

4. Synthese und Photocyclisierung makrocyclischer Stilbenderivate

Im folgenden wird die Synthese der Bisbenzaldehyde **138** aus den Diolen **136** und Hydroxybenzaldehyd **137** beschrieben. Diese dienen als Ausgangsmaterialien für die Titan-induzierte reduktive Kupplung (McMurry-Reaktion) zu den Stilbenderivaten **145**, die ihrerseits geeignete Edukte für die photochemischen Cyclisierungen zu Phenanthrenen sein sollten.

4.1 Synthese der substituierten Benzaldehyde

Die für die McMurry-Reaktion benötigten Bisbenzaldehyde können auf einfachem Weg in ein oder zwei Schritten aus den entsprechenden Alkoholen **136** durch Umsetzung mit 3-Hydroxybenzaldehyd (**137**) in guten Ausbeuten hergestellt werden (**Abb. 4.1-1**). Dabei ist der Syntheseweg über den Sulfonsäureester^[101] **139**, mit dem Tosylat als Nucleofug in der anschließenden Substitutionsreaktion, eine deutliche Verbesserung zu Literatur-bekanntem Wegen, in denen das entsprechende Bromid^[102] oder Iodid^[103] verwendet wurde. Die in einem

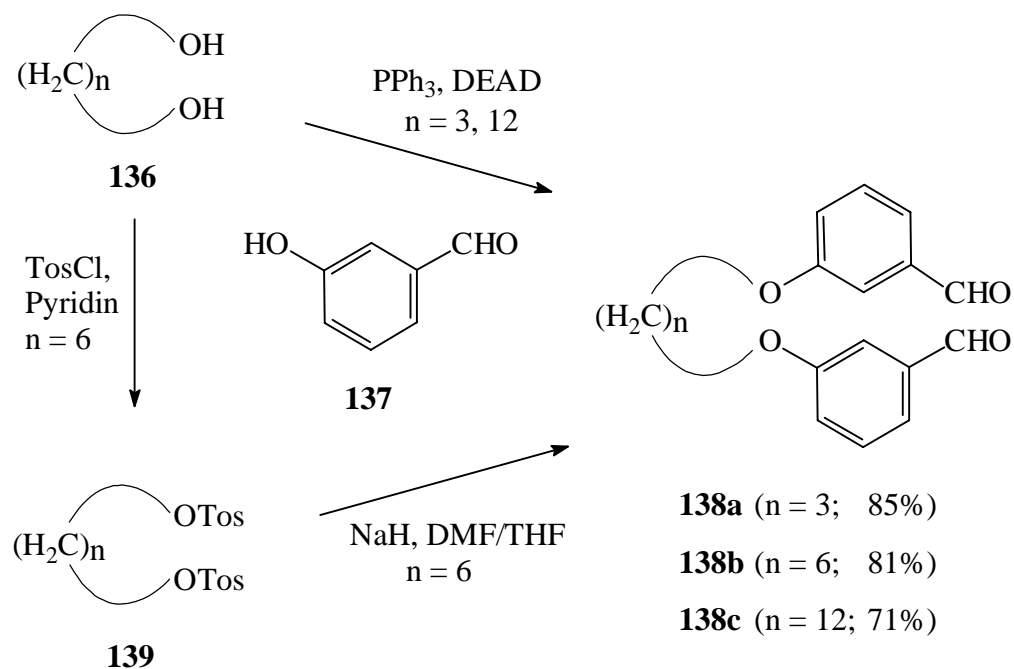


Abbildung 4.1-1: Synthese der alkandiyilverknüpften Bisbenzaldehyde **138**

Schritt unter Mitsunobu-Bedingungen^[56a, 104] durchführbare Synthese geht vom Alkohol aus und scheint in Bezug auf die Gesamtausbeute überlegen.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Aldehyde **138a** und **138b** stimmen mit den Literaturangaben^[105, 106] überein.

Der symmetrische Aldehyd **138c** wird neben den sechs sