und zwei weitere zu jeweils einem Radikalanion 265 reduziert (Abbildung 5.7.). Die Radikalanionen können von eingeleitetem Sauerstoff zum Ausgangsstoff 243 oxidiert werden.

GREEN *et al.* haben bei der Oxidation von *p*-Nitrotoluol (243) in Anwesenheit von Basen je nach Reaktionsbedingungen 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (267, bei Raumtemperatur) bzw. 4,4'-Dinitrostilben (242, bei Erwärmen) erhalten können.^[107] Sie beschreiben rote Kondensationsprodukte, die sie Nitrosoverbindungen in chinoider Form zuschreiben. Bei ungenügender Sauerstoffzufuhr sollen diese zu einem schwerlöslichen, intensiver gefärbten Diazoprodukt kondensieren.



Pnp = *p*-Nitrophenyl

Abbildung 5.7.: Gesamtreaktion der oxidativen Dimerisierung von *p*-Nitrotoluol (243) zu 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (267)

Oxidation von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (267) zu 4,4'-Dinitrostilben (242)

Das Zwischenprodukt 267 der vorherigen Reaktionskaskaden reagiert in basischer Umgebung unter Sauerstoffzufuhr weiter zu 4,4'-Dinitrostilben (242) (Abbildung 5.8.). Dafür haben BUNCEL und MENON eine zweifache Deprotonierung vorgeschlagen, mit anschließender Oxidation durch Sauerstoff bzw. *p*-Nitrotoluol (243).^[195] Dabei ist, aufgrund der Bildung eines nichtidentifizierbaren Produktes bei einer Reaktion ohne Sauerstoffzufuhr,

die Oxidation durch Sauerstoff wahrscheinlicher. Das Diphenylethan **267** kann auch in zwei Stufen deprotoniert werden, und so die Bildung eines Dianions vermieden werden.

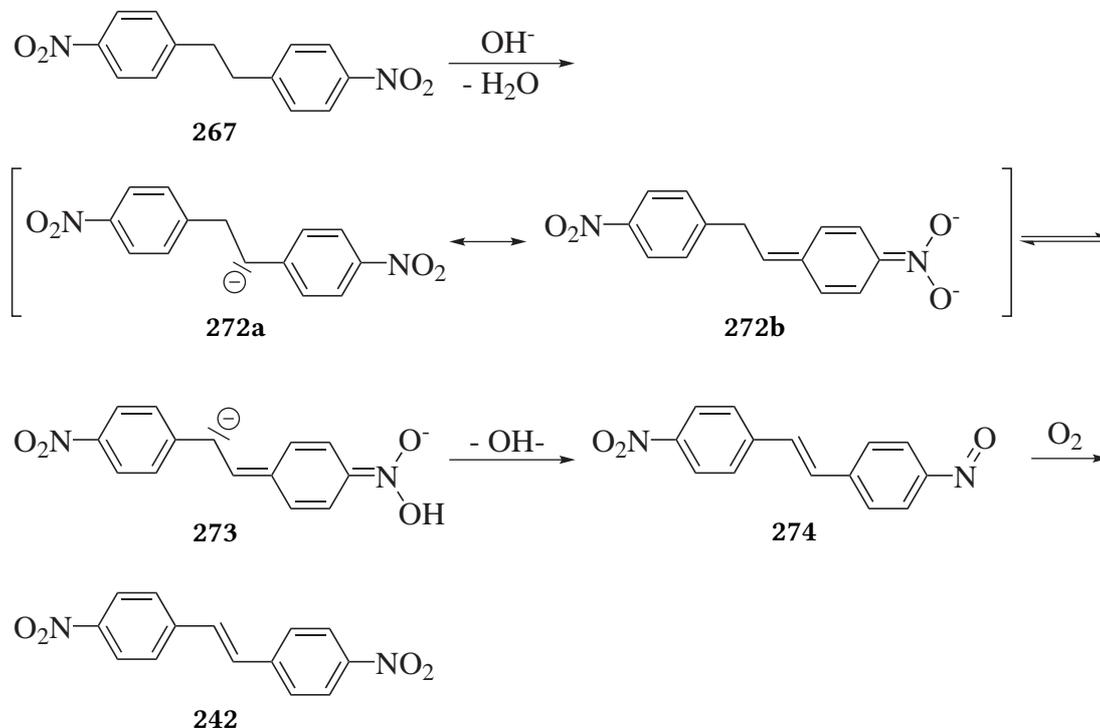


Abbildung 5.8.: Oxidation von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (**267**) zu (*E*)-4,4'-Dinitrostilben (**242**) mit Sauerstoff in basischer Umgebung

Die Oxidation von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan (**267**) zu 4,4'-Dinitrostilben (**242**) führt durch den stufenweisen Ablauf zu einem ausschließlich *E*-konfigurierten Produkt.

5.2.1.2. Synthese von 4,4'-Dinitrostilben (**242**) mit *p*-Nitrobenzylchlorid (**244**)

Mit dieser Synthese wurde durch α -Eliminierung von Chlorwasserstoff aus *p*-Nitrobenzylchlorid (**244**) und Kaliumhydroxid in Ethanol ein Triplett-Carben **275** erzeugt, das anschließend zum Stilben **242** dimerisierte (Abbildung 5.9.). Da bei dieser Dimerisierung eine Spinnkehr erfolgen muss, fand sie in zwei Schritten statt. Nach dem ersten Schritt kann es zu einer Drehung des Moleküls um die Einfachbindung kommen, weshalb ein *Z/E*-Gemisch entstand. Der Hauptanteil des Stilbens **242** wurde mit *E*-Konfiguration **242b** isoliert, ein

Drittel mit *Z*-Konfiguration **242a** (Tabelle 5.2. auf Seite 111, Zeile 4).

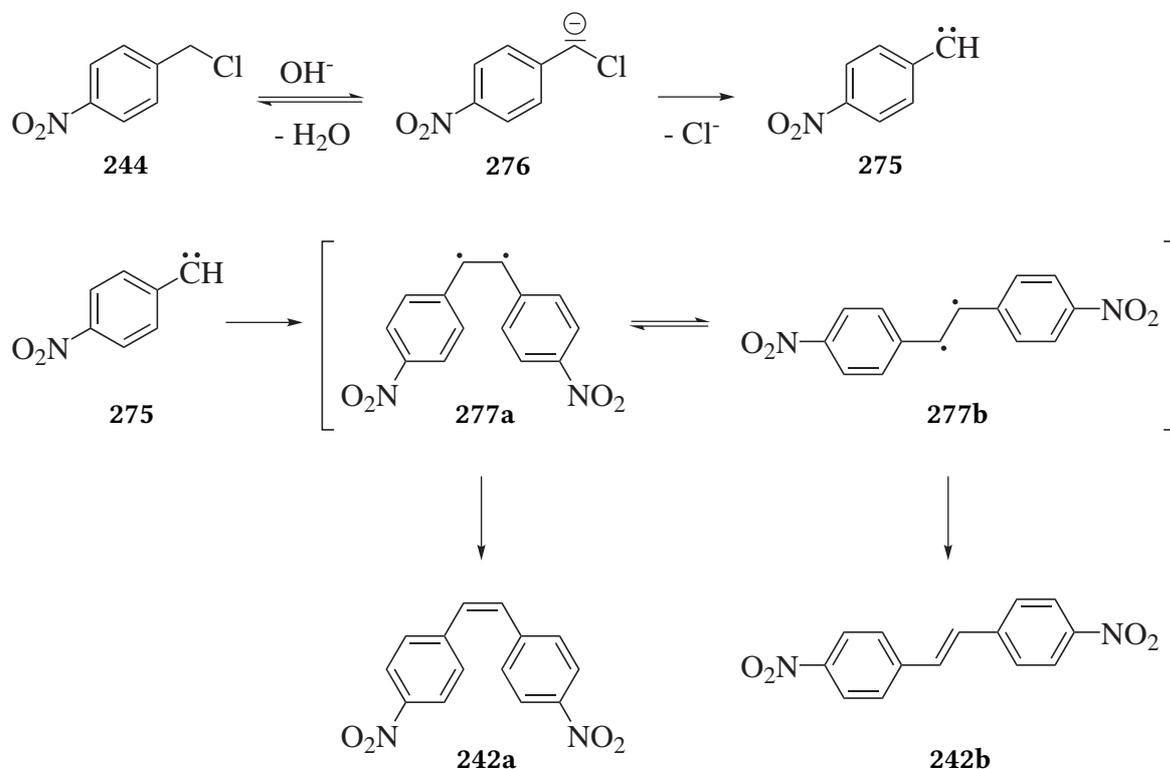


Abbildung 5.9.: 4,4'-Dinitrostilben (242) durch α -Eliminierung von HCl aus *p*-Nitrobenzylchlorid (244) mit nachfolgender Dimerisierung

5.2.2. Selektive Reduktion einer Nitrogruppe

Mit der Testsubstanz 4,4'-Dinitrostilben (242) sollte die selektive Reduktion von genau einer Nitrogruppe stellvertretend für 1,4-Bis(4-nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (**175**) und 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) durchgeführt werden.

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, musste eine erfolgreiche Reduktion mehrere Randbedingungen erfüllen. Die Reduktion der Nitrogruppe sollte an nur einer von mehreren chemisch identischen Nitrogruppen erfolgen und das Amin als Produkt liefern. Ein vorhandenes Diensystem sollte genauso wenig wie die aromatischen Ringe reduziert werden. Ein entsprechend mildes und selektives Reduktionsmittel stellen niedervalente Schwe-

felverbindungen dar. Sie wurden bereits seit 1842 von ZININ zur gezielten Reduktion eingesetzt.^[105,178,200–205]

Mit NaHS/H₂S in Ethanol als Reduktionsmittel wurde die Reaktion an 4,4'-Dinitrostilben (**242**) als Substrat erfolgreich durchgeführt (Tabelle 5.2. auf Seite 111, Zeile 6), konnte jedoch nicht auf 1,4-Bis(4-nitrophenyl)buta-1,3-dien (**278**) übertragen werden.

5.3. Synthesen der 1,4-bisarylierten Butadiene

Als Ausgangsstoffe für die 1,4-bisarylierten Buta-1,3-diene wurden *p*-Bromzimaldehyd (**279**), *p*-Nitrozimaldehyd (**280**) und *p*-(Dimethylamino)zimaldehyd (**281**) jeweils als Mischung aus (*E*)- und (*Z*)-Isomer sowie *p*-Brombenzyl-, *p*-Nitrobenzyl- und *p*-(Dimethylamino)benzylphosphorverbindungen eingesetzt (Abbildung 5.10.). Dementsprechend wurden Gemische aus *E,Z*- und *E,E*-konfigurierten Butadienen erhalten (Tabelle 5.4.).

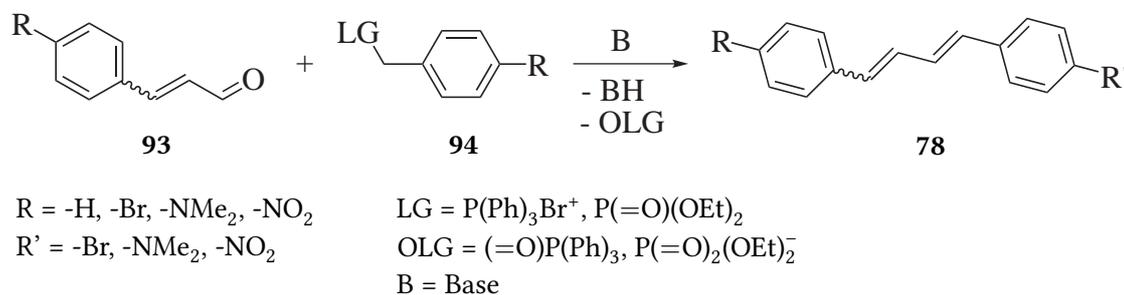


Abbildung 5.10.: Synthese der in Tabelle 5.4. aufgeführten 1,4-Diphenylbuta-1,3-diene **78**

Bei den bisarylierten Buta-1,3-dienen mit zwei identischen Arylsubstituenten **63**, **282** und **278** lieferte die Wittig-Reaktion als Synthesemethode bessere Ausbeuten als die HWE-Reaktion (Tabelle 5.4., Zeilen 1, 2, 4). Bei den bisarylierten Buta-1,3-dienen mit ungleichen Arylsubstituenten **283** und **284** war diese Verteilung umgekehrt (Zeilen 5, 7).

Beim Br,N-*push-pull*-substituierten 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**284**) konnten zwei Fraktionen mit identischen ¹H-NMR- und fast identischen EI-MS- und IR-Spektren erhalten werden (Abbildung 5.11. und Tabelle 5.4., Zeile 7, Spek-

Tabelle 5.4.: Synthetisierte 1,4-bisarylierte Butadiene

	R ₁	R ₂	Ausgangsstoffe	Reaktionstyp	Produkt	Ausbeute
1	H	H	Zimtaldehyd (305), Benzylphosphonsäurediethylester (251)	HWE-Reaktion	1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (63)	11%
2	Br	Br	<i>p</i> -Bromzimtaldehyd (279), <i>p</i> -Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid (285)	Wittig-Reaktion	1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien (282)	71%
3	BMes ₂	BMes ₂	1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien (282), Dimesitylborylfluorid (115)	Borylierung	1,4-Bis(4-dimesitylborylphenyl)buta-1,3-dien (288)	13%
4	NO ₂	NO ₂	<i>p</i> -Nitrozimtaldehyd (280), <i>p</i> -Nitrobenzylphosphonsäurediethylester (296)	HWE-Reaktion	1,4-Bis(4-nitrophenyl)buta-1,3-dien (278)	34%
5	H	Br	Zimtaldehyd (305), <i>p</i> -Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid (285)	HWE-Reaktion	1-(4-Bromphenyl)-4-phenylbuta-1,3-dien (283)	52%
6	H	BMes ₂	1-(4-Bromphenyl)-4-phenylbuta-1,3-dien (283), Dimesitylborylfluorid (115)	Borylierung	1-(4-Dimesitylborylphenyl)-4-phenylbuta-1,3-dien (289)	0%
7	NMe ₂	Br	<i>p</i> -(Dimethylamino)zimtaldehyd (281), <i>p</i> -Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid (285)	Wittig-Reaktion	1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (284a) (reaktiv)	11%
					1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (284b) (unreaktiv)	35%
8	NMe ₂	BMes ₂	1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (284), Dimesitylborylfluorid (115)	Borylierung	1-(4-Dimesitylborylphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (286)/ 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (284) 1:1	15%

tren ab Seite XIX). Die beobachteten leichten Intensitätsunterschiede in den Peaks der IR-Spektren deuten nur auf Konzentrationsunterschiede in der Messung hin, da die Positionen der Banden identisch sind, weshalb die IR-Spektren auch als identisch angesehen werden können. Die in geringerer Menge anfallende, in Dichlormethan schwerlösliche Fraktion **284a** war leicht fluoreszierend und bildete nadelförmige Kristalle aus, deren Schmelzpunkt bei 232 °C lag. Die in Dichlormethan leichtlösliche Fraktion **284b** konnte aus Methanol und Aceton umkristallisiert werden, fluoreszierte nicht und kristallisierte in Form von Platten aus, die einen Schmelzpunkt von 250 °C aufwiesen. Bei beiden Fraktionen **284a** und **284b** unterschieden sich die EI-MS-Spektren durch die Höhe der Massenpeaks und die Position des Basispeaks. Die Anzahl und Lage aller Peaks in den EI-MS-Spektren waren jedoch ebenfalls identisch (Spektren siehe Anhang C.). Die Messung der Schmelzpunkte in der DSC zeigte sowohl bei der reaktiven Fraktion **284a** als auch bei der nicht weiterreagierenden Fraktion **284b** eindeutige Schmelzpunkte ohne ein Anzeichen einer Phasenumwandlung.

Beide Fraktionen von **284** wiesen unterschiedliche Reaktivität gegenüber einer Borylierung mit Butyllithium/Dimesitylborfluorid auf (Abbildung 5.11.). Die in geringerer Menge angefallene in Dichlormethan schwerlösliche Fraktion **284a** reagierte mit Dimesitylborfluorid zu einem 1:1-Gemisch des Ausgangsstoffes **284** und des erwarteten Reaktionsproduktes **286** sowie dem nicht weiter umsetzbaren **284b**. Eine Trennung dieses Gemisches mit der von DOTY *et al.* angegebenen Vorschrift zur fraktionierten Umkristallisation führte nicht zur Abtrennung des Produktes vom Edukt.^[79] Alternative Methoden, wie Säulenchromatographie an Kieselgel bzw. Silbernitrat-modifiziertem Kieselgel oder auch Umkristallisation aus anderen Lösungsmitteln/Gemischen, konnten den 1:1-Komplex aus **284** und **286** nicht trennen.

Die in Dichlormethan leichtlösliche Fraktion **284b** ging mit Butyllithium/Dimesitylborfluorid keine Reaktion ein (Abbildung 5.11.). Bei der Borylierung der in Dichlormethan schwerlöslichen Fraktion **284a** fiel unumgesetzter Ausgangsstoff ebenfalls in Form der

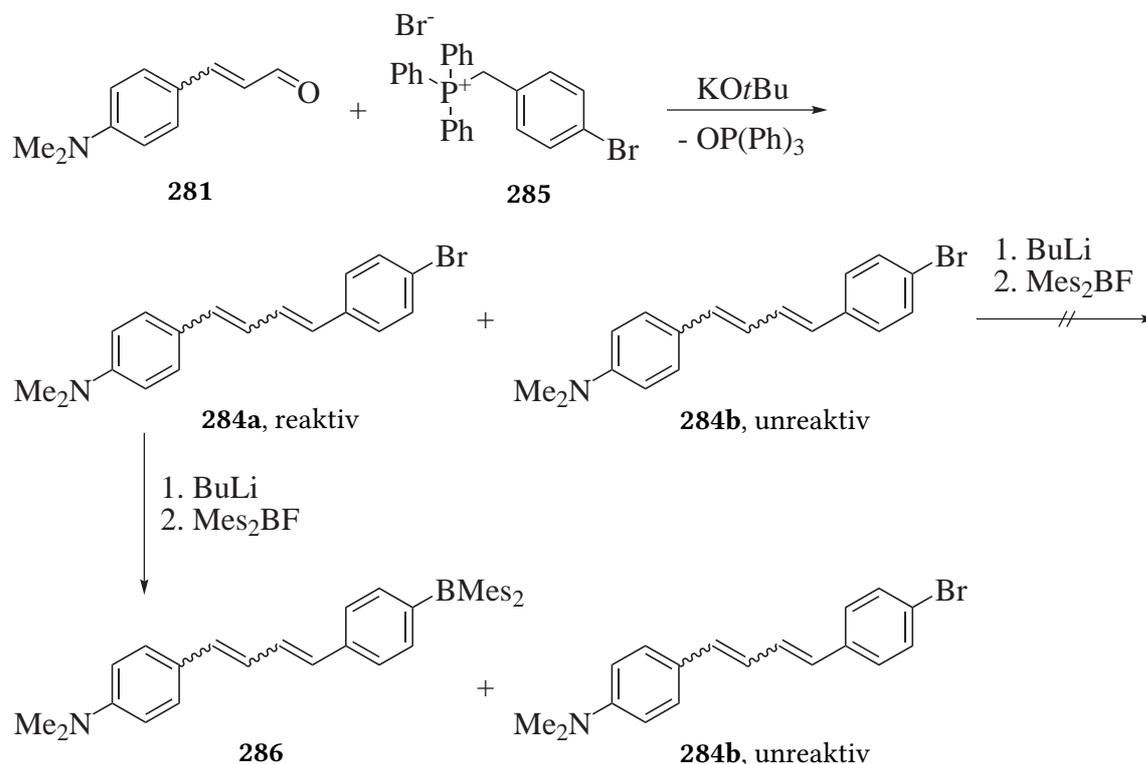


Abbildung 5.11.: Bildung einer fluoreszierenden/reaktiven (**284a**) und einer nicht fluoreszierenden/unreaktiven (**284b**) Form des 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)-phenyl)buta-1,3-diens

nicht weiter reagierenden Fraktion **284b** an. Beim Einsatz von Butyllithium als starker Base konnte eventuell eine Isomerisierung zur nicht weiter reagierenden Konfiguration von **284b** stattfinden.

Die isolierte reaktive Fraktion **284a** und die nicht weiter reagierende Fraktion **284b** könnten Beispiele für eine *s-trans*/*s-cis*-Isomerie darstellen. EI-MS-Spektren mit unterschiedlich hohen Intensitäten können ein Hinweis darauf sein (Anhang C.). Bei der reaktiven Substanz **284a** ist der Basispeak identisch mit dem Moleküllionenpeak bei $m/z = 327$ (Seite XXV). Im Falle des nicht weiter reagierenden **284b** liegt der Basispeak bei $m/z = 172$ (Seite XXX). Diese Beobachtung der unterschiedlich hohen Peaks im EI-MS im Fall von *s-trans*/*s-cis*-Isomerie an einem 1,4-disubstituierten Buta-1,3-dien wurde bereits von RONTANI *et al.* gemacht, wobei aber die vorgeschlagenen Zerfallprozesse die Anwesenheit ei-

nes sp^3 -hybridisierten sekundären Kohlenstoffatoms in allylischer Position zu den konjugierten Doppelbindungen voraussetzen.^[206] Diese Bedingung ist bei 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**284**) nicht erfüllt.

Trotz unterschiedlicher Kristallformen, EI-MS-Spektren und Schmelzpunkte sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identisch. Bei einer *E/Z*-Isomerie einer Doppelbindung würden sie sich voneinander unterscheiden, da die 3J -Kopplungskonstante der Doppelbindungsprotonen entsprechend einer *E/Z*-Isomerie ändern würde. Ähnliches wäre auch bei der 3J -Kopplung der inneren Protonen der Doppelbindungen zu erwarten. Bei Buta-1,3-dien (**287**), das größtenteils in *s-trans*-Konformation vorliegt, haben die inneren Protonen eine 3J -Kopplungskonstante von 10.4 Hz, bei Cyclohexa-1,3-dien mit einer erzwungenen *s-cis*-Konformation der Doppelbindungen sind es 5.1 Hz.^[207] Mit einer aufgefundenen Kopplungskonstante von 10.5 Hz liegt bei **284a** eine *s-trans*-Konformation vor, was durch ein NOESY-NMR-Experiment bestätigt wurde (Seite XXIII). Die berechnete Rotationsbarriere bei einer Drehung um die durch die konjugierten Doppelbindungen begrenzte Einfachbindung von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien **284** liegt bei $43.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, was bereits bei Raumtemperatur zu einer Isomerisierung führt. Der beobachtete Unterschied der beiden Fraktionen **284a** und **284b** sollte deshalb auf einen anderen Grund als eine *s-trans/s-cis*-Isomerie zurückzuführen sein.

Eine weitere Erklärung für die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Kristalle könnte das Vorhandensein unterschiedlicher Kristallmodifikationen darstellen. Wenn zwischen den Modifikationen eine Umwandlung beim Schmelzen stattfindet, sollte dies aufgrund der stattfindenden sekundären Phasenumwandlung als Stufe in den Kurven der DSC-Messung erkennbar sein. Die Messungen (ab Seite XIX) zeigen jedoch scharfe Schmelzpunkte ohne Stufen, weshalb eine solche Umwandlung ausgeschlossen werden kann. Gegen das Vorliegen unterschiedlicher Kristallmodifikationen spricht zusätzlich, dass die Eigenschaften der Moleküle in Lösung sich nicht voneinander unterscheiden sollten, was mit den Beobach-

tungen nicht übereinstimmt. Damit sollte das Vorliegen unterschiedlicher Kristallmodifikationen sehr unwahrscheinlich sein, und es kann die Beobachtungen nicht erklären.

Eine ähnliche Trennung von zwei Fraktionen wurde bei anderen Substitutionsmustern nicht beobachtet.

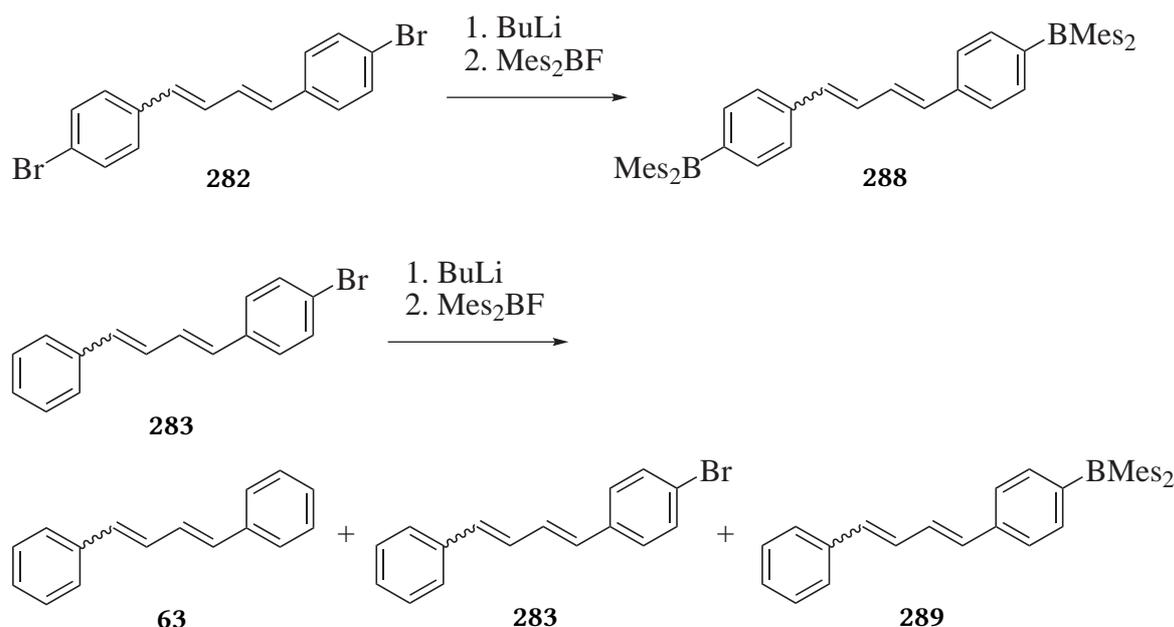


Abbildung 5.12.: Einführung des Dimesitylborylrestes bei 1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien (**282**) und 1-(4-Bromphenyl)-4-phenylbuta-1,3-dien (**283**)

1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien (**282**) und 1-(4-Bromphenyl)-4-phenylbuta-1,3-dien (**283**) wurden ebenfalls mit Dimesitylborylfluorid umgesetzt (Tabelle 5.4. auf Seite 120, Zeilen 2, 3, 5 und 6, Abbildung 5.12.). Dabei konnte das bisborylierte **288** nach säulenchromatographischer Reinigung in *n*-Pentan umkristallisiert werden und lieferte hellgelbe Kristalle. Wurde das eine Bromfunktion enthaltende **283** umgesetzt, konnte ein Gemisch von Ausgangsstoff **283**, boryliertem Buta-1,3-dien **289** und reduziertem Buta-1,3-dien **63** erhalten werden. Durch säulenchromatographische Reinigung mit anschließender Umkristallisation ließ sich das Gemisch in eine 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien-reiche Fraktion und eine 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien-arme Fraktion trennen (Abbildung 5.12.).

Die 1,4-bisarylierten Buta-1,3-diene wiesen mit einigen Ausnahmen Fluoreszenz mit

Fluoreszenzwellenlängen im sichtbaren Bereich auf. Verglichen mit den entsprechenden Stilbenen waren erwartungsgemäß Anregungs- und Emissionsmaximum bathochrom verschoben, während die Quantenausbeute niedriger war.

6. Optische Eigenschaften

Nach einer Einführung in die Fluoreszenz-Spektroskopie werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Untersuchungen und Berechnungen zu den optischen Eigenschaften der synthetisierten Substanzen vorgestellt.

6.1. Lumineszenz

Seit Jahrhunderten sind zahlreiche belebte und unbelebte Stoffe bekannt, die nach Anregung spontan Licht abgeben, d. h. lumineszieren. Die ältesten Beobachtungen dazu betreffen Pflanzen und Tiere, wie Glühwürmchen oder nachleuchtende Pilze wie z. B. dem Hallimasch. Mit dem Drummondschen Kalklicht wurde bereits 1826 eine thermolumineszierende Substanz wirtschaftlich genutzt.^[208] Nach der Entdeckung fluoreszierender Uransalze wurden im UV-Licht leuchtende Glaswaren für die breite Masse hergestellt.^[209] Heute sind phosphoreszierende und fluoreszierende Anwendungen, wie Warnwesten in Tagleuchtfarben, phosphoreszierende Notausgangsschilder oder fluoreszierender Nagellack, selbstverständlich.

6.1.1. Lumineszenzarten

Je nach der Quelle der Anregungsenergie wird zwischen verschiedenen Lumineszenzarten unterschieden. Photolumineszenz (Lumineszenz durch Bestrahlung mit Photonen) ist

neben Biolumineszenz (Lumineszenz von Lebewesen) die am häufigsten angetroffene Variante der Lumineszenz. Tribolumineszenz ist Lumineszenz durch Einbringen mechanischer Energie, z. B. dem Abrollen von Klebeband,^[210] während Chemolumineszenz, d. h. die Erzeugung angeregter Moleküle durch chemische Reaktion, sehr effektiv eingesetzt werden kann. Es wird außerdem noch zwischen Radiolumineszenz, Thermolumineszenz und anderen Arten der Lumineszenz unterschieden.^[211–213]

Die Art der Lumineszenz kann weiterhin nach dem Zustand unterschieden werden, aus dem heraus die Emission stattfindet – besitzt das angeregte Elektron einen Spin entgegengesetzt dem des nicht angeregten Elektrons (Singulettzustand), findet ein erlaubter Übergang statt und es handelt sich um Fluoreszenz. Besitzt es einen Spin parallel zum nicht angeregten Elektron (Tripletzustand), ist der Übergang verboten und Phosphoreszenz tritt auf. Der makroskopische Unterschied zwischen den beiden Lumineszenzarten ist die durchschnittliche Lebensdauer der Zustände: Bei Fluoreszenz tritt innerhalb von 10^{-9} – 10^{-7} s spontane Emission eines Photons auf, bei Phosphoreszenz nach durchschnittlich 10^{-4} – 10^{-2} s. Die Lebensdauer von phosphoreszierenden Zuständen kann teilweise noch viel größer sein, wie z. B. an nachleuchtenden Zifferblättern erkennbar ist.

Phosphoreszenz tritt für gewöhnlich nicht bei Flüssigkeiten bei Raumtemperatur auf. Fluoreszenz ist meistens mit Aromatizität eines Teils des Moleküls verknüpft.

6.1.2. Zwei- und Mehrphotonenfluoreszenz

Das emittierte Photon ist stets langwelliger und energieärmer als das absorbierte Photon.^[214] Eine Ausnahme davon bilden Zwei- und Mehrphotonenfluoreszenz, bei denen gleichzeitig zwei oder mehr Photonen absorbiert werden und dementsprechend die Emissionswellenlänge kürzer sein kann als die Wellenlänge eines der eingestrahlteten Photonen. Aufgrund der dazu benötigten Photonendichte findet dieser Vorgang nur im Fokus eines gepulsten Lasers statt. Mit dieser Methode sind zerstörungsfreie Aufnahmen von hoher örtlicher und

zeitlicher Auflösung möglich, weshalb sich Mehrelektronenfluoreszenz besonders für Untersuchungen an lebenden Geweben eignet.

6.2. Mechanismen spontaner Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Bei beiden Prozessen, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, erfolgt die Anregung innerhalb von ca. 10^{-15} s in einen elektronisch höherliegenden Zustand hinein, aus dem das Molekül nur durch Emission eines Lichtquants wieder in den Grundzustand gelangen kann. Die Anregung kann nur dann erfolgen, wenn die Wellenlänge des Photons der Energiedifferenz zwischen zwei Intensitätsmaxima der elektronischen Wellenfunktion des Moleküls entspricht. Dabei wird angenommen, dass der Übergang in den angeregten Zustand so schnell erfolgt, dass die Kerne und die Umgebung des Moleküls während der Anregung stationär sind und sich deshalb die Wellenfunktion währenddessen nicht ändert (Frank-Condon-Prinzip). Im Jablonski-Diagramm (Abbildung 6.1.) werden diese Prozesse unabhängig von der Wellenfunktion des Moleküls dargestellt.

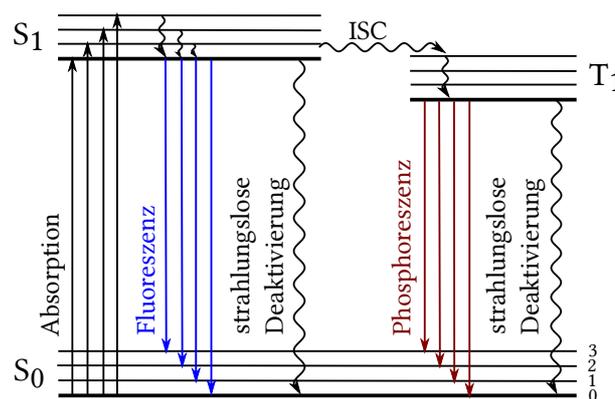


Abbildung 6.1.: Jablonski-Diagramm mit dem elektronischen Grundzustand S₀, erstem elektronisch angeregtem Singulettzustand S₁ und Triplettzustand T₁. Die Schwingungsniveaus sind für den elektronischen Grundzustand angegeben.

6.2.1. Anregung

Vor der Einstrahlung von Photonen befindet sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands S_0 (Abbildung 6.1.). Mit der Absorption gelangt das Molekül auf ein angeregtes Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustands S_1 . Von da aus relaxiert es schnell und strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand von S_1 . Es ist auch möglich, dass es in den S_2 -Zustand angeregt wird (in Abbildung 6.1. nicht dargestellt), dann relaxiert es ebenfalls schnell in den Schwingungsgrundzustand von S_1 . In jedem Spektrum kommen solche Anregungen in S_2 - und höhere Zustände vor, meistens bei wesentlich kürzeren Wellenlängen.

6.2.2. Relaxation

Vom Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands S_1 aus können drei verschiedene Ereignisse eintreten: Die Energiedifferenz zwischen S_1 und S_0 ist klein genug, um strahlungslos, z. B. durch einen Zusammenstoß mit einem anderen Molekül, abgegeben werden zu können (strahlungslose Deaktivierung). Wenn die Energiedifferenz für eine strahlungslose Relaxation zu groß ist, wird sie in Form eines Lichtquants als Fluoreszenz (blaue Pfeile, Abbildung 6.1.) abgegeben. Die dritte Möglichkeit findet statt, wenn ein Triplettzustand T_1 aufgrund der Anwesenheit schwerer Atome (z. B. Brom, Iod) erreichbar ist: Dann ist es möglich, dass Inter-System-Crossing (ISC) eintritt und das Molekül unter Spinumkehr einen energetisch tiefer liegenden Triplettzustand T_1 erreicht. Da der Grundzustand S_0 ein Singulettzustand ist, muss während einer möglichen Relaxation wiederum eine Spinumkehr erfolgen, die jedoch verboten ist und deshalb nur selten eintritt. Eine Rückkehr in den angeregten Zustand S_1 und Relaxation von dort aus ist nicht möglich, da er energetisch höher liegt. Das Resultat ist eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes gegenüber der der Fluoreszenz. Auch in diesem Fall kann die Relaxation strahlend als Phosphoreszenz (rote Pfeile) oder strahlungslos auftreten.

6.2.3. Symmetrie von Anregungs- und Emissionsspektrum

Im Anregungsspektrum erfolgt der Übergang meistens vom Schwingungsgrundzustand des Grundzustandes S_0 in angeregte Schwingungsniveaus des angeregten Zustands S_1 hinein. Das Spektrum bildet damit die Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes ab. Im Emissionsspektrum erfolgt die Deaktivierung vom Schwingungsgrundzustand von S_1 aus, dementsprechend werden die Schwingungsniveaus von S_0 abgebildet. Aus diesem Grund spielt auch die Wellenlänge, mit der die Anregung erfolgt, für das Aussehen des Emissionsspektrums keine Rolle (Kashas Regel).^[215]

Die Verweilzeit im angeregten Zustand ist ausreichend, damit sich die Lage der Atomkerne und der Umgebung des Moleküls der Elektronenverteilung im angeregten Zustand anpassen kann. Deshalb sind die Wellenfunktionen und insbesondere die Schwingungsniveaus des angeregten und des Grundzustands nicht identisch und die Spektren sind nicht exakt spiegelverkehrt zueinander. Der Grundzustand ist häufig differenzierter als der angeregte Zustand, so dass die Emissionsspektren eine besser erkennbare Schwingungsfeinstruktur aufweisen als die Anregungsspektren. Die Intensität der einzelnen Banden der Schwingungsfeinstruktur ist abhängig von den Franck-Condon-Faktoren, die dem Überlappungsintegral entsprechen und hauptsächlich vom Gleichgewichtsabstand der Atomkerne bestimmt werden.

Eine Ausnahme von der spiegelbildlichen Symmetrie bilden z. B. 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**) und 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**) (letzteres dargestellt in Abbildung 6.2.). In Cyclohexan ist die Schwingungsfeinstruktur wesentlich besser ausgeprägt als in Acetonitril, wobei aufgrund unterschiedlicher Franck-Condon-Faktoren die Intensitäten nicht exakt spiegelbildlich zueinander verteilt sind. In Acetonitril erscheint das Anregungsspektrum stärker gegliedert als das Emissionsspektrum, was auf die stabilisierende Wirkung des polarenen Lösungsmittels zurückzuführen ist.

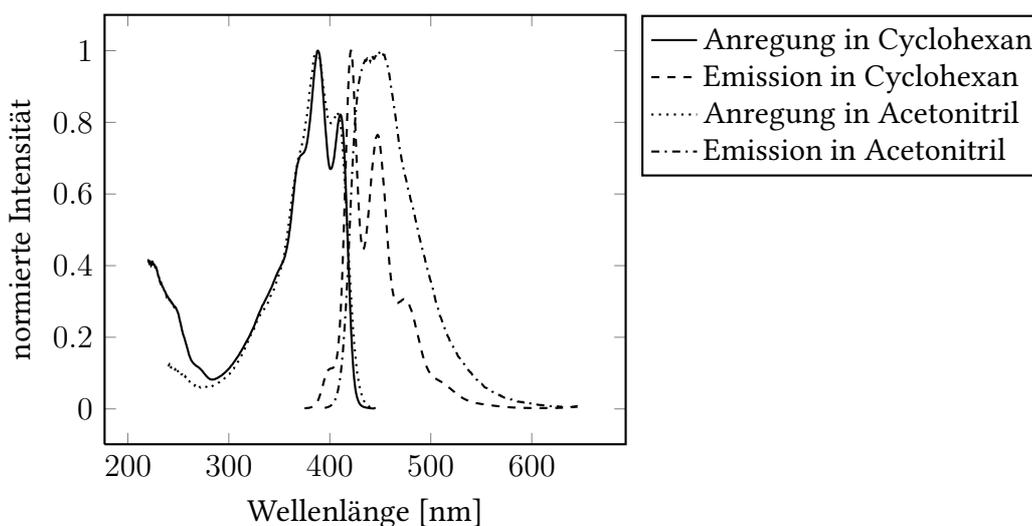


Abbildung 6.2.: Normiertes Anregungs- und Emissionsspektrum von 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**) in Cyclohexan und in Acetonitril

6.2.4. Stokes-Verschiebung

Die Stokes-Verschiebung wurde erstmals 1852 von STOKES beschrieben, der bei einer wässrigen Chininlösung beobachtete, dass (von der Chininlösung) emittiertes Licht langwelliger ist als das zuvor aufgenommene Licht.^[214]

Nach der Anregung des Moleküls erfolgt strahlungslose Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes S_1 und die abgegebene Energie steht für einen Übergang in den elektronischen Grundzustand S_0 nicht mehr zur Verfügung. Der Übergang in den Grundzustand S_0 erfolgt aufgrund der Lage der Wellenfunktionsmaxima meistens nicht direkt in den Schwingungsgrundzustand hinein, sondern in einen angeregten Schwingungszustand von S_0 , aus dem das Molekül wiederum strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand relaxiert. Die strahlend abgegebene Energie ist damit in jedem Fall geringer als die zur Anregung notwendige Energie.

Das Dipolmoment eines Moleküls in angeregtem Zustand ist normalerweise größer als im Grundzustand. Nach Anregung ordnen sich die Solvensmoleküle neu an, so dass der Dipol, aus dem heraus die Relaxation stattfindet, energieärmer ist als der, der direkt nach

der Anregung entstanden ist. Auch damit verringert sich die Energie des emittierten Photons gegenüber der Anregungsenergie. Der Effekt ist umso ausgeprägter, je polarer das Lösungsmittel und das fluoreszierende Molekül sind, d. h. insbesondere bei Charge-Transfer-Übergängen findet eine starke Stabilisierung des angeregten Zustands durch das Lösungsmittel statt (Abbildung 6.2., Spektrum in Acetonitril).

Weitere Gründe für eine größere Emissionswellenlänge können Komplexbildung, Reaktionen im angeregten Zustand oder Energieübertragung auf andere Moleküle sein.

6.2.5. Quantenausbeute

Die Quantenausbeute Φ ist das Verhältnis zwischen eingestrahlt und emittierten Photonen und wird zur Messung der Effizienz der Fluoreszenz herangezogen. Eine hohe Quantenausbeute ist erstrebenswert, da einerseits eine bessere Ausnutzung der Farbstoffmoleküle möglich ist, andererseits Nachteile durch Erhitzung der Probe über strahlungslose Relaxationsvorgänge vermieden werden können. Die Quantenausbeute wird in der Praxis nicht absolut bestimmt, sondern über den Vergleich mit geeigneten Referenzsubstanzen, deren Quantenausbeute bekannt ist (Gleichung 6.1).

$$\Phi_f(p) = \Phi_f(r) \frac{\int I_p(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} D_r n_p^2}{\int I_r(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} D_p n_r^2} \quad (6.1)$$

Hierbei stellen r , p die Indices für Referenzsubstanz und Probe, Φ_f die Quantenausbeute der Fluoreszenz, $\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ die Flächen der Emissionsspektren, D die optische Dichte (Absorbanz der Lösung bei der Anregungswellenlänge) und n den Brechungsindex der Lösung dar.

6.2.6. Fluoreszenzquenching

Fluoreszenzabschwächung und -löschung haben mehrere Ursachen: Am häufigsten tritt Quenching durch Kollisionen mit Sauerstoffmolekülen, Halogenen (insbesondere Iodmo-

lekülen), Aminen oder elektronenarmen Molekülen wie Acrylamiden auf. Der Mechanismus des Kollisionsquenchings variiert je nach beteiligten Molekülen. Bei Lösungsmitteln mit relativ großen Schwingungsniveau-Übergängen wie Wasser kann die Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 mit einem Stoß abgegeben werden und das Molekül strahlungslos in den Grundzustand zurückkehren.

Es kann ein nichtstrahlender Komplex zwischen Fluorophor und Quencher gebildet werden (statisches Quenchen) oder das eingestrahlte Licht kann vom Fluorophor selbst oder einer anderen absorbierenden Spezies abgeschwächt werden.

Durch Einführung von Schweratomen kann ein Inter-System-Crossing ermöglicht werden. Bei Lösungen führt das meist dazu, dass die Energiebarriere zum Grundzustand gering genug wird, um durch strahlungslose Relaxationsvorgänge, die in Kristallen nicht möglich sind, z. B. Stoß mit Lösungsmittelmolekülen, in den Grundzustand zurückkehren zu können.

Isomerisierung im angeregten Zustand führt ebenfalls dazu, dass im Verlauf der Zeit immer weniger Moleküle vorliegen, die mit der gewählten Wellenlänge angeregt werden können, so dass scheinbar die Quantenausbeute absinkt. Thermische Isomerisierungsvorgänge können diesem Effekt entgegenwirken und zu einem Gleichgewicht führen.

Fluoreszenzquenching kann auch durch Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) auftreten.^[216] Dabei überlappt das Emissionsspektrum eines Donors mit dem Anregungsspektrum eines Akzeptors und die Energie wird auf den Akzeptor übertragen, was zu einer Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer und -intensität des Donors sowie einer Erhöhung der Strahlungsintensität bei strahlenden Akzeptoren führt. Die Kopplung findet über Dipol-Dipol-Wechselwirkung statt. Der Effekt ist abhängig von der Konzentration des Donors, der Größe der Probe und vom Abstand des Donor-Akzeptor-Paares. Anwendung findet er z. B. als spektroskopisches Lineal in der Biochemie.^[217]

6.2.7. Anregung von Bor- und Nitrophenylgruppen

Nitrogruppen besitzen im Grundzustand einen stark elektronenziehenden $-I$ - und $-M$ -Effekt. Aufgrund der Oktettregel ist die Grenzstruktur des Grundzustands polar und nur eine der mesomeren Grenzstrukturen **148a** ist in Abbildung 6.3. dargestellt. Bei Absorption eines Photons wird zuerst der n, π^* -Übergang angeregt, der einem Biradikal mit je einem ungepaarten Elektron an den Sauerstoffatomen entspricht.^[218] Aufgrund dieses Übergangs bewirken Nitrogruppen meistens eine starke bathochrome Verschiebung der Absorption.

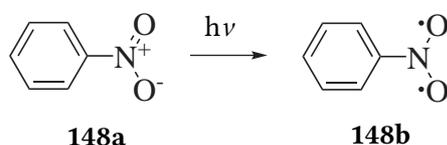


Abbildung 6.3.: Optische Anregung einer Nitrogruppe am Beispiel von Nitrobenzol (**148**) mit der Grenzstruktur nach HASHIMOTO und KANO.^[218]

Triarylborane verhalten sich komplementär zu Nitrogruppen: Das Boratom ist im Grundzustand sp^2 -hybridisiert und besitzt ein leeres p-Orbital. Bei Anregung zeigt es ebenfalls einen starken $-M$ -Effekt und es verlagert sich Elektronendichte aus einem der aromatischen Kerne heraus in das p-Orbital des Boratoms (Abbildung 6.4.). Im Gegensatz zur Nitrogruppe ist bei Triarylboranen der Grundzustand unpolar und der angeregte Zustand polar.

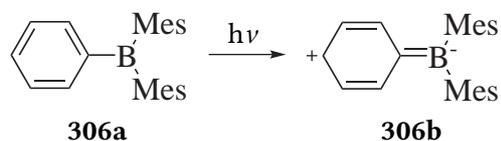


Abbildung 6.4.: Optische Anregung eines Borans am Beispiel von Dimesitylphenylboran (**306**) mit einer Grenzstruktur, die an die Grenzstruktur von 4-(Dimesitylboryl)-*N,N*-dimethylanilin (**307**) angelehnt ist.^[219]

6.3. Messungen und Berechnungen der Zielmoleküle

Bei allen Zielmolekülen wurden Quantenausbeuten, Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren in sauerstofffreiem Acetonitril gemessen. Messungen in Cyclohexan sind gesondert angegeben. Die Ergebnisse und daraus gewonnene Daten sind in Tabelle 6.1. zusammengefasst.

6.3.1. Photobleaching

Vergleichsmessungen der Stilbene und 1,4-Diarylbuta-1,3-diene **262**, **288** und **284** in Cyclohexan weisen bei 366 nm Photobleaching auf, was die Ermittlung der Quantenausbeute in diesem Lösungsmittel unsicher macht. Ebenso war aufgrund des Messvorgangs im Spektrometer die Intensität der Emissionspeaks ab 360 nm nicht sicher. Das Photobleaching war besonders bei 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**) ausgeprägt. Bei dieser Substanz konnte es sehr stark abgeschwächt ebenfalls in Acetonitril nachgewiesen werden. Gemeinsam war allen Photobleaching-Erscheinungen, dass sie nur in sauerstofffreien Lösungsmitteln auftraten und eine thermische Rückreaktion, wenn überhaupt, nur sehr langsam ablief. Wurde Luft in die Lösung geleitet, entstanden weitere Produkte, die bei Belichtung nicht weiter reagierten.

Für den gesamten Bleaching-Prozess in Cyclohexan waren im Massenspektrum bei 20 eV keine Änderungen erkennbar. Das Emissionsspektrum der Lösung änderte sich nicht, jedoch war im UV/VIS-Spektrum das Entstehen eines neuen, um ca. 100 nm hypsochrom verschobenen, Peaks erkennbar. Dünnschichtchromatographisch konnte beim Bleaching unter Inertbedingungen ein von der Polarität her sehr ähnliches Produkt gezeigt werden, wobei es sich um *cis-trans*-Isomere handeln könnte. Wurde Luft in die Lösung eingeleitet, konnte man das Entstehen von zwei weiteren, wesentlich polareren Produkten erkennen. Alle drei Produkte fluoreszierten und konnten damit nicht direkte Produkte des Photobleachings sein, da das Emissionsspektrum während des gesamten Prozesses keine Änderung

erfuhr. Die aus dem Photobleaching entstandenen Produkte ließen sich nicht identifizieren.

Tabelle 6.1.: Gemessene optische Eigenschaften der synthetisierten Substanzen. Bei mehreren Maxima ist das Maximum mit der größten Intensität *kursiv* dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet, zusätzliche Messungen in Cyclohexan sind mit ^a markiert. Zu einem Substituentenpaar sind die Moleküle in der folgenden Reihenfolge angegeben: Stilben, 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien, 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien, 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien.

Substituenten	Substanz	Absorptionsmaxima λ_{Abs} (nm)	Anregungsmaxima λ_{EX} (nm)	Emissionsmaxima λ_{EM} (nm)	Quantenausbeute	Stokes-Shift (cm^{-1})	
1	H, H	258	295, 307	—	350	0.023 ^[220]	5327
2		63	316, 328, 346	315, 330, 350 ^[221]	360, 380, 390 ^[221]	0.01 ^[221]	4000
3		64	344 340 ^a	346 346 ^a	422 422 ^a	0.02 ± 0.10 —	5205 5205 ^a
4		65	360 360 ^a	360 370 ^a	408, 438, 464 410, 436, 462 ^a	0.40 ± 0.10 —	4947 4091 ^a
5	Br, Br	261	304, 318	302	362	0.10 ± 0.10	5488
6		282	326, 340, 358	326, 338	367, 385	0.10 ± 0.10	4701
7		174	354	355	435	<0.1	5181

(Fortsetzung nächste Seite)

Tabelle 6.1.: Gemessene optische Eigenschaften der synthetisierten Substanzen (Fortsetzung)

Substituenten	Substanz	Absorptionsmaxima λ_{Abs} (nm)	Anregungsmaxima λ_{EX} (nm)	Emissionsmaxima λ_{EM} (nm)	Quantenausbeute	Stokes-Shift (cm ⁻¹)
8	146	366, 380	364, 378	420, 446, 476	0.64 ± 0.10	4034
9	NO ₂ , NO ₂	228, 358		keine Fluoreszenz		
10	278	386	391	542	0.10 ± 0.10	7125
11	175	412	409	604	<0.1	7894
12	68	426	431	621	0.55 ± 0.10	7099
13	BMes ₂ , BMes ₂	368, 384 368 ^a	367, 384 376 ^a	403, 423 399, 423 ^a	0.95 ± 0.10 0.83 ± 0.20 ^{a,b}	2434 1533
14	288	386, 404 388, 410 ^a	386, 407 388, 410 ^a	450 421, 447, 473 ^a	0.74 ± 0.10 1.0 ± 0.2 ^{a,b}	3685 2020
15	Br, NMe ₂	256, 358	350 360 ^[222]	456 392, 418 ^[222]	0.10 ± 0.10 —	6642 3854
16	284	278, 376 378 ^a	379 377 ^a	512 414, 439 ^a	0.06 ± 0.10 0.12 ± 0.05 ^{a,b}	6854 2371

(Fortsetzung nächste Seite)

Tabelle 6.1.: Gemessene optische Eigenschaften der synthetisierten Substanzen (Fortsetzung)

Substituenten	Substanz	Absorptionsmaxima λ_{Abs} (nm)	Anregungsmaxima λ_{EX} (nm)	Emissionsmaxima λ_{EM} (nm)	Quantenausbeute	Stokes-Shift (cm^{-1})
17 BMes ₂ , COEt	153	302, 324	331	460	<0.10	8472

^a gemessen in Cyclohexan^b unsicher aufgrund schnellen Photobleachings im Cyclohexan

6.3.2. Absorptions- und Anregungsspektren

Die gemessenen Werte bestätigten die erwarteten Eigenschaften: Die Absorptionsmaxima wurden unabhängig vom gewählten Lösungsmittel mit zunehmender Kettenlänge bathochrom verschoben, was auf eine zunehmende Anzahl der Kohlenstoffatome in der mittleren Einheit zurückgeführt werden kann (Tabelle 6.1., Abbildung 6.5): 1,2-Bisaryliertes Ethen (2 Kohlenstoffatome) < 1,4-bisaryliertes Buta-1,3-dien (4 Kohlenstoffatome) < 1,4-bisaryliertes Cyclohexa-1,3-dien (6 Kohlenstoffatome) < 2,5-bisaryliertes Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (8 Kohlenstoffatome).

Verglichen mit den unsubstituierten Grundgerüsten bewirkten alle eingeführten Gruppen eine Rotverschiebung der Absorption. Bor- und Nitrogruppen hatten dabei den stärksten Effekt, was bei den starken $-M$ -Effekten, die beide Gruppen bei Anregung ausüben, erwartet werden konnte (Abschnitt 6.2.7).

Ein Vergleich der Substanzspektren mithilfe der Hammet-Konstanten σ_p war naheliegend. Die Hammet-Konstante ist dabei eine experimentell ermittelte Größe, ursprünglich bestimmt an *para*-substituierten Benzoesäureverbindungen, die den Einfluss der Substitu-

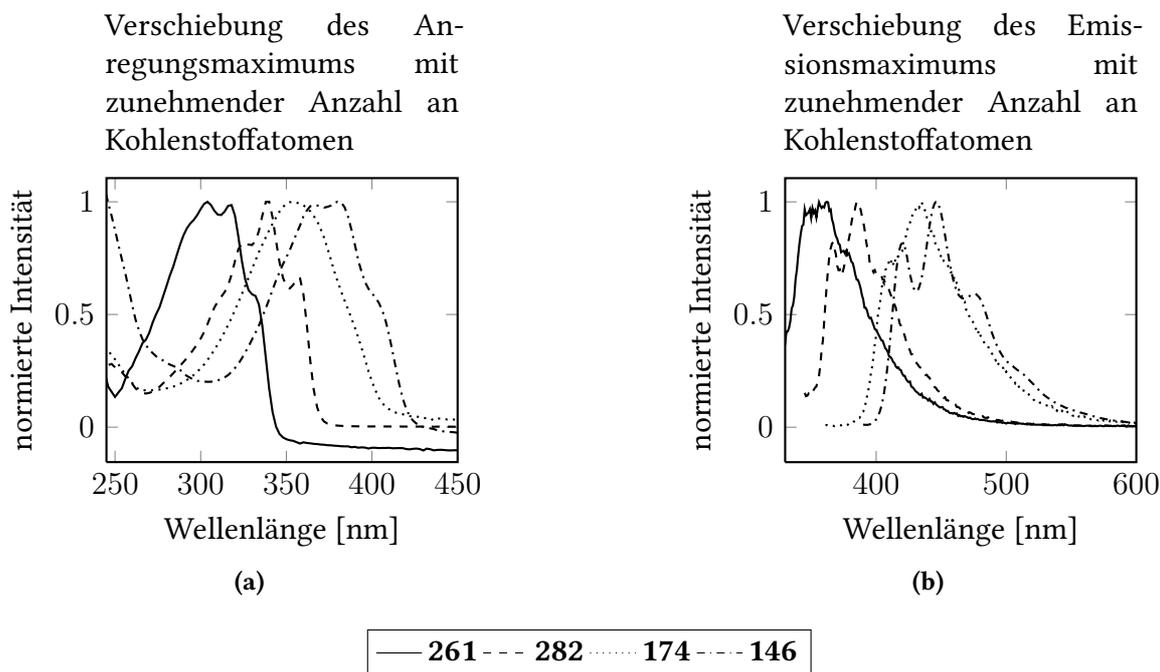


Abbildung 6.5.: Verschiebung der Anregungs- (a) und Emissionsmaxima (b) von 4,4'-Dibromstilben (**261**), 1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien (**282**), 1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (**174**) und 2,5-Bis(4-bromphenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**146**) in Acetonitril. Dargestellt ist nur der Ausschnitt des Spektrums, bei dem auf den ersten angeregten Zustand S_1 angeregt wird. Bei niedrigeren Wellenlängen werden auch höhere Zustände angeregt und unter 240 nm absorbiert das Lösungsmittel.^[223]

enten auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Benzoesäureverbindungen beschreibt. Wichtig ist, dass für die Bestimmung der Hammet-Konstanten immer nur ein Substituent variiert wird, nicht mehrere. Bei den in dieser Arbeit vermessenen, arylierten Substanzen wurden bei jeder Änderung des Substitutionsmusters am Arylrest zwei Reste gleichzeitig geändert. Dementsprechend würde eine Auftragung der Absorptions- bzw. der Emissionsmaxima eines jeden Grundgerüsttyps gegen die Hammetkonstante des Substituenten zu keinem gleichartigen Bild führen.

Die Anregungsmaxima stimmten auf 1–2 nm mit den Absorptionsmaxima überein. Ausnahmen davon bilden nur 4,4'-Dinitrostilben (**242**), welches nicht fluoreszierte (Zeile 9) und die restlichen Substanzen mit Nitroresten (**278**, **175** und **68**), bei denen das Anregungs-

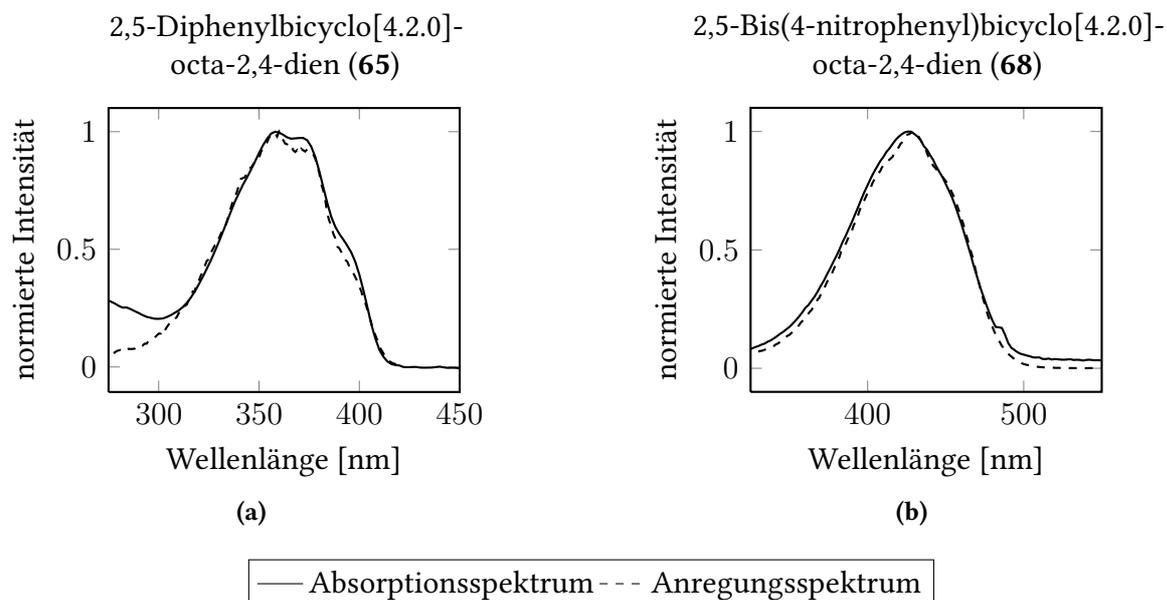


Abbildung 6.6.: Ausschnitte aus ausgewählten Absorptions- und Anregungsspektren

maximum um bis zu 5 nm vom Absorptionsmaximum abwich (Abbildung 6.6.).

6.3.3. Emissionsspektren und gemessene Stokes-Verschiebungen

Die Emissionsmaxima stiegen ebenso wie die Anregungsmaxima mit der Anzahl der Kohlenstoffatome in der mittleren Einheit (Abbildung 6.5.). Die daraus errechenbaren Stokes-Verschiebungen stiegen von Buta-1,3-dienen zu Cyclohexa-1,3-dienen (**63** und **64**, **282** und **174**, **278** und **175**) an und sanken anschließend wieder ab (Tabelle 6.1.). Die bei einem Übergang zum Cyclohexa-1,3-dien in das Buta-1,3-dien-Gerüst eingeführten Methylengruppen schienen keine erkennbare Versteifung des Moleküls zu bewirken. Erst mit einem ancondensierten Cyclobutanring wurde das Molekül so weit versteift, dass der angeregte Zustand dem Grundzustand wieder ähnlicher wurde und die Stokes-Verschiebung merklich sank. Die Schwingungsfeinstruktur in den Anregungs- und Emissionsspektren war dementsprechend bei Cyclohexa-1,3-dienen am wenigsten erkennbar (**174**, Abbildung 6.5.).

Die Stokes-Verschiebung von Stilben (**258**) und 4,4'-Dibromstilben (**261**) (Tabelle 6.1.,

Zeilen 1 und 5) erschien, verglichen mit der der entsprechenden Buta-1,3-diene **63** und **282**, sehr hoch. Ein Grund dafür könnte in möglichen Reaktionen im angeregten Zustand liegen. Bei *cis*-Stilben (**258c**) und 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (**63**) sind verschiedene Photoisomerisierungen im angeregten Zustand beobachtet worden.^[224–227]

Ein anderer Erklärungsansatz ist die Wechselwirkung zwischen Ladungsverteilung im angeregten Zustand und Lösungsmittel. Mit Acetonitril wurde ein sehr polares Lösungsmittel verwendet, welches ein erhöhtes Dipolmoment im angeregten Zustand stabilisiert. Die größere Ausdehnung von 1,4-bisarylierten Buta-1,3-dienen, verglichen mit der der entsprechenden Stilbene, konnte ein größeres Dipolmoment im angeregten Zustand erzeugen und kann damit eine bessere Stabilisierung durch das Lösungsmittel bewirken. Vergleichsmessungen von 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**), 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**), 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**) und 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**284**) in Cyclohexan (Tabelle 6.1., Zeilen 4, 13, 14, 16) zeigten, dass bei den Buta-1,3-dienen **288** und **284** die Stokes-Verschiebung im Vergleich zum Stilben **262** und dem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**) im unpolaren Medium erheblich zurückging. Bei diesen Molekülen trat bei Anregung ein Charge-Transfer-Übergang ein, weshalb in Acetonitril der angeregte Zustand stärker als bei den unpolarer substituierten Buta-1,3-dienen **63** und **282** stabilisiert wurde und eine erhöhte Stokes-Verschiebung auftrat.

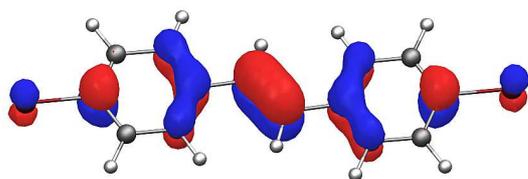
Das Emissionsmaximum des borylierten Stilbens **262** wurde bei Messung in Acetonitril nur sehr gering rotverschoben, was darauf hinwies, dass bei diesem Stilben, im Gegensatz zum Buta-1,3-dien **288**, kein Charge-Transfer-Übergang bei Anregung stattfand. Dies schien mit dem verstärkt auftretenden Photobleaching zu korrelieren – bei 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien **288** trat ein Charge-Transfer-Übergang auf und das Photobleaching in Cyclohexan war erheblich verringert. Anscheinend führt bei diesem Substitutionsmuster ein Charge-Transfer-Übergang zu einer erheblichen Stabilisierung des angeregten Moleküls.

6.3.4. Gemessene Quantenausbeuten

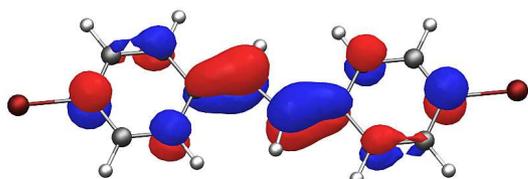
Bei allen untersuchten Molekülen sanken die Quantenausbeuten in Acetonitril ausgehend von Stilbenen **258**, **261** und **242** über Buta-1,3-diene **63**, **282** und **278** hin zu Cyclohexa-1,3-dienen **64**, **174** und **175** ab (Tabelle 6.1.). Die maximale Quantenausbeute wurde bei Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen **65**, **146** und **68** erreicht. Dies steht im Einklang mit den Stokes-Verschiebungen: Je stärker die Quantenausbeute anstieg, desto größer war auch die Abnahme der Stokes-Verschiebung (z. B. Zeilen 3 und 4, verglichen mit Zeilen 7 und 8, jeweils Tabelle 6.1.). Vergleicht man die Quantenausbeuten der Stilbene **258**, **261**, **242**, **262** und **260** mit denen der entsprechenden Buta-1,3-diene **63**, **282**, **278**, **288** und **284**, bildete das Verhalten von 1,4-Bis(4-nitrophenyl)buta-1,3-dien (**278**) die Ausnahme gegenüber dem der anderen Buta-1,3-diene **63**, **282**, **288** und **284**. Die Quantenausbeute war höher als die des Stilbens **242**, und die Stokes-Verschiebung größer.

Bei den borylierten Substanzen **262** und **288** war in den Vergleichsmessungen eine Zunahme der Quantenausbeute beim Buta-1,3-dien **288** festzustellen, während das Stilben **262** eine geringere Quantenausbeute zeigte. Dies lag jedoch am sehr schnellen Photobleaching, durch das im Verlauf der Messung zunehmend fluoreszierende Substanz aus der Lösung entfernt und die Emissionskurve für die Auswertung entsprechend verfälscht wurde (Abschnitt 6.3.1).

Ein Grund für die relativ hohe Quantenausbeute fast aller Stilbene gegenüber den entsprechenden Buta-1,3-dienen kann in deren elektronischer Struktur liegen. Bei Anregung verlagert sich Elektronendichte hin zu den C-C-Einfachbindungen zwischen konjugierter Doppelbindung und aromatischen Ringen, was Torsionsschwingungen im angeregten Zustand stark abschwächt und Fluoreszenzlöschung verhindert (z. B. 4,4'-Dibromstilben (**261**) in Abbildung 6.7.). Für 1,4-bisarylierte Buta-1,3-diene gilt dies ebenso, allerdings sind die Freiheitsgrade höher, so dass die Fluoreszenz teilweise gelöscht wird (z. B. 1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien (**282**) in Abbildung 6.8.).

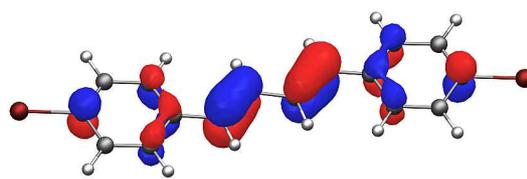


(a)

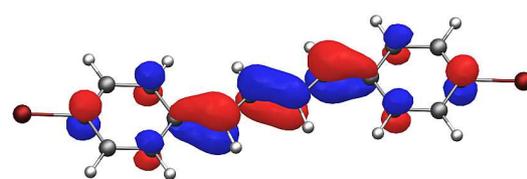


(b)

Abbildung 6.7.: HOMO (a) und LUMO (b)
von 4,4'-Dibromstilben
(261)

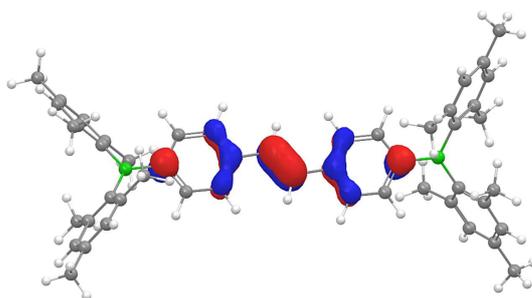


(a)

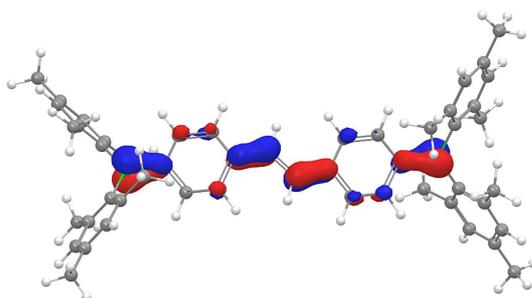


(b)

Abbildung 6.8.: HOMO (a) und LUMO (b)
von 1,4-Bis(4-bromphenyl)-
buta-1,3-dien (282)

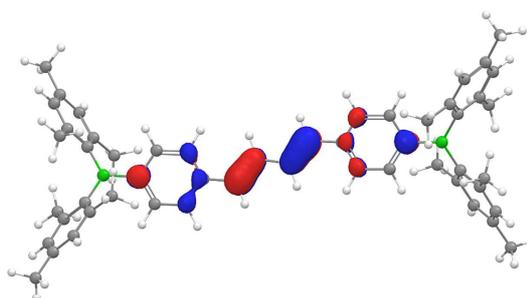


(a)

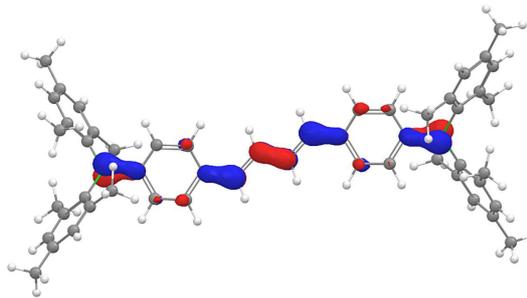


(b)

Abbildung 6.9.: HOMO (a) und LUMO
(b) von 4,4'-Bis(dimesityl-
boryl)stilben (262)



(a)



(b)

Abbildung 6.10.: HOMO (a) und LUMO (b)
von 1,4-Bis(4(dimesityl-
boryl)phenyl)buta-
1,3-dien (288)

Für die in den Abbildungen 6.9 und 6.10 dargestellten borylierten Beispielsubstanzen **262** und **288** ist aus den berechneten HOMO-LUMO-Darstellungen erkennbar, dass bei Anregung eine Ladungsverschiebung aus dem Molekülzentrum heraus in Richtung der Boratome stattfindet. Dies führte jedoch nur bei Buta-1,3-dien **288** zu einem Charge-Transfer-Übergang bei Anregung. Die Moleküle wiesen, verglichen mit den anderen *pull-pull*-substituierten Stilbenen **258**, **261** und **242** und Buta-1,3-dienen **63**, **282** und **278**, wesentlich höhere Quantenausbeuten auf, was für sehr steife Moleküle spricht. Die Stokes-Verschiebungen waren wesentlich niedriger (Tabelle 6.1., Zeilen 1, 2, 5, 6, 9, 10), obwohl durch die Mesitylengruppen am Bor mehr Atome als bei anderen Substitutionsmustern im Molekül enthalten sind.

Bei Zimtsäureethylester (**152**), für den eine Quantenausbeute von 1.42% in einer festen Lösung in PMMA gemessen wurde,^[228] bewirkte die *para*-Substitution mit Bor eine niedrige, aber mit bloßem Auge wahrnehmbare Quantenausbeute (**153**, Tabelle 6.1., Zeile 17). Dies bestätigt die Eigenschaft von Bor als gutem Luminophor.

Wie an den Stokes-Verschiebungen bereits erkennbar, wurden durch eine zusätzliche Ethylenbrücke (1,4-bisarylierte Cyclohexa-1,3-diene **64**, **174** und **175**) nur weitere Freiheitsgrade in die Moleküle eingeführt, die, bedingt durch ungenügende Versteifung, Fluoreszenz weitgehend quenchten. Erst mit der Anellierung eines kleinen Ringes in den 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen **65**, **146** und **68** wurden die Moleküle ausreichend versteift, um die Quantenausbeute stark (um 40% bis 60%) zu erhöhen.

Aus dieser Verteilung der Quantenausbeuten ergeben sich weitere Variationsmöglichkeiten, bei denen die Größe oder die Anzahl der anellierten aliphatischen Ringe geändert wird und so das Ausmaß der Quantenausbeute und der Emissionsmaxima unabhängig von den Resten in 4-Position der Arylringe geändert werden kann. Ein Cyclopropanring statt eines Cyclobutanringes würde für eine stärkere Versteifung und höhere Quantenausbeute sorgen, während mit einem Hexahydronaphthalinderivat die Quantenausbeute etwas ge-

ringer ausfallen sollte. Weitere Versteifungsmöglichkeiten ergeben sich, wenn man die „gegenüberliegende“ Seite des Cyclohexadienringes einbezieht und Anthracen-ähnliche Strukturen entwickelt.

6.4. Berechnete Eigenschaften

Für alle Moleküle sowie die in Experimenten nicht darstellbaren Moleküle wurden HOMO-LUMO-Übergänge und Absorptionsmaxima berechnet (DFT-Rechnungen). Die Ergebnisse sind im Vergleich mit den gemessenen Werten in Tabelle 6.2. dargestellt. Zum Vergleich werden die Wellenlängen der gemessenen HOMO-LUMO-Übergänge herangezogen, die aus dem Schnittpunkt der Anregungs- und Emissionsspektren der jeweiligen Substanz abgelesen wurden.

Ergänzend wurden die HOMO-LUMO-Übergänge und Absorptionsmaxima von 2,5-Diphenylthiophen (**308**), 2,5-Bis(4-bromphenyl)thiophen (**309**), 2,5-Bis(4-nitrophenyl)thiophen (**310**), 2,5-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)thiophen (**311**), 2-(4-Bromphenyl)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)thiophen (**312**) und 2-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)thiophen (**313**) berechnet. Thiophene unterscheiden sich von Buta-1,3-dienen und Cyclohexa-1,3-dienen dadurch, dass die Doppelbindungen mit einem Schwefelatom verbrückt sind, was zu einer stärkeren Planarisierung der Doppelbindungen führt. Als elektronenreicher Aromat kann bei Akzeptorsubstitution Thiophen im Zentrum zu einem Quadrupol bei Anregung führen, was Zwei-Elektronen-Fluoreszenz ermöglicht.^[103,229] Durch das Schwefelatom kann Inter-System-Crossing ermöglicht werden, und Triplett-Zustände werden erreichbar. Zu erwarten wäre demzufolge eine gegenüber der geringen Quantenausbeute der Buta-1,3-diene **63**, **282** und **278** und Cyclohexa-1,3-diene **64**, **174** und **175** verstärkte Fluoreszenzlöschung. Bei einigen Verbindungen ist dieser Effekt beobachtet worden, nachdem ein Phenylrest gegen einen Thiophenrest ausgetauscht wurde.^[101] Zu beobachten war ferner eine bathochrome

Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima, bei gleichzeitiger Verringerung der Stokes-Verschiebung. Diese zusätzliche Steuerung der optischen Eigenschaften, die durch Thiophene ermöglicht wird, macht sie für eine Berechnung interessant.

Tabelle 6.2.: Mit DFT berechnete optische Eigenschaften (Seite 169). Die gemessenen Eigenschaften sind zum Vergleich mit angegeben, *kursive* Wellenlängen kennzeichnen das jeweilige Intensitätsmaximum. Die Lage des optischen HOMO-LUMO-Übergangs wurde aus dem Schnittpunkt zwischen Anregungs- und Emissionsspektrum bestimmt. Zu einem gegebenen Substituentenpaar sind die Moleküle in der folgenden Reihenfolge angegeben: Stilben, 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien, 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien, 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien, 2,5-Diphenylthiophen.

Substituenten	Substanz	Absorptionsmaximum λ_{Abs} (nm) berechnet	Absorptionsmaximum λ_{Abs} (nm) gemessen	HOMO-LUMO- Übergang (nm) berechnet	optischer HOMO- LUMO-Übergang (nm)
1 H, H	258	291	295, 307	299	328
2	63	322	316, 328, 346	344	—
3	64	343	344 340 ^b	341	388
4	65	355	360 360 ^b	350	402
5	308	325	325 ^[230]	322	362 ^[230]
6 Br, Br	261	308	304, 318	310	333
7	282	338	326, 340, 358	353	360
8	174	355	354	349	397

(Fortsetzung nächste Seite)

Tabelle 6.2.: Berechnete optische Eigenschaften (Fortsetzung)

Substituenten	Substanz	Absorptionsmaximum λ_{Abs} (nm) berechnet	Absorptionsmaximum λ_{Abs} (nm) gemessen	HOMO-LUMO- Übergang (nm) berechnet	optischer HOMO- LUMO-Übergang (nm)	
9	146	367	366, 380	358	410	
10	309	339	—	331	—	
11	NO ₂ , NO ₂	242	354	228, 358	353	405
12	278	390	386	398	439	
13	175	416	412	402	482	
14	68	430	426	415	486	
15	310	390	—	380	—	
16	BMes ₂ , BMes ₂	262	363, ^a 394	368, 384 368 ^b	360	394
17	288	387, ^a 418	386, 404 388, 410 ^b	399	419	
18	241	422	—	384	—	
19	314	438	—	404	—	
20	311	401	—	363	—	
21	Br, NMe ₂	260	341	256, 358	340	398
22	284	374	278, 376 378 ^b	382	431	

(Fortsetzung nächste Seite)

Tabelle 6.2.: Berechnete optische Eigenschaften (Fortsetzung)

Substituenten	Substanz	Absorptionsmaximum λ_{Abs} (nm) berechnet	Absorptionsmaximum λ_{Abs} (nm) gemessen	HOMO-LUMO- Übergang (nm) berechnet	optischer HOMO- LUMO-Übergang (nm)	
	315	388	—	377	—	
	316	400	—	388	—	
	312	376	—	364	—	
26	BMe ₂ , NMe ₂	300	416	—	395	—
27		286	445	—	430	—
28		317	456	—	422	—
29		318	468	—	439	—
30		313	437	—	403	—

^a HOMO-6 → LUMO ^b Messung in Cyclohexan

Die berechneten Absorptionsmaxima stimmten bei den meisten Substanzen mit den gemessenen bemerkenswert gut überein. Die entsprechenden Wellenlängen bzw. Energien sind in Tabellen 6.2 und 6.3 kursiv dargestellt. Bezüglich der HOMO-LUMO-Übergänge liefert die DFT-Berechnung normalerweise zu langwellige Übergangsenergien. Dies war bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen nicht der Fall, die berechneten HOMO-LUMO-Übergänge lagen im Bereich der gemessenen Absorptionsmaxima oder sind sogar kurzwelliger.

Tabelle 6.3.: Mit DFT berechnete optische Eigenschaften (s. Seite 169). *Kursive* Wellenlängen kennzeichnen bei gemessenen Eigenschaften das jeweilige Intensitätsmaximum. Die Lage des optischen HOMO-LUMO-Übergangs wurde aus dem Schnittpunkt zwischen Anregungs- und Emissionsspektrum bestimmt. Zu einem gegebenen Substituentenpaar sind die Moleküle in der folgenden Reihenfolge angegeben: Stilben, 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien, 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien, 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien, 2,5-Diphenylthiophen.

	Substituenten	Substanz	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO-Übergang (eV) berechnet	optischer HOMO-LUMO-Übergang (eV)	Charge-Transfer-Übergang
1	H, H	258	-5.50	-1.35	4.15	3.78	nein
2		63	-5.23	-1.63	3.60	—	nein
3		64	-5.11	-1.47	3.64	3.20	nein
4		65	-5.05	-1.51	3.54	3.08	nein
5		308	-5.32	-1.48	3.85	3.43 ^[230]	nein
6	Br, Br	261	-5.82	-1.82	4.00	3.72	nein
7		282	-5.54	-2.03	3.51	3.44	nein
8		174	-5.42	-1.87	3.56	3.12	nein
9		146	-5.37	-1.91	3.46	3.02	nein
10		309	-5.64	-1.89	3.75	—	nein
11	NO ₂ , NO ₂	242	-6.64	-3.13	3.51	—	ja
12		278	-6.23	-3.11	3.12	2.82	ja
13		175	-6.04	-2.96	3.08	2.57	ja
14		68	-5.96	-2.97	2.99	2.55	ja
15		310	-6.32	-3.05	3.23	—	ja
16	BMe ₂ , BMe ₂	262	-5.65	-2.21	3.44	3.15	nein
17		288	-5.40	-2.29	3.11	2.96	ja
18		241	-4.65	-1.71	2.94	—	ja
19		314	-4.59	-1.77	2.82	—	ja
20		311	-5.54	-2.13	3.41	—	ja
21	Br, NMe ₂	260	-4.87	-1.22	3.64	3.12	ja

(Fortsetzung nächste Seite)

Tabelle 6.3.: Berechnete HOMO-LUMO-Werte (Fortsetzung)

Substituenten	Substanz	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO-Übergang (eV) berechnet	optischer HOMO-LUMO-Übergang (eV)	Charge-Transfer-Übergang	
22	284	-4.75	-1.51	3.24	2.88	ja	
23	315	-4.69	-1.40	3.29	—	ja	
24	316	-4.62	-1.43	3.19	—	ja	
25	312	-4.75	-1.34	3.41	—	ja	
26	BMes ₂ , NMe ₂	300	-4.84	-1.70	3.14	—	ja
27		286	-4.70	-1.82	2.88	—	ja
28		317	-4.65	-1.71	2.94	—	ja
29		318	-4.59	-1.77	2.82	—	ja
30		313	-4.82	-1.74	3.08	—	ja

^a Messung in Cyclohexan

Bei den borylierten Molekülen **262** und **288** zeigten die berechneten HOMO-LUMO-Bilder jeweils einen deutlichen Charge-Transfer-Übergang bei Anregung. Aus den Anregungs-Emissionsspektren (Anhang A.2) ist jedoch erkennbar, dass ein Charge-Transfer-Übergang beim Stilben **262** nicht stattfindet. In diesem Fall stimmt die Vorhersage aus der Rechnung nicht mit den realen Daten überein, obwohl die restlichen berechneten Daten relativ gut zu denen von Stilben **262** und Buta-1,3-dien **288** passen.

Die berechneten HOMO-LUMO-Übergänge werden in Tabelle 6.2. den aus den Absorptionsspektren erhaltenen HOMO-LUMO-Übergängen gegenübergestellt. Meistens ist der Übergang in den angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_1$) fast identisch mit dem HOMO-LUMO-Übergang (Tabellen 6.2 und 6.3). Für den nichtlinearen Verlauf der HOMO-LUMO-Übergänge innerhalb einer Gruppe von gleichartigen Resten ist hauptsächlich die Energie des LUMOs verantwortlich. Sie nimmt mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome ab, mit Ausnah-

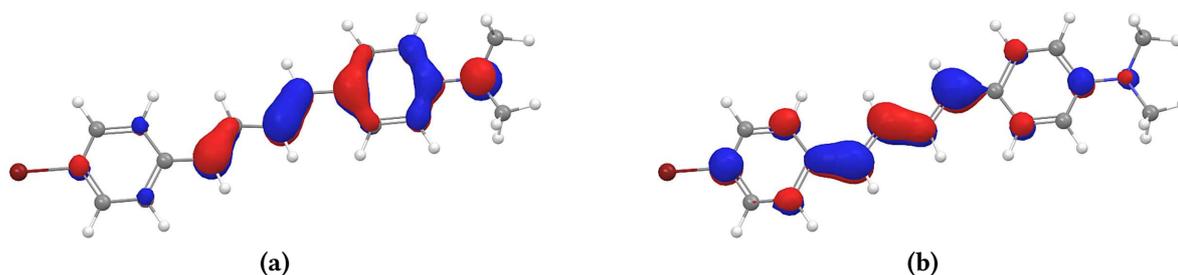


Abbildung 6.11.: HOMO (a) und LUMO (b) von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**284**). Die Anregung entspricht einem Charge-Transfer-Übergang, es wandert Elektronendichte von der Seite des Stickstoffatoms (rechts) auf die Seite des Bromatoms (links).

me der Buta-1,3-diene **63**, **282**, **288**, **284** und **286**, bei denen sich das Minimum innerhalb einer Gruppe befindet. Die HOMO-Energie nimmt mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome stetig zu. Eine Abweichung gibt es bei den Nitrosubstituenten **242**, **278**, **175**, **68** und **310**: Bei ihnen nimmt die Energie der LUMOs mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome zu, jedoch nicht so stark wie die Energie der HOMOs. Deshalb bleibt ein sinkender HOMO-LUMO-Abstand mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome erkennbar. Die Ursache dafür liegt hauptsächlich in der Strukturänderung der Nitrogruppe bei einer Anregung – aus der polaren, nicht angeregten Nitrogruppe, bei der eine positive Ladung am Stickstoffatom lokalisiert und eine negative Ladung über beide Sauerstoffatome delokalisiert ist, entsteht eine Struktur, die zu einem großen Teil aus einer diradikalischen und unpolaren Grenzstruktur besteht, in der der Stickstoff dreibindig ist und keine Ladung mehr trägt (Abbildung 6.3. auf Seite 134). Dieser Verlust an Polarität bei Anregung tritt bei keinem anderen untersuchten Substituentenpaar auf.

Bei Vorliegen eines Charge-Transfer-Überganges kann die Rechnung die beobachteten Absorptionsmaxima noch relativ genau wiedergeben. Bei einem Charge-Transfer-Übergang ist das LUMO nicht vollständig an denselben Atomen wie das HOMO lokalisiert. Bei der Vorhersage der Absorptionsmaxima stimmt nur im Falle der Bor-Bor-substituierten Moleküle **262**, **288**, **241**, **314** und **311** nicht das berechnete Absorptionsmaximum mit den ge-

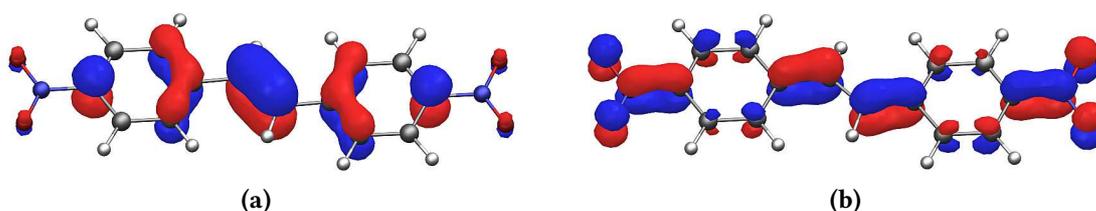


Abbildung 6.12.: HOMO (a) und LUMO (b) von 4,4'-Dinitrostilben (**242**)

messenen Absorptionsmaxima überein, sondern der berechnete HOMO-LUMO-Abstand.

Bei Bor- und Nitrogruppen in 4-Position sind vorhergesagte Änderungen der Elektronendichteverteilung bei Anregung durch die Rechnung bestätigt worden (Abbildungen 6.4 und 6.3).^[218,219]

Für die Bor-Stickstoff-substituierten Moleküle **300**, **286**, **317**, **318** und **313** sagt die Rechnung einen noch kleineren HOMO-LUMO-Übergang als bei den Brom-Stickstoff-substituierten Molekülen **260**, **284**, **315**, **316** und **312** voraus. Die Absorption und Emission sollte bathochrom verschoben werden und aufgrund eines Charge-Transfer-Übergangs durch die Polarität des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst werden können. Die HOMO-LUMO-Energien verlaufen ähnlich wie bei den anderen Molekülen (mit einer minimalen LUMO-Energie beim Buta-1,3-dien-Gerüst **286**), woraus sich ableiten lässt, dass bei diesen Molekülen, ähnlich wie bei den anderen, ein Minimum in der Quantenausbeute beim 1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexa-1,3-dien (**317**) liegen sollte, sowie eine minimale Stokes-Verschiebung beim Buta-1,3-dien **286**.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

Cyclohexa-1,3-diene (**84**), die zusammen mit Buta-1,3-dienen (**287**) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen (**31**) zu den 1,3-Dienen gehören, kommen sowohl in Naturstoffen als auch als Bestandteil von Farbstoffen vor. Deren Derivate als natürlich vorkommende Endoperoxide dienen zur Abwehr von Schadstoffen und Schadorganismen, unter anderem dem Malariaerreger *Plasmodium falciparum*.

Eine Reihe antibiotisch wirksamer Naturstoffe, z. B. das Polyketid Aureothin, trägt Akzeptorsubstituenten in *para*-Position an Phenylresten. Werden die Nitrogruppen durch andere Akzeptorgruppen, z. B. Halogene oder eine Methylsulfonylgruppe ersetzt, steigt die pharmakologische Verträglichkeit, ohne die Wirksamkeit zu beeinträchtigen.

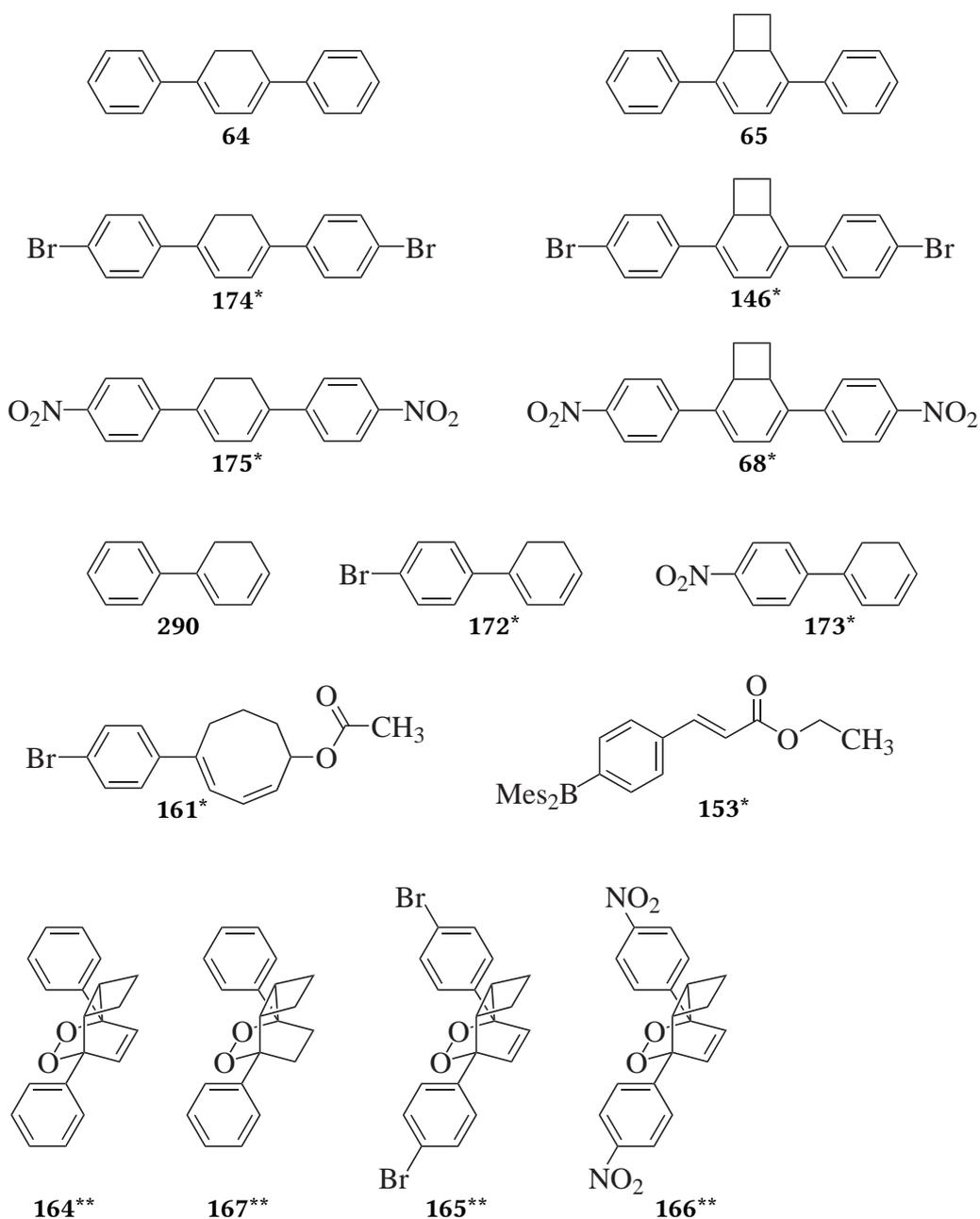
Oxidationsstabile Fluoreszenzfarbstoffe mit einer Cyclohexa-1,3-dien-Einheit, die unter anderem als Laser- und OLED-Farbstoffe eingesetzt werden können, werden zur Zeit nicht für diese Zwecke verwendet.

Ziel der Arbeit war es, neuartige Fluoreszenzfarbstoffe zu synthetisieren, bei denen zwei in *para*-Position substituierte Phenylreste über konjugierte Doppelbindungen in einem 1,3-Dien miteinander wechselwirken können. Von den Dienen sollten die entsprechenden Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene mit Singulett-Sauerstoff als Dienophil zu Endoperoxiden umgesetzt werden und auf Aktivität gegen den Malariaerreger *Plasmodium falciparum* getestet werden.

tet werden. Als Substituenten in *para*-Position der Phenylreste sollten Akzeptorsubstituenten eingesetzt werden, insbesondere Brom-, Nitro- und Dimesitylborylreste, zum Vergleich auch die Dimethylaminogruppe. Zusätzlich war geplant, die Substanzen auf ihre optischen Eigenschaften hin zu untersuchen.

Mit Heck-Reaktionen an Cyclohexa-1,3-dien (**84**) und Cycloocta-1,3,5-trien (**85**) konnten Iodbenzol (**96**), 4-Bromiodbenzol (**140**) und 4-Bromnitrobenzol (**101**) erfolgreich zu den oben genannten 1,4-bisarylierten Cyclohexa-1,3-dienen **64**, **174** und **175** und den 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen **65**, **146** und **68** umgesetzt werden (Abbildung 7.1.). Die Umsetzung zu den einfach arylierten 1-Arylcyclohexa-1,3-dienen führte zu erstmals hergestellten brom- und nitrophenylsubstituierten Cyclohexa-1,3-dienen **172** und **173**. Als Nebenprodukte fielen 4-Nitro-/4-Brombiphenyl (**177**, **176**) bzw. 4,4'-Dinitro-/4,4'-Dibrombiphenyl (**144**, **143**) an, die säulenchromatographisch mit Hilfe von Silbernitrat-modifiziertem Kieselgel abgetrennt werden konnten. Die Monoarylierung konnte im Fall von *p*-Bromiodbenzol (**140**) auf die Umsetzung mit Cycloocta-1,3,5-trien (**85**) übertragen werden. Aufgrund der gewählten Reaktionsbedingungen wurde jedoch das Acetat 6-(4-Bromphenyl)cycloocta-2,4-dienolacetat (**161**) isoliert. Erstmals wurde *p*-Bromphenyldimesitylboran (**141**) in einer Heck-Reaktion umgesetzt. Mit quantitativer Ausbeute wurde in der Reaktion mit Ethylacrylat (**99**) die bisher nicht bekannte Substanz 4-(Dimesitylboryl)zimtsäureethylester (**153**) dargestellt.

Die 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **65** und **68** sind stabil gegenüber einer Oxidation mit Chloranil zum Benzocyclobuten. Bei einer Heck-Reaktion zur Bildung der arylierten Cyclohexa-1,3-diene **174** und **175** konnten stets die entsprechenden Biphenyle **176** und **177** (aus monoarylierten Cyclohexa-1,3-dienen **172** und **173**) bzw. *p*-Terphenyle **150** und **151** (aus bisarylierten Cyclohexa-1,3-dienen **174** und **175**) als Nebenprodukte isoliert werden. Dies war bei den entsprechenden Arylierungen von Cycloocta-1,3,5-trien (**85**) nicht der Fall, weshalb der Cyclobutanring in diesem Fall schützend gegenüber einer ent-



Mes = 1,3,5-Trimethyl-2-phenyl

** = dargestellt von John BASADA im Arbeitskreis ERDEN

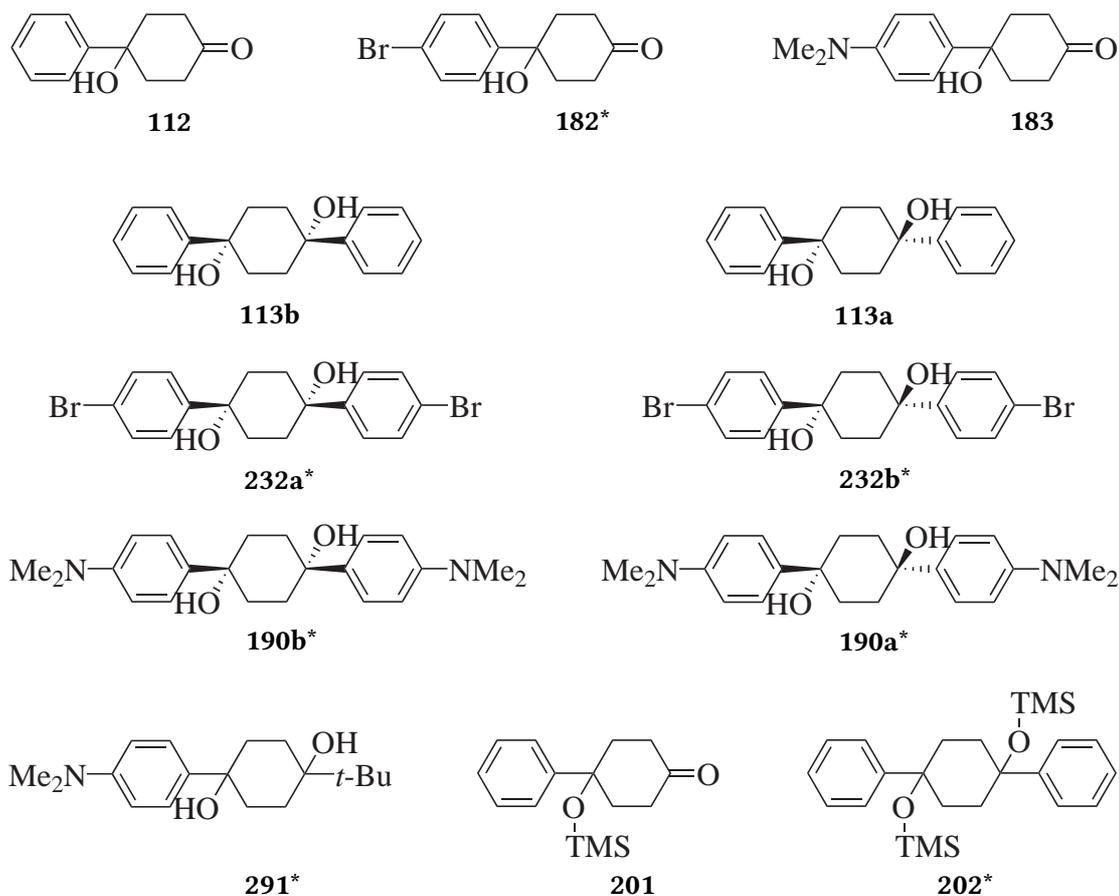
Abbildung 7.1.: Mit Heck-Reaktionen dargestellte Substanzen, in dieser Arbeit neu dargestellte Substanzen sind mit * markiert.

sprechenden Oxidation bei der Aufarbeitung wirkt.

Alle dargestellten 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene **65**, **146** und **68** erwiesen sich als geeignete Diene für die Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff, die in Kooperation mit dem Arbeitskreis ERDEN erfolgte (Substanzen **164**, **165** und **166**, Abbildung 7.1.). Bei **164** konnte mit Diimid die Doppelbindung zum Endoperoxid **167** reduziert werden. Die Tests auf antiplasmodiale Aktivität dieser Endoperoxide im Arbeitskreis MÜLLER (Fußnote †, Seite 65) ergaben eine Wirksamkeit, die mit der von Ascaridol (**10**) vergleichbar ist. Dabei wird durch die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten in 4-Position an den Phenylresten die Wirksamkeit erhöht. Die Nitrosubstituenten in **166** hatten dabei mit einer 22fach verstärkten Wirkung gegenüber der Stammverbindung **164** den größten Effekt. Die Reduktion der Doppelbindung im Endoperoxid **164** zu **167** erhöht ebenfalls die Aktivität gegen *Plasmodium falciparum* um das Sechsfache.

Umsetzungen von Phenyllithium (**186**), *p*-Bromiodbenzol (**140**)/BuLi und *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**)/BuLi mit Cyclohexan-1,4-dion (**89**) führten zu einem Gemisch aus den entsprechenden 4-Aryl-4-hydroxycyclohexanon **112**, **182** und **183** sowie den *cis*-/*trans*-Isomeren der 1,4-bisarylierten Cyclohexan-1,4-diole **113b**, **113a**, **232a**, **232b**, **190b** und **190a**, die säulenchromatographisch getrennt werden konnten (Abbildung 7.2.). Das bei der Reaktion von *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) mit *tert*-Butyllithium (**319**) und Cyclohexan-1,4-dion (**89**) entstandene Nebenprodukt 1-*tert*-Butyl-4-(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (**291**) konnte erstmals isoliert werden. Der Einsatz von Trimethylsilylchlorid (**203**) als Schutzgruppe lieferte die Silylether 4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)cyclohexanon (**201**) und 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)-1,4-diphenylcyclohexan (**202**). Eine kontrollierte Eliminierung der Cyclohexan-1,4-diole **113b**, **113a**, **232a**, **232b**, **190b** und **190a** zu den Cyclohexadienen **64**, **174** und **221** führte nicht zu den gewünschten Produkten.

Über Wittig- und Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen konnten die mit Phenyl-, 4-Bromphenyl-, 4-Nitrophenyl- und 4-(Dimethylamino)phenylgruppen substituierten

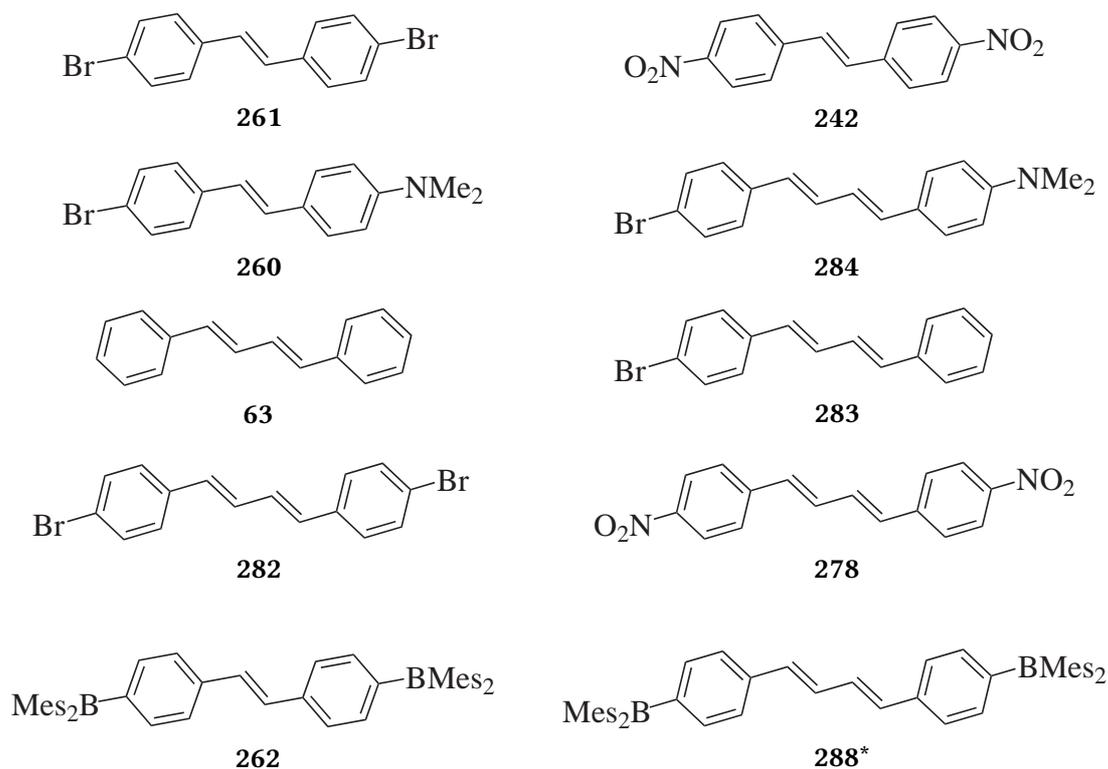


t-Bu = 2-Methylpropan-2-yl-, TMS = Trimethylsilyl-

Abbildung 7.2.: Durch Umsetzung von 1,4-Cyclohexandion (**89**) mit Lithiumorganylen hergestellte Substanzen, in dieser Arbeit neu dargestellte Substanzen sind mit * markiert.

Ethene **261**, **242** und **260** und Buta-1,3-diene **284**, **63**, **283**, **282** und **278** dargestellt werden (Abbildung 7.3.). Die mit zwei *p*-Bromphenylgruppen substituierten Alkene **261** und **282** wurden nach Lithium-Halogen-Austausch mit Dimesitylborfluorid (**115**) zu den bisborylierten Substanzen **262** und **288** umgesetzt.

UV/Vis-Messungen bestätigten, dass die Absorptionsmaxima mit steigender Kettenlänge der konjugierten Doppelbindungen, sowie mit dem Vorhandensein und einer größeren Anzahl an Ethylenbrücken bathochrom verschoben werden. Außerdem sind sie von der Art der Substituenten am Phenylring abhängig. Parallel durchgeführte Berechnungen erwiesen sich als ausreichend genau, um Vorhersagen für dimethylaminosubstituierte, bromier-



Mes = 1,3,5-Trimethyl-2-phenyl

Abbildung 7.3.: Durch Wittig- und HWE-Reaktionen hergestellte Substanzen, die in dieser Arbeit neu dargestellte Substanz ist mit * markiert.

te, nitrierte und borylierte Moleküle treffen zu können. Zusätzlich dazu wurden für mögliche OLED- und Farbstofflaser-Anwendungen die Absorptionsmaxima von 2,5-bisarylierten Thiophenen berechnet.

Fluoreszenzmessungen zeigten, dass ein starker Anstieg der Quantenausbeute durch Verbrückung der konjugierten Doppelbindungen erst bei 2,5-bisarylierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen **65**, **146** und **68** auftritt. Es konnte gezeigt werden, dass ein Charge-Transfer-Übergang bei Anregung nur bei 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**), jedoch nicht bei 1,2-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)ethen (**262**) auftritt. Bei beiden Substanzen konnte Photobleaching in Cyclohexan festgestellt werden, was im Fall des Stilbens (**262**) sehr schnell abläuft. Eine zuverlässige Ermittlung der Quantenausbeute war bei dieser Substanz deshalb nur in Acetonitril möglich. Die Eignung der Dimesitylborylgruppe als

Luminophor konnte an allen borylierten Substanzen **262**, **288** und **153** bestätigt werden, wobei entweder die höchsten Quantenausbeuten gemessen wurden (4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**) und 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**)) oder die Fluoreszenz durch Einführung der Dimesitylborylgruppe induziert wurde (4-(Dimesitylboryl)zimtsäureethylester (**153**)).

7.2. Ausblick

Einige Punkte wurden mit dieser Arbeit nicht abgedeckt: Die Heck-Reaktionen zur Darstellung von mono- und bis-arylierten Cyclohexa-1,3-dienen und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen wurden auf elektronenziehend substituierte Aromaten angewendet. Entsprechend elektronenschiebend substituierte Diene müssen noch hergestellt werden. Für Fluoreszenzanwendungen sind unsymmetrische Substitutionsmuster interessant, mit denen sowohl deren elektronische Eigenschaften (z. B. *push-pull*-Substitution) als auch die Verwendungsmöglichkeiten (z. B. durch Einbau in ein Polymer) angepasst werden können. Die vielversprechenden Endoperoxide sollten noch weiter modifiziert werden, um eine gute Resorption mit hervorragender Wirksamkeit zu vereinen.

Die Reaktion zwischen *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**102**) nach Lithiierung und Cyclohexan-1,4-dion (**89**) zu 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon (**183**) kann die Darstellung ungleich arylierter Cyclohexa-1,3-diene mit einer 4-(Dimethylamino)phenylfunktion ermöglichen, was in einer Heck-Reaktion nicht gelingt.

Die synthetisierten monoarylierten Cyclohexa-1,3-diene **172** und **173** und das Cyclooctadienderivat 6-(4-Bromphenyl)cycloocta-2,4-dienolacetat (**161**) eröffnen die Möglichkeit, ungleich substituierte, bisarylierte Cyclohexa-1,3-diene und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene über Heck-Reaktionen herzustellen (Reaktion **A**, in Abbildung 7.4.). Durch eine Monoarylierung mit z. B. einem *p*-Nitrophenylrest könnte die Elektronendichte der Doppelbindungen am Cyclohexa-1,3-dien bzw. Cycloocta-1,3,5-trien so weit herabgesetzt werden, dass eine

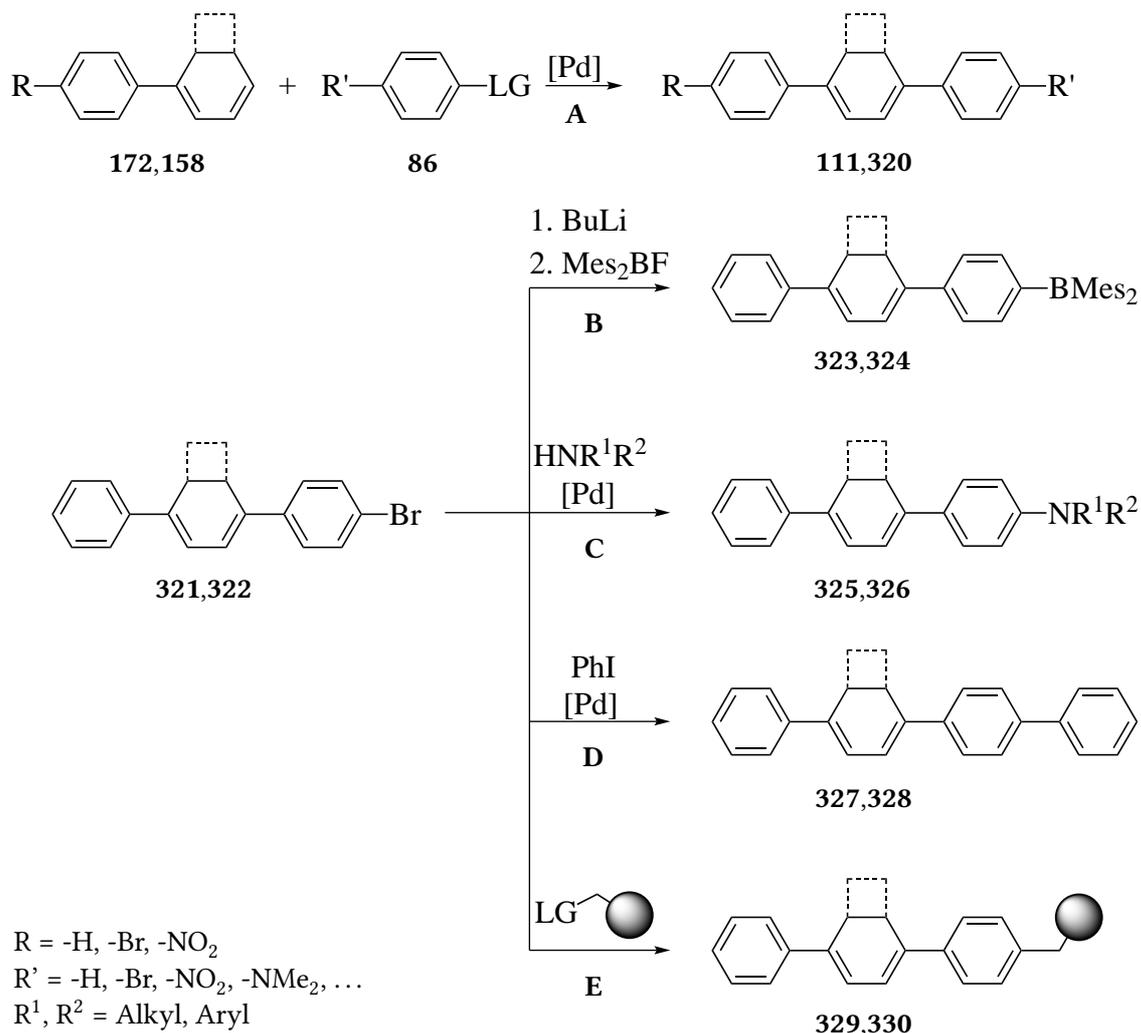


Abbildung 7.4.: Mögliche Zweitarylierungen an monoarylierten Cyclohexa-1,3-dienen und Cycloocta-1,3,5-trienen **172** und **158** (Reaktion **A**). Mögliche weitere Reaktionen mit *p*-Bromphenylsubstituierten Cyclohexa-1,3-dienen und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen: Borylierung (**B**), Buchwald-Hartwig-Reaktion (**C**), weitere Arylierung (**D**), Anbindung an ein Polymer (**E**)

Zweitarylierung über eine Heck-Reaktion mit *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin gelingen könnte.

Bromsubstituenten können als „Platzhalter“ für weitere Funktionen dienen: Durch Lithium-Halogen-Austausch und nachfolgender Umsetzung mit Dimesitylborfluorid können borylierte Substanzen erhalten werden (Reaktion **B**), sowie mit einer Buchwald-Hartwig-Reaktion aminierte Moleküle (Reaktion **C**). Durch weitere Palladium-katalysierte Reaktio-

nen können höher funktionalisierte Moleküle aufgebaut werden, die entweder andere optische oder physikalische Eigenschaften aufweisen (Reaktion **D**) oder weiter umgesetzt werden können, z. B. zu Polymeren, die mit fluoreszierenden Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen dotiert sind (Reaktion **E**).

Durch Variation der Größe des ankondensierten Ringes am Cyclohexa-1,3-dienring lassen sich die optischen Eigenschaften optimieren. Möglich wären z. B. ankondensierte Cyclopentanringe (**331**) (Abbildung 7.5.). Weiterhin können andere Positionen in Betracht gezogen werden, um eine (weitere) Versteifung des Moleküls durch Ankondensation eines kleinen Ringes zu erreichen. Möglich wäre z. B. ein tricyclisches 2,7-bisaryliertes Tricyclo[6.2.0^{1,8}.0^{3,6}]deca-2,7-dien (**332**), das eine hohe Oxidationsstabilität besitzen sollte und aufgrund der Versteifung sowie der strukturellen Ähnlichkeit mit 9,10-Diphenylanthracen (**67**) auch eine ähnlich hohe Quantenausbeute erwarten lässt.

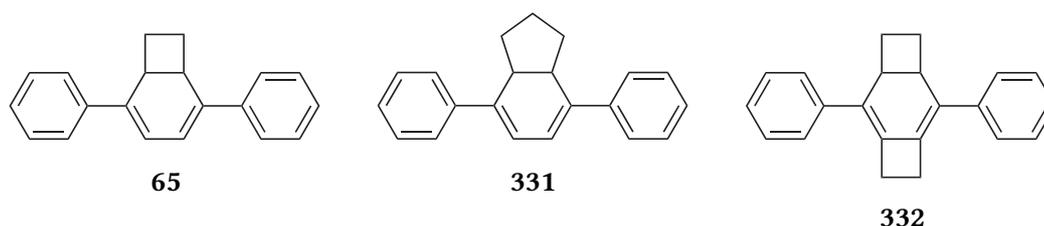


Abbildung 7.5.: Mögliche Strukturvarianten zur Beispielsubstanz 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**): Veränderung der Ringgröße in **331**, der Anzahl der Ringe in **332**

Cyclohexa-1,3-diene und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene reagieren als Diene. Durch Einsatz eines geeigneten Dienophils kann das Cyclohexadiensystem reversibel vor Oxidation geschützt werden, wodurch weitere Reaktionen an z. B. den Phenylsubstituenten möglich sind.

In gekapselter Form, z. B. durch Einschluss in ein transparentes Polymer, könnten die bisarylierten Cyclohexa-1,3-diene und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene als oxidationsunempfindliche Fluoreszenzfarbstoffe dienen. In nicht gekapselter Form polymerisieren sie bei Anwesenheit von Luft innerhalb weniger Stunden in Lösung, wobei sie ihre Fluoreszenz

verlieren – somit sind sie als Indikatoren für die Unversehrtheit einer Beschichtung einsetzbar.

Die biologische Wirksamkeit der Endoperoxide **164**, **165** und **166** kann durch Reduktion oder Epoxidierung der Doppelbindung des Dioxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-ens verstärkt werden (Abbildung 7.6.). Diese Doppelbindung kann zu einem vicinalen Diol umgesetzt werden, was die Wasserlöslichkeit der Substanzen erhöhen sollte. Das Ringsystem des Dioxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en-Systems kann erweitert werden, indem die Doppelbindung in 9-Position mit Kohlenstoffelektrophilen in einer [2+1]- oder [4+2]-Cycloaddition umgesetzt wird.

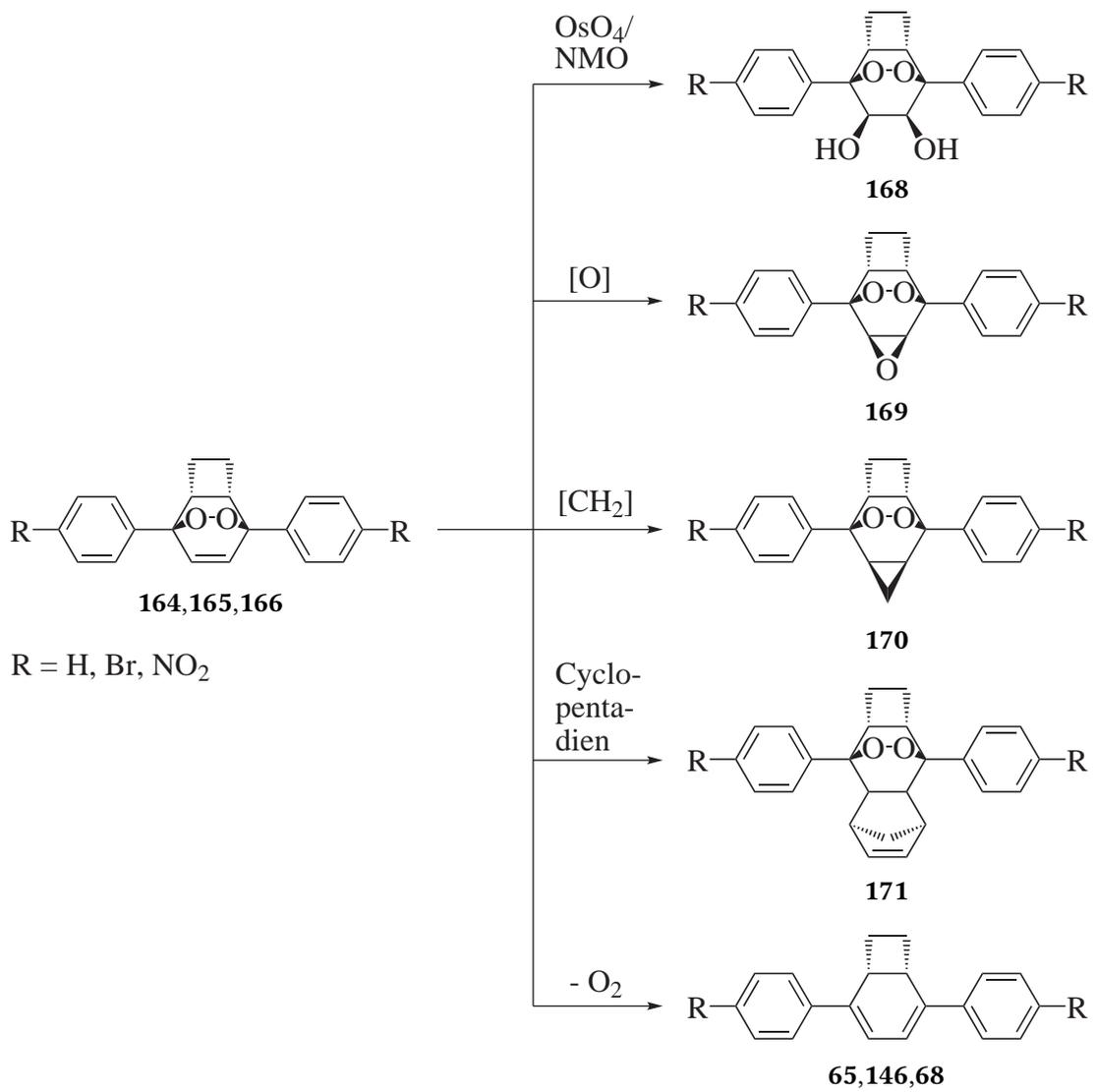


Abbildung 7.6.: Mögliche Reaktionen der Endoperoxide **164**, **165** und **166**

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Hinweise

Für die Bestimmung der **Schmelzpunkte** wurde das Gerät STUART SMP3 der Firma BARLOWORLD SCIENTIFIC LIMITED benutzt, wobei unkorrigierte Schmelzpunkte angegeben werden. Lösungsmittel, die zur Umkristallisation verwendet wurden, sind in Klammern angegeben. Für die Bestimmung mit DSC wurde das Gerät DCS6 der Firma PERKIN ELMER verwendet, wobei die berechneten Onset-Temperaturen angegeben werden. Diese Messungen sind jeweils mit „(DSC)“ markiert.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance III 600 (600 MHz), Avance 400 (400 MHz) und Avance DPX 200 (200 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (0.00 ppm) oder das Signal des entsprechenden Lösungsmittels (CDCl₃: δ = 7.26 ppm, DMSO-d₆: δ = 2.49 ppm). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ -Skala), die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Bei der Bestimmung der Multiplizität der Signale gelten die Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, q = Quartett, dd = doppeltes Dublett usw. Die Verschiebung von Hydroxydgruppen –OH wird nur dann angegeben, wenn sie im betreffenden Lösungsmittel eindeutig identifizierbar ist.

¹³C-NMR-Spektren wurden ebenfalls mit den Geräten Avance III 600 (150 MHz), Avance 400 (100 MHz) bzw. Avance DPX 200 (50 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Als

interner Standard diente Tetramethylsilan (0.0 ppm) oder das Signal des entsprechenden Lösungsmittels (CDCl_3 : zentrale Lage des Triplett für $\delta = 77.0$ ppm, DMSO-d_6 : zentrale Lage des Septetts für $\delta = 39.5$ ppm). Die Signale wurden unter Zuhilfenahme der DEPT-135-Methode zugeordnet. Die Kennzeichnung des Substitutionsgrades erfolgt durch folgende Abkürzungen: + = primäre und tertiäre, – = sekundäre und q = quarternäre Kohlenstoffatome.

$^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Gerät Avance III 600 (193 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Als externer Standard wurde BF_3 verwendet.

Die **Massenspektren** wurden für den EI Modus (electron impact, 70 eV Ionisierungsenergie) mit den Geräten MS 5989B der Firma HEWLETT-PACKARD, dem Saturn 2100 T und dem 320 MS TQ Mass Spectrometer der Firma VARIAN aufgenommen. Für den ESI Modus (electron spray ionisation, standardmäßig 0 eV Fragmentorspannung) wurde ein HEWLETT-PACKARD-AGILENT LC/MSD-System Serie HP 1100 mit API-ES verwendet. Angegeben werden die Ionisierungsart (EI, ESI) und die verwendeten Ionisationsbedingungen (Ionisierungsenergie, Lösungsmittel) sowie die relativen Massen (m/z) und in Klammern die relativen Intensitäten in Prozent (%) bezogen auf den Basispeak.

Hochauflösende Massenspektren (HRMS) wurden am Institut für Organische Chemie der Leibniz-Universität Hannover gemessen. EI-Spektren (elektronische Ionisation) wurden an einem VG Autospec der Firma FISON mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen. Electron spray ionisation-Spektren (ESI) wurden an einem Micromass LCT Premier Mass Spectrometer der Firma WATERS aufgenommen.

GC-MS Messungen wurden an einem Gerät Saturn 2100 T mit GC 3900 der Firma VARIAN durchgeführt. Als Säulen wurden eine ZB-5 Kapillarsäule mit den Dimensionen 30 m, 0.32 mm Innendurchmesser und 0.25 μm Filmdicke der Firma ZEBRON, sowie eine CP-Sil 8 CB mit identischen Dimensionen der Firma VARIAN eingesetzt.

Die **IR-Spektroskopie** erfolgte mit den Geräten Vektor 22 FT-IR sowie Alpha mit den

Messmodulen Alpha-T und Platinum-ATR, beide von der Firma BRUKER. Die Substanzen wurden als KBr-Presslinge (KBr) oder pur (ATR, abgeschwächte Totalreflexion) vermessen. Die Lage der Schwingungsbanden $\tilde{\nu}$ ist in cm^{-1} angegeben.

Die **UV-VIS-Messungen** erfolgten mit dem Gerät 8452 A Diode Array Spectrometer der Firma HEWLETT-PACKARD und wurden unter Inertbedingungen in optisch reinem Acetonitril durchgeführt. Für die verschiedenen Extinktionsmaxima sind die Wellenlängen (in nm) und die Extinktionskoeffizienten (in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) angegeben. Die Extinktionskoeffizienten wurden durch eine Verdünnungsreihe mit mindestens vier Messpunkten bestimmt. Bei den Substanzen 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**), 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**) und 1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**286**) wurden die Messungen in optisch reinem, entgastem Cyclohexan wiederholt.

Fluoreszenzmessungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal unter Inertbedingungen in optisch reinem Acetonitril durchgeführt. Bei den Substanzen 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**), 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**), 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**) und 1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**286**) wurden die Messungen in optisch reinem, entgastem Cyclohexan wiederholt. Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde ein SPEX Fluorolog Spektrometer mit einer „Single-Photon-Counting-Einheit“ der Firma EG&G ORTEC verwendet. Zur Wellenlängenselektion wurden Doppelgittermonochromatoren vom Typ 1680 der Firma EG&G ORTEC mit Gittern von 1200 Linien/mm und Blaze-Wellenlängen von 250 nm beim Anregungsmonochromator bzw. 500 nm beim Emissionsmonochromator eingesetzt. Als stationäre Anregungslichtquelle diente eine Xenon-Hochdruckbogenlampe vom Typ XBO der Firma OSRAM mit einer Leistung von 450 W. Der Winkel zwischen Anregungs- und Emissionsstrahlengang im Probenraum betrug 90° . Für die wellenlängenabhängigen Korrekturen der optischen Bauteile und der zeit-

lichen Schwankungen der Lampe wurde ein Quantenzähler (Rhodamin B in Ethylenglykol, $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) im Referenzstrahlengang des Spektrometers verwendet. Sowohl die Steuerung des Spektrometers als auch die Datenaufnahme erfolgte durch einen PC mit Makroroutinen, programmiert von Priv.-Doz. Dr. Jörg Adams (Institut für Physikalische Chemie, TU Clausthal), im Programm EXCEL der Firma MICROSOFT.

Für die Messungen von 4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben (**262**), 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**) und 1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**286**) in optisch reinem, entgastem Cyclohexan wurde ein Spectrofluorometer FP-8500 der Firma JASCO verwendet. Die Messungen wurden bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die Quantenausbeuten wurde durch nachfolgende Messung mit einer geeigneten Vergleichssubstanz bestimmt. Hierfür wurden separate, nicht normierte Emissionsspektren der Verbindungen bei einer geeigneten Anregungswellenlänge aufgenommen. Die Absorption der Lösungen bei dieser Wellenlänge wurde mit einem JASCO V-550 UV/VIS-Spektrometer ermittelt. Zur Vermeidung von Fehlern durch Selbstabsorption der fluoreszierenden Lösungen wurden durchgehend verdünnte Lösungen mit Absorptionswerten unter 0.1 hergestellt. Das Lösungsmittel wurde ebenfalls vor der Messung mit Stickstoff entgast und in spektroskopischer Reinheit verwendet, die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Auswertung erfolgte mit Gleichung 8.1.

$$\Phi_f(s) = \Phi_f(r) \frac{\int I_s(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} D_r n_s^2}{\int I_r(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} D_s n_r^2} \quad (8.1)$$

Hierbei stellen r , s die Indices für Referenz und Standard, Φ_f die Quantenausbeute der Fluoreszenz, $\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ die Flächen der Emissionsspektren, D die optische Dichte (Absorption der Lösung bei der Anregungswellenlänge) und n den Brechungsindex der Lösung dar.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Röntgeneinkristalldiffraktometer STOE IPDS II mit Cryostream Cooler 700 der Firma OXFORD CRYOSYSTEMS am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal aufgenommen.

Die **Dünnschichtchromatogramme** wurden auf Dünnschichtaluminiumfolie PF₂₅₄ und Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma MERCK angefertigt. Als Aluminiumoxid-beschichtete Dünnschichtfolien wurden Polygram Alox N/UV₂₅₄ von der Firma MACHEREY-NAGEL eingesetzt. Zur Detektion der Substanzen dienten Fluoreszenz im UV-Licht (366 nm), Fluoreszenzlösung im UV-Licht (254 nm), Färbung mit Anisaldehyd-Lösung (6.0 g *p*-Methoxybenzaldehyd, 250 mL EtOH, 2.5 mL konz. H₂SO₄), Färbung mit Molybdatreagenz (2 g Ammoniummolybdat, 0.1 g Cer(IV)-sulfat, 40 mL 10% H₂SO₄) sowie Färbung mit Iod.^[231]

Silbernitrat-modifizierte Dünnschichtplatten für die **präparative Dünnschichtchromatographie** wurden nach der Anleitung von STAHL und VOLLMANN hergestellt.^[232] Dazu wurden sowohl die oben genannten Dünnschichtfolien als auch mit Silicagel beschichtete Glasplatten vom Format 20 × 20 cm mit Essigester entwickelt, um organische Niederschläge am oberen Rand zu sammeln. Anschließend wurden die Platten in eine Lösung von 6% Silbernitrat in *dest.* Wasser getaucht. Die so modifizierten Platten wurden 30 min bei 110 °C getrocknet und bis zur Verwendung unter Lichtausschluss aufbewahrt. Als Indikator diente UV-Licht mit einer Wellenlänge von 366 nm und 254 nm. Die Trennwirkung ist bei wasserfreien Platten am besten, weshalb Platten, deren Beschichtung über einen Tag zurück lag, vor der Verwendung für 30 min auf 110 °C im Trockenschrank erhitzt wurden.

Die **säulenchromatographische Reinigung** (Flash-Chromatographie) erfolgte entweder über MN Kieselgel 60M (0.040–0.063 mm, 230–400 mesh ASTM) der Firma MACHEREY-NAGEL (angegeben als Kieselgel), über ICN SiliTech 32–63 D 100 A der Firma ICN BIOMEDICALS (angegeben als Kieselgel 100), über Aluminiumoxid 90 aktiv basisch (0.063–0.200 mm, 70–230 mesh ASTM) der Firma MERCK oder Aluminium 90 standardisiert zur säulenchromatographischen Adsorptionsanalyse nach Brockmann der Firma MERCK mit der Aktivitätsstufe 3. Wenn nichts anderes angegeben wurde, wurden auf 1 mg Substanz 100 mg Kieselgel bzw. Aluminiumoxid eingesetzt. Angegeben wurden außerdem die Eluenten, ihr Volumenverhältnis und ein eventueller Zusatz von Lewis-Basen. Bei Verwendung unter-

schiedlicher Eluentenverhältnisse (z. B. 10:1–1:1) wurde die Polarität im Verlauf der säulenchromatographischen Reinigung schrittweise gesteigert.

Für die säulenchromatographische Reinigung über **Silbernitrat-modifiziertem Kieselgel** wurde die feste Phase analog zur Anleitung von MORGAN *et al.* hergestellt.^[233] 6 g Silbernitrat wurden in 300 mL entmineralisiertem Wasser gelöst und darin 100 g Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm, 230–400 mesh) aufgeschlämmt. Der Schlamm wurde in einer großen Schale (Ölbad oder Kristallisierschale) über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet, wobei die Schale mit gelochter Aluminiumfolie abgedeckt wurde. Nach dem Abkühlen (ca. 5 h) wurde das Kieselgel direkt verwendet. Das Kieselgel wird unter Lichtausschluss und trocken gelagert, und vor der Verwendung für 2 h bei 80 °C erhitzt. Auf 1 mg Substanz wurden 100 mg Kieselgel verwendet. Zum Packen der Säule wurden nacheinander Teilmengen des modifizierten Kieselgels in Petrolether aufgeschlämmt und auf die Säule gegeben. Als Eluent wurde eine Mischung von Petrolether und Diethylether in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt.

Die **Lösungsmittel** wurden gereinigt und getrocknet bzw. absolutiert. Absolutierte (*abs.*) Lösungsmittel sind wasserfrei und wurden unter Stickstoff gelagert. Diethylether, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Triethylamin und Tetramethylethyldiamin wurden über Natrium getrocknet und destilliert. *Abs.* Dimethylformamid sowie optisch reines Acetonitril wurden kommerziell erworben. Der verwendete Petrolether hatte einen Siedebereich von 60–70 °C. Das verwendete Butyllithium wurde dankenswerterweise von der Firma CHEMETALL zur Verfügung gestellt. Die in der Aufarbeitung wie folgt angegebenen Salze *ges.* NaCl und *ges.* NH₄Cl sind deren wässrige Lösungen, wobei „*ges.*“ über einem Bodensatz gesättigt bedeutet. Alle verwendeten Chemikalien, deren Darstellung im Folgenden nicht weiter beschrieben ist, waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das verwendete Schutzgas war hochgereinigter Stickstoff der Firma LINDE.

Alle **Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen** wurden mit Jaguar 7.7.107

(SCHRODINGER Inc.) auf zwei Workstations (Beowulf-Cluster, je ein AMD Phenom II X6 1090T Prozessor) durchgeführt. Als Betriebssystem kam Linux 2.6.18-238.el5 SMP (X86_64) zum Einsatz. Die Parallelisierung erfolgte mit OpenMPI 1.3.4.

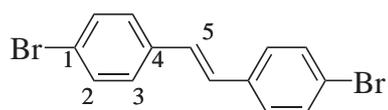
Als Ausgangsgeometrien dienten MM2-optimierte Strukturen. Vollständige Geometrieoptimierungen wurden mit dem implementierten LACVP* (Hay-Wadt Pseudopotential (ECP) Basis für schwere Atome, N31G6* für alle anderen) Basissatz und mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Alle erhaltenen Strukturen wurden durch das Fehlen imaginärer Frequenzen als echte Minima bewiesen. Absorptionswellenlängen sowie die beteiligten Orbitalübergänge wurden an vollständig optimierten Strukturen durch TDDFT-Rechnungen erhalten.

In den angegebenen Strukturformeln stimmt die **Nummerierung der Atome im experimentellen Teil** nicht mit der IUPAC-Nummerierung überein, sondern dient ausschließlich der leichteren Zuordnung der NMR-Spektren.

8.2. Substanzen

4,4'-Dibromstilben^[177,234] (261)

400 mg (3.5 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylat und 1.66 g (3.2 mmol) (4-Brombenzyl)triphenylphosphoniumbromid werden in 12 mL *abs.* THF für 30 min gerührt, danach werden 592 mg (3.2 mmol) 4-Brombenzaldehyd zugegeben. Nach 12 h rühren bei Raumtemperatur wird für 2 h unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie mit PE als Laufmittel. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser (30 mL) gegossen, der Kolben mit THF (30 mL) und H₂O (30 mL) nachgespült und die Lösung nochmals mit Wasser verdünnt, bis kein weiterer Feststoff mehr ausfällt. Der Feststoff wird nach 10 min rühren filtriert und mit viel Wasser gewaschen, der aus dem Filtrat ausfallende Niederschlag getrennt gesammelt. Der zuerst gesammelte Niederschlag besteht aus reinem 4,4'-Dibromstilben, der aus dem Filtrat ausgefällte Niederschlag muss aus Ethanol umkristallisiert werden. In der Waschlösung befindliches Öl besteht aus langsam kristallisierendem Triphenylphosphinoxid (insgesamt 1.33 mmol) und kann verworfen werden.



Ausbeute: 277 mg farbloser Feststoff, 21% bzw. 50% des umgesetzten Eduktes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.02 (s, 2 H, H-5), 7.35–7.38 (m, 4 H, H-2), 7.46–7.50 (m, 4 H, H-3).

MS (EI, 60 eV): m/z = 340 (16, M⁺ + 4), 338 (31, M⁺ + 2), 336 (16, M⁺), 178 (100), 176 (20).

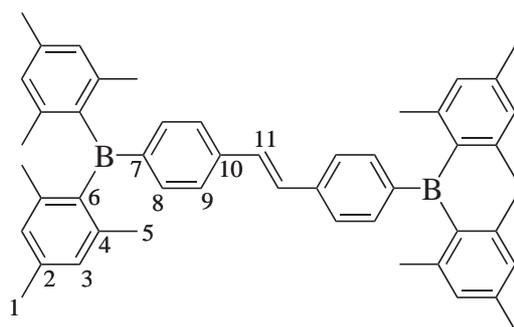
UV-Vis: λ_{\max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 304 (27093), 318 (27366).

Quantenausbeute: Φ = < 0.1.

4,4'-Bis(dimesitylboryl)stilben^[79,100] (262)

Unter Inertbedingungen werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 274 mg (0.81 mmol) 4,4'-Dibromstilben in 50 mL *abs.* *n*-Hexan langsam mit 1.62 mmol *s*-BuLi versetzt, 20 min gerührt und kurz bis zum Rückfluss erwärmt. Nachdem der Kolben wieder auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt ist, werden 1.62 mmol *s*-BuLi und kurz darauf 0.1 mL *abs.* TMEDA zugegeben. Es wird kurz bis zum Rückfluss erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. 67 mg (0.25 mmol) Dimesitylborylfluorid in 3 mL *abs.* *n*-Hexan werden langsam zugegeben. Es wird für 4 d gerührt, 2 d stehengelassen und anschließend die überstehende Lösung vom Niederschlag abgetrennt. Der Niederschlag wird mit $\text{NH}_4\text{Cl ges.}$ (20 mL) versetzt, mit Essigester ($3 \times 20\text{ mL}$) extrahiert und die vereinigten organischen Filtrate werden mit NaCl ges. (10 mL) gewaschen. Nach Trocknung mit Na_2SO_4 , Filtration und Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der erhaltene Feststoff aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Die nach der Reaktion überstehende Lösung wird mit $\text{NH}_4\text{Cl ges.}$ (20 mL) hydrolysiert, mit Essigester (20 mL) extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch über 5 g Kieselgel 100 mit Mischungen von PE bis PE/EE 100:1 als Laufmittel filtriert. Der fluoreszierende Feststoff wird aus *n*-Pentan umkristallisiert.



Ausbeute: 74 mg gelbe Kristalle mit blauer Fluoreszenz, 16%.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.02 (s, 24 H, H-5), 2.31 (s, 12 H, H-1), 6.82 (s, 8 H, H-3), 7.22 (s, 2 H, H-11), 7.47–7.52 (m, 8 H, H-8, H-9).

$^{11}\text{B-NMR}$ (192.62 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -9.

MS (EI, 60 eV): m/z = 678 (18), 677 (34), 557 (23), 437 (33), 436 (100), 435 (56), 308 (34), 249 (63), 248 (70), 247 (33), 234 (29), 218 (65), 205 (18).

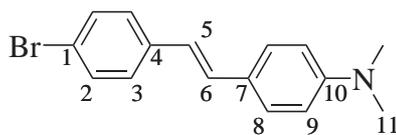
UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) = 368 (65621), 384 (55889) (Acetonitril).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) = 368 nm (Cyclohexan).

Quantenausbeute: Φ = 0.95 ± 0.1 (Acetonitril).

1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen^[177,235] (260)

In 20 mL *abs.* THF werden 1.66 g (3.2 mmol) (4-Brombenzyl)triphenylphosphoniumbromid und 592 mg (3.2 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd für 30 min gerührt, danach werden 400 mg (3.5 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylat in 10 mL *abs.* THF zugegeben. Die Mischung wird für 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Eiswasser (100 mL) hydrolysiert, mit Dichlormethan extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Toluol gelöst und mit wenig Iod für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels wird säulenchromatographisch über 100 g Kieselgel mit Petrolether/Chloroform 3:1 als Laufmittel gereinigt.



Ausbeute: 646 mg blassgelbe Kristalle, 67%.

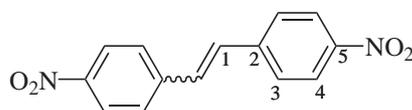
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.98 (s, 6 H, H-11), 6.70–6.72 (m, 2 H, H-9), 6.83 (d, $J=16.3$ Hz, 1 H, H-6), 7.01 (d, $J=16.3$ Hz, 1 H, H-5), 7.31–7.34 (m, 2 H, H-2), 7.38–7.41 (m, 2 H, H-8), 7.42–7.45 (m, 2 H, H-3).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) = 256 (12520), 358 (37206).

Quantenausbeute: Φ = < 0.1.

4,4'-Dinitrostilben^[178,236] (242)

10.03 g (58.3 mmol) *p*-Nitrobenzylchlorid werden in 30 mL heißem Ethanol gelöst und langsam abgekühlt. Wenn die Temperatur bei ca. 30 °C liegt, wird langsam eine Lösung von 3.00 g (53.5 mmol) KOH in 3 mL Wasser und 12 mL Ethanol tropfenweise zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 2 h auf 70 °C erwärmt, wobei sich die Lösung braun färbt und gelber Feststoff entsteht. Zur Aufarbeitung wird das abgekühlte Reaktionsgemisch filtriert und der Niederschlag mit wenig Ethanol gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Eisessig.



Ausbeute: 2.193 g gelbe Kristalle, 30% (bezogen auf KOH), bestehend aus (*E*)-4,4'-Dinitrostilben : (*Z*)-4,4'-Dinitrostilben = 2:1.

Smp.: 281 °C.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 6.99 (s, 1 H, H-1 (*Z*)), 7.47 (d, $J=8.8$ Hz, 2 H, H-3 (*Z*)), 7.70 (s, 2 H, H-1 (*E*)), 7.94 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-3 (*E*)), 8.16 (d, $J=8.8$ Hz, 2 H, H-4 (*Z*)), 8.29 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-4 (*E*)).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 228 (17944), 358 (39479).

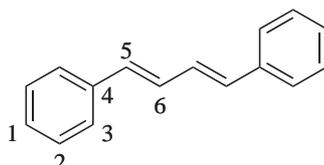
Quantenausbeute: keine Fluoreszenz.

1,4-Diphenylbuta-1,3-dien^[76,237] (63)

Die Vorschrift entspricht der aus dem Organikum^[76] S. 505 f. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Methanol, nachdem mehrere Versuche der Umkristallisation aus Ethanol erfolglos waren. Die Vorschrift lautet:

In einem 100-ml-Dreihalskolben wird eine Lösung von 5.71 g (25 mmol) Benzylphosphonsäurediethylester und 2.65 g (25 mmol) frisch destilliertem Zimtaldehyd in 10 mL Toluol zu einem intensiv gerührten 2-Phasen-System, bestehend aus 20 mL Toluol, 20 mL Na-

tronlauge (50%) und 1.5 mL Aliquat 336 zugetropft. Anschließend erhitzt man unter Rühren für 30 min auf 90 °C. Nach dem Erkalten wird die Toluolschicht abgetrennt, mit Wasser (5–10 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.



Ausbeute: 1.650 g cremefarbener Feststoff, 9%.

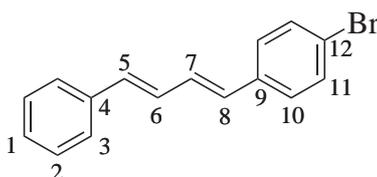
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.60–7.04 (m, 4H, H-5, H-6), 7.18–7.47 (m, 10H, H-1, H-2, H-3).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ε (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 316 (44019), 328 (53963), 346 (34979).

Quantenausbeute: Φ = 0.01.^[221]

1-(4-Bromphenyl)-4-phenylbuta-1,3-dien^[177,238] (**283**)

1.66 g (3.2 mmol) (4-Brombenzyl)triphenylphosphoniumbromid, 0.42 g (3.2 mmol) frisch destillierter Zimtaldehyd und 0.4 g (3.5 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylat werden in 12 mL *abs.* THF für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 30 min auf 60 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Wasser (80 mL) gegossen, der Feststoff abgesaugt und mit Wasser (2 × 20 mL) gewaschen. Anschließend wird der Filterkuchen in Dichlormethan (50 mL) gelöst, von der wässrigen Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren kann mit Methanol farbloser Feststoff gefällt werden.



Ausbeute: 473 mg farbloser Feststoff, 52%.

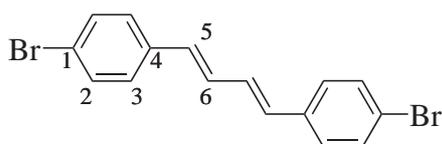
Smp.: 164.8–166.4 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 6.57–6.86 (m, 2 H, H-6, H-7), 6.97–7.21 (m, 2 H, H-5, H-8), 7.21–7.41 (m, 3 H, H-1, H-2), 7.41–7.67 (m, 6 H, H-3, H-10, H-11).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 120.4 (q, 1 C, C-12), 126.4 (+, 2 C, C-3), 127.8 (+, 1 C, C-1), 128.3 (+, 2 C, C-10), 128.8 (+, 2 C, C-2), 129.2 (+, 1 C, C-7), 130.4 (+, 1 C, C-6), 131.3 (+, 1 C, C-8), 131.6 (+, 2 C, C-11), 133.3 (+, 1 C, C-5), 136.3 (q, 1 C, C-9), 136.9 (q, 1 C, C-4).

1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien^[177,239] (282)

247 mg (2.2 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylat und 1024 mg (2 mmol) (4-Brombenzyl)triphenylphosphoniumbromid werden in 8 mL *abs.* THF für 30 min gerührt, danach werden 422 mg (2 mmol) 4-Bromzimaldehyd in 4 mL *abs.* THF zugegeben. Nach 12 h bei Raumtemperatur wird für 1 h unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie mit PE als Laufmittel. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung für 1 h mit Ethanol *dest.* (10 mL) gerührt, der Feststoff filtriert und mit wenig Ethanol *dest.* gewaschen.



Ausbeute: 519 mg schwach gelber Feststoff, 71%.

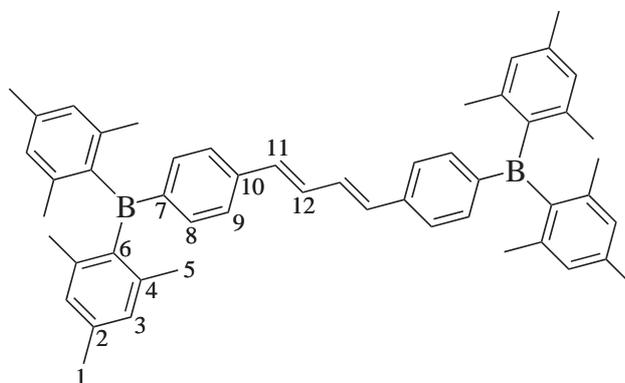
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.69–6.80 (m, 2 H, H-6), 7.07–7.19 (m, 2 H, H-5), 7.44–7.58 (m, 8 H, H-2, H-3).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 326 (35356), 340 (43287), 358 (28578).

Quantenausbeute: $\Phi = < 0.1$.

1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (288)

Unter Inertbedingungen werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 98 mg (0.27 mmol) 1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien in 50 mL *abs. n*-Hexan langsam mit 0.54 mmol *s*-BuLi versetzt, für 20 min gerührt und kurz bis zum Rückfluss erwärmt. Nachdem der Kolben wieder auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt ist, werden weitere 0.54 mmol *s*-BuLi und kurz darauf 0.16 mL *abs.* TMEDA zugegeben. Es wird für 1 min bis zum Rückfluss erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. 145 mg (0.54 mmol) Dimesitylborfluorid in 3 mL *abs. n*-Hexan werden langsam zugegeben, für 3 d gerührt, danach für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit NH_4Cl *ges.* (20 mL) hydrolysiert, mit Essigester ($3 \times 20\text{ mL}$) extrahiert und die vereinigten organischen Filtrate werden mit NaCl *ges.* (10 mL) gewaschen. Nach Trocknung mit Na_2SO_4 , Filtration und Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch über 21 g Kieselgel 100 mit Mischungen von PE bis PE/EE 100:1 als Laufmittel filtriert. Die fluoreszierende Mischung wird aus *n*-Pentan umkristallisiert.



Ausbeute: 17 mg gelbe Nadeln, 13%.

Smp.: $277\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DSC).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.01 (s, 24 H, H-5), 2.31 (s, 12 H, H-1), 6.72–6.74 (m, 2 H, H-11), 6.82 (s, 8 H, H-3), 7.05–7.07 (m, 2 H, H-12), 7.39–7.41 (m, 4 H, H-9), 7.48–7.49 (m, 4 H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.2 (+, 4 C, C-1), 23.4 (+, 8 C, C-5), 126.0 (+, 4 C,

8. Experimenteller Teil

C-9), 128.2 (+, 8 C, C-3), 130.8 (+, 2 C, C-12), 133.6 (+, 2 C, C-11), 137.0 (+, 4 C, C-8), 138.6 (q, 4 C, C-2), 140.6 (q, 2 C, C-10), 140.8 (q, 8 C, C-4), 141.8 (q, 4 C, C-6), 145.6 (q, 2 C, C-7).

$^{11}\text{B-NMR}$ (192.62 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -8.9 .

MS (EI, 60 eV): m/z = 703 (2, M^+), 582 (1), 462 (1), 249 (13), 120 (41), 105 (100).

MS (ESI, 10 eV): m/z = 720 (100, $\text{M}^+ + \text{OH}^-$), 368 ($\text{M}^+ + 2 \text{OH}^-$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443 (w), 3061 (w), 2957 (m), 2918 (m), 2856 (w), 2729 (w), 1725 (w), 1606 (s), 1592 (s), 1545 (w), 1446 (m), 1421 (m), 1402 (m), 1357 (w), 1278 (w), 1238 (s), 1214 (s), 1172 (s), 1154 (m), 1101 (w), 1030 (w), 979 (m), 874 (m), 846 (s), 818 (w), 798 (m), 744 (w), 724 (m), 663 (w), 586 (w), 562 (w), 515 (w).

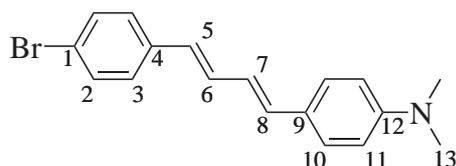
UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) = 386 (65984), 406 (65378) (Acetonitril).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) = 388 nm, 410 nm (Cyclohexan).

Quantenausbeute: Φ = 0.74 ± 0.1 (Acetonitril).

1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien^[177] (284)

400 mg (3.5 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylat und 1.66 g (3.2 mmol) (4-Brombenzyl)triphenylphosphoniumbromid werden in 12 mL *abs.* THF für 30 min gerührt, danach werden 561 mg (3.2 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminozimtaldehyd gelöst in 18 mL *abs.* THF zugegeben. Es wird für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Eiswasser (200 mL) hydrolysiert, filtriert und der Niederschlag aus Dichlormethan umkristallisiert. Es werden gelbe Nadeln erhalten. Aus der Mutterlauge können nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methanol gelbe Plättchen mit identischen Spektren, jedoch höherem Schmelzpunkt erhalten werden.



Weiter umsetzbare Fraktion (284a)

Ausbeute: 130 mg gelbe Nadeln, 12%.

Smp.: 232 °C (DSC).

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.52 (s, 6 H, H-13), 6.26–6.33 (m, 1 H, H-5), 6.55–6.58 (m, 2 H, H-11), 6.61–6.68 (m, 1 H, H-8), 6.76–6.82 (m, 2 H, H-6, H-7), 6.93–6.96 (m, 2 H, H-3), 7.25–7.28 (m, 2 H, H-2), 7.37–7.40 (m, 2 H, H-10).

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 40.3 (+, 2 C, C-13), 113.2 (+, 2 C, C-11), 121.2 (q, 1 C, C-1), 125.7 (+, 1 C, C-7), 126.8 (q, 1 C, C-9), 128.3 (+, 4 C, C-3, C-10), 129.5 (+, 1 C, C-5), 131.7 (+, 1 C, C-6), 132.3 (+, 2 C, C-2), 135.0 (+, 1 C, C-8), 137.8 (q, 1 C, C-4), 151.0 (q, 1 C, C-12). **MS** (EI, 60 eV): m/z = 329 (88, M⁺ +2), 328 (60), 327 (100, M⁺), 326 (49), 313 (19), 311 (22), 257 (19), 256 (37), 204 (28), 203 (28), 202 (28), 172 (68), 157 (25), 123 (38), 112 (50).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3075 (w), 3013 (w), 2883 (w), 2846 (w), 2797 (w), 1597 (m), 1578 (w), 1557 (w), 1516 (w), 1483 (w), 1441 (w), 1400 (w), 1345 (w), 1292 (w), 1218 (w), 1190 (w), 1166 (w), 1143 (w), 1115 (w), 1098 (w), 1059 (w), 983 (s), 960 (w), 947 (w), 882 (w), 845 (s), 826 (w), 816 (w), 795 (s), 724 (w), 702 (w), 662 (w), 638 (w), 629 (w), 570 (w), 531 (w), 502 (s), 459 (w), 421 (w), 409 (w).

UV-Vis: λ_{\max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 278 (24531), 376 (36746) (Acetonitril).

UV-Vis: λ_{\max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 378 nm (Cyclohexan).

Quantenausbeute: Φ = < 0.1.

Nicht weiter umsetzbare Fraktion (284b)

Ausbeute: 359 mg gelbe Plättchen, 34%.

Smp.: 250 °C (DSC).

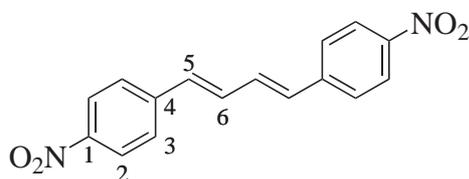
MS (EI, 60 eV): m/z = 329 (53, M⁺ +2), 328 (32), 327 (56, M⁺), 326 (28), 313 (11), 311 (8), 247 (15), 206 (13), 205 (13), 204 (38), 203 (38), 202 (42), 173 (14), 172 (100), 171 (15), 158 (26), 157 (32), 128 (22), 124 (66), 123 (52), 116 (14), 115 (26), 102 (16), 101 (43).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (w), 3012 (w), 2884 (w), 2847 (w), 2796 (w), 1596 (m), 1556 (w),

1517 (m), 1483 (m), 1440 (w), 1400 (w), 1346 (m), 1292 (w), 1218 (w), 1190 (w), 1179 (w), 1166 (w), 1143 (w), 1123 (w), 1098 (w), 1060 (w), 1003 (w), 989 (s), 983 (s), 960 (w), 946 (w), 880 (w), 846 (s), 823 (w), 795 (s), 725 (w), 701 (w), 663 (w), 638 (w), 629 (w), 570 (w), 532 (w), 507 (s), 459 (w), 421 (w).

1,4-Bis(4-nitrophenyl)buta-1,3-dien^[104,240] (278)

304 mg (1.0 mmol) *p*-Nitrobenzylphosphonsäurediethylester (90%) werden zu einer Lösung von 35 mg (1.5 mmol) Na in 2 mL Ethanol gegeben und mit 2.3 mL DMF versetzt. Anschließend werden 181 mg (1.0 mmol) *p*-Nitrozimtaldehyd zugegeben. Nachdem 3 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, nimmt die Lösung eine braune Farbe an und ein gelber Niederschlag fällt aus. Zur Aufarbeitung wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist, und aus Toluol (30 mL) umkristallisiert.



Ausbeute: 102 mg orangefarbener Feststoff, 34%.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 6.94–7.09 (m, 2 H, H-6), 7.30–7.44 (m, 2 H, H-5), 7.80 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-3), 8.20 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-2).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 386 (59279).

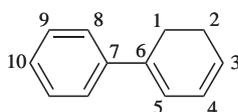
Quantenausbeute: $\Phi = < 0.1$.

1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien^[83] (64)

In einem Stickstoffkolben werden unter Inertbedingungen 28 mg (0.125 mmol) Pd(OAc)₂ und 168 mg (0.55 mmol) Triphenylarsin zu 15 mL *abs.* DMF gegeben und für 10 min auf 65 °C erhitzt. Anschließend werden 401 mg (5 mmol) 1,3-Cyclohexadien, 1.53 g (7.5 mmol)

Iodobenzol und 759 mg (7.5 mmol) Triethylamin nacheinander zugegeben. Es wird für 4 d bei 65 °C und für weitere 7 d bei 25 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit NaCl ges. (40 mL) und Essigester (20 mL) versetzt und die organische Phase mit NaCl ges. (2 × 40 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit *n*-Hexan als Laufmittel gereinigt.

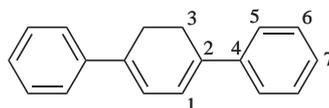
1-Phenylcyclohexa-1,3-dien (290)



Ausbeute: 124 mg blassgelber Feststoff, 16%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.33–2.34 (m, 2 H, H-2), 2.58–2.62 (m, 2 H, H-1), 5.87–5.91 (m, 1 H, H-3), 6.07–6.10 (m, 1 H, H-5), 6.32–6.33 (m, 1 H, H-4), 7.21–7.24 (m, 1 H, H-10), 7.30–7.36 (m, 2 H, H-9), 7.59–7.60 (m, 2 H, H-8).

1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (64)



Ausbeute: 191 mg blassgelber Feststoff, 22%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.78 (s, 4 H, H-3), 6.52 (s, 2 H, H-1), 7.29–7.58 (m, 10 H, H-5, H-6, H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 26.1 (–, 2 C, C-3), 121.6 (+, 2 C, C-1), 124.9 (+, 4 C, C-5), 127.0 (+, 2 C, C-7), 128.4 (+, 4 C, C-6), 135.9 (q, 2 C, C-5), 140.6 (q, 2 C, C-4).

MS (EI, 60 eV): m/z = 231 (100, M⁺), 214 (8), 202 (5), 191 (2,5), 154 (5,5), 141 (10), 128 (5,5), 115 (3), 91 (10).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 344 (26364).

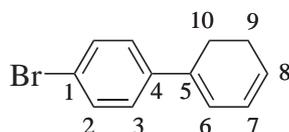
Quantenausbeute: Φ = < 0.1.

1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (174)

Bei Raumtemperatur werden 28 mg (0.125 mmol) Pd(OAc)₂, 38 mg (0.125 mmol) Triphenylarsin, 1.39 g (5 mmol) (*n*-Bu)₄NCl und 1.47 g (15 mmol) KOAc unter Vakuum auf 60 °C erhitzt und dabei gerührt. Bei 60–70 °C wird der Kolben unter Stickstoff gesetzt und weiter bis 80 °C erhitzt. Dann werden 10 mL *abs.* DMF zugegeben. Es wird für 10 min gerührt, wobei die Temperatur weiter auf 90 °C ansteigt. Danach werden nacheinander 2.00 g (25 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 1.41 g (5 mmol) 4-Bromiodbenzol zugegeben und die Temperatur wird auf 60 °C abgesenkt. Es wird für 3 d bei 60 °C gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch GC-MS mit Reaktionslösung, die über SiO₂ mit Essigester als Laufmittel filtriert wurde.

Zur Aufarbeitung wird das auf 80 °C erhitzte Reaktionsgemisch auf eine Säule aus 300 g Kieselgel mit PE/EE 100:1 gegeben, der Kolben mit etwas Toluol ausgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls auf die Säule gegeben. Laufmittel sind je 600 mL von PE/EE 100:1, 50:1, 25:1, 12.5:1 (2×), 6:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1000 mL Toluol. Der nicht fluoreszierende Vorlauf wird getrennt aufgefangen und liefert nach Trocknung und Umkristallisation aus 35 mL sauerstofffreiem Methanol 1-(4-Bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien mit 5% 4-Brombiphenyl verunreinigt. Die fluoreszierende Phase wird ebenfalls aufgefangen, vom Lösungsmittelgemisch der größte Teil unter vermindertem Druck entfernt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Destillat gewaschen.

Der nichtfluoreszierende Teil der ersten Säule wird auf 1 g Silbernitrat-modifiziertem Kieselgel aufrotiert, und über 20 g Silbernitrat-modifiziertem Kieselgel mit PE/Et₂O 1000:1 als Laufmittel gereinigt.

1-(4-Bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (172)

Ausbeute: 99 mg farbloser Feststoff, 8%.

Smp.: 69.7 °C, 71.4 °C (DSC).

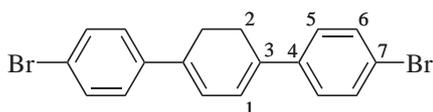
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.31–2.35 (m, 2 H, H-9), 2.54–2.58 (m, 2 H, H-10), 5.90–5.93 (m, 1 H, H-8), 6.06–6.09 (m, 1 H, H-7), 6.30–6.32 (m, 1 H, H-6), 7.29–7.32 (m, 2 H, H-3), 7.43–7.45 (m, 2 H, H-2).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 23.1 (–, 1 C, C-9), 25.1 (–, 1 C, C-10), 120.7 (q, 1 C, C-1), 121.31 (+, 1 C, C-6), 125.0 (+, 1 C, C-7), 126.5 (+, 3 C, C-3, C-8), 131.4 (+, 2 C, C-2), 135.2 (q, 1 C, C-5), 140.2 (q, 1 C, C-4).

MS (EI, 70 eV): m/z = 236 (41, M⁺ +2), 234 (100, M⁺, 4-Brombiphenyl +2), 232 (58, 4-Brombiphenyl), 185 (30), 183 (36), 155 (66), 154 (37), 153 (53), 152 (100), 129 (31), 128 (32), 127 (23), 115 (38), 102 (24).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3425 (w), 3042 (w), 2930 (m), 2873 (m), 2824 (m), 1904 (w), 1646 (w), 1583 (w), 1568 (w), 1485 (m), 1425 (w), 1403 (w), 1392 (m), 1359 (w), 1329 (w), 1311 (w), 1260 (w), 1232 (w), 1167 (w), 1110 (w), 1071 (m), 1005 (m), 957 (w), 878 (w), 821 (s), 760 (w), 737 (s), 712 (s), 684 (s), 629 (w), 617 (w), 550 (w), 490 (w), 416 (w).

HR-EI-MS: berechnet: 231.9888 gefunden: 231.9888

1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (174)

Ausbeute: 89 mg gelber Feststoff, 9%.

Smp.: 285.9 °C (DSC).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 100 °C): δ (ppm) = 2.71 (s, 4 H, H-2), 6.58 (s, 2 H, H-1), 7.46–7.49 (m, 4 H, H-5), 7.50–7.54 (m, 4 H, H-6).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 100 °C): δ (ppm) = 24.6 (–, 2 C, C-2), 119.6 (q, 2 C, C-7), 121.2 (+, 2 C, C-1), 126.3 (+, 4 C, C-5), 130.8 (+, 4 C, C-6), 134.3 (q, 2 C, C-4), 138.6 (q, 2 C, C-3).

MS (EI, 60 eV): m/z = 392 (46, M⁺ +2), 391 (20), 390 (100, M⁺), 389 (13), 388 (62, M⁺ –2), 230 (21, M⁺ – 2 Br[•]), 229 (24), 228 (19), 226 (11), 221 (10), 219 (16), 215 (17), 171 (40), 169 (40), 154 (11), 115 (24), 114 (15), 102 (10), 101 (13).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423 (w), 3027 (w), 2960 (m), 2924 (m), 2853 (m), 1726 (w), 1636 (w), 1487 (m), 1401 (w), 1261 (m), 1097 (m), 1070 (m), 1024 (m), 998 (m), 857 (w), 815 (s), 718 (w), 692 (w), 524 (w), 478 (w), 409 (w).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 354 (26459).

Quantenausbeute: Φ = ca. 0.1.

HR-EI-MS: berechnet: 387.9462 gefunden: 387.9465.

1,4-Bis(4-nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (175)

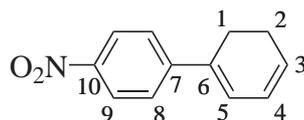
Bei Raumtemperatur werden 28 mg (0.125 mmol) Pd(OAc)₂, 38 mg (0.125 mmol) Triphenylarsin, 1.39 g (5 mmol) (*n*-Bu)₄NCl und 1.47 g (15 mmol) KOAc unter Vakuum auf 60 °C erhitzt und dabei gerührt. Bei 60–70 °C wird der Kolben unter Stickstoff gesetzt und weiter bis 80 °C erhitzt. Dann werden 10 mL *abs.* DMF zugegeben, es wird für 10 min gerührt, wobei die Temperatur weiter auf 90 °C ansteigt. Dann werden nacheinander 2.00 g (25 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 1.00 g (5 mmol) 4-Bromnitrobenzol zugegeben und die Temperatur auf 60 °C abgesenkt. Es wird für 6 d bei 60 °C gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch GC-MS mit Reaktionslösung, die über SiO₂ mit Essigester als Laufmittel filtriert wurde.

Zur Aufarbeitung wird das auf 80 °C erhitzte Reaktionsgemisch auf eine Säule aus 300 g Kieselgel mit PE/EE 100:1 gegeben, der Kolben mit etwas Toluol ausgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls auf die Säule gegeben. Laufmittel sind je 600 mL von PE/EE 100:1, 50:1,

25:1 (2×), EE, EE/Toluol 2:1, 100 mL Toluol. Der nicht fluoreszierende Vorlauf wird getrennt aufgefangen und liefert nach Trocknung und Umkristallisation aus 50 mL sauerstofffreiem Methanol 1-(4-Nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien im 2:1-Gemisch mit 4-Nitrobiphenyl. Die fluoreszierende Phase wird ebenfalls aufgefangen, vom Lösungsmittelgemisch der größte Teil unter vermindertem Druck entfernt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Destillat gewaschen.

Der nichtfluoreszierende Teil der ersten Säule wird auf 1 g Silbernitrat-modifiziertem Kieselgel aufrotiert, und über 20 g Silbernitrat-modifiziertem Kieselgel mit PE/Et₂O 1000:1 als Laufmittel gereinigt.

1-(4-Nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (173)



Ausbeute: 118 mg orangefarbener Feststoff, 12%.

Smp.: 40 °C (DSC).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.36–2.41 (m, 2 H, H-2), 2.61–2.64 (m, 2 H, H-1), 6.02–6.05 (m, 1 H, H-3), 6.12–6.17 (m, 1 H, H-4), 6.49–6.51 (m, 1 H, H-5), 7.55–7.57 (m, 2 H, H-8), 8.18–8.19 (m, 2 H, H-9).

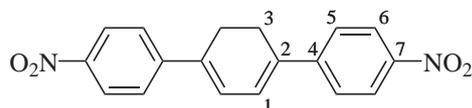
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 23.0 (–, 1 C, C-2), 24.9 (–, 1 C, C-1), 123.8 (+, 2 C, C-9), 124.7 (+, 1 C, C-3), 124.8 (+, 1 C, C-5), 125.2 (+, 2 C, C-8), 128.6 (+, 1 C, C-4), 134.2 (q, 1 C, C-6), 146.4 (q, 1 C, C-10), 147.7 (q, 1 C, C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z = 201 (74, M⁺), 199 (73), 169 (24), 155 (19), 154 (35), 153 (56), 152 (100), 141 (25), 128 (29), 127 (21), 115 (40), 102 (11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3101 (w), 3074 (w), 3039 (w), 2937 (w), 2882 (w), 2829 (w), 1591 (m), 1559 (w), 1504 (s), 1441 (w), 1397 (w), 1340 (s), 1307 (w), 1283 (w), 1230 (w), 1163 (w), 1113 (w), 846 (m), 754 (w), 738 (w), 704 (m).

HR-EI-MS: berechnet: 201.0790 gefunden: 201.0797

1,4-Bis(4-nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (175)



Ausbeute: 11 mg rote Nadeln, 5%.

Smp.: 260 °C (DSC).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 2.83 (s, 4 H, H-3), 6.94 (s, 2 H, H-1), 7.86 (d, $J=9$ Hz, 4 H, H-5), 8.23 (d, $J=9$ Hz, 4 H, H-6)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 24.73 (–, 2 C, C-3), 123.81 (+, 2 C, C-1), 125.01 (+, 4 C, C-6), 125.95 (+, 4 C, C-5), 135.67 (q, 2 C, C-2), 145.99 (q, 2 C, C-4), 146.17 (q, 2 C, C-7).

MS (EI, 60 eV): m/z = 322 (100, M⁺), 320 (35), 275 (6), 228 (24), 226 (27), 215 (27), 186 (28), 156 (17), 153 (20), 152 (33), 139 (17), 136 (31), 128 (24), 120 (28), 115 (22), 106 (38), 105 (63), 91 (34).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3421 (w), 3105 (w), 3076 (w), 2934 (w), 2877 (w), 2826 (w), 2435 (w), 1926 (w), 1586 (s), 1505 (s), 1436 (w), 1382 (w), 1337 (s), 1288 (m), 1262 (m), 1109 (m), 1009 (w), 959 (w), 867 (w), 851 (s), 831 (m), 745 (m), 720 (w), 688 (m), 530 (w), 486 (w), 439 (w).

UV-Vis: λ_{\max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 412 (34904).

Quantenausbeute: Φ = ca. 0.1.

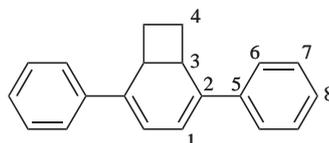
HR-EI-MS: berechnet: 322.0954 gefunden: 322.0954.

2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien^[84] (65)

Unter Inertbedingungen werden bei 80 °C 6 mg (25 μ mol) Pd(OAc)₂, 8 mg (25 μ mol) AsPh₃, 278 mg (1 mmol) (*n*-Bu)₄NCl und 294 mg (3 mmol) KOAc in 2 mL *abs.* DMF suspendiert. Nach 10 min werden nacheinander 401 mg (5 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien und 204 mg (1 mmol) Iodbenzol zugegeben und für 10 d bei 80 °C gerührt. Die Reaktionskontrolle er-

folgt durch Dünnschichtchromatographie mit PE als Laufmittel.

Das Reaktionsgemisch wird ohne Aufarbeitung über 100 g Kieselgel mit *n*-Hexan als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.



Ausbeute: 79 mg hellgelbe Kristalle, 61%.

Smp.: 137.8–139.3 °C (EtOH).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.42–2.48 (m, 2 H, H-4), 2.62–2.69 (m, 2 H, H-3), 3.89–3.99 (m, 2 H, H-3), 6.48 (s, 2 H, H-1), 7.19–7.25 (m, 2 H, H-8), 7.29–7.36 (m, 4 H, H-7), 7.41–7.47 (m, 4 H, H-6).

MS (EI, 60 eV): m/z = 258 (100, M⁺), 231 (21), 230 (100, M⁺ – C₂H₄), 152 (15, Ph-C₆H₃⁺), 151 (10), 115 (45, Ph-C₃H₂⁺), 101 (16), 91 (14, C₇H₇⁺), 89 (11), 78 (19), 77 (41, C₆H₅⁺).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 360 (11015).

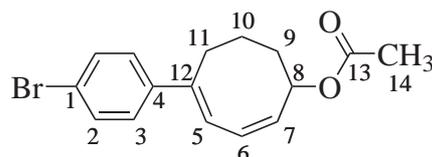
Quantenausbeute: Φ = 0.40 ± 0.1.

6-(4-Bromphenyl)cycloocta-2,4-dienolacetat (161)

In einem Stickstoffkolben werden bei 80 °C unter Inertbedingungen in 20 mL *abs.* DMF 56 mg (0.25 mmol) Pd(OAc)₂, 3.22 g (10 mmol) (*n*-Bu)₄NBr, 50 mg (0.125 mmol) dppe und 2.94 g (30 mmol) KOAc suspendiert. Nach 10 min werden nacheinander 5.31 g (50 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien aus Wasserdampfdestillation (Vorschrift auf Seite 209) und 2.83 g (10 mmol) 4-Bromiodbenzol zugegeben und für bei 60 °C gerührt, bis kein weiterer Umsatz mehr feststellbar war (ca. 30 d). Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie mit PE/EE 10:1 als Laufmittel und später durch GC-MS der über Kieselgel filtrierten Reaktionslösung.

Das Reaktionsgemisch wird mit *abs.* DMF (20 mL) auf 80 °C erhitzt und ohne weitere Aufarbeitung über 500 g Kieselgel filtriert. Als Laufmittel wurde 1 L PE verwendet, dem bei

jedem Durchlauf 10% EE zugegeben wurden. Aufgefangen wurde die (erste) fluoreszierende Fraktion (1.960 g) sowie der Vorlauf (0.443 g). Von der fluoreszierenden Fraktion wurden anschließend 200 mg über 20 g Kieselgel mit PE/EE 100:1 säulenchromatographisch gereinigt.



Ausbeute: 145 mg hellgelbes Öl, 4.5% bzw. aus Rohprodukt: 44%.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.64–1.69 (m, 1 H, H-10 ax), 1.88–1.94 (m, 1 H, H-10 eq), 2.03 (s, 3 H, H-14), 2.32–2.36 (m, 1 H, H-11 ax), 2.49–2.53 (m, 1 H, H-9 ax), 2.53–2.57 (m, 1 H, H-11 eq), 2.73–2.78 (m, 1 H, H-9 eq), 4.96–5.00 (m, 1 H, H-8), 5.76 (dt, $J=11.3, 7.3, 7.3$ Hz, 1 H, H-7), 6.10 (dd, $J=11.3, 4.3$ Hz, 1 H, H-6), 6.21 (d, $J=4.3$ Hz, 1 H, H-5), 7.30–7.33 (m, 2 H, H-3), 7.44–7.46 (m, 2 H, H-2).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.3 (+, 1 C, C-14), 26.3 (–, 1 C, C-11), 28.7 (–, 1 C, C-10), 34.0 (–, 1 C, C-9), 70.2 (+, 1 C, C-8), 121.2 (q, 1 C, C-1), 124.5 (+, 1 C, C-5), 127.86 (+, 2 C, C-3), 127.93 (+, 1 C, C-7), 129.1 (+, 1 C, C-6), 131.4 (+, 2 C, C-2), 140.5 (q, 1 C, C-12), 141.2 (q, 1 C, C-4).

MS (EI, 60 eV): m/z = 322 (3, M⁺), 320 (3, M⁺), 279 (2), 277 (3), 262 (30, M⁺–AcOH), 260 (38, M⁺–AcOH), 235 (20), 234 (100), 233 (29), 232 (96), 185 (43), 184 (28), 183 (52), 182 (20), 181 (33), 171 (28), 169 (26), 166 (33), 165 (31), 155 (32), 154 (32), 153 (37), 152 (28), 141 (28), 131 (20), 129 (24), 128 (29), 120 (32), 116 (25), 115 (44), 105 (57), 102 (20), 97 (30), 96 (33), 95 (38), 91 (42).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{–1}) = 3441 (w), 3012 (w), 2939 (m), 2862 (w), 1900 (w), 1732 (s), 1585 (w), 1489 (m), 1454 (w), 1367 (m), 1313 (w), 1243 (s), 1157 (w), 1112 (w), 1076 (m), 1034 (m), 1007 (m), 974 (w), 957 (w), 906 (w), 863 (w), 817 (m), 732 (w), 718 (w), 699 (w), 668 (w), 653 (w), 607 (w), 537 (w), 512 (w).

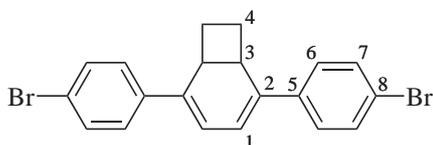
HR-ESI-MS: berechnet: 320.0412 ($C_{16}H_{17}O_2Br$) gefunden: 343.0316 ($C_{16}H_{17}O_2NaBr$)

Die Hochmasse wurde an einem Q-Tof Premier (Waters), gekoppelt mit einer Acquity UPLC (Waters), des Massenspektrometriezentrums der Leibniz Universität Hannover gemessen. Als Stoßgas wurde Argon eingesetzt.

2,5-Bis(4-bromphenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (146)

Unter Inertbedingungen werden bei 80 °C 278 mg (1 mmol) $(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$, 1.47 g (15 mmol) KOAc, 6 mg (25 μmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, und 5 mg (12.5 μmol) dppe in 6 mL *abs.* DMF suspendiert. Nach 10 min werden nacheinander 531 mg (5 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien und 1.00 g (5 mmol) 4-Bromiodbenzol zugegeben und bei 80 °C für 7 d gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie mit PE/EE 25:1 als Laufmittel.

Das Reaktionsgemisch wird ohne Aufarbeitung über 500 g Kieselgel mit Mischungen von PE/EE 25:1 bis 5:1 als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.



Ausbeute: 206 mg gelber Feststoff, 10%.

Smp.: 178.8 °C (DSC).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.38–2.44 (m, 2 H, H-4), 2.59–2.68 (m, 2 H, H-4), 3.85–3.91 (m, 2 H, H-3), 6.44 (s, 2 H, H-1), 7.25–7.29 (m, 4 H, H-6), 7.41–7.46 (m, 4 H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 31.60 (2 C, C-4), 35.45 (2 C, C-3), 119.56 (2 C, C-1), 121.02 (2 C, C-8), 126.36 (4 C, C-7), 131.55 (4 C, C-6), 135.99 (2 C, C-2), 137.53 (2 C, C-5).

MS (EI, 60 eV): m/z = 418 (6, $M^+ + 2$), 416 (12, M^+), 414 (6.5, $M^+ - 2$), 391 (9), 390 (50), 389 (19), 388 (100, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 387 (10), 386 (50), 228 (20, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{Br-C}_6\text{H}_4$), 227 (11), 226 (18), 194 (6.5), 152 (6), 115 (7), 114 (14), 113 (12), 101 (8).

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3424 (w), 3051 (w), 3025 (w), 2980 (w), 2937 (w), 2855 (w), 1898 (w), 1639

(w), 1581 (w), 1546 (w), 1487 (s), 1403 (w), 1364 (w), 1304 (w), 1255 (w), 1235 (w), 1119 (w), 1074 (m), 1002 (m), 812 (s), 720 (w), 481 (w).

UV-Vis: λ_{\max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 366 (35866), 380 (37796).

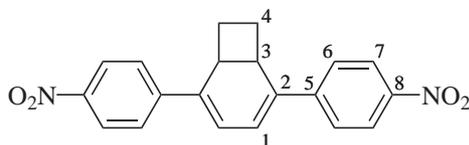
Quantenausbeute: $\Phi = 0.64 \pm 0.1$.

HR-EI-MS: berechnet: 413.9619 gefunden: 413.9620.

2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (68)

In einem Stickstoffkolben werden bei 80 °C unter Inertbedingungen in 20 mL *abs.* DMF 56 mg (0.25 mmol) Pd(OAc)₂, 77 mg (0.25 mmol) Triphenylarsin, 2.94 g (30 mmol) KOAc und 2.78 g (10 mmol) (*n*-Bu)₄NCl suspendiert. Nach 10 min werden nacheinander 5.31 g (50 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien und 10.00 g (50 mmol) 4-Bromnitrobenzen zugegeben und für 4 d bei 80 °C gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie mit PE/EE 5:1 als Laufmittel.

Das Reaktionsgemisch wird ohne Aufarbeitung über 500 g Kieselgel mit Mischungen von PE/EE 10:1 bis zu reinem EE als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.



Ausbeute: 810 mg rote Prismen, 9%.

Smp.: 204.6–206.7 °C (Acetonitril).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 2.25–2.31 (m, 2 H, H-4), 2.68–2.75 (m, 2 H, H₄), 4.01–4.04 (m, 2 H, H-3), 6.89 (s, 2 H, H-1), 7.74–7.77 (m, 4 H, H-6), 8.17–8.21 (m, 4 H, H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 31.25 (–, 2 C, C-4), 34.17 (+, 2 C, C-3), 122.95 (+, 2 C, C-1), 123.83 (+, 4 C, C-7), 125.82 (+, 4 C, C-6), 136.44 (q, 2 C, C-2), 144.18 (q, 2 C, C-5), 146.19 (q, 2 C, C-8).

MS (EI, 60 eV): m/z = 348 (100, M⁺), 320 (70, M⁺ – C₂H₂), 290 (24.5), 226 (34), 215 (18), 202 (10).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3074 (w), 2975 (w), 2932 (w), 2882 (w), 2438 (w), 1587 (s), 1509 (s), 1333 (s), 1258 (m), 1235 (m), 1193 (w), 1107 (s), 853 (s), 838 (s), 746 (m), 694 (m)

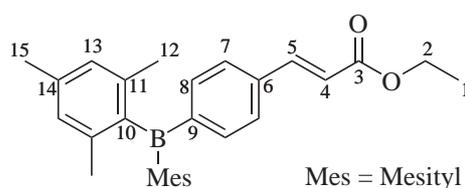
UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹)) = 426 (33135).

Quantenausbeute: Φ = 0.55 ± 0.1.

HR-EI-MS: berechnet: 348.1110 gefunden: 348.1111.

4-(Dimesitylboryl)zimtsäureethylester (153)

Unter Inertbedingungen werden in 3 mL *abs.* DMF 6 mg (25 μ mol) Pd(OAc)₂ und 34 mg (0.11 mmol) Triphenylarsin gegeben. Die Mischung wird bei 65 °C für 20 min gerührt. Anschließend werden nacheinander 100 mg (1.0 mmol) Ethylacrylat, 608 mg (1.5 mmol) 4-Bromphenyldimesitylboran und 152 mg (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben und bei derselben Temperatur für 12 d gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung ohne weitere Aufarbeitung auf Kieselgel mit PE/EE 10:1 fraktioniert und die fluoreszierende Fraktion nochmals auf 150 g Kieselgel (Verhältnis Kieselgel/Substanz 200:1) mit zunächst PE, danach PE/THF 100:1 als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.



Ausbeute: 424 mg hellgelbes Harz, 99%.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.33 (t, J =7.1 Hz, 2 H, H-1), 1.99 (s, 12 H, H-12), 2.31 (s, 6 H, H-15), 4.26 (q, J =7.1 Hz, 2 H, H-2), 6.50 (d, J =16.0 Hz, 1 H, H-4), 6.82 (s, 4 H, H-13), 7.45–7.52 (m, 4 H, H-7, H-8), 7.70 (d, J =16.0 Hz, 1 H, H-5).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.3 (+, 1 C, C-1), 21.2 (+, 2 C, C-15), 23.4 (+, 4 C, C-12), 60.6 (–, 1 C, C-2), 119.5 (+, 1 C, C-4), 127.5 (+, 2 C, C-7), 128.2 (+, 4 C, C-13), 136.6 (+, 2 C, C-8), 137.4 (q, 1 C, C-6), 138.9 (q, 2 C, C-14), 140.8 (q, 4 C, C-11), 141.5 (q, 2 C, C-10),

144.3 (+, 1 C, C-5), 148.1 (q, 1 C, C-9), 166.9 (q, 1 C, C-3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (193 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -7.24 .

MS (EI, 60 eV): m/z = 424 (3, M^+), 304 (100, $\text{M}^+ - \text{Mes}$), 275 (7), 258 (10), 249 (7, $-\text{BMes}_2$), 231 (10, $\text{M}^+ - \text{COOEt}$, $-\text{Mes}$), 230 (8), 229 (7), 227 (6), 216 (8), 215 (7), 205 (5), 191 (3), 177 (3), 152 (11), 131 (18), 129 (7), 121 (15), 120 (13), 119 (7), 115 (7), 105 (21), 103 (13), 92 (13), 77 (15).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3064 (w), 3021 (w), 2979 (m), 2956 (m), 2918 (m), 2856 (w), 2730 (w), 1940 (w), 1716 (vs), 1636 (s), 1606 (s), 1546 (m), 1445 (m), 1422 (m), 1402 (m), 1366 (m), 1320 (m), 1308 (s), 1268 (m), 1240 (s), 1219 (s), 1205 (s), 1173 (vs), 1111 (w), 1096 (w), 1034 (m), 982 (m), 958 (w), 927 (w), 872 (m), 847 (s), 822 (s), 767 (w), 757 (w), 728 (w), 717 (m), 697 (w), 634 (w), 582 (w), 560 (w), 516 (m).

UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) = 302 (21253), 324 (22963).

Quantenausbeute: $\Phi = < 0.1$.

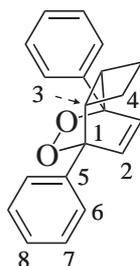
HR-EI-MS: berechnet: 424.2574 gefunden: 424.2571.

(1R,2R,5S,6S)-1,6-Diphenyl-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en (164)

Die Synthese erfolgte in Kooperation mit John Basada aus dem Arbeitskreis ERDEN aufgrund der besseren Verfügbarkeit von Singulett-Sauerstoff.*

258 mg (1 mmol) 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien werden mit 4 mg Tetraphenylporphyrin in 25 mL trockenem Dichlormethan bei positivem Druck von trockenem Sauerstoff gerührt, mit einer 400 W Natrium-Hochdrucklampe bestrahlt und in einem Eisbad gekühlt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie mit Petrolether/Essigester 85:15 als Laufmittel. Nach Reaktionsende (ca. 2 h) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleiben 256 mg eines farblosen Feststoffes.

*Persönliche Mitteilung von Prof. Ihsan ERDEN, San Francisco State University



Ausbeute: 256 mg farbloser Feststoff, 88%.

Smp.: 137–138 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.77–1.82 (m, 2 H, H-4(ax)), 2.26–2.31 (m, 2 H, H-4(eq)), 3.42–3.44 (m, 2 H, H-3), 6.99 (s, 2 H, H-2), 7.35–7.42 (m, 6 H, H-6, H-7), 7.45–7.47 (m, 2 H, H-8).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.5 (–, 2 C, C-4), 38.4 (+, 2 C, C-3), 81.1 (q, 2 C, C-1), 126.6 (+, 4 C, C-7), 128.64 (+, 4 C, C-6), 128.65 (+, 2 C, C-8), 136.0 (+, 2 C, C-2), 138.6 (+, 2 C, C-5).

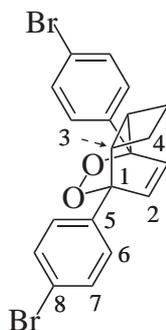
MS (ESI, 100 eV): m/z = 313.3 ([M + Na]⁺).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055 (w), 3037 (w), 2974 (w), 2940 (m), 2930 (m), 2847 (w), 1962 (w), 1887 (w), 1818 (w), 1599 (w), 1494 (w), 1447 (s), 1426 (w), 1376 (m), 1322 (w), 1298 (w), 1266 (m), 1232 (w), 1183 (w), 1160 (w), 1115 (w), 1072 (w), 1028 (w), 1012 (m), 994 (w), 962 (m), 911 (m), 770 (w), 757 (s), 744 (s), 700 (s), 688 (m), 676 (w), 536 (w), 481 (w).

HR-ESI-MS: berechnet: 313.1204 (C₂₀H₁₈O₂Na) gefunden: 313.1203 (C₂₀H₁₈O₂Na).

(1*R*,2*R*,5*S*,6*S*)-1,6-Bis(4-bromphenyl)-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en (165)

Die Synthese erfolgte in Kooperation mit John Basada aus dem Arbeitskreis ERDEN aufgrund der besseren Verfügbarkeit von Singulett-Sauerstoff.*



Ausbeute: 73% brauner Feststoff.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.40–1.42 (m, 2 H, H-4(ax)), 1.75–1.80 (m, 2 H, H-4(eq)), 3.06–3.09 (m, 2 H, H-3), 6.45 (s, 2 H, H-2), 7.05 (d, $J=8.5$ Hz, 4 H, H-6), 7.24 (d, $J=8.5$ Hz, 4 H, H-7).

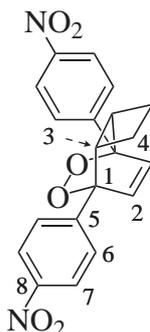
¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 21.7 (–, 2 C, C-4), 39.5 (+, 2 C, C-3), 81.0 (q, 2 C, C-1), 123.4 (q, 2 C, C-8), 128.8 (+, 4 C, C-6), 132.4 (+, 4 C, C-7), 136.1 (+, 2 C, C-2), 138.8 (q, 2 C, C-5).

MS (EI, 70 eV): m/z = 450 (3, M⁺ + 2), 448 (3, M⁺), 446 (1, M⁺ – 2), 419 (5), 418 (9), 416 (14, M⁺ – 2 O), 414 (8), 403 (5), 394 (5), 393 (7), 392 (7), 391 (13), 390 (26), 389 (15), 388 (41), 387 (7), 386 (19), 253 (11), 251 (10), 238 (12), 237 (27), 236 (14), 235 (26), 228 (13), 227 (67), 226 (16), 225 (64), 224 (16), 222 (13), 213 (13), 211 (12), 202 (14), 197 (11), 195 (22), 194 (10), 185 (92), 184 (16), 183 (100), 171 (17), 169 (18), 157 (56), 156 (27), 155 (36), 152 (10), 144 (11), 142 (18), 141 (27), 132 (25), 129 (35), 128 (44), 127 (16), 117 (15), 116 (87), 115 (96), 114 (22), 113 (11), 102 (21), 101 (22), 89 (17), 77 (11), 76 (21), 75 (20).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3090, 3070, 3059, 2983, 2947, 2849, 1913, 1662, 1587, 1489, 1425, 1395, 1367, 1317, 1261, 1233, 1182, 1155, 1066, 1013, 1002, 964, 947, 932, 912, 837, 827, 816, 799, 762, 748, 721, 713, 703, 695, 674, 658, 629, 600, 535, 524, 491, 459, 451, 433, 428, 422, 402.

(1*R*,2*R*,5*S*,6*S*)-1,6-Bis(4-nitrophenyl)-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en (166)

Die Synthese erfolgte in Kooperation mit John Basada aus dem Arbeitskreis ERDEN aufgrund der besseren Verfügbarkeit von Singulett-Sauerstoff.*



Ausbeute: 64% hellgelber Feststoff.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.35–1.40 (m, 2 H, H-4(ax)), 1.73–1.78 (m, 2 H, H-4(eq)), 2.94–2.97 (m, 2 H, H-3), 6.35 (s, 2 H, H-2), 7.06 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-6), 7.79 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-7).

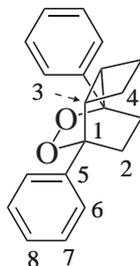
¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 21.6 (–, 2 C, C-4), 39.8 (+, 2 C, C-3), 81.0 (q, 2 C, C-1), 124.2 (+, 4 C, C-7), 127.2 (+, 4 C, C-6), 135.6 (+, 2 C, C-2), 148.1 (q, 2 C, C-5), 148.6 (q, 2 C, C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z = 380 (1, M⁺), 348 (10, M⁺–2 O), 323 (15), 321 (13), 320 (58), 215 (13), 203 (23), 202 (41), 192 (73), 186 (15), 156 (24), 152 (10), 151 (22), 150 (100), 141 (16), 134 (11), 129 (17), 128 (30), 127 (13), 116 (25), 115 (53), 104 (42), 103 (10), 102 (11), 92 (17), 89 (10), 77 (11), 76 (23), .

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3111, 3080, 2989, 2946, 2852, 1727, 1687, 1606, 1599, 1534, 1516, 1430, 1409, 1342, 1319, 1290, 1266, 1215, 1181, 1108, 1078, 1041, 1009, 997, 968, 956, 931, 915, 848, 750, 741, 718, 708, 692, 675, 662, 629, 599, 527, 516, 498, 481, 451, 442, 434.

(1R,2R,5S,6S)-1,6-Diphenyl)-7,8-dioxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan (167)

Die Synthese erfolgte in Kooperation mit John Basada aus dem Arbeitskreis ERDEN.*



Ausbeute: 68% farbloser Feststoff.

Smp.: 177 °C (DSC).

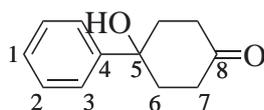
¹H-NMR: δ (ppm) = 2.27–2.32 (m, 1, 4), 2.43–2.51 (m, 2, 4), 2.72–2.76 (m, 1, 4), 3.32 (s, 1, 3), 7.33–7.36 (m, 4, 6, 7, 8).

MS (EI, 70 eV): m/z = 293 (1, $M^+ + 1$), 292 (2, M^+), 259 (4, $M^+ - 2 O$), 238 (11), 230 (7), 156 (5), 155 (5), 144 (5), 143 (7), 133 (21), 130 (8), 129 (7), 128 (6), 115 (6), 106 (8), 105 (100), 91 (5), 77 (30), 51 (7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2944, 1493, 1468, 1446, 1358, 1346, 1253, 1089, 1053, 1009, 999, 963, 911, 901, 884, 769, 744, 693, 667, 623, 566, 527, 512, 486, 471, 458, 447, 436, 432, 424, 412.

4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon^[241] (112)

Unter Inertbedingungen werden bei -78 °C zu einer Lösung von 56 mg (0.5 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 30 mL *abs.* THF 1.1 mmol Phenyllithium getropft. Nach 1 h wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit NH₄Cl *ges.* (20 mL). Es wird mit Essigester (2 × 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird über mit 0.5 % Triethylamin versetztem Kieselgel bei vermindertem Druck und 40 °C abdestilliert. Anschließend wird mit PE/EE 2:1 und 3 % Triethylamin säulenchromatographisch gereinigt.



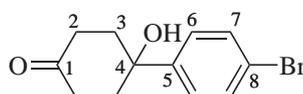
Ausbeute: 26 mg farbloser Feststoff, 27%.

Smp.: 126.2–126.8 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.15–2.21 (m, 2 H, H-6 ax), 2.26–2.39 (m, 4 H, H-7 ax, H-6 eq), 2.88–2.97 (m, 2 H, H-7 eq), 7.29–7.32 (m, 1 H, H-1), 7.37–7.41 (m, 2 H, H-2), 7.52–7.54 (m, 2 H, H-3).

4-(4-Bromphenyl)-4-hydroxycyclohexanon (182)

Unter Inertbedingungen werden bei -78 °C zu einer Lösung von 236 mg (1 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 60 mL *abs.* Diethylether 1.1 mmol *t*-BuLi getropft. Nach 1 h Rühren wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird diese Lösung bei -78 °C langsam eine Lösung von 56 mg (0.5 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 60 mL *abs.* Diethylether getropft. Die vereinigten Lösungen werden für 1 h gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und kurz bis zum Rückfluss erhitzt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit 1.1 mL (1.1 mmol) 1 N HCl und Lösen in Wasser (100 mL). Nach Extraktion mit Diethylether (2 \times 40 mL) werden die vereinigten organischen Phasen mit NaCl *ges.* (40 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in wenig Aceton gelöst und kristallisiert nach 3.5 Monaten bei -18 °C aus.



Ausbeute: 23 mg farbloser Feststoff, 17%.

Smp.: 150.4 °C (DSC).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.84 (s, 1 H, OH), 2.12–2.18 (m, 2 H, H-3 ax), 2.25 (m, 2 H, H-3 eq), 2.34 (m, 2 H, H-2 ax), 2.90 (m, 2 H, H-2 eq), 7.40 (td, $J=8.7, 2.6$ Hz, 2 H, H-6),

7.50 (td, $J=8.7, 2.6$ Hz, 2 H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 37.2 (–, 2 C, C-3), 38.5 (–, 2 C, C-2), 71.8 (q, 1 C, C-4), 121.4 (q, 1 C, C-8), 126.3 (+, 2 C, C-6), 131.6 (+, 2 C, C-7), 146.2 (q, 1 C, C-5), 211.2 (q, 1 C, C-1).

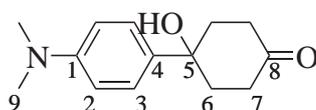
MS (EI, 60 eV): m/z = 270 (42, $\text{M}^+ + 2$), 268 (42, M^+), 214 (27), 213 (75), 212 (28), 211 (72), 200 (47), 198 (48), 185 (65), 183 (70), 157 (22), 155 (25), 133 (42), 132 (100).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3340 (s), 3087 (w), 3067 (w), 3033 (w), 2964 (w), 2944 (m), 2913 (w), 2862 (w), 2801 (w), 1905 (w), 1693 (s), 1585 (w), 1570 (w), 1489 (m), 1458 (w), 1424 (m), 1404 (m), 1343 (w), 1325 (w), 1306 (w), 1259 (m), 1227 (m), 1181 (m), 1113 (m), 1070 (m), 1030 (w), 1008 (m), 991 (m), 956 (s), 944 (m), 899 (w), 862 (w), 830 (m), 819 (s), 779 (w), 746 (w), 731 (w), 715 (w), 707 (w), 656 (m), 630 (m), 552 (m), 546 (m), 519 (w), 447 (w).

HR-EI-MS: berechnet: 268.0099 gefunden: 268.0101.

4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxycyclohexanon^[242] (183)

Unter Inertbedingungen werden bei -40°C zu einer Lösung von 50 mg (0.25 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 10 mL *abs. n*-Hexan und 0.5 mL *abs. THF* 0.55 mmol *t*-BuLi (0.5 M in *abs. n*-Hexan) getropft. Nach 30 min Rühren wird zu dieser Lösung langsam eine Lösung von 31 mg (0.28 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 10 mL *abs. THF* getropft. Die vereinigten Lösungen werden für 1 h gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d gerührt. Die obere Phase wird durch Hydrolyse mit NH_4Cl *ges.* (20 mL), Extraktion mit Dichlormethan (3×20 mL) und Waschen der vereinigten organischen Phasen mit NaCl *ges.* (20 mL) aufgearbeitet. Nach Trocknung mit Na_2SO_4 , Filtration und Entfernung des Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird der Rückstand über 10 g Kieselgel mit Mischungen von PE/EE 10:1 bis EE säulenchromatographisch gereinigt.

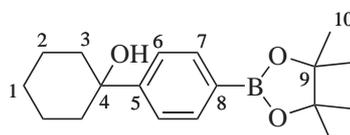


Ausbeute: 10 mg farbloser Feststoff, 19%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.16–2.37 (m, 6 H, H-6 eq, H-6 ax, H-7 ax), 2.85–2.96 (m, 9 H, H-7 eq, H-9), 6.74 (d, $J=9.1$ Hz, 2 H, H-2), 7.39 (d, $J=9.1$ Hz, 2 H, H-3).

1-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)cyclohexanol (333)

Unter Inertbedingungen werden bei -78 °C 1.90 g (10.2 mmol) Isopropylpinacolborat und 2.36 g (10.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 50 mL *abs.* THF gelöst und 20.0 mmol *t*-BuLi tropfenweise über 3 min zugegeben. Nach 30 min werden nochmals 20.0 mmol *t*-BuLi tropfenweise über 3 min zugegeben und die Reaktion wird für weitere 20 min gerührt. Danach werden 1.32 g (11.8 mmol) Cyclohexanon zugegeben und nach 20 min mit NH₄Cl *ges.* (20 mL) gequencht. Aufgearbeitet wird durch Extraktion mit Essigester (3 × 100 mL), Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck. Der Rückstand wird über 400 g Kieselgel mit PE/EE 4:1 als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt. Der so erhaltene farblose Feststoff wird aus Aceton/Petrolether umkristallisiert.



Ausbeute: 1.955 g farbloser Feststoff, 65%.

Smp.: 120.4–121.2 °C (Aceton/PE).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.34 (s, 12 H, H-10), 1.56–1.89 (m, 10 H, H-1, H-2, H-3), 7.52 (d, $J=8.6$ Hz, 2 H, H-7), 7.80 (d, $J=8.6$ Hz, 2 H, H-6).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 22.1 (–, 2 C, C-2), 24.8 (+, 4 C, C-10), 25.4 (–, 1 C, C-1), 38.7 (–, 2 C, C-3), 73.3 (q, 1 C, C-4), 79.5 (q, 1 C, C-8), 83.7 (q, 2 C, C-9), 123.9 (+, 2 C, C-6), 134.8 (+, 2 C, C-7), 152.6 (q, 1 C, C-5).

¹¹B-NMR (193 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = –11.63, 31.73.

MS (EI, 60 eV): m/z = 303 (20, M⁺ + 1), 302 (90, M⁺), 301 (16, M⁺ – 1), 285 (32, M⁺ – OH⁺),

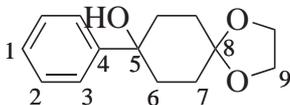
284 (16), 259 (33, $M^+ - C_3H_6$), 246 (47, $M^+ - C_4H_8$), 231 (48, $M^+ - Ph$), 219 (31), 203 (19), 185 (16), 177 (31), 175 (16), 160 (20), 159 (100), 158 (33), 157 (18), 156 (17), 147 (17), 146 (18), 133 (40), 132 (29), 131 (48), 130 (16), 129 (30), 118 (18), 117 (23), 115 (26), 105 (36), 104 (28), 103 (29), 101 (21), 85 (44), 84 (41), 83 (62).

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3346$ (m), 3085 (w), 3033 (w), 2983 (m), 2931 (s), 2860 (m), 1935 (w), 1610 (m), 1514 (w), 1450 (m), 1400 (s), 1364 (s), 1320 (s), 1300 (m), 1271 (m), 1258 (m), 1214 (m), 1195 (w), 1167 (m), 1146 (s), 1118 (m), 1090 (s), 1058 (m), 1020 (w), 959 (m), 912 (w), 861 (m), 839 (m), 829 (m), 806 (w), 752 (w), 677 (m), 660 (s), 592 (w), 579 (w).

HR-EI-MS: berechnet: 302.20533 gefunden: 302.20518.

8-Phenyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ol^[242,243] (212)

Unter Inertbedingungen werden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von 502 mg (3.2 mmol) 4-Brombenzol in 10 mL *abs.* THF 7.0 mmol *t*-BuLi getropft, und die Mischung wird für 30 min gerührt (DC-Kontrolle). Zu dieser Lösung wird langsam eine Lösung von 500 mg (3.2 mmol) 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal in 10 mL *abs.* THF getropft. Die vereinigten Lösungen werden für 1 h gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d gerührt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit NH_4Cl ges. (20 mL), Extraktion mit Dichlormethan (2×50 mL) und Waschen der vereinigten organischen Phasen mit NaCl ges. (20 mL). Nach Trocknung mit Na_2SO_4 , Filtration und Entfernung des Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird der Rückstand durch mehrfache Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt.

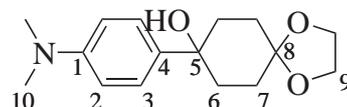


Ausbeute: 427 mg farblose Kristalle, 57%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.62 (s, 1 H, OH), 1.68–1.73 (m, 2 H, H-7 ax), 1.80–1.84 (m, 2 H, H-7 eq), 1.99–2.23 (m, 4 H, H-6), 3.97–4.03 (m, 4 H, H-9), 7.23–7.28 (m, 1 H, H-1), 7.33–7.37 (m, 2 H, H-2), 7.51–7.54 (m, 2 H, H-3).

8-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ol^[242,243] (230)

Unter Inertbedingungen werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 50 mg (0.25 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin in einer Mischung aus 10 mL *abs.* *n*-Hexan und 0.4 mL *abs.* TMEDA 0.5 mmol *t*-BuLi getropft, und die Mischung wird unter DC-Kontrolle für 30 min gerührt. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur langsam in eine Lösung von 78 mg (0.5 mmol) 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal in 20 mL *abs.* *n*-Hexan getropft. Die vereinigten Lösungen werden 75 min unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle mit PE/EE 1:1). Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit H_2O (20 mL), Extraktion mit Essigester ($3 \times 20\text{ mL}$) und Waschen der vereinigten organischen Phasen mit NaCl *ges.* (10 mL). Nach Trocknung mit K_2CO_3 , Filtration und Entfernung des Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch über 5 g Kieselgel mit Mischungen von PE/EE 5:1 bis EE gereinigt.



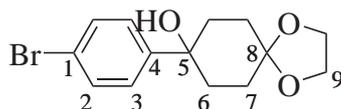
Ausbeute: 20 mg farblose Kristalle (0.07 mmol, 29%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.65–1.89 (m, 4 H, H-7), 2.03–2.17 (m, 4 H, H-6), 2.96 (s, 6 H, H-10), 3.94–4.01 (m, 4 H, H-9), 6.74 (m, 2 H, H-2), 7.41 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2 H, H-3).

8-(4-Bromphenyl)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ol^[163,243] (334)

Unter Inertbedingungen werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 59 mg (0.25 mmol) 1,4-Dibrombenzol in einer Mischung aus 10 mL *abs.* *n*-Hexan und 0.5 mL *abs.* THF 2.1 Äq *t*-BuLi getropft, und die Mischung wird für 30 min gerührt (DC-Kontrolle). Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 39 mg (0.25 mmol) 1,4-Cyclohexandionmonoethylenacetal in 10 mL *abs.* THF getropft. Die vereinigten Lösungen werden 1 h gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 7 d gerührt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit NH_4Cl *ges.* (20 mL), Extraktion mit Dichlormethan

(3 × 20 mL) und Waschen der vereinigten organischen Phasen mit NaCl ges. (20 mL). Nach Trocknung mit Na₂SO₄, Filtration und Entfernung des Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch über 6 g Kieselgel mit PE/EE 6:1 gereinigt.



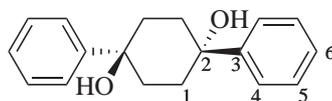
Ausbeute: 29 mg farblose Nadeln, 37%.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.56 (s, 1 H, OH), 1.67–1.72 (m, 2 H, H-7 ax), 1.76–1.80 (m, 2 H, H-6 ax), 2.05–2.21 (m, 4 H, H-6 eq, H-7 eq), 3.96–4.01 (m, 4 H, H-9), 7.39–7.41 (m, 2 H, H-3), 7.45–7.47 (m, 2 H, H-2).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 30.7 (–, 2 C, C-7), 36.6 (–, 2 C, C-6), 64.3 (–, 2 C, C-9), 72.3 (q, 1 C, C-5), 108.2 (q, 1 C, C-8), 120.8 (q, 1 C, C-1), 126.5 (+, 2 C, C-3), 131.3 (+, 2 C, C-2), 147.6 (q, 1 C, C-4).

***cis*- und *trans*-1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol^[96,244] (113b), (113a)**

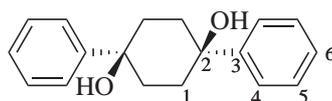
Unter Inertbedingungen werden bei –78 °C zu einer Lösung von 56 mg (0.5 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 30 mL *abs.* THF 1.1 mmol Phenyllithium getropft. Nachdem 1 h gerührt wurde, wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit NH₄Cl ges. (20 mL). Es wird mit Essigester (2 × 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird über Kieselgel, was mit 0.5 % Triethylamin versetzt wurde, bei vermindertem Druck und 40 °C abdestilliert. Anschließend wird mit PE/EE 2:1 und 3 % Triethylamin, später reinem Essigester, säulenchromatographisch gereinigt. Es wird zuerst *trans*-, danach *cis*-1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol erhalten.

***trans*-1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (113a)**

Ausbeute: 17 mg farbloser Feststoff, 13%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.51 (s, 2 H, OH), 1.74–1.82 (m, 4 H, H-1 ax), 2.40–2.48 (m, 4 H, H-1 eq), 7.28–7.30 (m, 2 H, H-6), 7.37–7.41 (m, 4 H, H-5), 7.58–7.60 (m, 4 H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 34.52 (–, 4 C, C-1), 72.52 (q, 2 C, C-2), 124.50 (+, 4 C, C-4), 126.93 (+, 2 C, C-6), 128.33 (+, 4 C, C-5), 149.23 (q, 2 C, C-3).

***cis*-1,4-Diphenylcyclohexan-1,4-diol (113b)**

Ausbeute: 84 mg farbloser Feststoff, 63%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.11–2.15 (m, 8 H, H-1), 7.25–7.29 (m, 2 H, H-6), 7.33–7.37 (m, 4 H, H-5), 7.47–7.49 (m, 4 H, H-4).

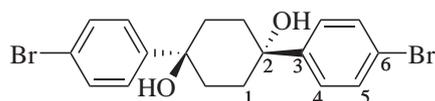
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 35.32 (–, 4 C, C-1), 72.64 (q, 2 C, C-2), 125.31 (+, 4 C, C-4), 127.37 (+, 2 C, C-6), 128.51 (+, 4 C, C-5), 145.72 (q, 2 C, C-3).

***cis*- und *trans*-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan-1,4-diol (232a), (232b)**

Unter Inertbedingungen werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 472 mg (2 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 10 mL *abs.* THF 2.08 mmol *n*-BuLi getropft und die Mischung wird für 1 h gerührt. Danach wird langsam eine Lösung von 112 mg (1 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 20 mL *abs.* THF zugegeben, für 1 h gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit Eiswasser und Ansäuern mit 1 N H₂SO₄. Es wird mit Diethylether (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten orga-

nischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

***trans*-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan-1,4-diol (232b)**



Ausbeute: 16 mg farbloser Feststoff, 6%.

Smp.: 263.3 °C (DSC).

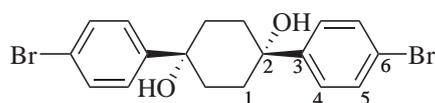
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.46 (s, 2 H, OH), 1.73–1.74 (m, 4 H, H-1 ax), 2.36–2.37 (m, 4 H, H-1 eq), 7.44–7.45 (m, 4 H, H-4), 7.49–7.50 (m, 4 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 34.3 (–, 4 C, C-1), 72.3 (q, 2 C, C-2), 120.9 (q, 2 C, C-6), 126.4 (+, 4 C, C-4), 131.4 (+, 4 C, C-5), 148.1 (q, 2 C, C-3).

MS (EI, 70 eV): m/z = 428 (3, $\text{M}^+ + 2$), 426 (4, M^+), 424 (4, $\text{M}^+ - 2$), 408 (7, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 390 (18, $\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$), 389 (8), 388 (21), 386 (10), 382 (5), 380 (5), 310 (5), 256 (12), 239 (10), 230 (7), 282 (7), 226 (7), 216 (10), 215 (89), 214 (52), 213 (100), 212 (40), 200 (36), 198 (31), 185 (84), 183 (78), 173 (13), 157 (16), 155 (14), 135 (20), 134 (24), 129 (71), 121 (28), 120 (26), 115 (26), 111 (31), 105 (48), 102 (21), 97 (60), 96 (30), 95 (33), 91 (32).

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3543 (s), 3441 (m), 2953 (w), 2926 (m), 2856 (w), 1904 (w), 1648 (w), 1585 (w), 1570 (w), 1485 (m), 1446 (w), 1395 (m), 1316 (w), 1284 (w), 1257 (w), 1235 (w), 1210 (w), 1164 (m), 1100 (w), 1069 (m), 1020 (m), 1005 (s), 988 (s), 890 (m), 815 (s), 760 (w), 737 (w), 711 (w), 696 (w), 529 (m), 470 (w). **HR-EI-MS:** berechnet: 423.9674 gefunden: 423.9671

***cis*-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan-1,4-diol (232a)**



Ausbeute: 54 mg farbloser Feststoff, 26%.

Smp.: 171.1 °C (DSC).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.75 (s, 2 H, OH), 2.07 (s, 8 H, H-1), 7.33–7.35 (m, 4 H, H-4), 7.47–7.48 (m, 4 H, H-5).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 35.2 (–, 4 C, C-1), 72.3 (q, 2 C, C-2), 127.2 (+, 4 C, C-4), 128.6 (q, 2 C, C-6), 131.6 (q, 2 C, C-3), 131.7 (+, 4 C, C-5).

MS (EI, 70 eV): m/z = 426 (2, M⁺), 410 (6), 408 (15, M⁺–H₂O), 406 (8), 392 (20), 390 (49, M⁺–2 H₂O), 388 (39), 310 (13), 229 (18), 228 (18), 226 (16), 215 (28), 213 (18), 200 (20), 198 (18), 181 (68), 183 (69), 171 (44), 169 (39), 155 (21), 152 (22), 149 (19), 129 (86), 128 (38), 120 (29), 116 (31), 115 (57), 105 (100), 101 (29), 97 (28), 91 (79).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3618 (w), 3421 (s), 3085 (w), 3051 (w), 3027 (w), 2956 (m), 2876 (w), 1903 (w), 1639 (w), 1588 (w), 1492 (s), 1466 (w), 1446 (m), 1431 (w), 1395 (m), 1358 (m), 1322 (w), 1298 (w), 1281 (w), 1261 (m), 1212 (w), 1163 (w), 1130 (w), 1105 (w), 1075 (s), 1055 (s), 1008 (s), 981 (s), 944 (w), 908 (w), 868 (w), 847 (w), 824 (s), 767 (w), 731 (m), 697 (w), 685 (w), 614 (w), 587 (w), 546 (m), 510 (m), 467 (w), 447 (w), 412 (w).

HR-EI-MS: berechnet: 423.9674 gefunden: 423.9676.

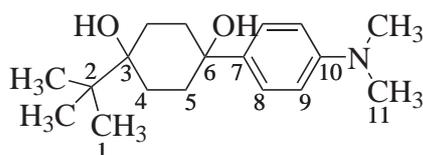
***cis*- und *trans*-1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (190b),
(190a)**

Unter Inertbedingungen werden zu 15 mL *abs.* THF 220 mg (1.1 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin gegeben und auf –78 °C gekühlt. Danach werden langsam 2.2 mmol *t*-Butyllithium zugegeben. Nach 20 min bei derselben Temperatur wird eine Lösung von 56 mg (0.5 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 15 mL *abs.* THF langsam zur Lösung von 4-(Dimethylamino)phenyllithium bei –78 °C getropft. Nach 1 h wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Nach Ende der Reaktion wird mit H₂O (10 mL) hydrolysiert, die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des

8. Experimenteller Teil

Lösungsmittels wird der Rest unverzüglich auf 20 g Kieselgel, welches zuvor mit 1 mL TEA versetzt wurde, aufgebracht und säulenchromatographisch über 100 g Kieselgel gereinigt. Das Laufmittel ist PE/EE 1:1 mit 3% TEA-Zusatz. Einige Fraktionen kristallisieren an den drucklosen Innenseite des Säulenauslaufes aus, die Spülung erfolgt mit Essigester ohne Triethylaminzusatz.

1-*tert*-Butyl-4-(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (291)

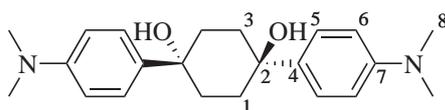


Ausbeute: 6 mg farblose Nadeln, 4%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.00 (s, 9 H, H-1), 1.57–1.61 (m, 2 H, H-4 ax), 1.67–1.71 (m, 2 H, H-5 ax), 1.99–2.07 (m, 2 H, H-4 eq), 2.14–2.22 (m, 2 H, H-5 eq), 2.94 (s, 6 H, H-11), 6.73–6.75 (m, 2 H, H-9), 7.40–7.42 (m, 2 H, H-8).

MS (EI, 70 eV): m/z = 291 (10, M⁺), 273 (70), 258 (43), 230 (27), 216 (30), 177 (27), 176 (42), 173 (100), 172 (32), 163 (26), 160 (45), 148 (53), 134 (17).

trans-1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (190a)



Ausbeute: 33 mg farbloser Feststoff, 19%.

Smp.: 203–210 °C (aus Toluol, Zersetzung).

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.49–1.56 (m, 4 H, H-1 ax, H-3 ax), 2.27–2.34 (m, 4 H, H-1 eq, H-3 eq), 2.88 (s, 12 H, H-8), 6.65–6.69 (m, 4 H, H-6), 7.35–7.39 (m, 4 H, H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 36.0 (–, 4 C, C-1), 40.9 (+, 4 C, C-8), 71.5 (q, 2 C, C-2), 113.0 (+, 4 C, C-6), 126.1 (+, 4 C, C-5), 140.7 (q, 2 C, C-4), 150.2 (q, 2 C, C-7).

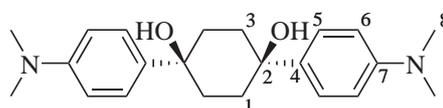
MS (EI, 60 eV): m/z = 336 (100, M⁺ – H₂O), 318 (16, M⁺ – 2 H₂O), 308 (14), 188 (13), 174

(16), 173 (74), 172 (21), 163 (44), 148 (44), 134 (30).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3313 (s), 3099 (w), 3043 (w), 2989 (w), 2959 (m), 2945 (m), 2921 (m), 2892 (m), 2852 (m), 2811 (m), 1883 (w), 1717 (w), 1612 (s), 1567 (w), 1516 (s), 1479 (s), 1465 (m), 1442 (m), 1431 (m), 1404 (m), 1356 (w), 1313 (s), 1256 (s), 1232 (w), 1201 (s), 1166 (m), 1141 (s), 1109 (w), 1055 (w), 1029 (w), 1006 (s), 995 (s), 962 (w), 939 (m), 923 (w), 904 (w), 830 (s), 809 (s), 761 (w), 733 (w), 724 (w), 632 (w), 589 (w), 552 (m), 489 (w), 469 (w), 451 (w), 418 (w).

HR-EI-MS: berechnet: 336.2202 (M⁺ – H₂O) gefunden: 336.2203.

cis-1,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexan-1,4-diol (190b)



Ausbeute: 44 mg farbloser Feststoff, 25%.

Smp.: 137-140 °C (aus Toluol, Zersetzung).

¹H-NMR (600 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.98 (br.s., 8 H, H-1 ax, H-1 eq, H-3 ax, H-3 eq), 2.92 (s, 12 H, H-8), 6.68 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-6), 7.32 (d, $J=8.8$ Hz, 4 H, H-5).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 36.7 (–, 4 C, C-1), 40.7 (+, 4 C, C-8), 71.8 (q, 2 C, C-2), 112.9 (+, 4 C, C-6), 127.0 (+, 4 C, C-5), 136.7 (q, 2 C, C-4), 150.3 (q, 2 C, C-7).

MS (EI, 60 eV): m/z = 354 (6, M⁺), 336 (23, M⁺ – H₂O), 318 (28, M⁺ – 2 H₂O), 317 (29), 316 (100), 315 (17), 301 (11), 279 (13), 178 (18), 173 (35), 172 (10), 163 (28), 158 (11), 157 (12), 149 (14), 148 (24), 134 (23), 105 (11), 97 (11), 91 (11).

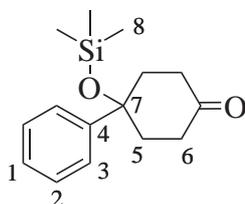
MS (ESI, 0 eV): m/z = 355.2 (M⁺ + H⁺).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3238 (s), 2957 (s), 2925 (m), 2883 (m), 2843 (m), 2799 (m), 1880 (w), 1615 (s), 1561 (w), 1520 (s), 1478 (m), 1448 (m), 1414 (w), 1398 (w), 1355 (m), 1323 (m), 1267 (w), 1228 (m), 1206 (m), 1161 (w), 1139 (m), 1115 (m), 1056 (s), 1008 (w), 972 (s), 951 (m), 932 (w), 908 (w), 828 (m), 816 (s), 735 (w), 669 (w), 607 (w), 561 (w), 528 (w), 517 (w), 452 (w).

HR-ESI-MS: berechnet: 355.2386 gefunden: 355.2384

4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)cyclohexanon^[245,246] (201)

Unter Inertbedingungen werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 393 mg (2.5 mmol) Brombenzol in 12.5 mL *abs.* Diethylether 2.6 mmol *n*-BuLi getropft. Nach 1 h wird langsam eine Lösung von 280 mg (2.5 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 25 mL *abs.* Diethylether zugegeben und für 1 h weitergerührt. Anschließend werden 272 mg (2.5 mmol) frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid zugegeben, 5 min gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit Eiswasser (100 mL). Es wird mit Diethylether ($3 \times 100\text{ mL}$) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird über Kieselgel mit PE/EE 10:1 als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.



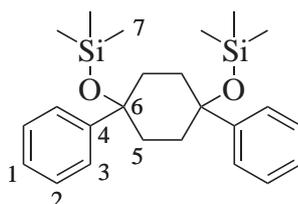
Ausbeute: 509 mg gelbliches Öl, 78%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.10 (s, 9 H, H-8), 1.58–2.32 (m, 8 H, H-5, H-6), 7.09–7.44 (m, 5 H, H-1, H-2, H-3).

1,4-Diphenyl-1,4-bis(trimethylsilyloxy)cyclohexan (202)

Unter Inertbedingungen werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 393 mg (2.5 mmol) Brombenzol in 12.5 mL *abs.* Diethylether 2.6 mmol *n*-BuLi getropft. Nach 1 h wird langsam eine Lösung von 140 mg (1.25 mmol) 1,4-Cyclohexandion in 25 mL *abs.* Diethylether zugegeben, für 1 h weitergerührtgerührt, 272 mg (2.5 mmol) frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid zugegeben, 5 min gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter-

gerührt. Aufgearbeitet wird durch Hydrolyse mit Eiswasser (100 mL). Es wird mit Diethylether (3×100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird über Kieselgel mit PE/EE 10:1 als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert.



Ausbeute: 515 mg farbloser Feststoff, 25%.

Smp.: 68.6–69.4 °C (Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -0.10 (s, 18 H, H-7), 1.95–2.09 (m, 4 H, H-5 ax), 2.19–2.25 (m, 4 H, H-5 eq), 7.20–7.22 (m, 2 H, H-1), 7.25–7.29 (m, 4 H, H-2), 7.42–7.43 (m, 4 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.1 (+, 6 C, C-7), 35.7 (–, 4 C, C-5), 75.0 (q, 2 C, C-6), 126.3 (+, 2 C, C-1), 127.0 (+, 4 C, C-3), 128.0 (+, 4 C, C-2), 145.8 (q, 2 C, C-4).

MS (ESI, 3 eV): m/z = 435 (100, $\text{M}^+ + \text{Na}^+$), 326 (95).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3089 (w), 3060 (w), 3037 (w), 3027 (w), 2953 (s), 2897 (m), 2859 (w), 1953 (w), 1892 (w), 1874 (w), 1810 (w), 1602 (w), 1583 (w), 1496 (m), 1468 (w), 1450 (m), 1404 (w), 1363 (w), 1301 (m), 1249 (s), 1219 (m), 1115 (m), 1072 (s), 1047 (s), 1017 (s), 960 (m), 925 (s), 888 (s), 837 (s), 786 (m), 756 (s), 699 (s), 669 (m), 645 (w), 581 (w), 553 (m), 516 (w), 474 (w), 441 (w).

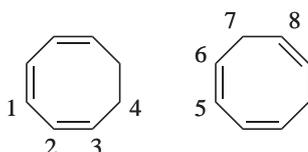
HR-ESI-MS: berechnet: 435.2152 ($\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{NaSi}_2$) gefunden: 435.2159 ($\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{NaSi}_2$).

1,3,5-Cyclooctatrien^[88,247] (85)

5.1 g (48 mmol) frisch destilliertes 1,3,5,7-Cyclooctatetraen wird mit 10.0 g (153 mmol) frisch aktiviertem und trockenem Zinkstaub, 40 mL Ethanol und 10.0 g (178 mmol) Kali-

8. Experimenteller Teil

umhydroxid unter Stickstoff auf 80 °C erhitzt. Dann werden 3 Tropfen einer 4% wässrigen PtCl₄-Lösung zugeben und der Ansatz wird für weitere 3 h erhitzt. Anschließend wird mit Wasserdampf destilliert und die wässrige Phase des Destillats mit *n*-Pentan (5 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird über eine Kolonne abdestilliert. Erhalten wird ein Gemisch aus 1,3,5-Cyclooctatrien und 1,3,6-Cyclooctatrien.



Ausbeute: 4.8 g blassgelbe Flüssigkeit (ca. 94%), bestehend aus ca. 60% 1,3,5-Cyclooctatrien, 26% 1,3,6-Cyclooctatrien und 14% Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien.

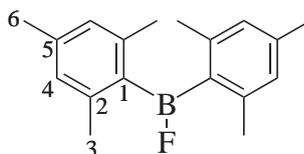
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.44–2.45 (m, 4 H, CH₂), 5.70–5.77 (m, 2 H, CH), 5.85–5.99 (m, 4 H, CH).

Dimesitylborfluorid^[248] (115)

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler wird unter Inertbedingungen eine Lösung von 47.8 g (0.24 mol) Brommesitylen in 100 mL *abs.* Diethylether auf 7.0 g (0.29 mol) Magnesiumspäne getropft. Während des Zutropfens (ca. 1 h) und für weitere 4–5 h nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktion im Rückfluss gehalten. Anschließend wird über Nacht stehengelassen.

Am nächsten Morgen werden 9.17 mL (73 mmol) Bortrifluorid-Etherat über 1.5 h zuge-
tropft und weitere 2 h refluxiert.

Nachdem die Reaktion für weitere 24 h bei Raumtemperatur stand und die Lösung sich in zwei Schichten geteilt hat, wird die obere orangefarbene Schicht in einen Stickstoffkolben überführt und der Ether durch Destillation bei 760 Torr entfernt. Der Rest wird bei 0.5 Torr destilliert.

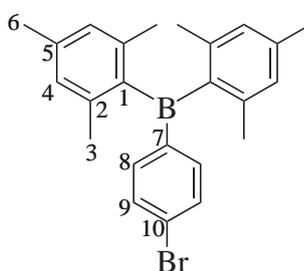


Ausbeute: 2.624 g farbloser Feststoff, 13%.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.24–2.27 (m, 18 H, H-3, H-6), 6.80 (s, 4 H, H-4).

4-Bromphenyldimesitylboran^[82] (141)

Bei -78°C werden unter Inertbedingungen 10.4 mmol *t*-BuLi zu einer Lösung von 2.36 g (10 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 100 mL *abs.* THF gegeben. Nach 1 h werden 2.68 g (10 mmol) Dimesitylborfluorid in 100 mL *abs.* Diethylether zugegeben. Es wird für 1 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird durch 12 h Rühren bei Raumtemperatur vervollständigt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über 250 g Kieselgel mit THF/*n*-Hexan 2:1 als Laufmittel gereinigt. Der Feststoff wird aus *n*-Hexan/DCM umkristallisiert.



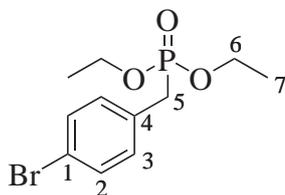
Ausbeute: 2.19 g gelblicher Feststoff, 99%.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.99 (s, 12 H, H-3), 2.30 (s, 6 H, H-6), 6.82 (s, 4 H, H-4), 7.34–7.38 (s, 2 H, H-8), 7.46–7.51 (s, 2 H, H-9).

4-Brombenzylphosphonsäurediethylester^[76,235] (294)

Unter Inertbedingungen werden 6.7 g (27 mmol) 4-Brombenzylbromid mit 5.4 g (32 mmol) Triethylphosphit bei 80°C gerührt und sich entwickelndes Ethylbromid wird kontinuierlich abdestilliert. Nach 2 h wird überschüssiges Triethylphosphit bei 1 mbar abdestilliert.

4-Brombenzylphosphonsäurediethylester verbleibt mit 90% Reinheit im Sumpf.



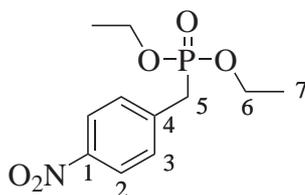
Ausbeute: 5.3 g blassgelbe Flüssigkeit, 58%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.25 (t, $J=7.1$ Hz, 6 H, H-7), 3.09 (d, $J=21.5$ Hz, 2 H, H-5), 3.98–4.97 (m, 4 H, H-6), 7.16–7.20 (m, 2 H, H-3), 7.42–7.44 (m, 2 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 16.3 (+, d, $J=5.9$ Hz, 2 C, C-7), 33.2 (–, d, $J=137.9$ Hz, 1 C, C-5), 62.1 (–, d, $J=6.6$ Hz, 2 C, C-6), 120.8 (q, d, $J=5.1$ Hz, 1 C, C-1), 131.4 (+, d, $J=6.6$ Hz, 2 C, C-3), 131.6 (+, d, $J=3.7$ Hz, 2 C, C-2), 136.7 (q, 1 C, C-4).

4-Nitrobenzylphosphonsäurediethylester^[108] (296)

Unter Inertbedingungen werden 9.7 g (45 mmol) 4-Nitrobenzylbromid mit 9.0 g (54 mmol) Triethylphosphit bei 80 °C gerührt und sich entwickelndes Ethylbromid wird kontinuierlich abdestilliert. Nach 2 h wird überschüssiges Triethylphosphit bei 1 mbar abdestilliert. 4-Nitrobenzylphosphonsäurediethylester verbleibt mit 90% Reinheit im Sumpf.

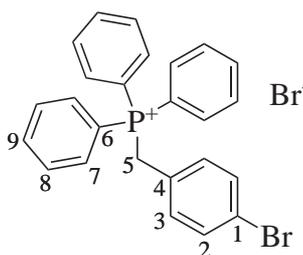


Ausbeute: 99% rote Flüssigkeit.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.27 (t, $J=7.0$ Hz, 6 H, H-7), 3.20–3.31 (s, 2 H, H-5), 3.99–4.15 (m, 4 H, H-6), 7.44–7.52 (m, 2 H, H-3), 8.16–8.22 (m, 2 H, H-2).

4-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid^[249] (285)

In 80 mL Toluol werden 3.5 g (13.5 mmol) Triphenylphosphin und 3.0 g (12 mmol) *p*-Brombenzylbromid gelöst und für 3 h auf 110–120 °C erwärmt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle mit Petrolether) wird die Mischung abgekühlt, filtriert und mit Cyclohexan gewaschen. Das Produkt kann nach vollständigem Trocknen direkt eingesetzt werden.



Ausbeute: 5.44 g farbloser Feststoff, 87%.

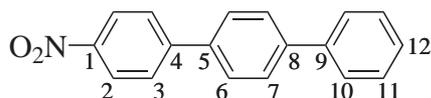
Smp.: 159.5–161.4 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 5.15–5.30 (m, 2 H, H-5), 6.92–6.95 (m, 2 H, H-2), 7.45–7.47 (m, 2 H, H-3), 7.68–7.79 (m, 12 H, H-7, H-8), 7.90–7.95 (m, 3 H, H-9).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 27.3–27.8 (–, 1 C, C-5), 117.1–118.0 (+, 3 C, C-6), 121.9 (q, 1 C, C-1), 127.4–127.5 (q, 1 C, C-4), 130.1–130.2 (+, 6 C, C-8), 131.8 (+, 2 C, C-2), 132.8–132.9 (+, 2 C, C-3), 134.0–134.1 (+, 6 C, C-7), 135.2 (+, 3 C, C-9).

1-(4-Nitrophenyl)-4-phenylbenzen^[250,251] (335)

2.0 g (8.7 mmol) *p*-Terphenyl werden in 20 mL frisch destilliertem Acetanhydrid bei 0 °C gerührt und 0.9 mL rauchende Salpetersäure (d = 1.5) tropfenweise über 30 min zugegeben. Es wird für weitere 30 min bei 0 °C gerührt und danach langsam auf 20 °C erwärmt. Anschließend wird für 3.5 h bei 40–45 °C gerührt (DC-Kontrolle). Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser (50 mL) gegossen und mit Essigester extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Der unlösliche Niederschlag wird abfiltriert und besteht aus 4-Nitro-*p*-terphenyl. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt.



Ausbeute: 1.25 g hellgelber Feststoff, 45%.

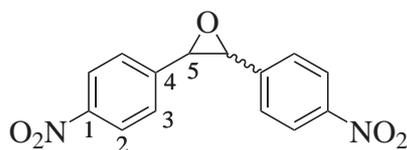
Smp.: 207–210 °C (Ethanol).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7.40–7.42 (m, 1 H, H-12), 7.48–7.52 (m, 2 H, H-11), 7.73–7.76 (m, 2 H, H-10), 7.82–7.84 (m, 2 H, H-6), 7.88–7.90 (m, 2 H, H-7), 8.00–8.03 (m, 2 H, H-3), 8.30–8.32 (m, 2 H, H-2).

1,2-Bis(4-nitrophenyl)oxiran^[252] (336)

8.6 g (50 mmol) *p*-Nitrobenzylchlorid und 8.3 g (55 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd werden mit 3.5 g (25 mmol) K₂CO₃ in 40 mL Methanol für 2.5 h unter Rückfluss gerührt. Dabei hellt sich die zuerst braune zu einer cremefarbenen Suspension auf. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, mit 200 mL heißem Wasser gewaschen und auf einem unglasierten Tonscherben getrocknet. Der Feststoff wird in wenig siedendem 1,4-Dioxan gelöst. Der beim Abkühlen ausfallende Feststoff (2.70 g, 9.43 mmol) ist das hochschmelzende 4,4'-Dinitrostilbenoxid. Dieses wird abgesaugt und das Filtrat erneut bis zum Sieden erhitzt, Petrolether bis zur bleibenden Trübung zugegeben und das beim Erkalten ausfallende niedrigschmelzende Isomer (5.20 g, 18.17 mmol) abgesaugt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Chloroform/Diethylether.

trans-1,2-Bis(4-nitrophenyl)oxiran (336a)



Ausbeute: 2.34 g gelbe Kristalle, 16%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.98 (s, 2 H, H-5), 7.41–7.64 (m, 4 H, H-3), 8.12–8.40 (m, 4 H, H-2).

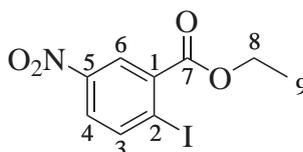
cis-1,2-Bis(4-nitrophenyl)oxiran (336b)

Ausbeute: 5.20 g gelbbraune Kristalle, Rohprodukt (18.17 mmol, 36%).

Nicht weiter aufgearbeitet, da die gewonnene Menge an *trans*-1,2-Bis(4-nitrophenyl)oxiran für die benötigten Versuche bereits ausreichend war.

2-Iod-4-nitrobenzoesäureethylester^[253] (337)

Bei 5–10 °C werden zu 276 mg (1 mmol) 2-Iodbenzoesäureethylester langsam 0.24 mL einer Nitriersäure aus 1 mL 100% HNO₃ und 1.4 mL H₂SO₄ *conc.* gegeben. Die Säure muss dabei eine Temperatur <10 °C haben. Anschließend wird auf 75 °C erwärmt, für 6 h bei dieser Temperatur und weitere 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Wasser (15 mL) hydrolysiert und der gelbe Niederschlag auf 25 g Kieselgel mit PE/EE 10:1 säulenchromatographisch gereinigt.



Ausbeute: 64 mg schwach gelber Feststoff, 20%.

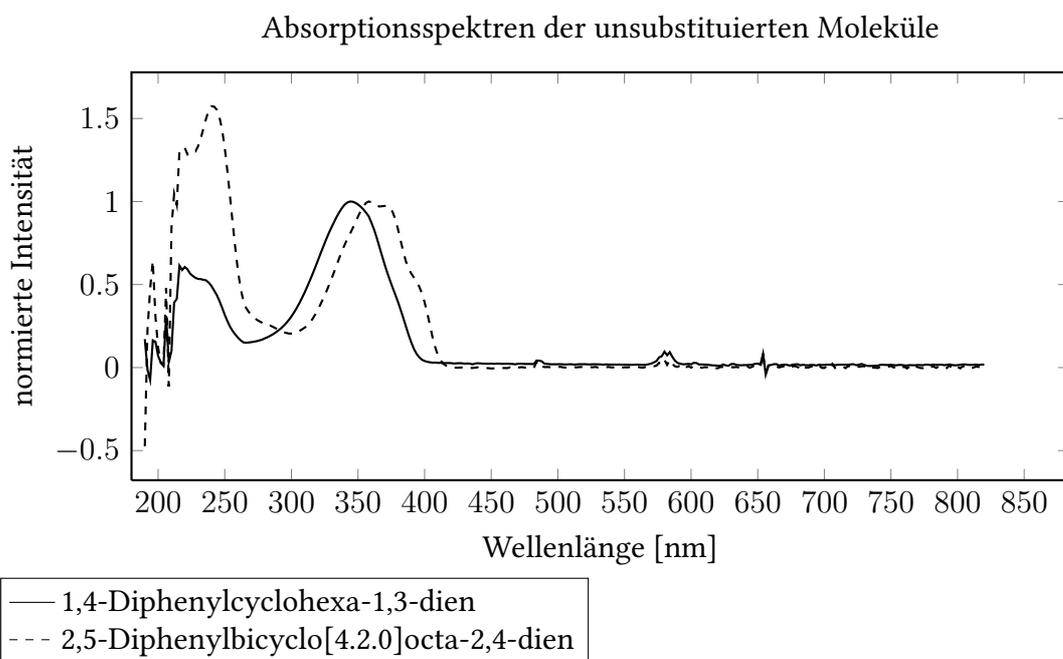
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.34–1.53 (m, 3 H, H-9), 4.37–4.56 (m, 2 H, H-8), 7.97 (dd, $J=8.7, 2.7$ Hz, 1 H, H-4), 8.21 (d, $J=8.7$ Hz, 1 H, H-3), 8.61 (d, $J=2.7$ Hz, 1 H, H-6).

MS (EI, 60 eV): m/z = 321 (36, M⁺), 293 (28), 277 (10), 276 (35), 230 (8).

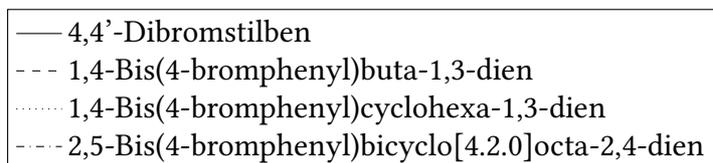
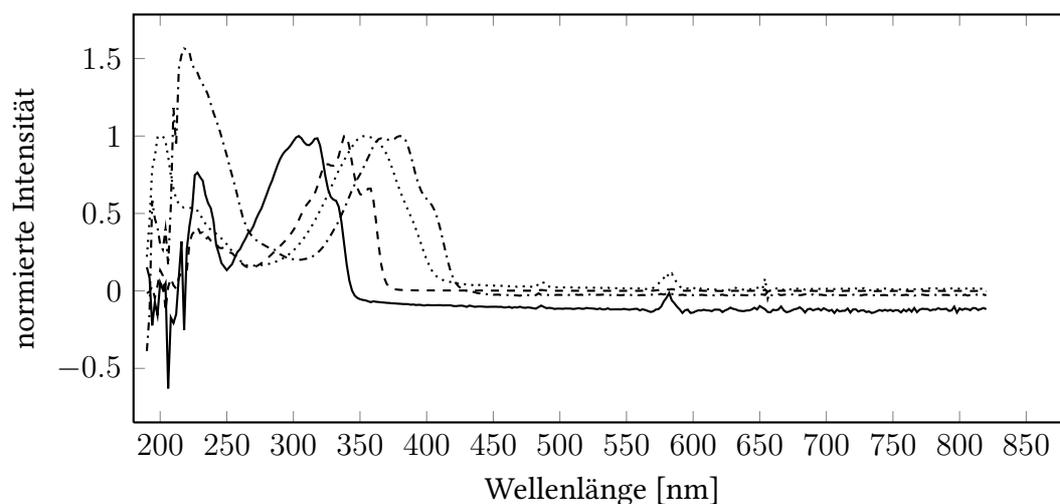
A. Optische Messungen

Wenn nicht anders angegeben, ist das verwendete Lösungsmittel Acetonitril. Alle Spektren sind normiert.

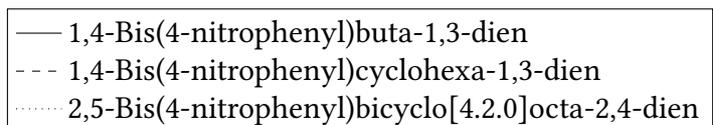
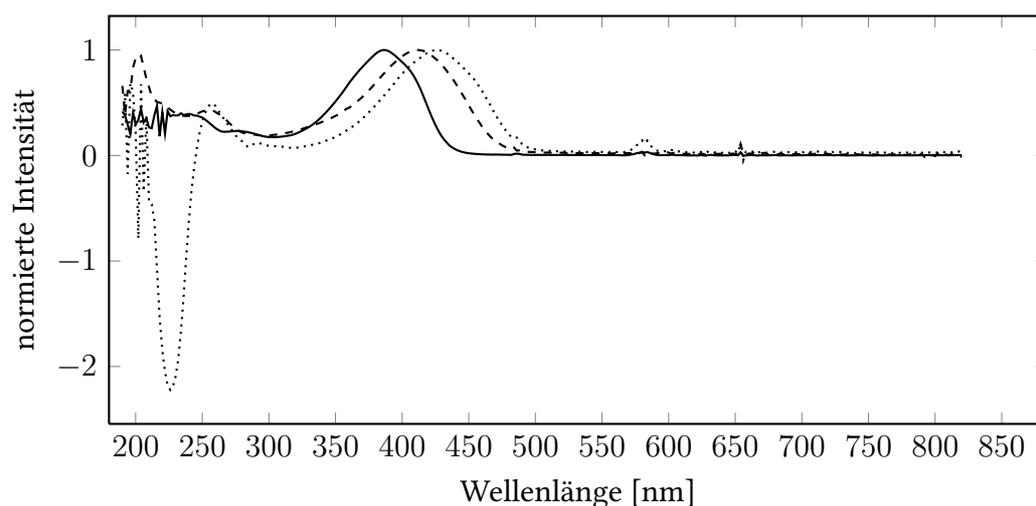
A.1. Absorptionsspektren



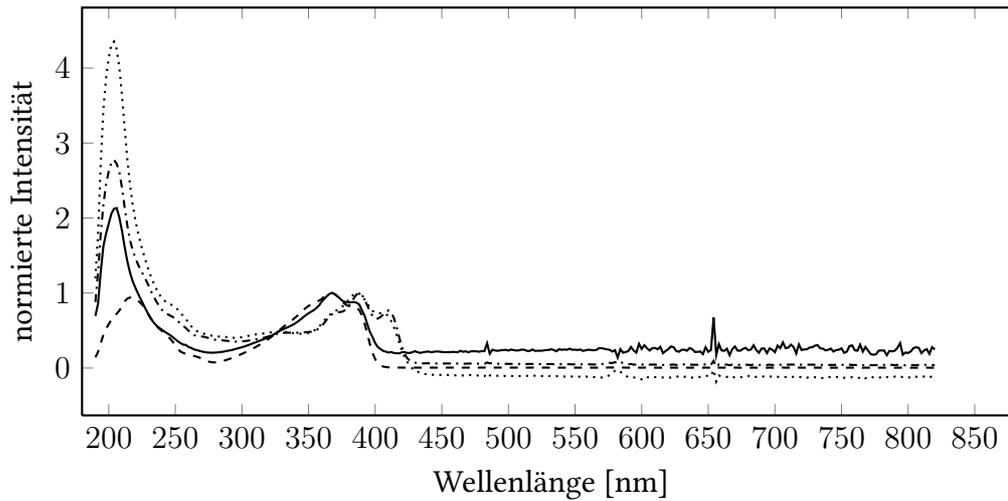
Absorptionsspektren der bromsubstituierten Moleküle



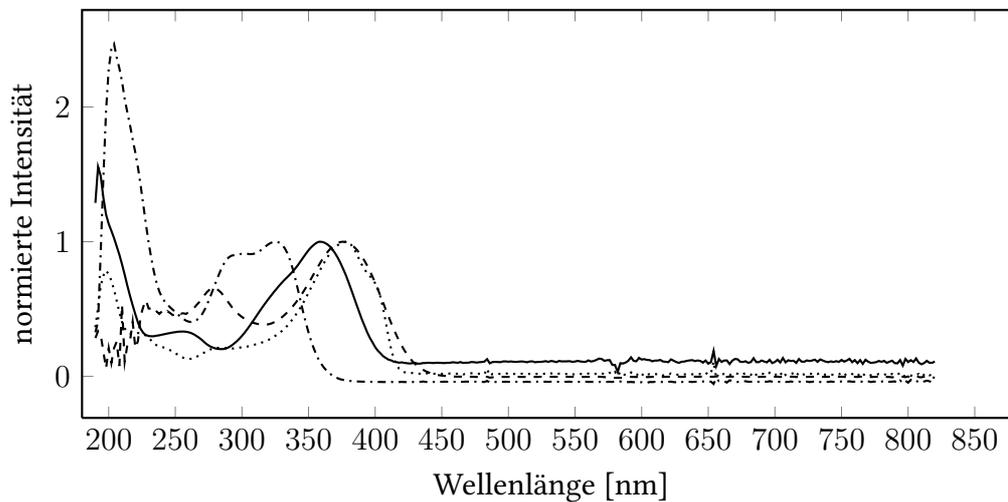
Absorptionsspektren der nitrosubstituierten Moleküle



Absorptionsspektren der dimesitylborylsubstituierten Moleküle



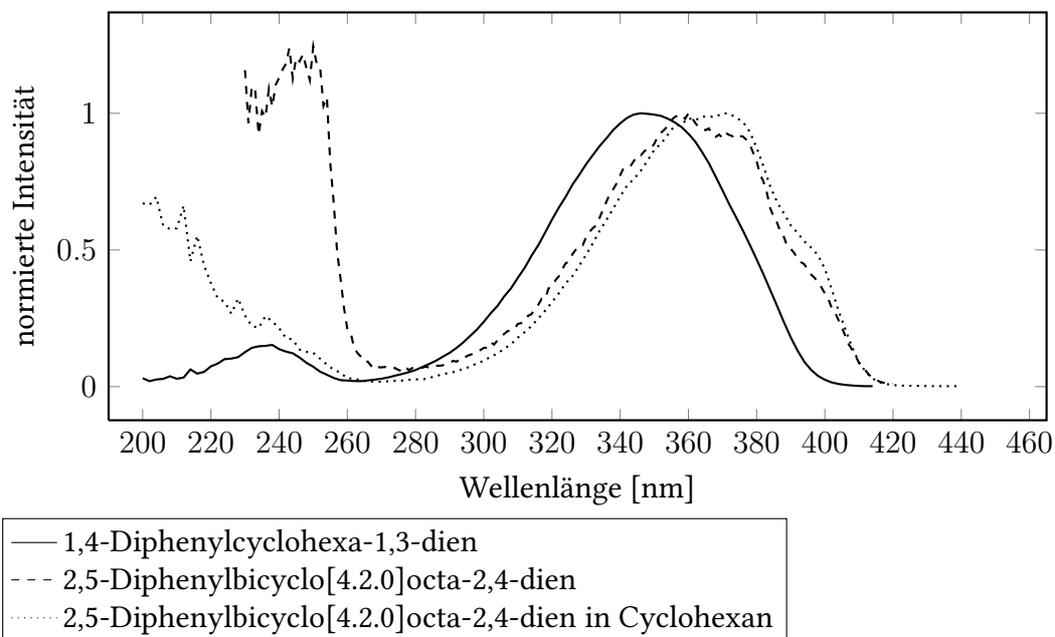
- 1,2-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)ethen
- - - 1,2-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)ethen in Cyclohexan
- 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien
- · - · 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien in Cyclohexan

Absorptionsspektren der *push-pull*-substituierten Moleküle

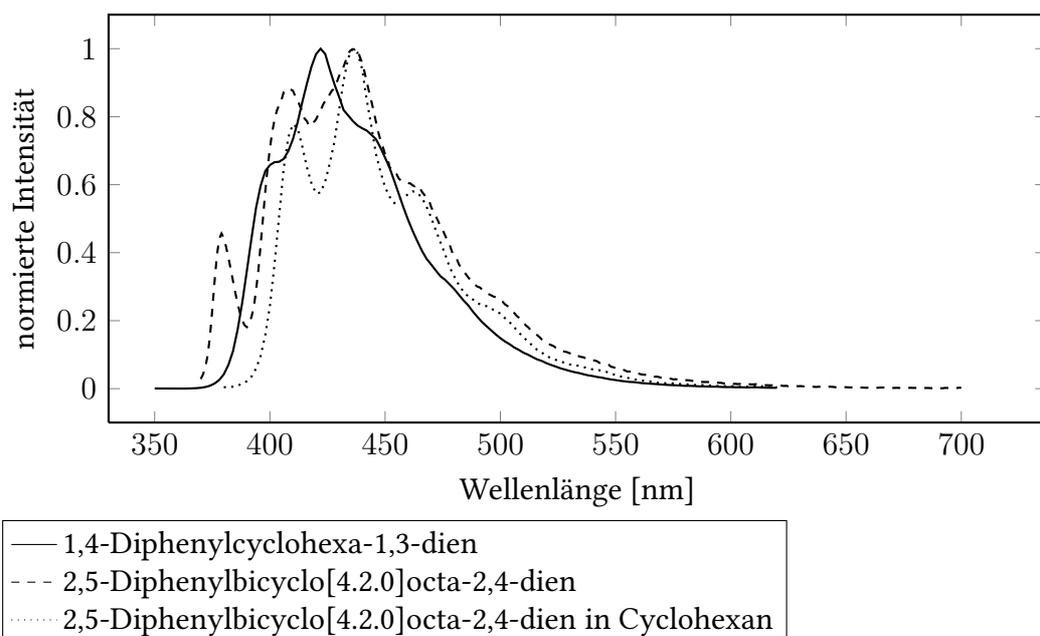
- 1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen
- - - 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien
- 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien in Cyclohexan
- · - · 4-(Dimesitylboryl)zimtsäureethylester

A.2. Anregungs- und Emissionsspektren

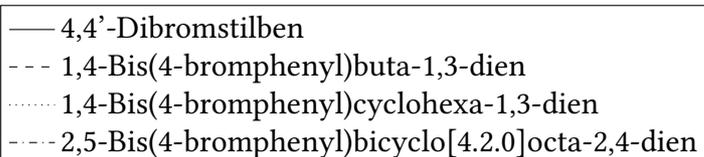
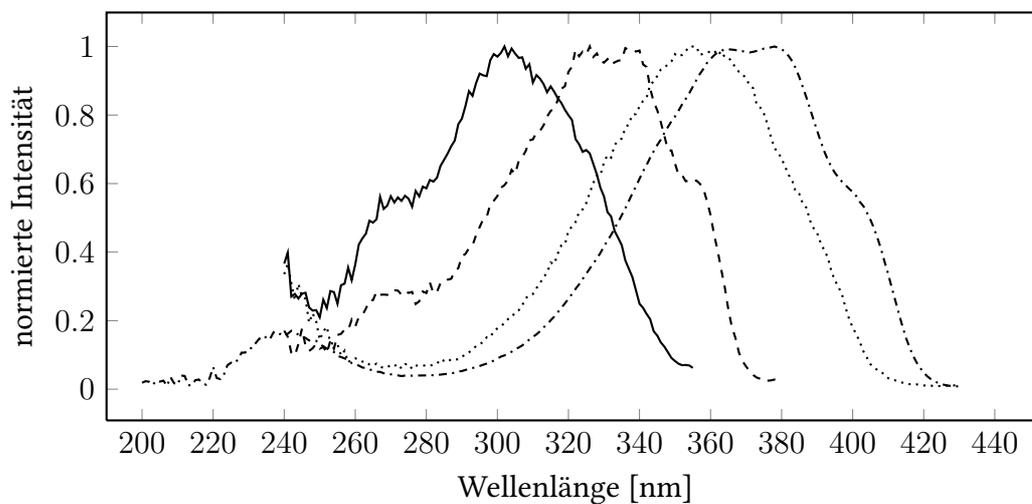
Anregungsspektren der unsubstituierten Moleküle



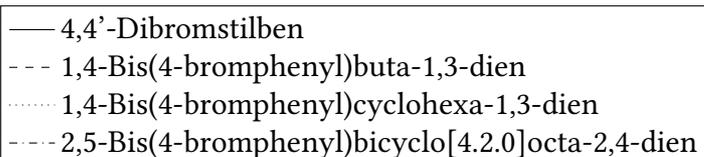
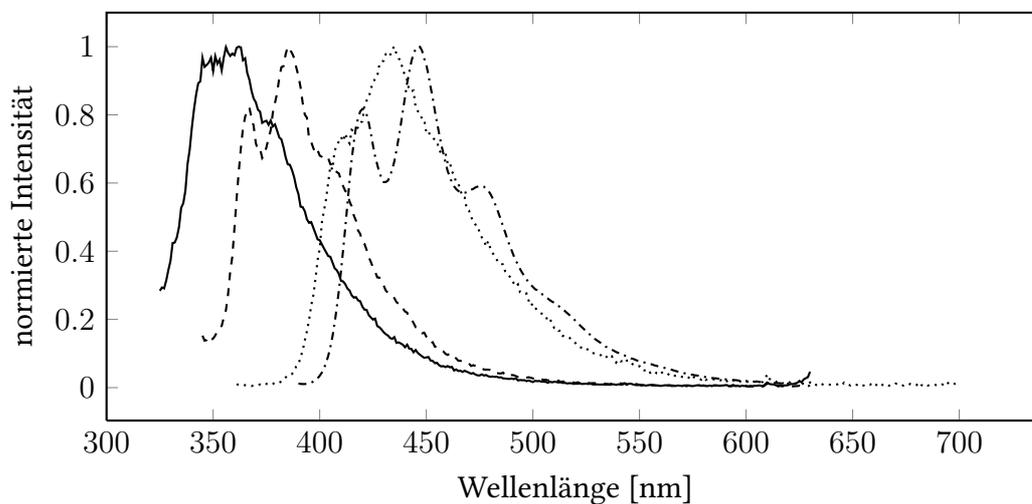
Emissionsspektren der unsubstituierten Moleküle



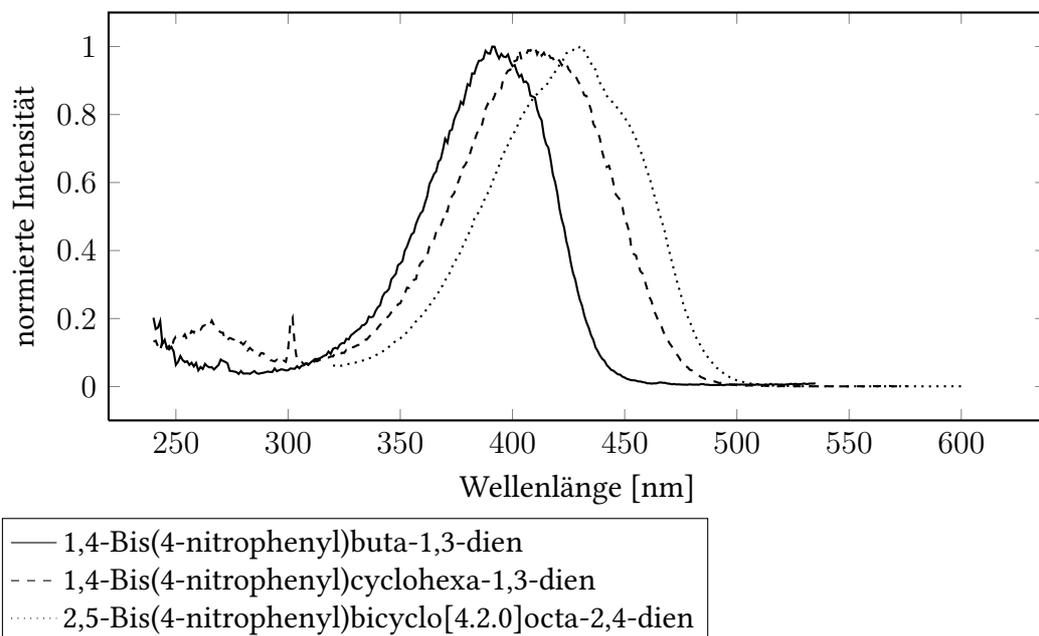
Anregungsspektren der bromsubstituierten Moleküle



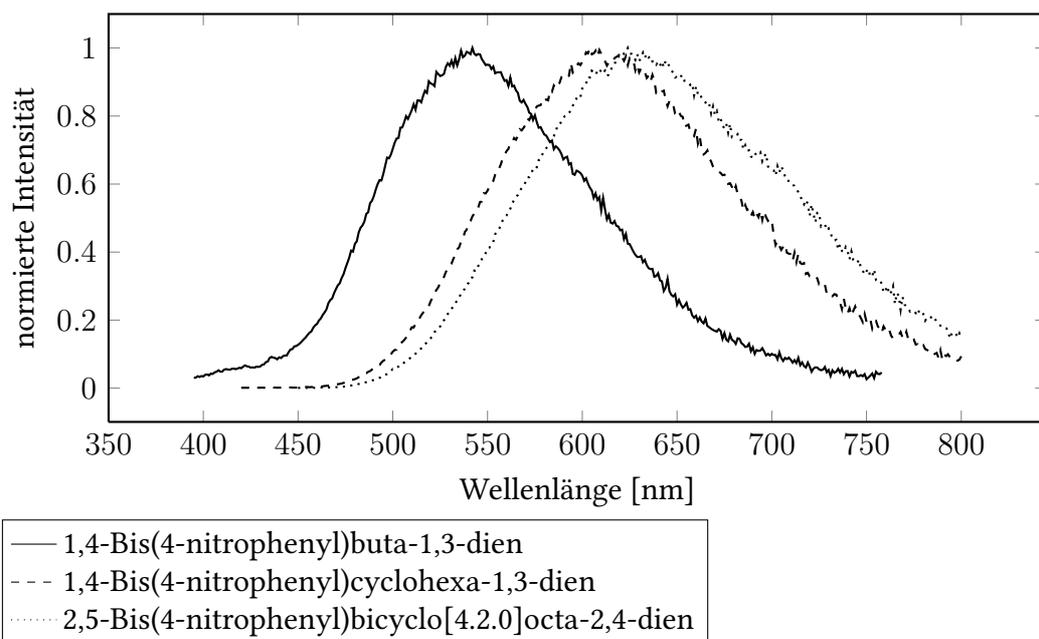
Emissionsspektren der bromsubstituierten Moleküle



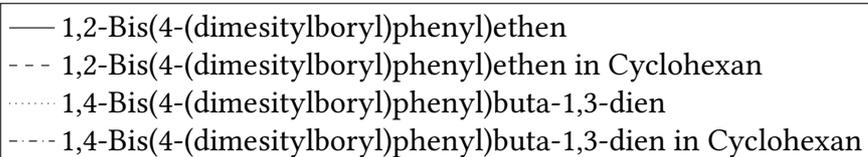
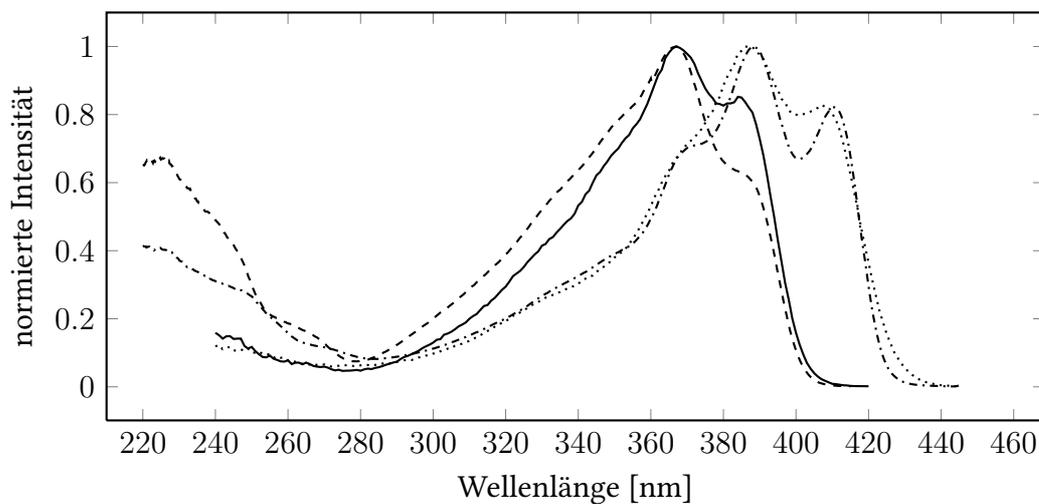
Anregungsspektren der nitrosubstituierten Moleküle



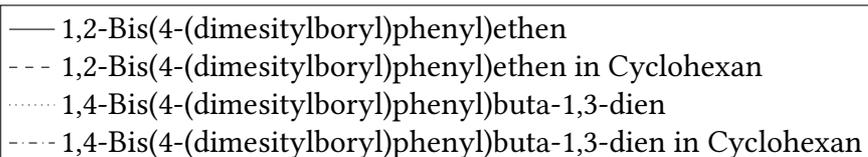
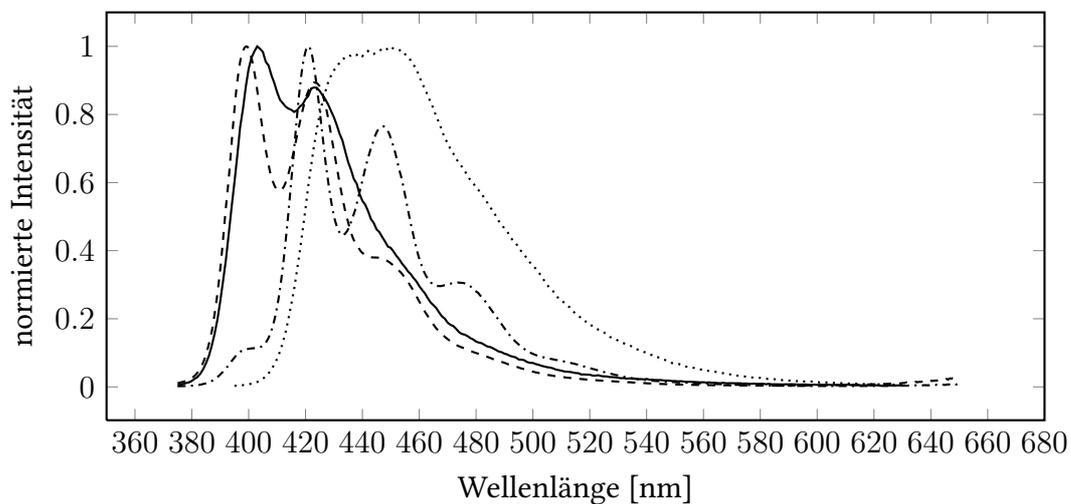
Emissionsspektren der nitrosubstituierten Moleküle



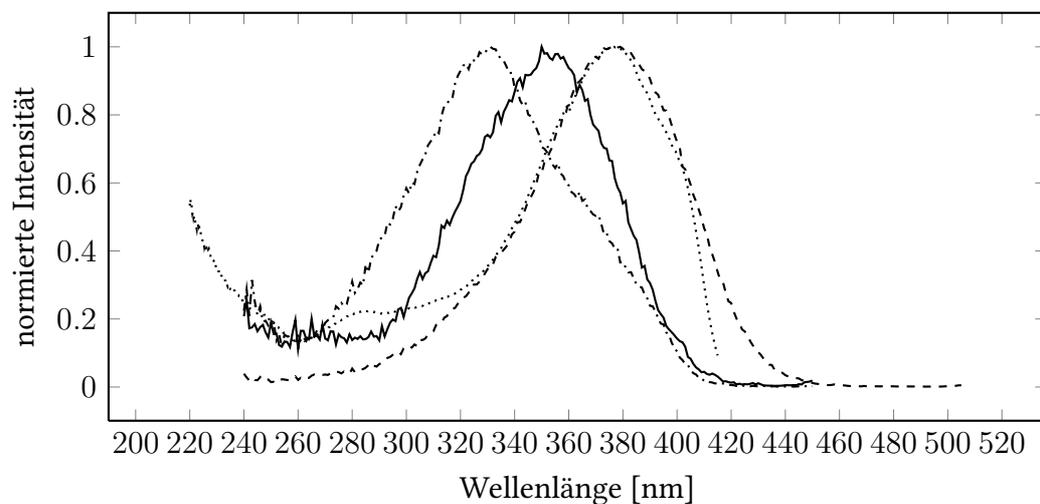
Anregungsspektren der dimesitylborylsubstituierten Moleküle



Emissionsspektren der dimesitylborylsubstituierten Moleküle

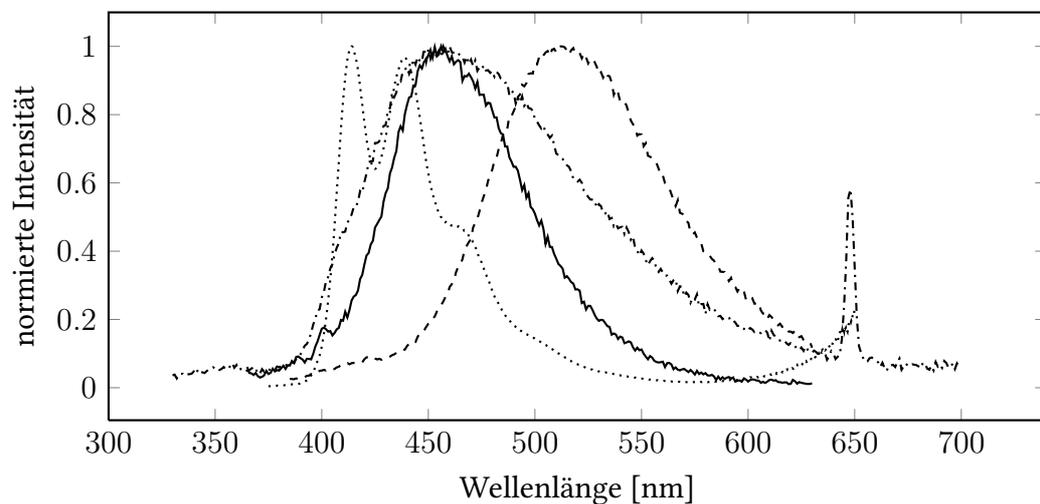


Anregungsspektren der *push-pull*-substituierten Moleküle



- 1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen
- 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien
- 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien in Cyclohexan
- .-.- 4-(Dimesitylboryl)zimtsäureethylester

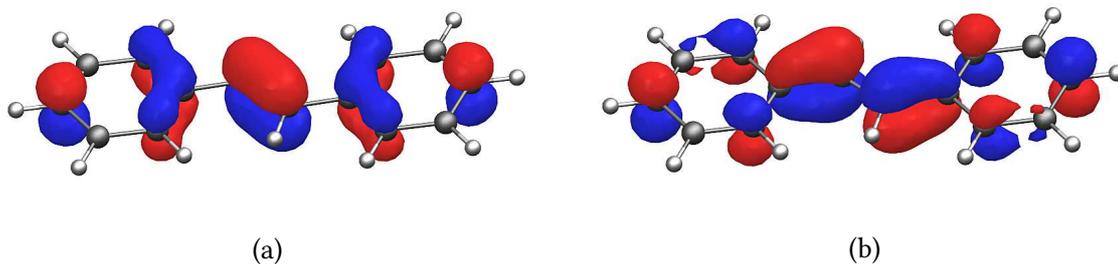
Emissionsspektren der *push-pull*-substituierten Moleküle



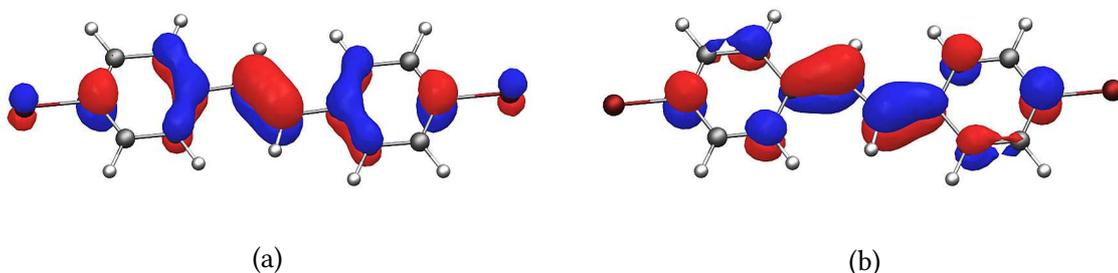
- 1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen
- 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien
- 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien in Cyclohexan
- .-.- 4-(Dimesitylboryl)zimtsäureethylester

B. Berechnete Abbildungen der Highest Occupied (HOMO) und Lowest Unoccupied (LUMO) Molecular Orbitals

B.1. Stilbene

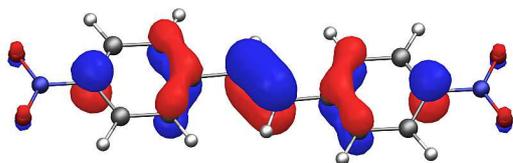


HOMO (a) und LUMO (b) von Stilben (258)

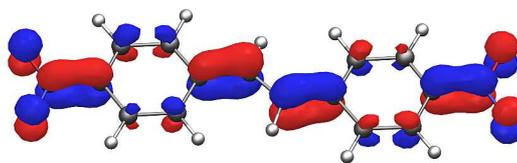


HOMO (a) und LUMO (b) von 4,4'-Dibromstilben (261)

B. HOMO-LUMO Abbildungen

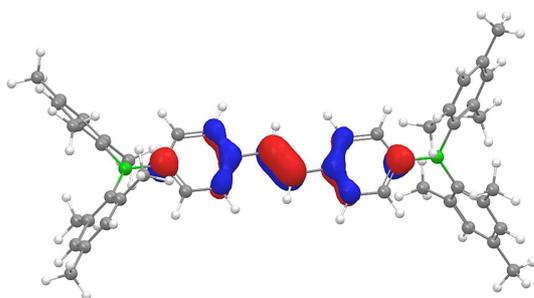


(a)

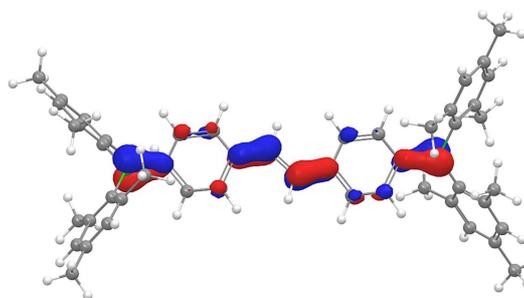


(b)

HOMO (a) und LUMO (b) von 4,4'-Dinitrostilben (242)

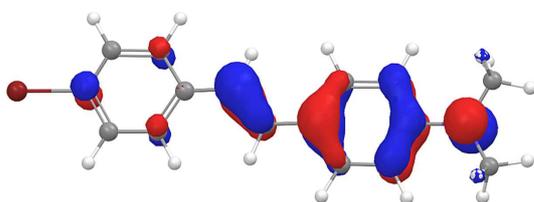


(a)

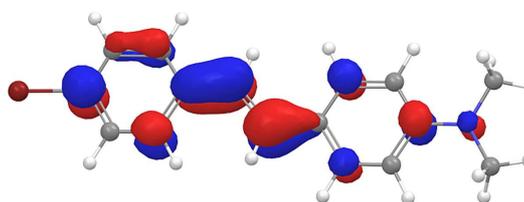


(b)

HOMO (a) und LUMO (b) von 1,2-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)ethen (262)

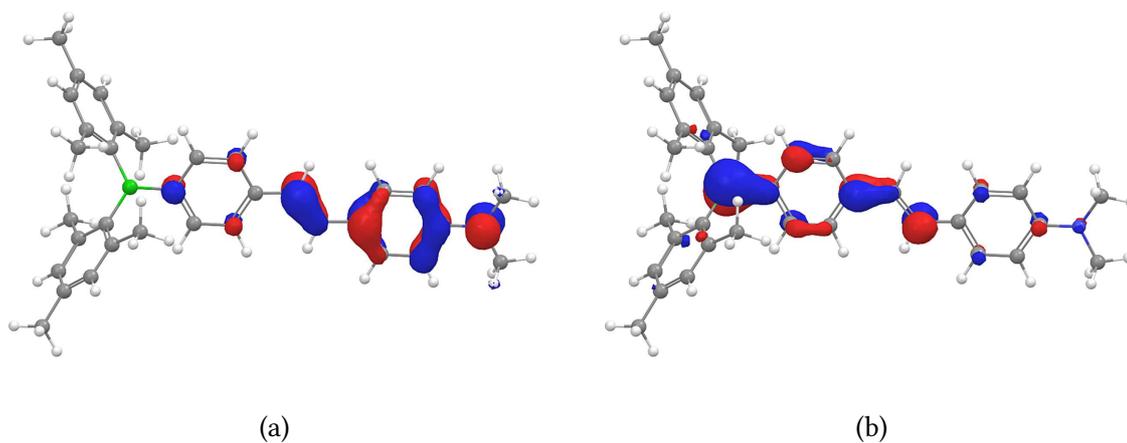


(a)



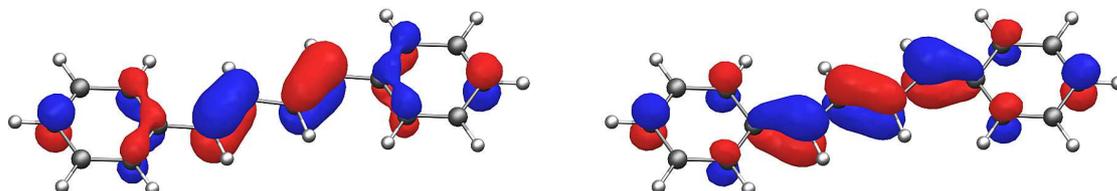
(b)

HOMO (a) und LUMO (b) von 1-(4-Bromphenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen (260)



HOMO (a) und LUMO (b) von 1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethen
(300)

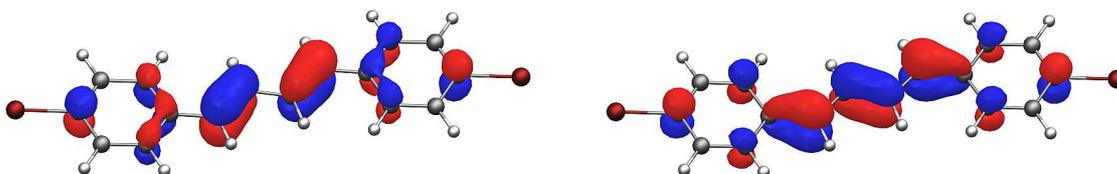
B.2. 1,4-Bisarylierte Buta-1,3-diene



(a)

(b)

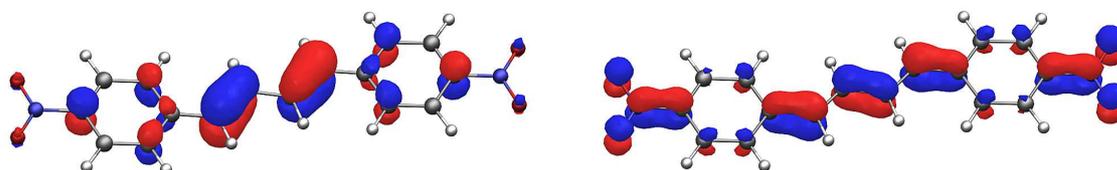
HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (**63**)



(a)

(b)

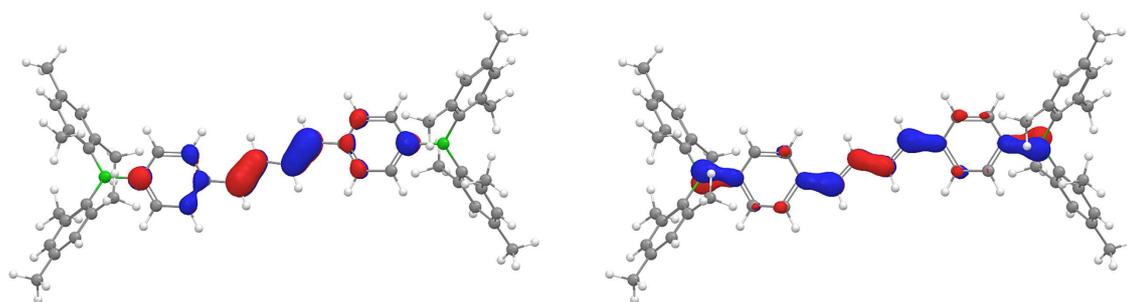
HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Bis(4-bromphenyl)buta-1,3-dien (**282**)



(a)

(b)

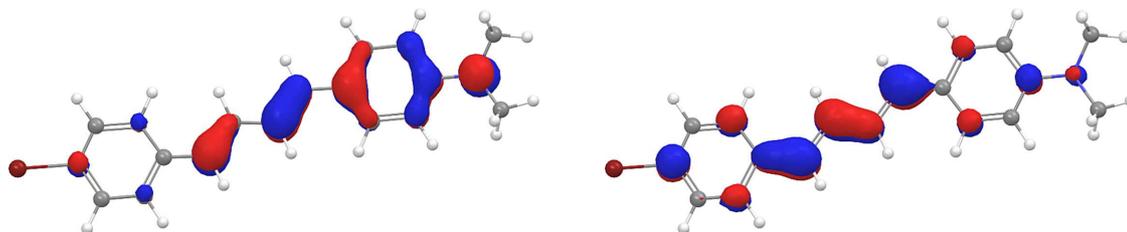
HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Bis(4-nitrophenyl)buta-1,3-dien (**278**)



(a)

(b)

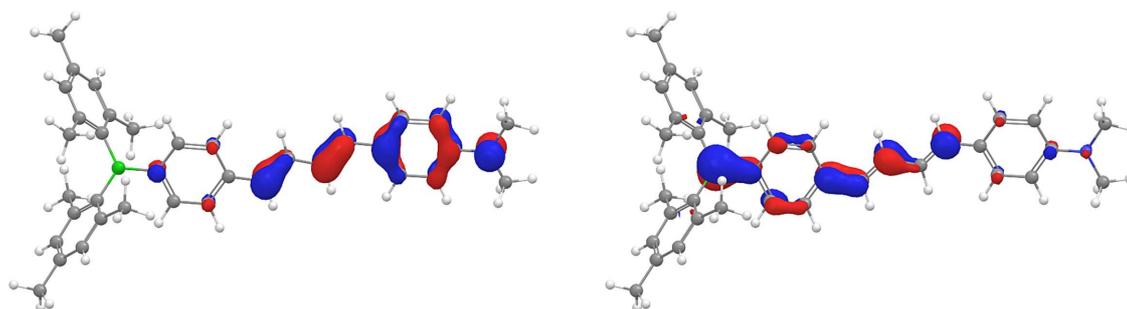
HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)buta-1,3-dien (**288**)



(a)

(b)

HOMO (a) und LUMO (b) von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**284**)

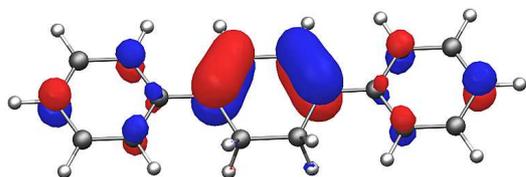


(a)

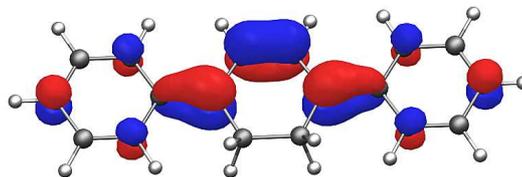
(b)

HOMO (a) und LUMO (b) von
1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien (**286**)

B.3. 1,4-Bisarylierte Cyclohexa-1,3-diene

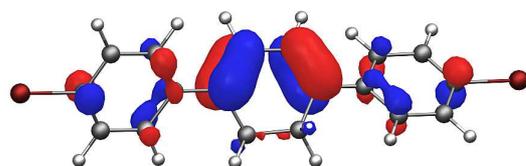


(a)

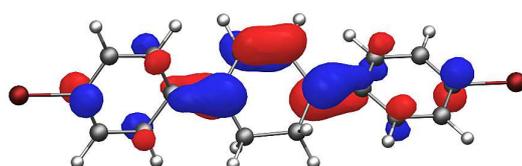


(b)

HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Diphenylcyclohexa-1,3-dien (64)

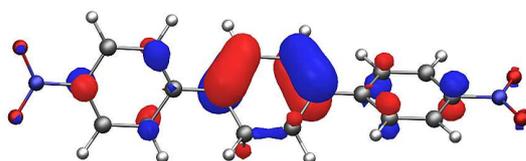


(a)

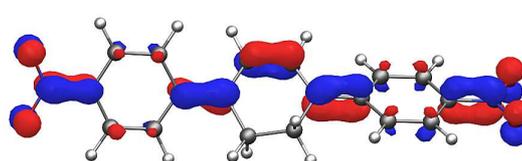


(b)

HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-1,3-dien (174)

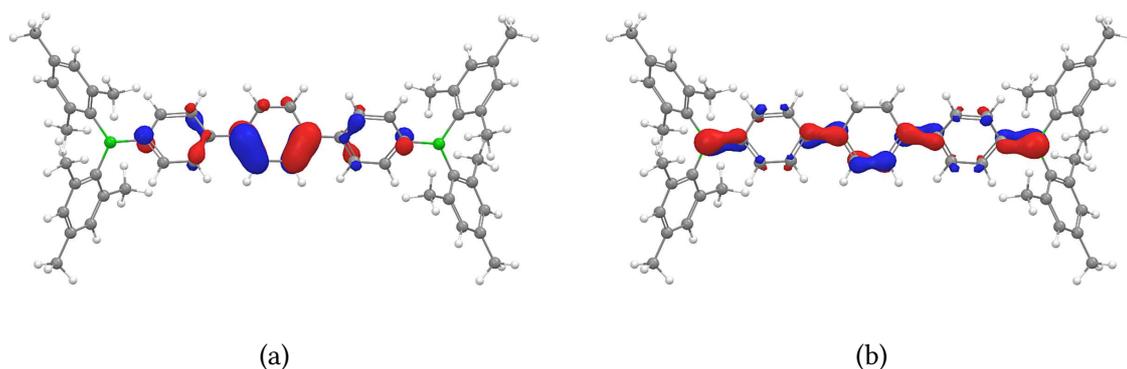


(a)

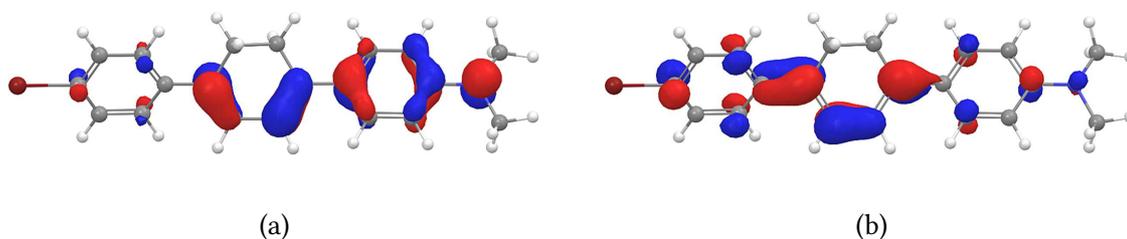


(b)

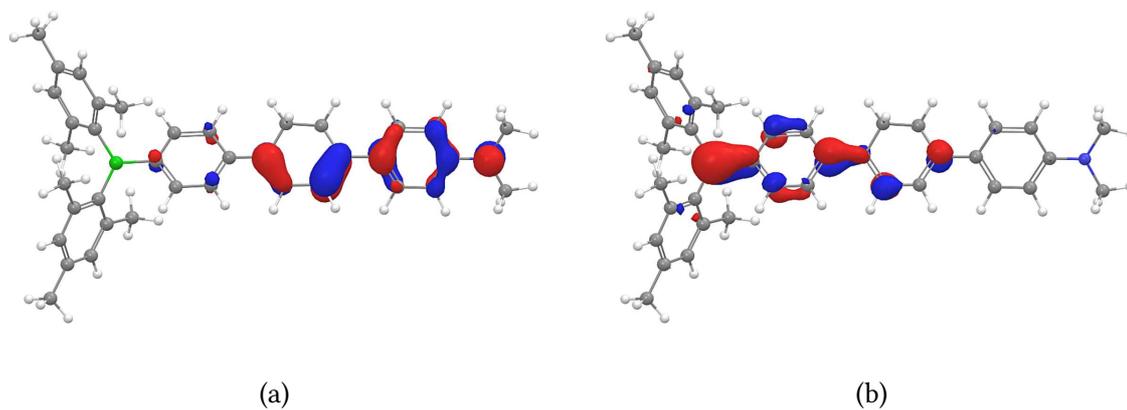
HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Bis(4-nitrophenyl)cyclohexa-1,3-dien (175)



HOMO (a) und LUMO (b) von 1,4-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)cyclohexa-1,3-dien (241)

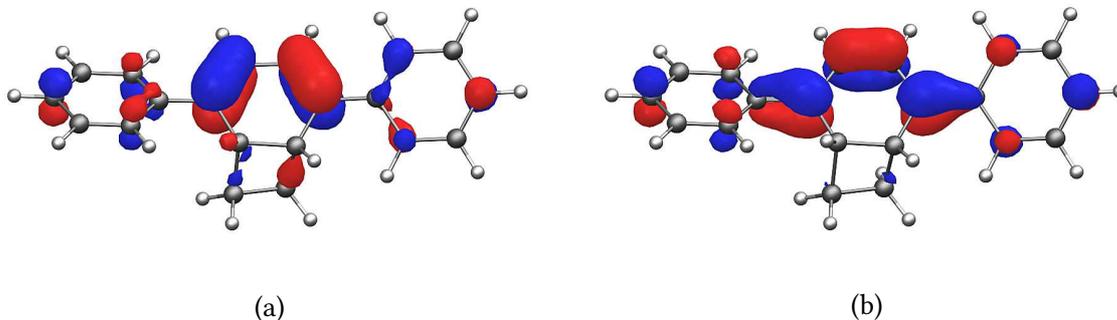


HOMO (a) und LUMO (b) von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexa-1,3-dien (315)

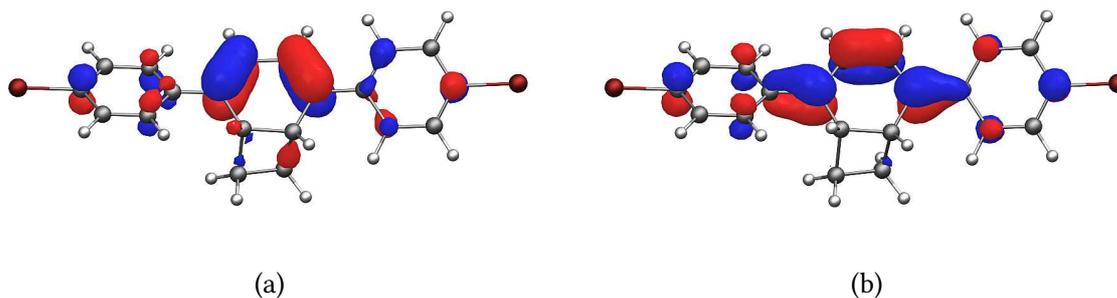


HOMO (a) und LUMO (b) von
1-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)cyclohexa-1,3-dien (317)

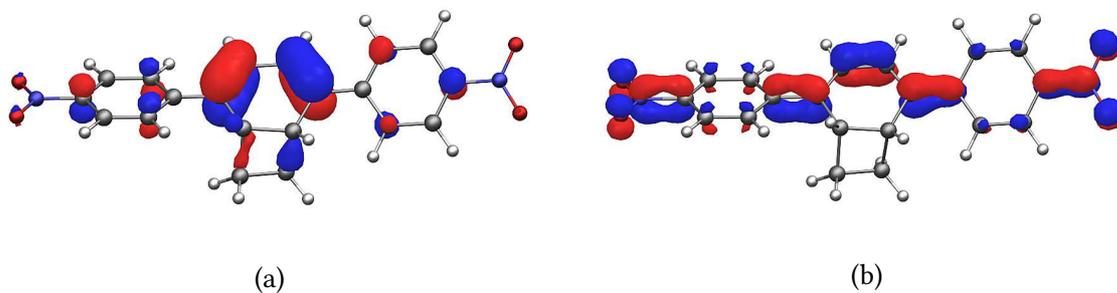
B.4. 2,5-Bisarylierte Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene



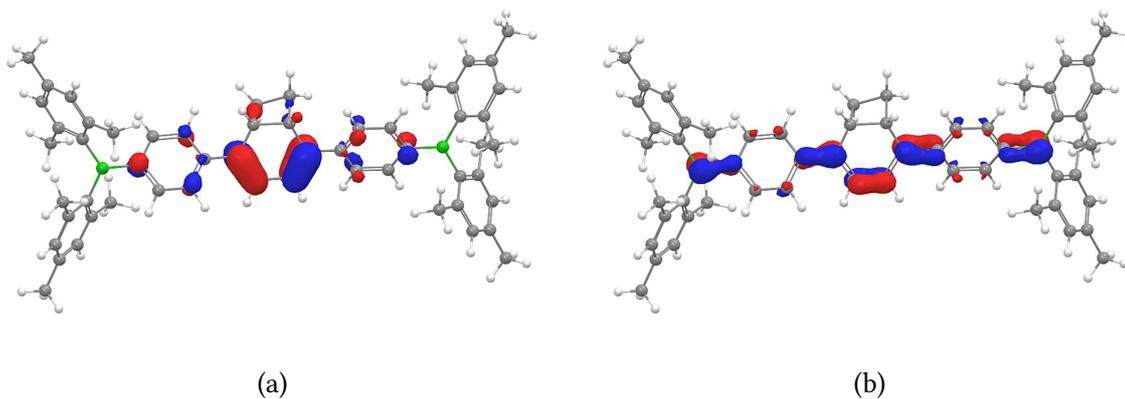
HOMO (a) und LUMO (b) von 2,5-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**65**)



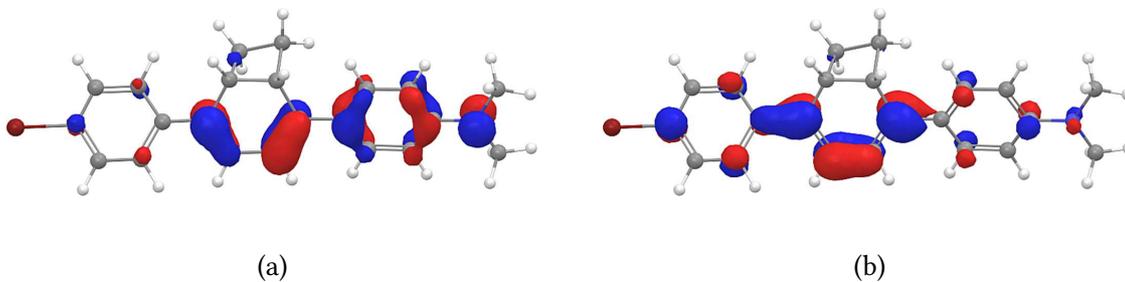
HOMO (a) und LUMO (b) von 2,5-Bis(4-bromphenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**146**)



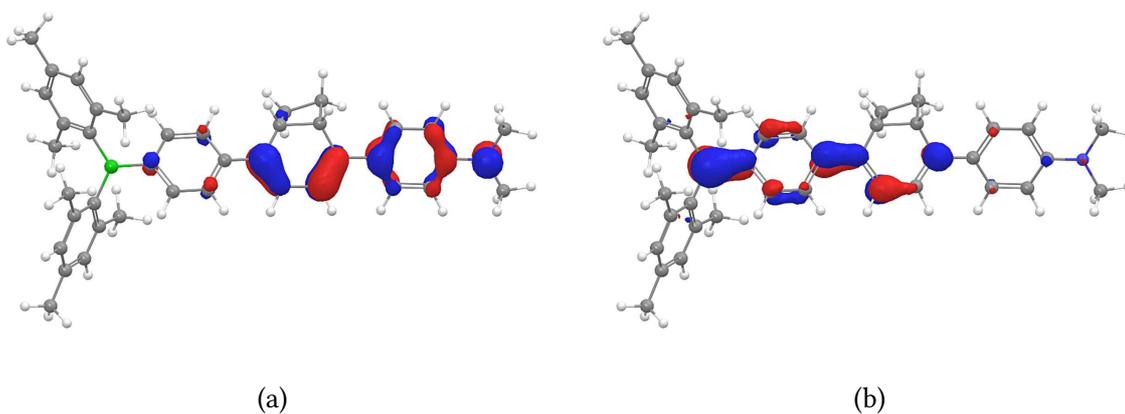
HOMO (a) und LUMO (b) von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**)



HOMO (a) und LUMO (b) von 2,5-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (314)

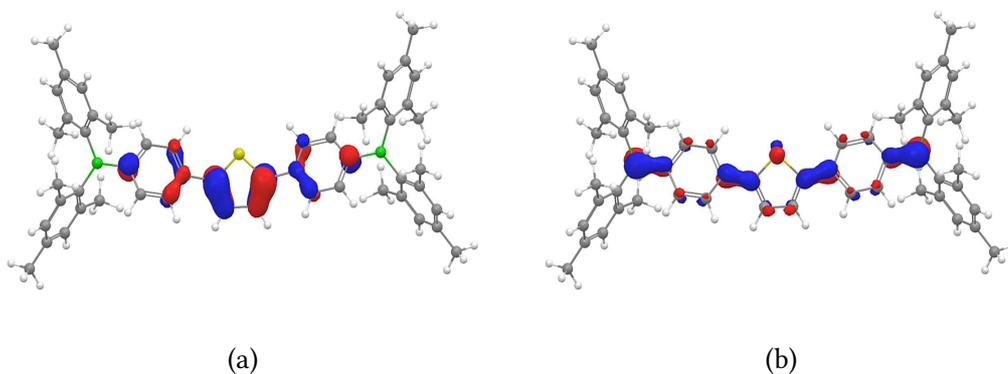


HOMO (a) und LUMO (b) von
2-(4-Bromphenyl)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (316)

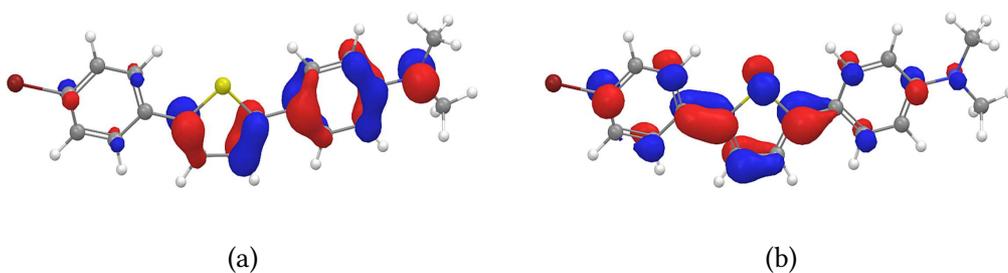


HOMO (a) und LUMO (b) von
2-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (318)

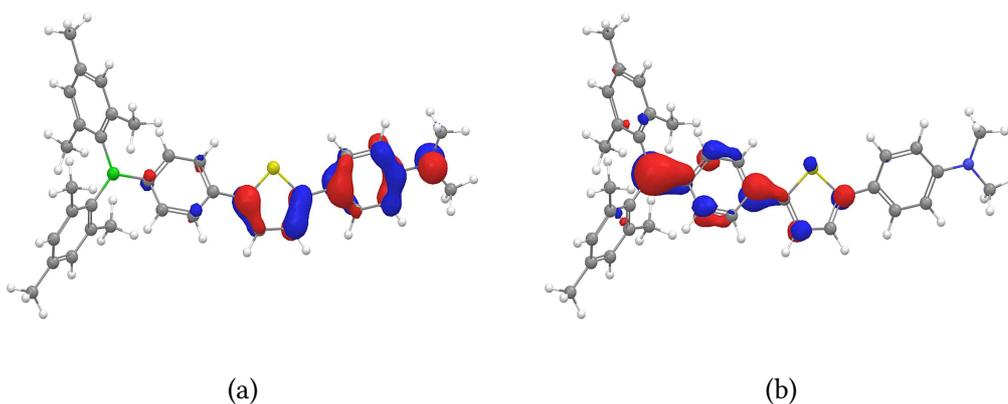
B.5. 2,5-Bisarylierte Thiophene



HOMO (a) und LUMO (b) von 2,5-Bis(4-(dimesitylboryl)phenyl)thiophen (311)



HOMO (a) und LUMO (b) von 2-(4-Bromphenyl)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)thiophen (312)



HOMO (a) und LUMO (b) von 2-(4-(Dimesitylboryl)phenyl)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)thiophen (313)

C. ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY- Experiment von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethyl- amino)phenyl)buta-1,3-dien (**284**)

Die folgenden drei Substanzen unterscheiden sich nicht in ihren IR- und NMR-Spektren, jedoch in Löslichkeit, Schmelzpunkt und EI-MS-Spektren, wie in Abschnitt 5.3. ab Seite 119 erläutert. In diesem Anhang wurden die Spektren folgender Fraktionen abgebildet:

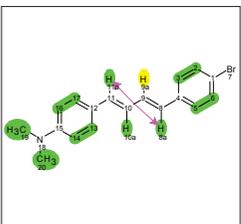
CH1023-1 und CH1010-2 (**284a**): Umkristallisiert aus Dichlormethan, reagiert mit Butyllithium/ BMes_2F zu **284/286** 1:1. ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und NOESY-NMR-Spektrum, IR-Spektrum, EI-MS-Spektrum, DSC-Messung.

CH1023-4 (**284b**): In Dichlormethan leichter lösliche Substanz, umkristallisiert aus Methanol, lässt sich nicht mit Butyllithium/ BMes_2F umsetzen. ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektrum, IR-Spektrum, EI-MS-Spektrum, DSC-Messung.

CH1065-3 (**284b**): Nach Umsetzung von **284a** mit Butyllithium/ BMes_2F zurückgewonne-

C. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von
1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien

ner Ausgangsstoff, der sich nicht weiter umsetzen lässt. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, IR-Spektrum, EI-MS-Spektrum, DSC-Messung.



Nucleus	¹ H	Frequency (MHz)	600.35	Solvent	CHLOROFORM-d
Comment	1H-NMR @40°C		Date Stamp	17 Oct 2012 13:48:16	
Acquisition Time (sec)	5.3128	Number of Transients	16	Original Points Count	65536
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	575.00	SW(cyclical) (Hz)	12335.53
Spectrum Type	STANDARD			Spectrum Offset (Hz)	3687.5925
				Sweep Width (Hz)	12335.34
				Temperature (degree C)	40.160

TU Clausthal
Institut für Organische Chemie

CH1023-1 1H 600 MHz
ohne TMS, Referenz
CDCl₃

¹H NMR (600 MHz): δ = 2.98 - 3.01 (m, 5 H), 6.50 (d, *J* = 15.4 Hz, 1 H), 6.63 (d, *J* = 15.4 Hz, 1 H), 6.70 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.76 (ddd, *J* = 15.4, 10.5, 0.8 Hz, 1 H), 6.93 (ddd, *J* = 15.5, 10.4, 0.8 Hz, 1 H), 7.26 - 7.29 (m, 2 H), 7.33 - 7.37 (m, 2 H), 7.41 - 7.46 (m, 2 H).

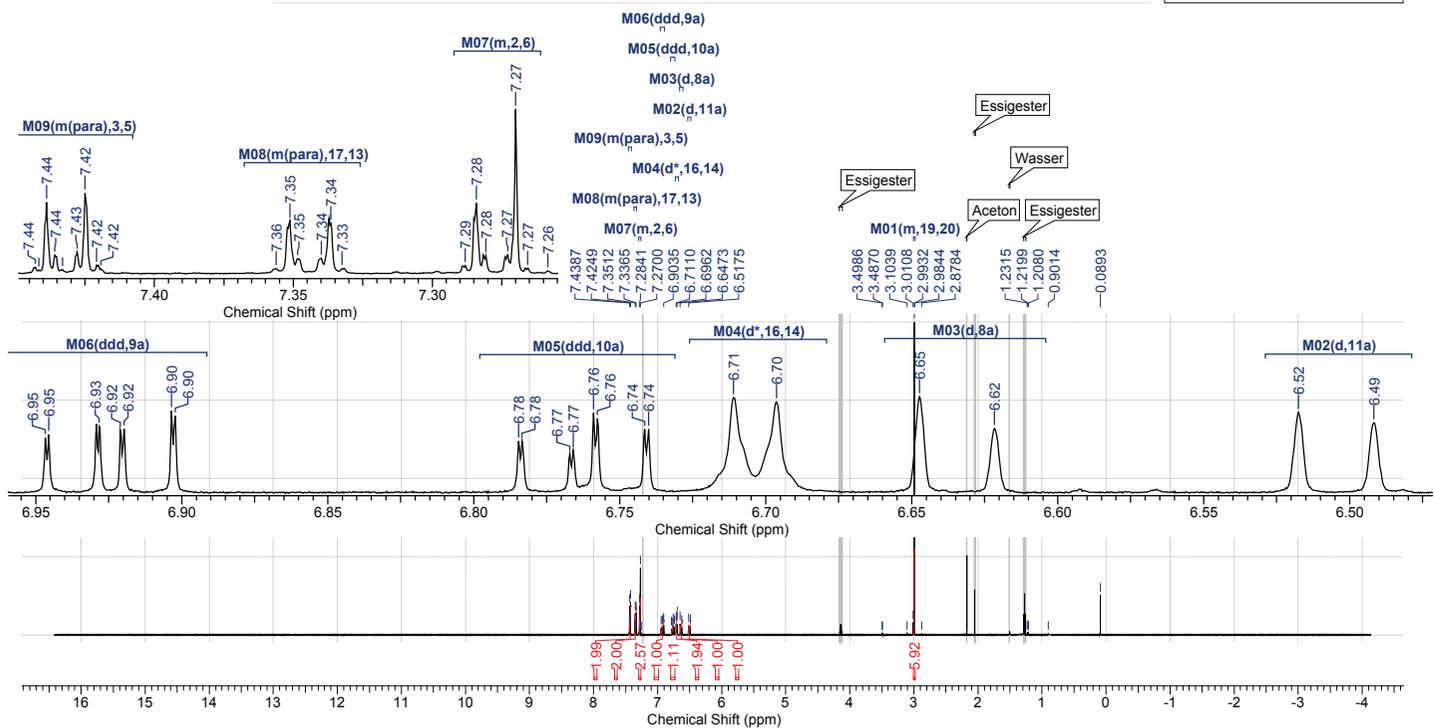
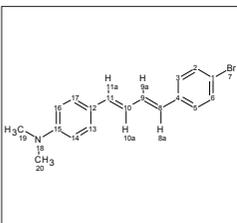


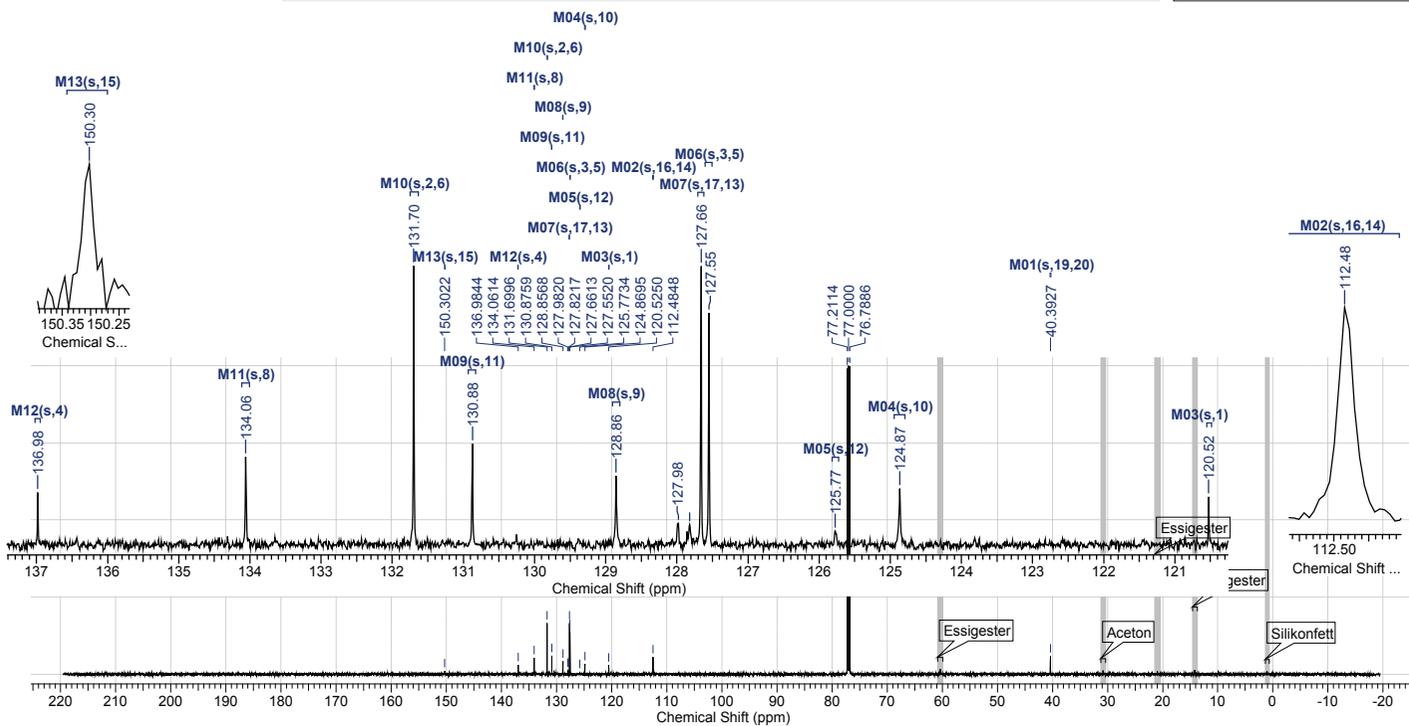
Abbildung C.1.: Spektrum des ¹H-NMR-Experiments mit **284a**, erhalten nach Umkristallisation aus Dichlormethan, reagiert mit Butyllithium/BMe₂F zu **284/286** 1:1.

C. ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von
 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien



Nucleus	¹³ C	Frequency (MHz)	150.96	Solvent	CHLOROFORM-d
Comment	¹³ C(1H) 150 MHz		Date Stamp	17 Oct 2012 15:54:08	
Acquisition Time (sec)	0.9088	Number of Transients	3344	Original Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	2050.00	SW(cyclical) (Hz)	36057.69
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	36056.59	Points Count	32768
				Spectrum Offset (Hz)	15100.4697
				Temperature (degree C)	40.460

¹³C NMR (151 MHz): δ = 40.4, 112.5, 120.5, 124.9, 125.8, 127.6, 127.7, 128.9, 130.9, 131.7, 134.1, 137.0, 150.3.

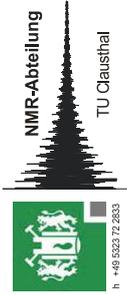
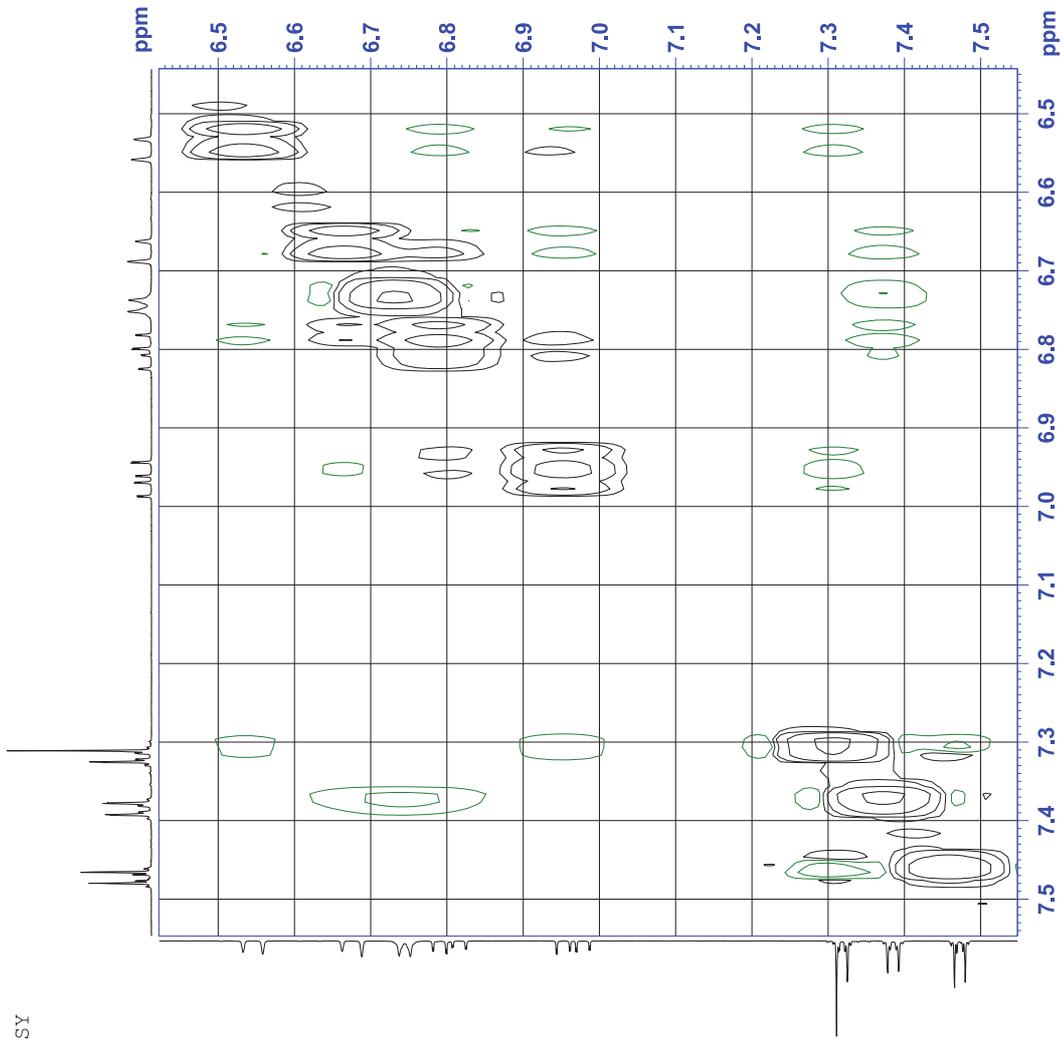


TU Clausthal
 Institut für Organische Chemie

CH1023-1 600 MHz ¹³C

Abbildung C.2.: Spektrum des ¹³C-NMR-Experiments mit 284a

gs-NOESY



```
Current Data Parameters
NAME      ch1023-1-CDCl3-n
EXPNO     101
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20100117
Time      13:51
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   noesygpph
TD         4096
SOLVENT   CDCl3
NS         8
DS         1
SWH        6127.451 Hz
FIDRES    1.495960 Hz
AQ         0.3342836 sec
RG         64
DW         81.600 usec
DE         8.50 usec
TE         313.2 K
D1         0.0000000 sec
D8         2.0000000 sec
D16        0.7500000 sec
D16        0.0002000 sec
D16        0.00016315 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         9.10 usec
P2         19.40 usec
PLW1      32.36800003 W
SFO1      600.3528216 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAM1    SINE.100
GFZ1      40.00 %
F16       1000.00 usec

F1 - Acquisition parameters
TD         256
SFO1      600.3528 MHz
FIDRES    23.941536 Hz
SW         10.209 ppm
FMODE     States-TPPI

F2 - Processing parameters
SI         1024
SF         600.3500000 MHz
WDW        QSINE
SSB        2
LB         0 Hz
GB         0
FC         1.00

F1 - Processing parameters
SI         1024
MC2        States-TPPI
SF         600.3500000 MHz
WDW        SINE
SSB        2
LB         0 Hz
GB         0
```

Abbildung C.3.: Daten des NOESY-Experiments mit 284a

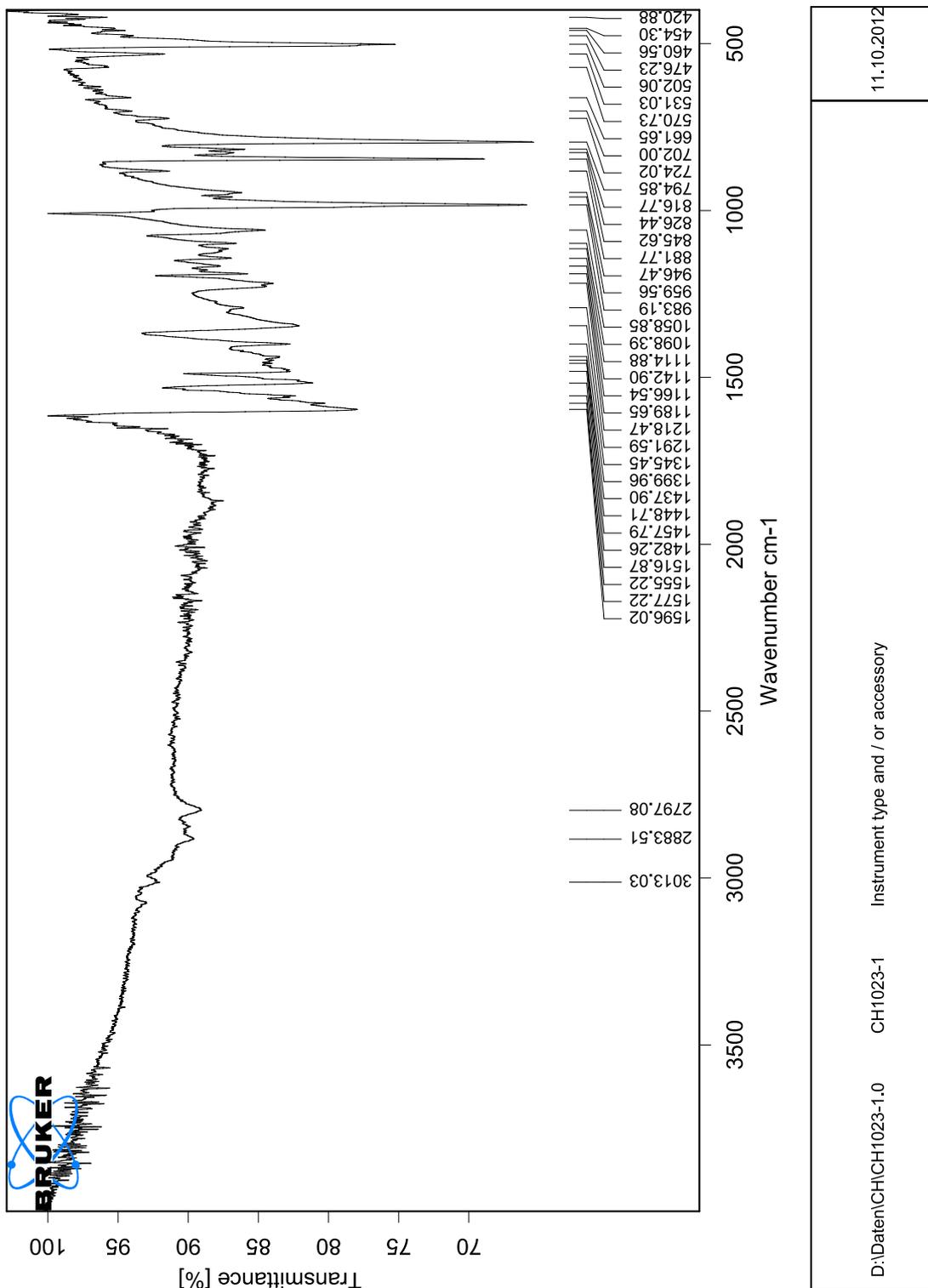


Abbildung C.4.: IR-Spektrum von 284a

D:\Daten\CH\CH1023-1.0 CH1023-1 Instrument type and / or accessory

11.10.2012

Print Date: 18 Oct 2012 07:39:22

MS Data Review Active Chromatogram and Spectrum Plots - 10/18/2012 7:39 AM

File: c:\varianws\data\2010\ch\ch1023_1.xms
Sample:
Scan Range: 1 - 409 Time Range: 0.10 - 2.96 min.

Operator:
Date: 5/12/2010 12:44 PM

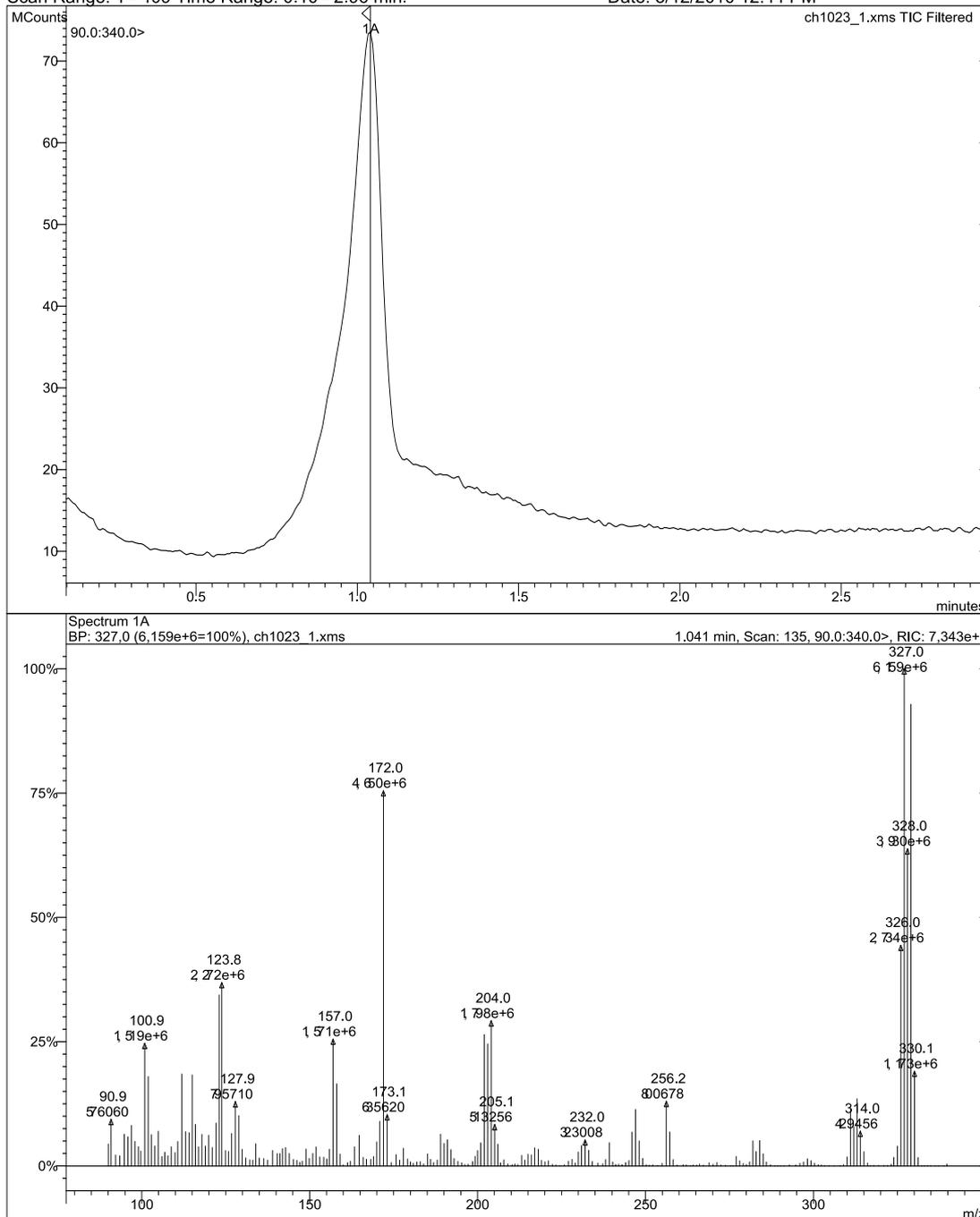


Abbildung C.5.: MS-Spektrum von 284a

C. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von
 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien

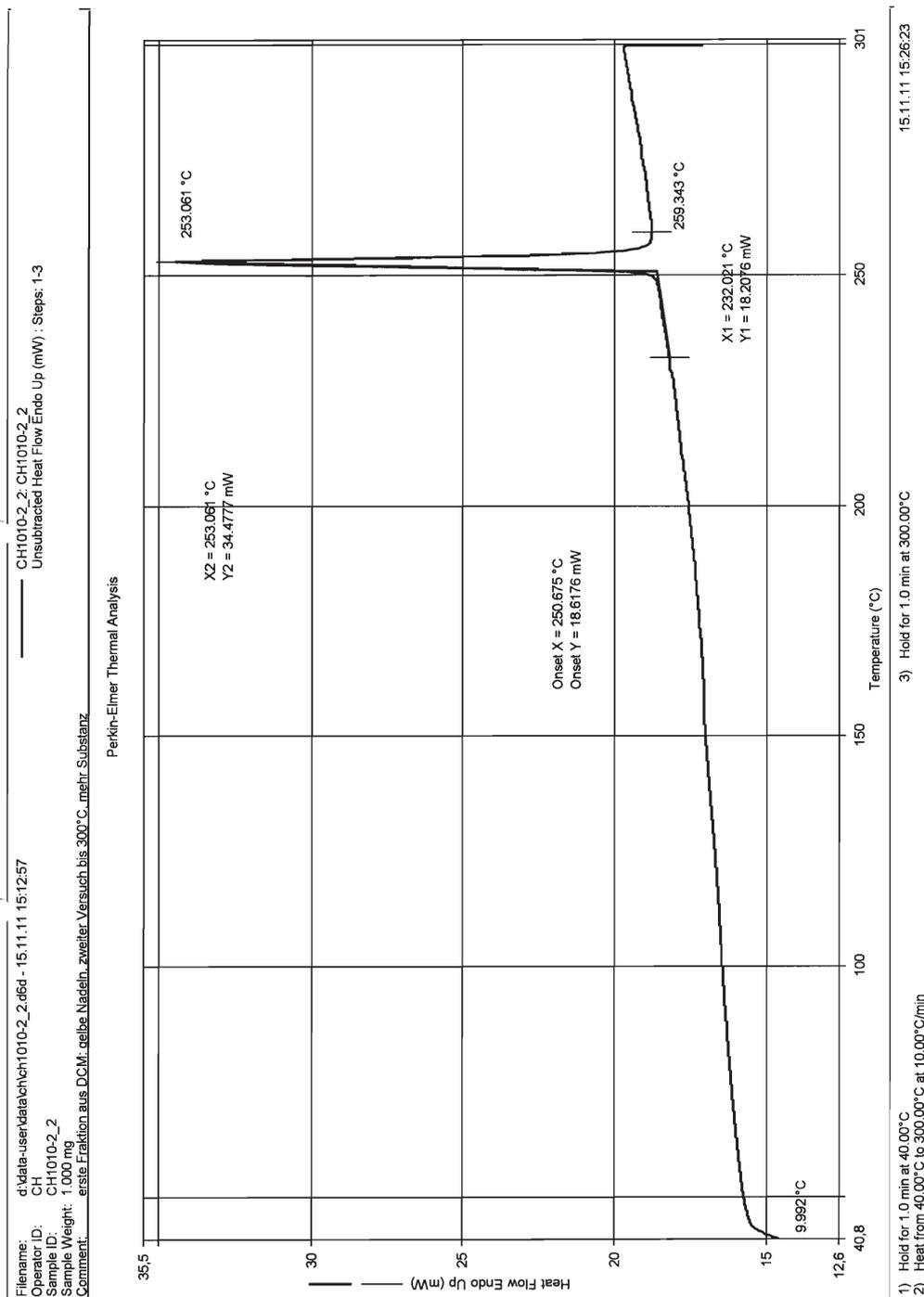
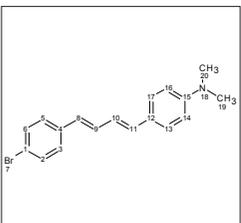


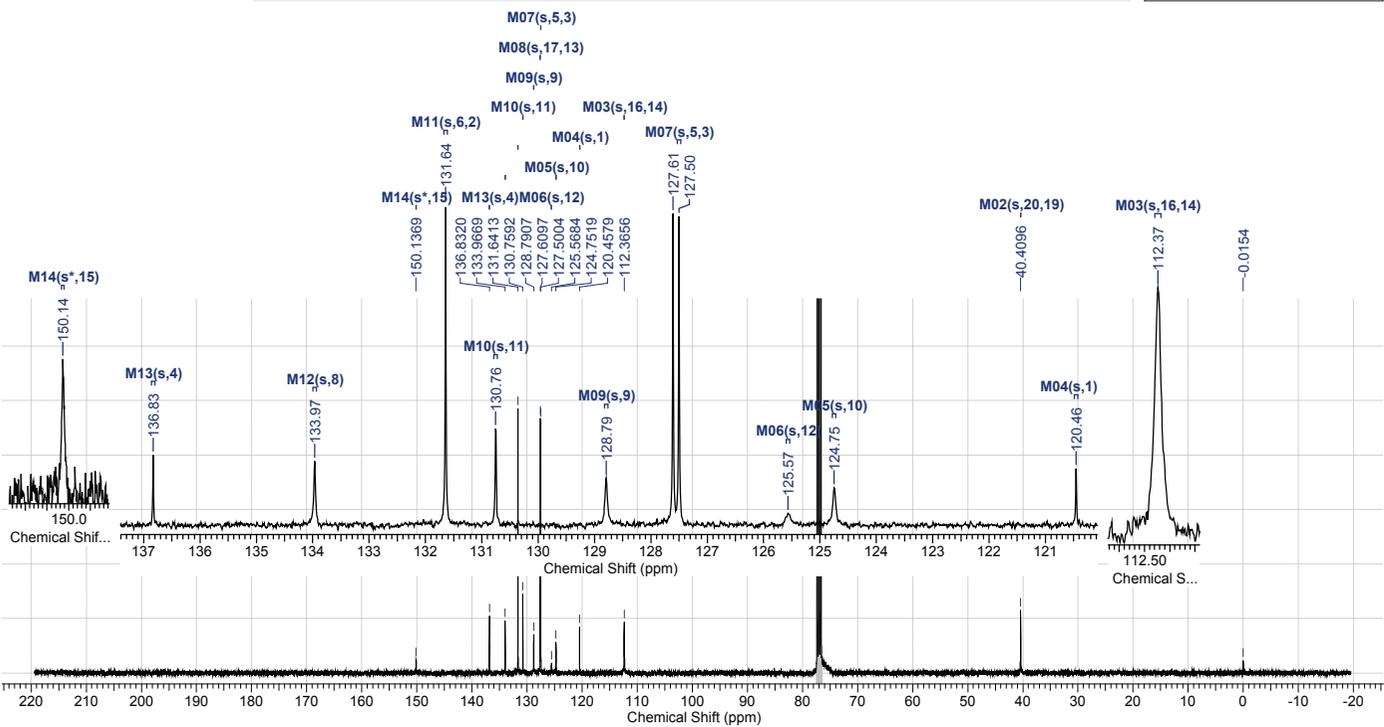
Abbildung C.6.: DSC-Messung von 284a

C. ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von
 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien



Nucleus	¹³ C	Frequency (MHz)	100.63	Solvent	CHLOROFORM-
Comment	5 mm	BB-1H		Date Stamp	13 Oct 2012 06:03:12
Acquisition Time (sec)	1.3631	Number of Transients	6144	Original Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	1149.40	SW(cyclical) (Hz)	24038.46
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	24037.73	Temperature (degree C)	23.760
				Points Count	32768
				Spectrum Offset (Hz)	10057.8770

¹³C NMR (101 MHz): δ = 40.4, 112.4, 120.5, 124.8, 125.6, 127.5, 127.6, 128.8, 130.8, 131.6, 134.0, 136.8, 150.1.



CHI023-4 ¹³C

TU Clausthal
 Institut für Organische Chemie

Abbildung C.8.: Spektrum des ¹³C-NMR-Experiments mit **284b**, erhalten aus Umkristallisation aus Methanol, keine Umsetzung mit Butyllithium

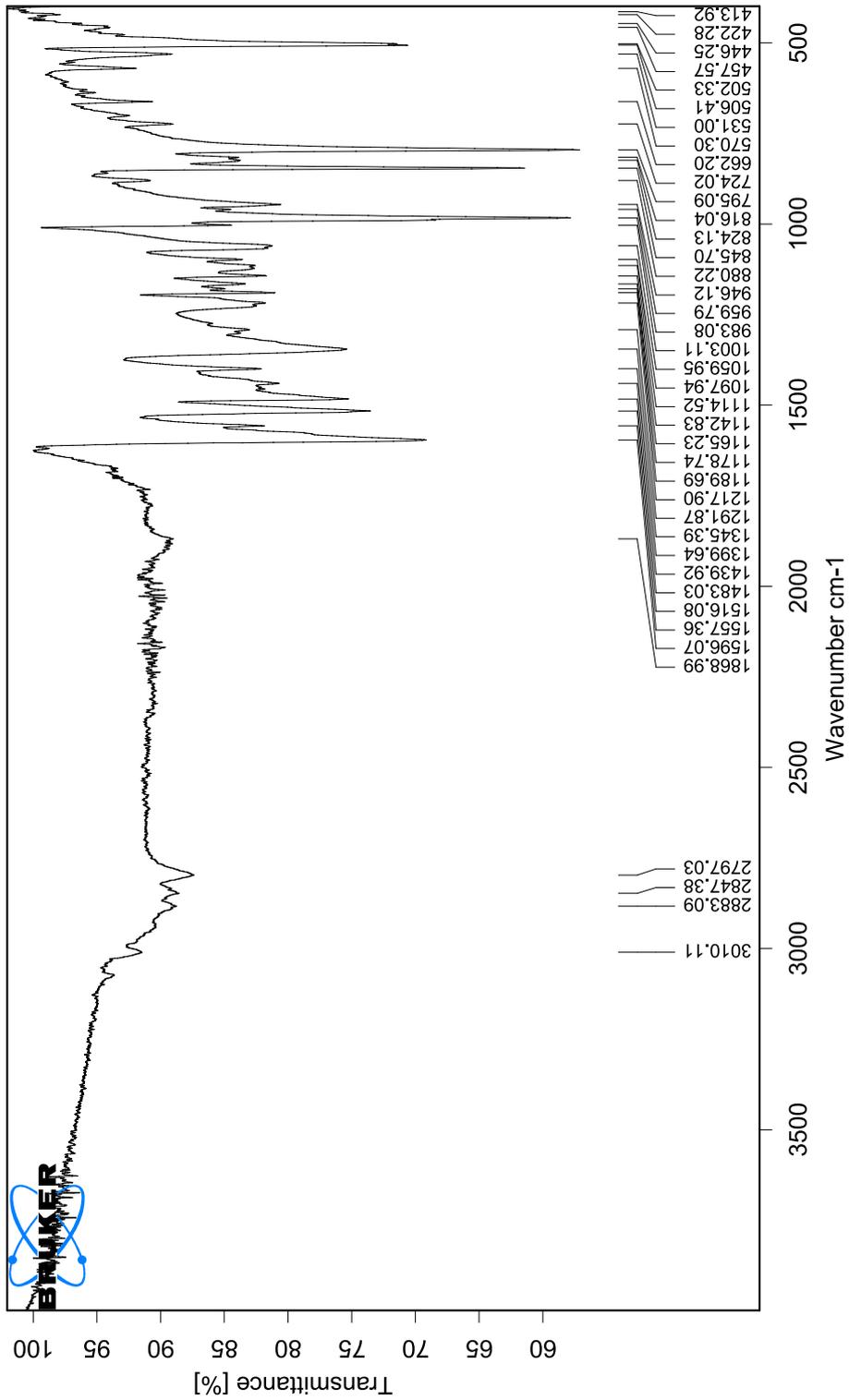


Abbildung C.9.: IR-Spektrum von 284b, erhalten aus Umkristallisation aus Methanol, keine Umsetzung mit Butyllithium

D:\Daten\CH\CH1023-4.0	CH1023-4	Instrument type and / or accessory	11.10.2012
------------------------	----------	------------------------------------	------------

C. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von
 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien

Print Date: 18 Oct 2012 07:40:01

MS Data Review All Plots - 10/18/2012 7:39 AM

File: c:\varianws\data\2010\ch\ch1023_4.xms

Sample:

Operator:

Scan Range: 1 - 208 Time Range: 0.10 - 1.61 min.

Date: 7/5/2010 4:07 PM

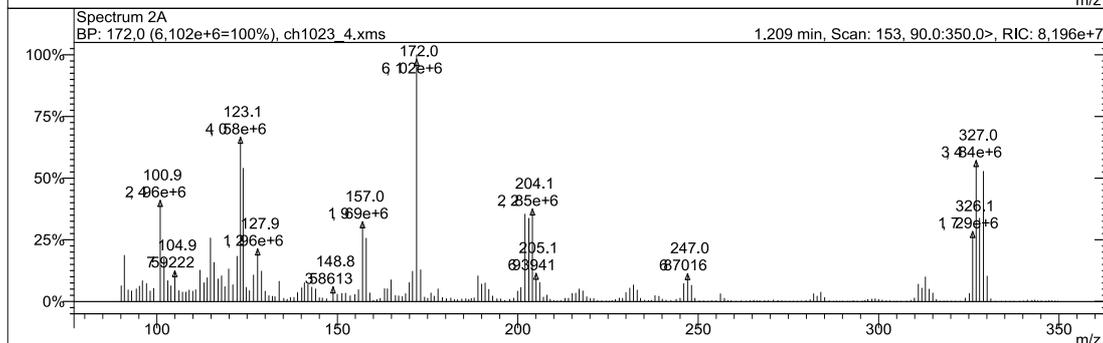
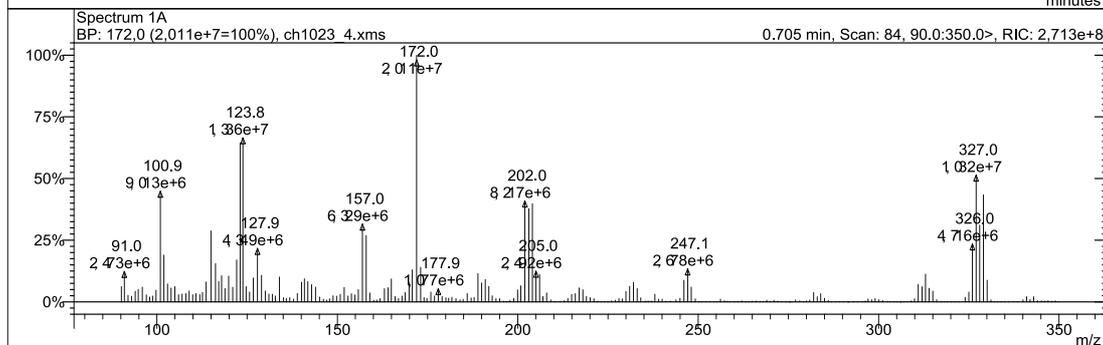
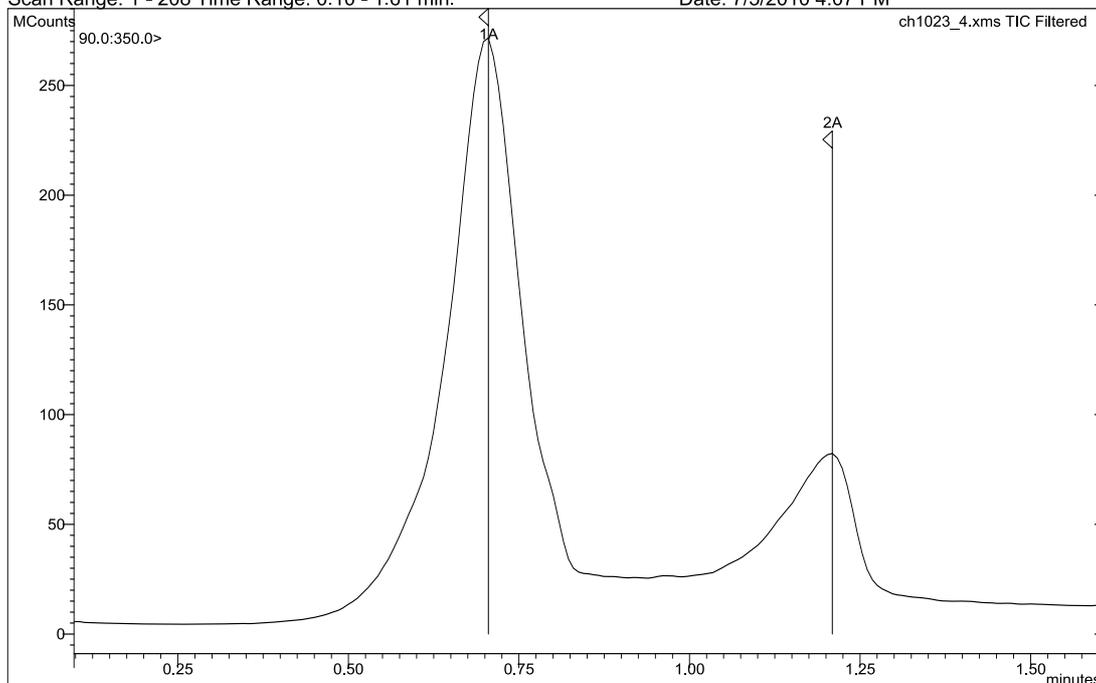


Abbildung C.10.: MS-Spektrum von **284b** aus Umkristallisation aus Methanol, keine Umsetzung mit Butyllithium

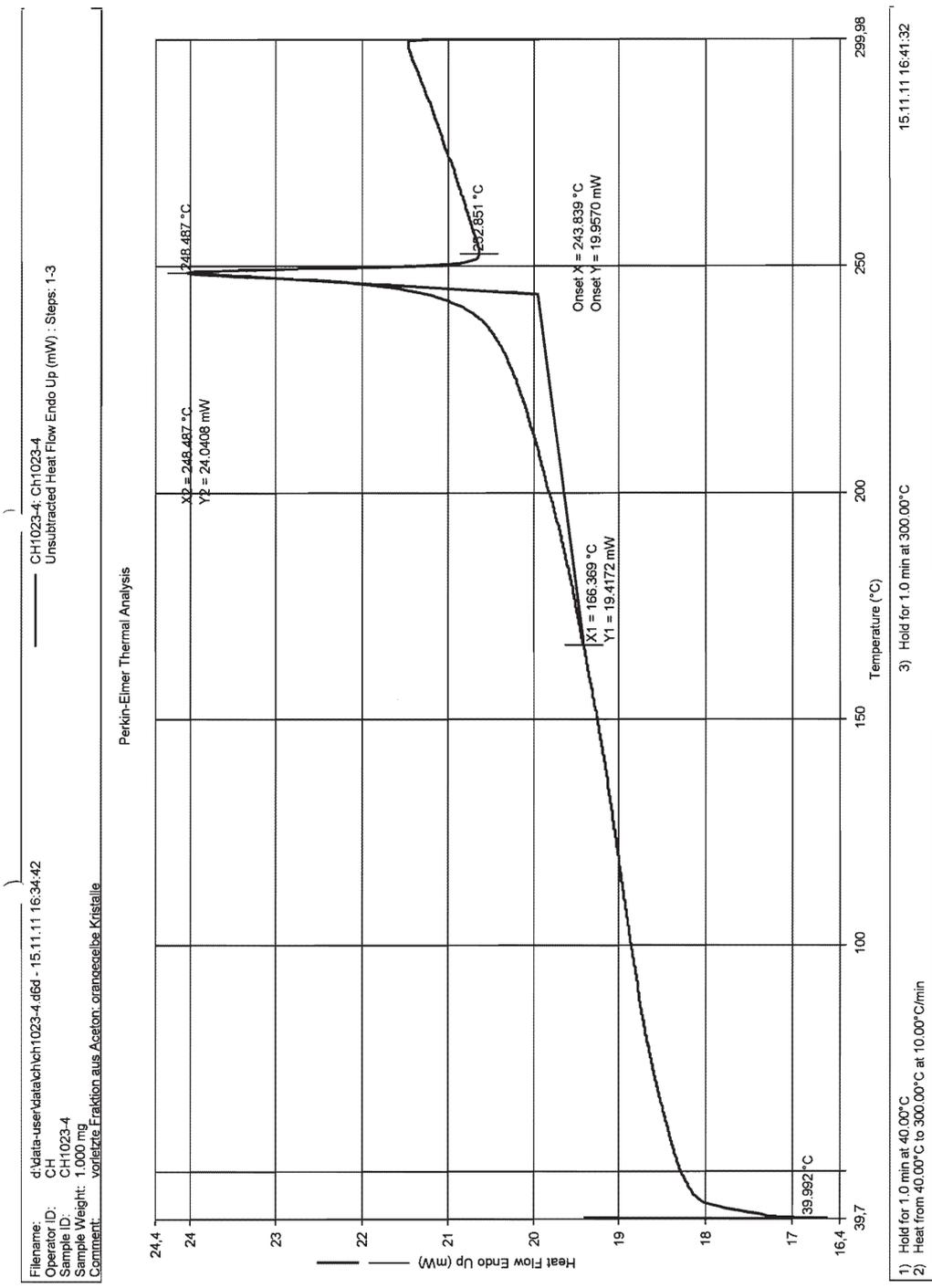


Abbildung C.11.: DSC-Messung von **284b** aus Umkristallisation aus Methanol, keine Umsetzung mit Butyllithium

CH1065-3:
 Umkristallisiert, aus
 Bor nicht mehr
 reaktiv

Nucleus	¹³ C	Frequency (MHz)	100.63	Solvent	CHLOROFORM-
Comment	5 mm	BB-1H		Date Stamp	12 Oct 2012 12:52:48
Acquisition Time (sec)	1.3631	Number of Transients	2048	Original Points Count	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	1149.40	SW(cyclical) (Hz)	24038.46
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	24037.73	Temperature (degree C)	24.760
				Points Count	32768
				Spectrum Offset (Hz)	10058.6104

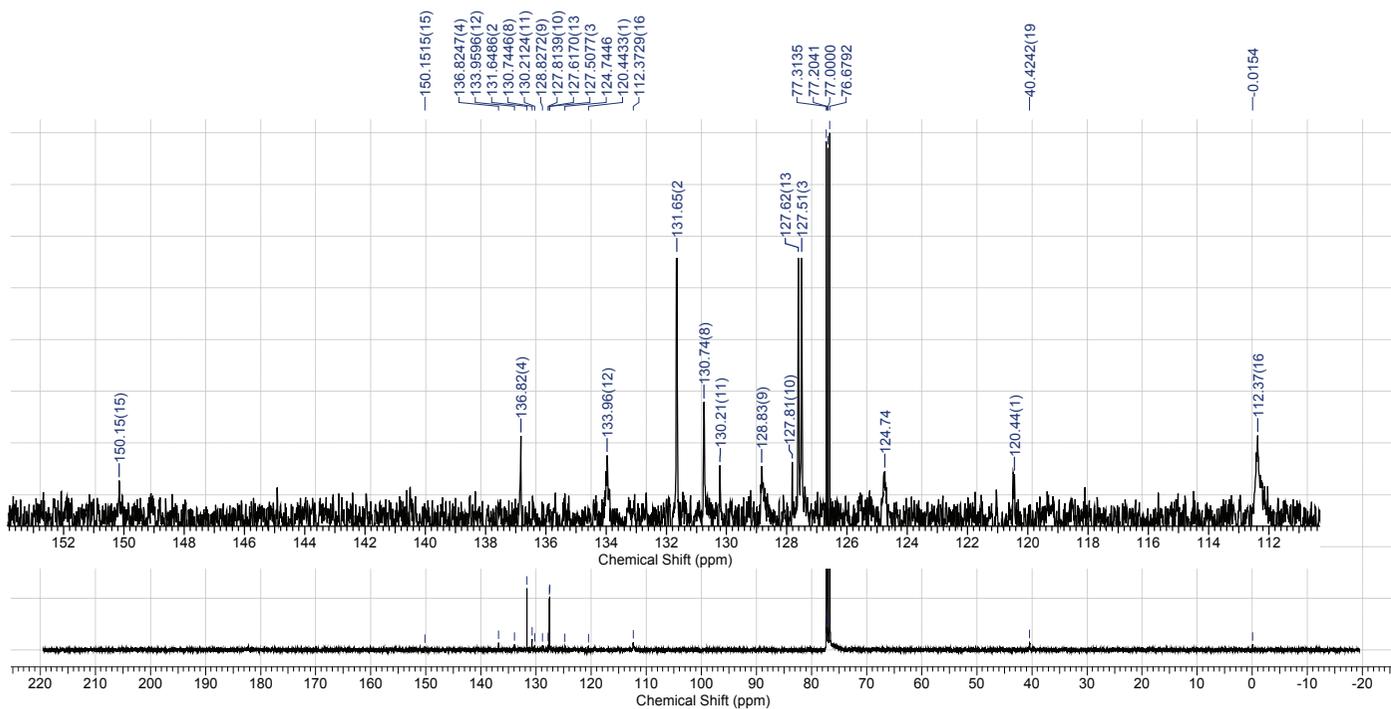
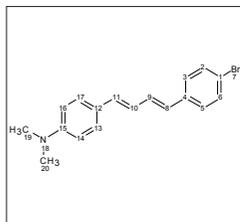
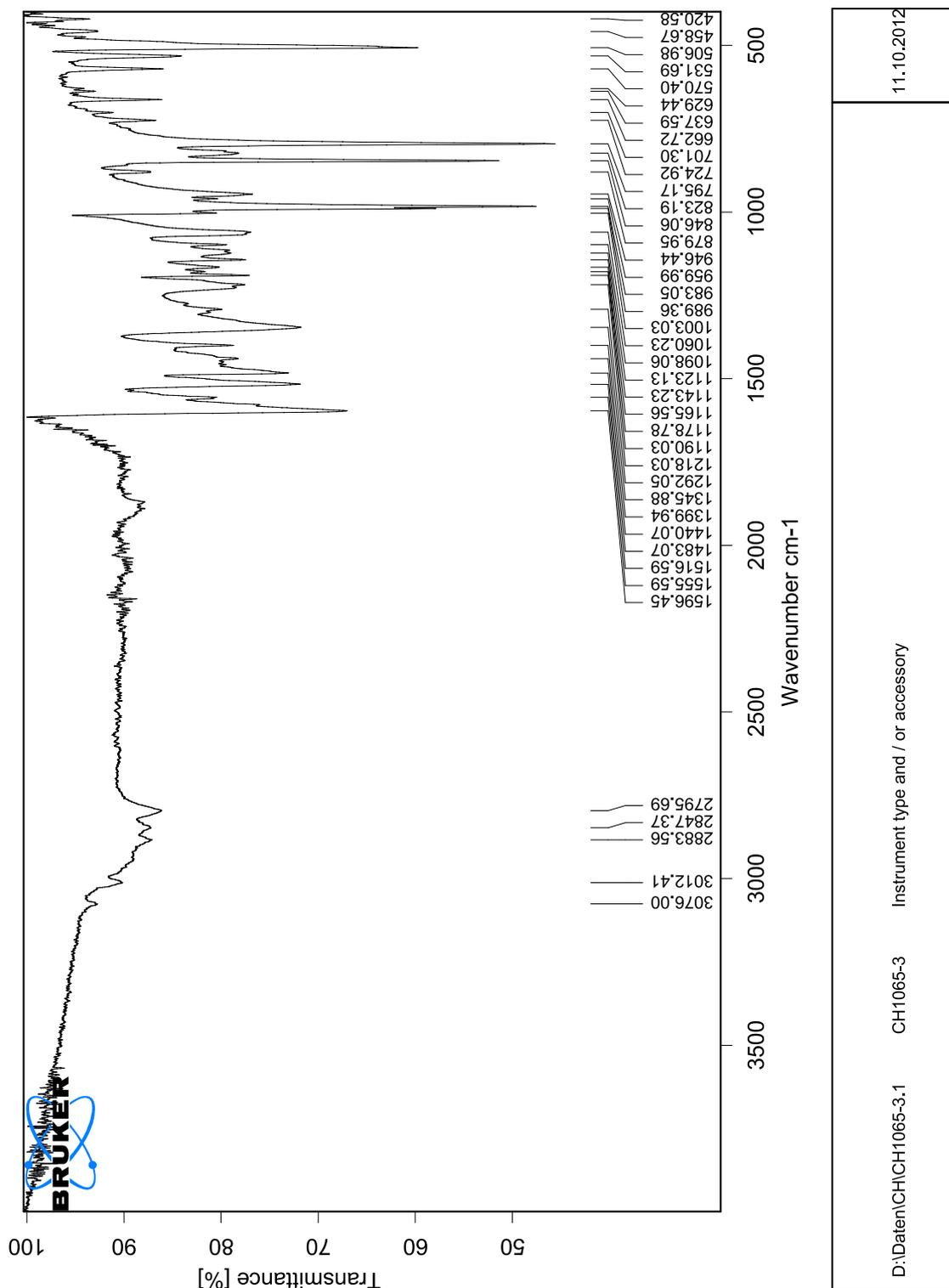


Abbildung C.13.: Spektrum des ¹³C-NMR-Experiments mit **284b** aus Umsetzung von **284a** mit Butyllithium

C. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von
 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien



Seite 1 von 1

Abbildung C.14.: IR-Spektrum von zurückgewonnenem **284b** aus Umsetzung von **284a** mit Butyllithium

Print Date: 18 Oct 2012 07:41:08

MS Data Review All Plots - 10/18/2012 7:40 AM

File: c:\varianws\data\2010\ch\ch1065-3.xms

Sample:

Operator:

Scan Range: 1 - 352 Time Range: 0.10 - 2.25 min.

Date: 10/29/2010 12:29 PM

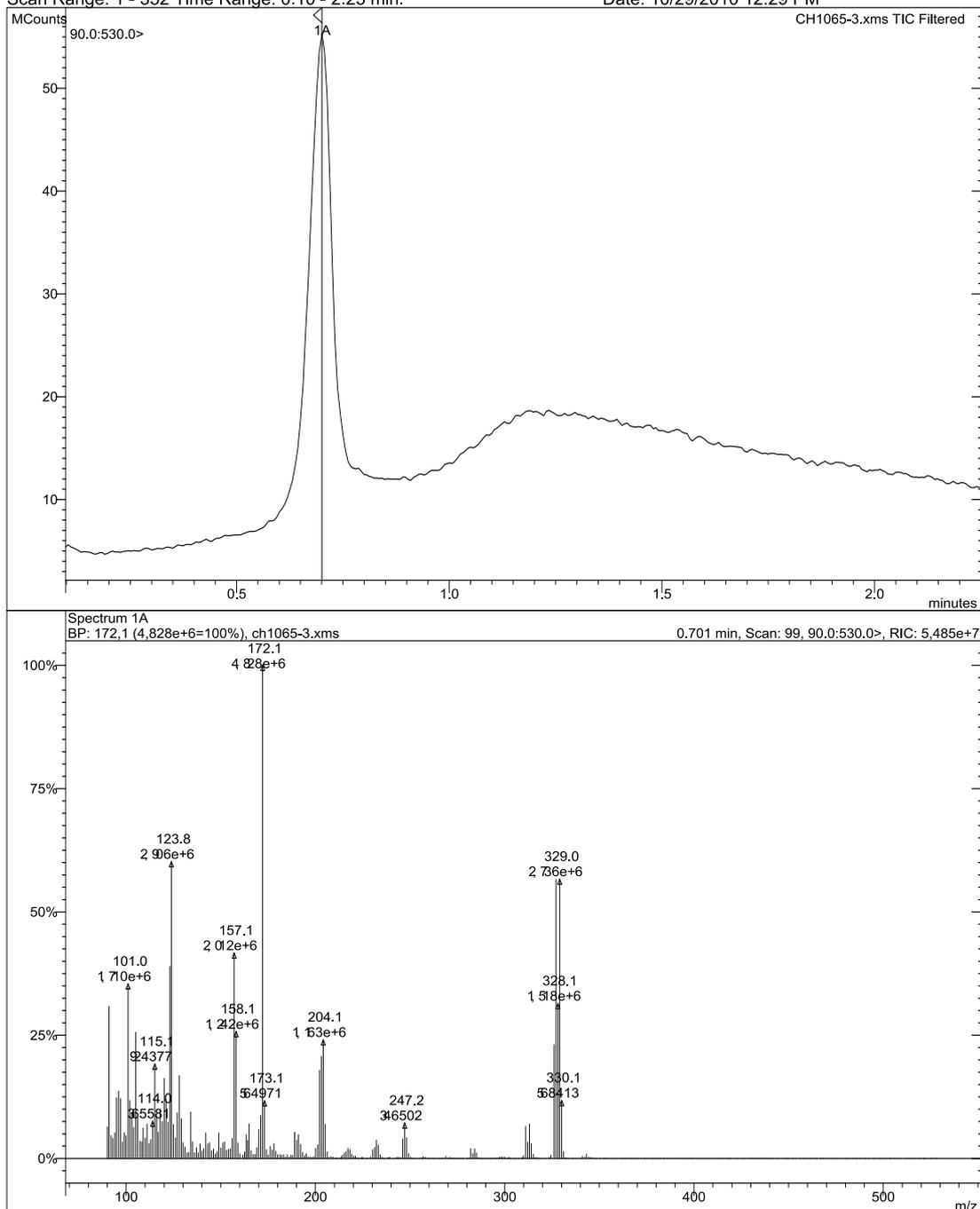


Abbildung C.15.: MS-Spektrum von zurückgewonnenem **284b** aus Umsetzung von **284a** mit Butyllithium

C. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-, EI-MS- und DSC-Spektren sowie NOESY-Experiment von 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien

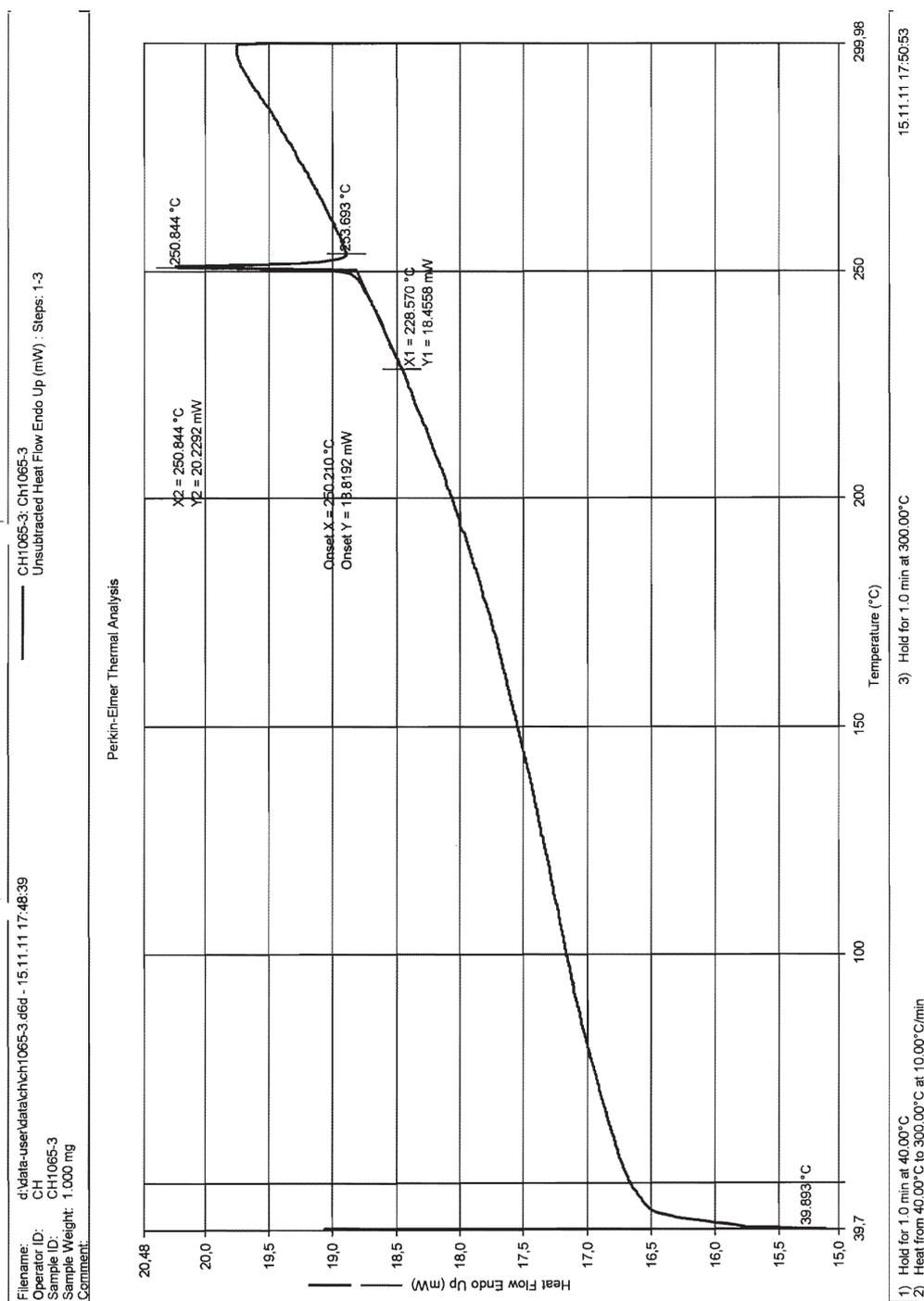


Abbildung C.16.: DSC-Messung von zurückgewonnenem **284b** aus Umsetzung von **284a** mit Butyllithium

D. Kristallstrukturdaten

Die Verbindung 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) kristallisiert aus Acetonitril aus. Die gelben Kristalle sind monoklin und gehören der Raumgruppe P_{21}/n (Nr. 14). Die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind mit $a = 12.002(1) \text{ \AA}$, $b = 9.385(2) \text{ \AA}$ und $c = 14.946(3) \text{ \AA}$ angegeben. Es befinden sich 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Einzelheiten der Strukturanalyse, sowie ausgewählte Atomabstände und Winkel können den folgenden Tabellen D.1. (Einzelheiten der Strukturanalyse), D.2. (Bindungslängen), D.3. (Bindungswinkel), D.4. (Diederwinkel) und D.5. (Winkel zwischen aufgespannten Ebenen) entnommen werden. Die Struktur einschließlich der in den Tabellen verwendeten Label für die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome ist in Abbildung D.1. dargestellt. Die Lage der Wasserstoffatome wurde berechnet.

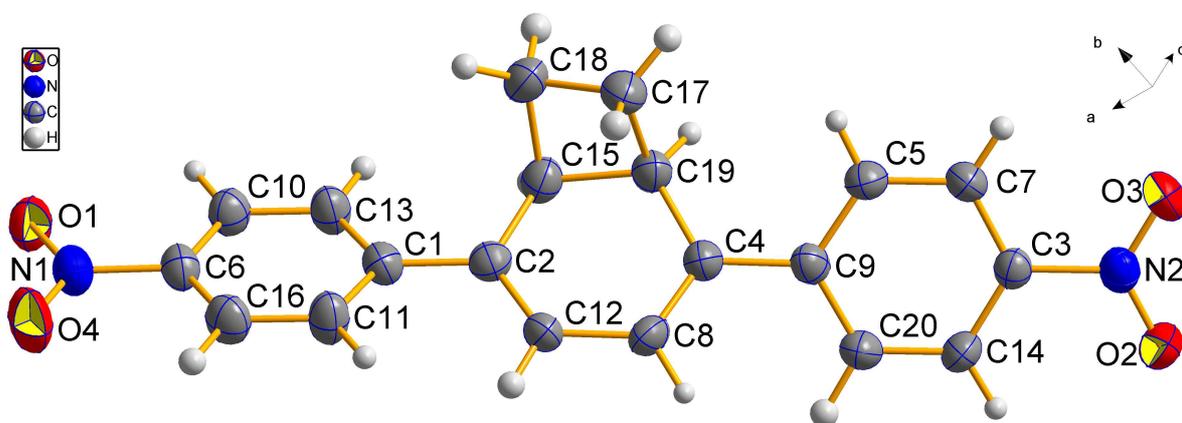


Abbildung D.1.: Thermische Ellipsoide von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Lage der Wasserstoffatome im Bild wurde berechnet.

Tabelle D.1.: Kristalldaten von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**)

Empirische Formel	$C_{20}H_{16}N_4O_4$
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	348.11
Kristallfarbe	gelb
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073 (MoK $_{\alpha}$)
Monochromator	Graphit
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P_{21}/n (Nr. 14)
a [\AA]	12.002(1)
b [\AA]	9.385(2)
c [\AA]	14.946(3)
β [$^{\circ}$]	99.47(1)
Volumen [\AA^3]	1660.6(5)
Z	4
berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.393
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.099
F(000) [e]	728
Θ -Bereich der Messung [$^{\circ}$]	2.02–25.03
$2\Theta_{max}$ [$^{\circ}$]	50.06
Index ranges	$-13 < h < 14$ $-11 < k < 11$ $-17 < l < 17$
Unique Reflexions	2928
Data/refined parameters	2928/300

Tabelle D.1.: Kristalldaten von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**) (Fortsetzung)

Goodness of fit on F^2	1.097
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0726
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1211
R_1 (alle Daten)	0.1306
wR_2 (alle Daten)	0.1387
Largest diff. Peak and Hole [$e\text{\AA}^{-3}$]	0.249, -0.185

Tabelle D.2.: Ausgewählte Bindungslängen von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**)

Atom 1–Atom 2	Bindungslänge [\AA]	Atom 1–Atom 2	Bindungslänge [\AA]
O1–N1	1.223(4)	C4–C8	1.349(5)
O2–N2	1.235(4)	C4–C9	1.468(5)
O3–N2	1.225(4)	C4–C19	1.495(5)
O4–N1	1.226(4)	C8–C12	1.451(5)
N1–C6	1.470(5)	C15–C18	1.546(6)
N2–C3	1.461(4)	C15–C19	1.551(5)
C1–C2	1.473(5)	C17–C18	1.538(6)
C2–C12	1.346(5)	C17–C19	1.551(5)
C2–C15	1.523(5)		

Tabelle D.3.: Ausgewählte Bindungswinkel von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (68)

Atom 1–Atom 2 –Atom 3	Bindungswinkel \sphericalangle 123 [°]	Atom 1–Atom 2 –Atom 3	Bindungswinkel \sphericalangle 123 [°]
O1–N1–O4	123.2(3)	C2–C12–C8	123.2(4)
O1–N1–C6	118.5(3)	C2–C15–C18	112.5(3)
O4–N1–C6	118.2(3)	C2–C15–C19	113.1(3)
O3–N2–O2	122.6(3)	C18–C15–C19	88.1(3)
O3–N2–C3	119.0(3)	C18–C17–C19	88.4(3)
O2–N2–C3	118.4(3)	C17–C18–C15	89.0(3)
C12–C2–C15	119.7(3)	C4–C19–C17	119.0(4)
C8–C4–C19	118.6(3)	C4–C19–C15	117.7(3)
C4–C8–C12	122.3(3)	C17–C19–C15	88.3(3)

Tabelle D.4.: Ausgewählte Diederwinkel von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (68)

Atom 1–Atom 2 –Atom 3–Atom 4	Diederwinkel \sphericalangle 1234 [°]	Atom 1–Atom 2 –Atom 3–Atom 4	Diederwinkel \sphericalangle 1234 [°]
C2–C12–C8–C4	9.842(6)	C15–C18–C17–C19	18.668(3)
C2–C15–C18–C17	95.623(4)	C19–C4–C9–C5	34.152(5)
C2–C15–C19–C4	26.765(5)	C19–C15–C18–C17	–18.677(3)
C4–C19–C17–C18	–139.646(4)	O1–N1–C6–C10	0.449(5)
C8–C4–C9–C20	34.959(6)	O2–N2–C3–C14	2.912(5)
C11–C1–C2–C12	22.525(6)	O3–N2–C3–C7	4.331(5)
C13–C1–C2–C15	16.481(5)	O4–N1–C6–C16	–0.531(5)

Tabelle D.5.: Ausgewählte Winkel zwischen den durch Cyclen aufgespannten Ebenen sowie den Ebenen der Nitrogruppen von 2,5-Bis(4-nitrophenyl)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**68**)

Ebene	Atome	Ebene 1–Ebene 2	Winkel \angle_{12} [°]
		A–B	24.870(1)
A	C6–C10–C13–C1–C11–C16	A–C	64.591(1)
B	C2–C15–C19–C4–C8–C12	A–E	0.880(3)
C	C9–C5–C7–C3–C14–C20	B–C	39.848(1)
D	C15–C18–C17–C19	B–D	63.173(2)
E	O1–N1–O4	C–F	4.082(2)
F	O3–N2–O2	E–F	68.894(3)

Literatur

- [1] L. S. Ružička, *Pure Appl. Chem.* **1963**, *6*, 493–524.
- [2] P. M. Bleeker, K. Ament, P. J. Diergaarde, M. T. J. De Both, R. C. Schuurink, WO, *Pat.*, 2009041814A1, **2. Apr. 2009**.
- [3] S.-S. Cheng, C.-Y. Lin, M.-J. Chung, S.-T. Chang, *Chem. Biodivers.* **2012**, *9*, 352–358.
- [4] S.-M. Seo, J. Kim, S.-G. Lee, C.-H. Shin, S.-C. Shin, I.-K. Park, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 6596–6602.
- [5] G. L. K. Hunter, W. B. Brogden, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 498–499.
- [6] J. Mikus, M. Harkenthal, D. Steverding, J. Reichling, *Planta Med.* **2000**, *66*, 366–368.
- [7] F. Kiuchi, Y. Itano, N. Uchiyama, G. Honda, A. Tsubouchi, J. Nakajima-Shimada, T. Aoki, *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 509–512.
- [8] L.-K. Sy, G. D. Brown, *Phytochem.* **1997**, *45*, 537–544.
- [9] M. del Pilar Crespo, T. D. Avery, E. Hanssen, E. Fox, T. V. Robinson, P. Valente, D. K. Taylor, L. Tilley, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2008**, *52*, 98–109.
- [10] G. H. Posner, X. Tao, J. N. Cumming, D. Klinedinst, T. A. Shapiro, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7225–7228.
- [11] C. Q. Bai, Z. L. Liu, Q. Z. Liu, *E-J. Chem.* **2011**, *8*, S143–S148.
- [12] M. A. Bergström, K. Luthman, J. L. G. Nilsson, A.-T. Karlberg, *Chem. Res. Toxicol.* **2006**, *19*, 760–769.
- [13] M Kobori, M Yoshida, M Ohnishi-Kameyama, H Shinmoto, *Br. J. Pharmacol.* **2007**, *150*, 209–219.
- [14] K. Yasukawa, T. Akihisa, H. Kanno, T. Kaminaga, M. Izumida, T. Sakoh, T. Tamura, M. Takido, *Biol. Pharm. Bull.* **1996**, *19*, 573–576.
- [15] M. Scott, G. Glover, R. A. Morton, *Nature* **1949**, *163*, 530–531.
- [16] S. Arguelles, M. Cano, A. Machado, A. Ayala, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2010**, *74*, 1373–1379.

- [17] K. Effenberger-Neidnicht, R. Schobert, *Cancer. Chemother. Pharmacol.* **2011**, *67*, 867–874.
- [18] K. Effenberger, S. Breyer, R. Schobert, *Chem. Biodivers.* **2010**, *7*, 129–139.
- [19] K. M. Alkharfy, N. M. Al-Daghri, O. S. Al-Attas, M. S. Alokail, *US-Pat.*, 2010273893A1, **28. Okt. 2010**.
- [20] D. N. Quang, T. Hashimoto, Y. Hitaka, M. Tanaka, M. Nukada, I. Yamamoto, Y. Asakawa, *Phytochem.* **2003**, *63*, 919–924.
- [21] H. Besl, A. Bresinsky, G. Geigenmüller, R. Herrmann, C. Kilpert, W. Steglich, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 803–810.
- [22] E. Greaves, J. T. Greaves (L. Advanced Cosmetic Technologies), *US-Pat.*, 2007251024A1, **1. Nov. 2007**.
- [23] K. Kazuma, T. Takahashi, K. Sato, H. Takeuchi, T. Matsumoto, T. Okuno, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2000**, *64*, 1588–1599.
- [24] K. Kurosawa, K. Takahashi, E. Tsuda, *J. Antibiot.* **2001**, *54*, 541–547.
- [25] E. Manzo, M. L. Ciavatta, M. Gavagnin, E. Mollo, S. Wahidulla, G. Cimino, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 465–468.
- [26] J. E. Banfield, D. S. C. Black, S. R. Johns, R. I. Willing, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 2247–2256.
- [27] W. M. Bandaranayake, J. E. Banfield, D. S. C. Black, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, *4*, 902–903.
- [28] K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, R. E. Zipkin, J. Uenishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5555–5557.
- [29] K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, J. Uenishi, R. E. Zipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5557–5558.
- [30] K. C. Nicolaou, R. E. Zipkin, N. A. Petasis, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5558–5560.
- [31] K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, R. E. Zipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5560–5562.
- [32] F. Calderón, J. Vidal-Mas, J. Burrows, J. C. de la Rosa, M. B. Jiménez-Díaz, T. Mulet, S. Prats, J. Solana, M. Witty, F. J. Gamo, E. Fernández, *ACS Med. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 373–377.
- [33] L. Zhang, W.-S. Zhou, X.-X. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 523–524.
- [34] J. Boukouvalas, R. Pouliot, Y. Fréchette, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4167–4170.

- [35] T. Efferth, A. Olbrich, A. Sauerbrey, D. D. Ross, E. Gebhart, M. Neugebauer, *Anticancer Res.* **2002**, *22*, 4221–4224.
- [36] G. O. Schenck, K. G. Kinkel, H.-J. Mertens, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *584*, 125–155.
- [37] D. A. Casteel, *Nat. Prod. Rep.* **1992**, *9*, 289–312.
- [38] B. B. Snider, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1790–1800.
- [39] P. H. Dussault, C. T. Eary, K. R. Woller, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1789–1797.
- [40] A. R. Díaz-Marrero, M. Cueto, L. D’Croz, J. Darias, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3057–3060.
- [41] J. E. Barbarow, A. K. Miller, D. Trauner, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2901–2903.
- [42] I. Erden, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 989–992.
- [43] W. Adam, O. Cueto, O. De Lucchi, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. Von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5822–5828.
- [44] W.-W. Chao, Y.-H. Kuo, B.-F. Lin, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 2505–2512.
- [45] M. Sheffer, A. Fried, H. E. Gottlieb, A. Tietz, M. Avron, *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* **1986**, *857*, 165–172.
- [46] D. L. Simmons, R. M. Botting, T. Hla, *Pharmacol. Rev.* **2004**, *56*, 387–437.
- [47] M. A. Johnson, R. Croteau, *Arch. Biochem. Biophys.* **1984**, *235*, 254–266.
- [48] G. D. Brown, *Molecules* **2010**, *15*, 7603–7698.
- [49] T. Efferth, *Planta Med.* **2007**, *73*, 299–309.
- [50] P. M. O’Neill, V. E. Barton, S. A. Ward, *Molecules* **2010**, *15*, 1705–1721.
- [51] D. P. Bezerra, J. D. B. M. Filho, A. P. N. N. Alves, C. Pessoa, M. O. de Moraes, O. D. L. Pessoa, M. C. a. M. Torres, E. R. Silveira, F. A. Viana, L. V. Costa-Lotufo, *Chem. Biodivers.* **2009**, *6*, 1224–1231.
- [52] S. R. Meshnick, T. E. Taylor, S. Kamchonwongpaisan, *Microbiol. Rev.* **1996**, *60*, 301–315.
- [53] M. Müller, B. Kusebauch, G. Liang, C. M. Beaudry, D. Trauner, C. Hertweck, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7999–8002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7835–7838.
- [54] M. Werneburg, B. Busch, J. He, M. E. Richter, L. Xiang, B. S. Moore, M. Roth, H.-M. Dahse, C. Hertweck, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10407–10413.
- [55] G. Chen, G.-Y.-S. Wang, X. Li, B. Waters, J. Davies, *J. Antibiot.* **2000**, *53*, 1145–1153.

- [56] A. Marchese, E. A. Debbia, E. Tonoli, L. Gualco, A. M. Schito, *J. Chemother.* **2002**, *14*, 554–561.
- [57] F. Foppen, O. Gribanovski-Sassu, *Biochim. Biophys. Acta Lipids Lipid Metab.* **1969**, *176*, 357–366.
- [58] K. Dahl, R. Biswas, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7838–7853.
- [59] N. Nijegorodov, W. Downey, M. Danailov, *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, *56*, 783–795.
- [60] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (Hrsg.: J. R. Lakowicz), Science+Business Media, LLC, 3. Aufl., **2006**, S. 954.
- [61] PhotochemCAD, <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/>.
- [62] J. L. Baudour, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 935–949.
- [63] R. Glaser, L. R. Dendi, N. Knotts, C. L. Barnes, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 291–300.
- [64] C. Burmester, Diss., Technische Universität Clausthal, **2004**.
- [65] Z.-Q. Liu, M. Shi, F.-Y. Li, Q. Fang, Z.-H. Chen, T. Yi, C.-H. Huang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5481–5484.
- [66] Z. Zhou, F. Li, T. Yi, C. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6633–6636.
- [67] F. J. Duarte in *High Power Dyes Lasers*, (Hrsg.: F. J. Duarte), Springer Series in Optical Sciences 65, Springer Verlag, New York, **1991**, Kap. 1, S. 1–6.
- [68] C. R. Tallmann, R. A. Tennant in *High Power Dyes Lasers*, (Hrsg.: F. J. Duarte), Springer Series in Optical Sciences 65, Springer Verlag, New York, **1991**, Kap. 4, S. 93–142.
- [69] *High Power Dye Lasers*, (Hrsg.: F. J. Duarte), Springer Verlag, New York, **1991**.
- [70] J. Shinar, V. Savvateev in *Organic Light Emitting Devices: A Survey*, (Hrsg.: J. Shinar), Springer-Verlag, New York, **2004**, Kap. 1, S. 1–41.
- [71] Lichtausbeuten, <http://www.hellux.de/de/intelligente-stadtbeleuchtung/leuchtmittel-lichtausbeute/>.
- [72] Lichtausbeuten, http://www.lgchem.co.kr/lgchemoled/LGOLED_02_03.jsp.
- [73] Chromophore (IUPAC-Definition), <http://goldbook.iupac.org/C01076.html>.
- [74] Auxochrome (IUPAC-Definition), <http://goldbook.iupac.org/A00536.html>.

- [75] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 8. Aufl., **2012**, S. IX, 499.
- [76] Autorenkollektiv, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, (Hrsg.: H. G. O. Becker), WILEY-VCH, 20., bearb. und erw. Aufl., korrigierter Nachdr., **1999**, S. 793.
- [77] Luminophore (IUPAC-Definition), <http://goldbook.iupac.org/L03649.html>.
- [78] M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 846–850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834–838.
- [79] J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 229–236.
- [80] A. Freyberger in, *Toxikologie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, S. 127–148.
- [81] J. C. Collings, S.-Y. Poon, C. Le Droumaguet, M. Charlot, C. Katan, L.-O. Palsson, A. Beeby, J. A. Mosely, H. M. Kaiser, D. Kaufmann, W.-Y. Wong, M. Blanchard-Desce, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 198–208.
- [82] W.-L. Jia, D.-R. Bai, T. McCormick, M. Liu, Qin-Deand Motala, R.-Y. Wang, Y. Seward, Coreyand Tao, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 994–1006.
- [83] C. Gärtner, Diss., Technische Universität Clausthal, **2006**.
- [84] M. Oda, Y. Kanao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3765–3766.
- [85] O. Mongin, L. Porrès, M. Charlot, C. Katan, M. Blanchard-Desce, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1481–1498.
- [86] C. W. Spangler, R. K. McCoy, A. A. Dembek, L. S. Sapochak, B. D. Gates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 151–154.
- [87] H. J. Shine, J. T. Chamness, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1232–1236.
- [88] M. Oda, T. Kawase, H. Kurata, *Org. Synth.* **1996**, *73*, 240.
- [89] J. Dale, P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 359–360.
- [90] P. Courtot, O. Le Goff-Hays, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3401–3402.
- [91] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390.
- [92] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.

- [93] C. Amatore, A. Jutand in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Bd. 1*, (Hrsg.: E.-I. Negishi), Wiley Interscience, New York, **2002**, Kap. III.2.19, S. 943–972.
- [94] J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Synlett* **1999**, 114–116.
- [95] N. Detzer, O. Burkhard, H. Schaffrin, W. Liptay, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1129–1141.
- [96] P. Courtot, S. Kinastowski, H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 489–494.
- [97] E. Müller, G. Sok, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 1990–1992.
- [98] W. von E. Doering, A. A.-R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1365–1368.
- [99] H.-D. Scharf, G. Zoche, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2478–2480.
- [100] Z.-Q. Liu, Q. Fang, D.-X. Cao, D. Wang, G.-B. Xu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2933–2936.
- [101] Z.-Q. Liu, Q. Fang, D. Wang, D.-X. Cao, G. Xue, W.-T. Yu, H. Lei, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5074–5084.
- [102] S. Miljanić, L. Frkanec, Z. Meić, M. Žinić, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *5*, 1323–1334.
- [103] M. Charlot, L. Porres, C. D. Entwistle, A. Beeby, T. B. Marder, M. Blanchard-Desce, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 600–606.
- [104] S. Akiyama, K. Tajima, S. Nakatsuji, K. Nakashima, K. Abiru, M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2043–2051.
- [105] P. Ruggli, F. Lang, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 38–50.
- [106] C. M. Suter, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2733–2739.
- [107] A. G. Green, A. H. Davies, R. S. Horsfall, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, *91*, 2076–2083.
- [108] M. P. Coogan, M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2101–2107.
- [109] E. E. Aboujaoude, N. Collignon, P. Savignac, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 427–433.
- [110] A. Williams, R. A. Naylor, S. G. Collyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, *1*, 25–33.
- [111] Q. Jiang, M. Ryan, P. Zhichkin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6618–6620.
- [112] W. F. Bailey, M. R. Luderer, K. P. Jordan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2825–2828.
- [113] R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2358–2370.
- [114] D. Seebach, H. Neumann, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 847–853.

- [115] W. J. Trepka, R. J. Sonnenfeld, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 317–320.
- [116] A. Lebreton, J. Kallitsis, V. Héroguez, Y. Gnanou, *Macromol. Symp.* **2004**, *215*, 41–50.
- [117] M. Larheid, A. Hallberg in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Bd. 1*, (Hrsg.: E.-I. Negishi), Wiley Interscience, New York, **2002**, Kap. IV.2, S. 1133–1178.
- [118] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526.
- [119] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1971**, *44*, 581.
- [120] Chemie-Nobelpreis 2010, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/.
- [121] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- [122] F. M. Stiemke, Diss., Technische Universität Clausthal, **2007**.
- [123] S. Bräse, A. de Meijere in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Bd. 1*, (Hrsg.: E.-I. Negishi), Wiley Interscience, New York, **2002**, Kap. IV.1, S. 1123–1132.
- [124] T. Takahashi, T. Doi in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Bd. 1*, (Hrsg.: E.-I. Negishi), Wiley Interscience, New York, **2002**, Kap. IV.4, S. 1449–1462.
- [125] B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 1673–1677.
- [126] C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278.
- [127] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priermeier, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51–60.
- [128] C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. M'Barki, L. Mottier, *Organometallics* **1993**, *12*, 3168–3178.
- [129] C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1995**, *14*, 1818–1826.
- [130] C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605–5614.
- [131] C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375–8384.

- [132] E.-I. Negishi in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Bd. 1, (Hrsg.: E.-I. Negishi), Wiley Interscience, New York, **2002**, Kap. II.3, S. 127–211.
- [133] B. M. Trost, E. D. Edstrom, M. B. Carter-Petillo, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4489–4490.
- [134] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585–9595.
- [135] R. Faust, B. Göbelt, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 90–93.
- [136] J. Hassan, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 857–858.
- [137] M. D. Cliff, S. G. Pyne, *Synthesis* **1994**, *7*, 681–682.
- [138] F. R. S. Clark, R. O. C. Norman, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 121–125.
- [139] M. Brenda, A. Knebelkamp, A. Greiner, W. Heitz, *Synlett* **1991**, *11*, 809–810.
- [140] G. Dyker, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 234–238.
- [141] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113–10130.
- [142] R. C. Larock, W. H. Gong, B. E. Baker, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2603–2606.
- [143] A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4867–4871.
- [144] K. Alder, H. A. Dortmann, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1492–1498.
- [145] R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen, W. Hechtel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5215–5219.
- [146] G. Buemi, F. Zuccarello, D. Grasso, *J. Mol. Struct.* **1977**, *42*, 195–226.
- [147] F. Anet, I. Yavari, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4221–4224.
- [148] E. Vogel, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 829–839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 1–11.
- [149] E. Vogel, O. Roos, K.-H. Disch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *653*, 55–66.
- [150] T. Mukai, H. Kubota, T. Toda, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3581–3585.
- [151] M. Orena, *Methods of Organic Chemistry, Stereoselective Synthesis*, Bd. E 21 e, (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, New York, Editional and Supplementary Volumes to the 4th Edition, **1995**, Kap. 7.2.10.3.7. S. 5510–5514.
- [152] N. V. Shinkarenko, V. B. Aleskovskii, *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 220–231.
- [153] P. Lechtken, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, *8*, 11–16.

- [154] E. Hatzakis, I. Opsenica, B. A. Solaja, M. Stratakis, *Arkivoc* **2007**, 8, 124–135.
- [155] I. Opsenica, D. Opsenica, M. Jadranin, K. S. Smith, W. K. Milhous, M. Stratakis, B. Šolaja, *J. Serb. Chem. Soc.* **2007**, 72, 1180–1190.
- [156] H. B. Knight, D. Swern, *Org. Synth.* **1954**, 34, 90.
- [157] N. D. Zelinsky, G. S. Pawlow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1933**, 66, 1420–1422.
- [158] A. C. Cope, F. A. Hochstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2515–2520.
- [159] S. P. Wasik, W. Tsang, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 2970–2976.
- [160] F. C. den Boer, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1964**, 205, 308–313.
- [161] P. Valente, T. D. Avery, D. K. Taylor, E. R. T. Tiekink, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 274–282.
- [162] R. K. Geivandov, E. I. Kovshev, *Russ. J. Org. Chem.* **1981**, 17, 461–470.
- [163] Y. Zhang, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1855–1862.
- [164] T. Kaiho, K. San-nohe, S. Kajiya, T. Suzuki, K. Otsuka, T. Ita, J. Kamiya, M. Maruyama, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 351–357.
- [165] A. P. Thaler, Diss., Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **1991**.
- [166] A. Loupy, B. Thchoubar, *Salt effects in Organic and Organometallic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1. Aufl., **1992**, Kap. 3, S. 55–71.
- [167] C. Pramanik, G. P. Miller, *Molecules* **2012**, 17, 4625–4633.
- [168] V. H. Gessner, T. D. Tilley, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1154–1157.
- [169] D. F. Perepichka, M. Bendikov, H. Meng, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10190–10191.
- [170] V. Lecomte, E. Stéphan, F. Le Bideau, G. Jaouen, *Tetrahedron* **2003**, 59, 2169–2176.
- [171] A. G. Giumanini, G. Lercker, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3756–3760.
- [172] J. R. L. Smith, J. M. Linford, L. C. McKeer, P. M. Morris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 6, 1099–1105.
- [173] J. Diekman, J. B. Thomson, C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3904–3919.
- [174] X. Creary, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5026–5030.
- [175] A. Mendel, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 97–99.

- [176] R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, *5*, 1916–1917.
- [177] D. W. Allen, J. P. Mifflin, P. J. Skabara, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 293–298.
- [178] T. Harder, P. Wessig, J. Bendig, R. Stösser, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6580–6588.
- [179] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57.
- [180] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [181] T. Pinho e Melo, *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 681–697.
- [182] F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523–575.
- [183] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.
- [184] D. G. Wittig, D. H. Pommer (Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft), *dt. Pat.*, DBP954247 (Ludwigshafen/Rhein), **13. Dez. 1956**.
- [185] Chemie-Nobelpreis 1979, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/press.html.
- [186] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1967**, *708*, 1–35.
- [187] J. Wadsworth, William S., *Org. React.* **1977**, *25*, 73–253.
- [188] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61–63.
- [189] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499–2505.
- [190] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738.
- [191] J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87–99.
- [192] S. B. Hanna, P. H. Ruehle, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3882–3885.
- [193] M. Oki, H. Kunimoto, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 1463–1471.
- [194] T.-S. Kam, T.-M. Lim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 147–150.
- [195] E. Buncel, B. C. Menon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3499–3507.
- [196] A. G. Green, J. Baddiley, *J. Chem. Soc. Trans.* **1908**, *93*, 1721–1726.
- [197] Bordwell pKa Table (Acidity in DMSO), <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>.
- [198] D. F. DeTar, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7205–7212.
- [199] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3295–3299.
- [200] J. S. Muspratt, A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1845**, *54*, 1–29.

- [201] N. Zinin, *J. Prakt. Chem.* **1842**, 27, 140–153.
- [202] C. E. Ingham, G. C. Hampson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 981–986.
- [203] R. H. Birtles, G. C. Hampson, *J. Chem. Soc.* **1937**, 10–15.
- [204] O. L. Brady, J. N. E. Day, C. V. Reynolds, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2264–2266.
- [205] H. Limpricht, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1898**, 303, 274–289.
- [206] J.-F. Rontani, V. Grossi, *Eur. Mass Spectrom.* **1995**, 1, 591–593.
- [207] A. A. Bothner-By, R. K. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3451–3455.
- [208] L. T. Drummond, *Edin. J. Sci.* **1826**, 5, 319–322.
- [209] Annagelb, fluoreszierendes Uranglas, <http://www.pressglas-korrespondenz.de/aktuelles/pdf/pk-2000-2w-sg-annagelb-eleonorengruen-uran.pdf>.
- [210] C. G. Camara, J. V. Escobar, J. R. Hird, S. J. Putterman, *Nature* **2008**, 455, 1089–1092.
- [211] P. Bamfield, *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1. Aufl., **2001**, S. 374.
- [212] S. Dufresne, M. Bourgeaux, W. G. Skene, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1166–1177.
- [213] Lumineszenz von Mineralien,
<http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/mineralien.htm> [last accessed on 05-07-2011].
- [214] G. G. Stokes, English, *Phil. Trans. R. Soc. (London)* **1852**, 142, 463–562.
- [215] Kashas Regel (IUPAC-Definition), <http://goldbook.iupac.org/K03370.html>.
- [216] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 437, 55–75.
- [217] L. Stryer, *Ann. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819–846.
- [218] S. Hashimoto, K. Kano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 549–553.
- [219] Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jové, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. J. Taylor, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S.-Y. Poon, W.-Y. Wong, C. Jardin, S. Fathallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2758–2771.
- [220] J. C. Roberts, J. A. Pincock, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1480–1492.
- [221] A. K. Singh, M. Darshi, S. Kanvah, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 464–471.
- [222] A. A. Kubicki, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 483, 268–272.

- [223] Y.-X. Zhang, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5846–5856.
- [224] R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6291–6315.
- [225] J. M. Rodier, A. B. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10791–10795.
- [226] J. Saltiel, T. R. S. Krishna, K. Laohhasurayotin, Y. Ren, K. Phipps, P. H. Davis, W. A. Yee, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2120–2129.
- [227] W. A. Yee, S. J. Hug, D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2164–2169.
- [228] Y.-K. Song, K.-H. Lee, W.-S. Hong, S.-Y. Cho, H.-C. Yu, C.-M. Chung, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1380–1386.
- [229] C. D. Entwistle, J. C. Collings, A. Steffen, L. O. Palsson, A. Beeby, D. Albesa-Jove, J. M. Burke, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, J. A. Mosely, S.-Y. Poon, W.-Y. Wong, F. Ibersiene, S. Fathallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7532–7544.
- [230] S. A. Lee, S. Hotta, F. Nakanishi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1827–1833.
- [231] W. L. E. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Science, 5. Aufl., **2003**.
- [232] E. Stahl, H. Vollmann, *Talanta* **1965**, *12*, 525–528.
- [233] R. P. Evershed, E. D. Morgan, L. D. Thompson, *J. Chromatogr. A* **1982**, *237*, 350–354.
- [234] C. E. Janßen, N. Krause, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2322–2329.
- [235] M. C. Hong, Y. K. Kim, J. Y. Choi, S. Q. Yang, H. Rhee, Y. H. Ryu, T. H. Choi, G. J. Cheon, G. I. An, H. Y. Kim, Y. Kim, D. J. Kim, J.-S. Lee, Y.-T. Chang, K. C. Lee, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 7724–7730.
- [236] J. Marquet, M. Moreno-Mañas, P. Pacheco, M. Prat, A. R. Katritzky, B. Brycki, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5333–5346.
- [237] G. Cheng, M. Luo, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2519–2523.
- [238] J.-X. Wang, K. Wang, L. Zhao, H. Li, Y. Fu, Y. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1262–1270.
- [239] M. C. Davis, T. J. Groshens, *Synth. Commun.* **2010**, *41*, 206–218.
- [240] J. L. Gage, H. A. Kirst, D. O’Neil, B. A. David, C. K. Smith, S. A. Naylor, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 4083–4091.

- [241] K. Kobayashi, A. Sasaki, Y. Kanno, H. Suginome, *Tetrahedron* **1991**, 47, 7245–7258.
- [242] Z. Xuqing, H. H. Rae, H. Cuifen, J. D. L. S. Zhuhua (Johnson & Johnson), *US-Pat.*, 2010267689 (A1), **21. Okt. 2010**.
- [243] R. M. Cory, J. R. Walker, P. D. Zabel, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 799–807.
- [244] D. C. Magri, M. S. Workentin, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1698–1709.
- [245] Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, M. Iyoda, *Chem. Commun.* **2005**, 411–413.
- [246] G. H. Posner (J. H. University), *US-Pat.*, 5817692 (Baltimore, Md.), **6. Okt. 1998**.
- [247] W. O. Jones, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1808–1813.
- [248] H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2302–2306.
- [249] H. Hopf, J. Hucker, L. Ernst, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1891–1904.
- [250] H. France, I. M. Heilbron, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1364–1375.
- [251] N. K. Wilson, R. D. Zehr, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1184–1188.
- [252] E. Bergmann, J. Hervey, *Chem. Ber.* **1929**, 62, 893–916.
- [253] I. Sapountzis, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2445–2454.

E. Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit, die Überlassung des faszinierenden Themas und die Unterstützung insbesondere in der Endphase der Arbeit.

Prof. Dr. Eike Hübner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats. Ich danke dem Berechnungs-Team unter seiner Leitung für die Anfertigung der DFT-Rechnungen und den Mut, die Computer auch mal 20 Tage an einem Molekül rechnen zu lassen.

Ich danke John Basada aus dem Arbeitskreis von Prof. Ihsan Erden von der San Francisco State University für die Synthesen der Endoperoxide.

Dr. Jan Namyslo und dem NMR-Team danke ich für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Messungen, selbst mit kleinen Substanzmengen.

Prof. Dr. Andreas Schmidt und dem MS-Team danke ich für die Aufnahme der ESI- und EI-MS-Spektren.

Ei porro autem copiosis pro laboribus linguam commode dictis Latinam ad me moventi gratias habeo. Et vero iucunda erant. Ἐγχειρίδιον Ἑλληνικῶν λόγων ἐν τό πῆγμα σὸν ἑώρακα.

Für die Messung der hochaufgelösten Massenspektren danke ich dem Massenspektrometriezentrum der Leibniz-Universität Hannover unter der Leitung von Dr. Gerald Dräger.

Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren danke ich Dr. Jörg Adams und Annika König aus dem Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal.

Ich danke Dr. Mimoza Gjokaj für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalyse.

Bärbel Bergmann und Dr. Ingrid Müller von Bernhard-Nocht-Institut danke ich für die Bestimmung der antiplasmodialen Aktivitäten der Endoperoxide.

Marko Spillner, Maik Weigert und den Azubis unter der Leitung von Stephan Pollmann danke ich für die Unterstützung bei der synthetischen Arbeit.

Ich danke meinen Kollegen für das gute Arbeitsklima und die Anregungen, wenn mir die Ideen ausgingen.

Dem Kaffeeraum danke ich für den Spaß neben der Arbeit. Ich habe jetzt ein neues Hobby.
:D

Ich danke den zahlreichen an der Anfertigung dieser Arbeit beteiligten Valenzelektronen. Sie ließen sich jederzeit von mir herumschubsen und ermöglichten mir Reaktionen, bei denen nicht ganz auszuschließen war, dass eventuell in Spuren Produkt entstanden sein könnte.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die auch in schwierigen Zeiten ein offenes Ohr für mich hatten.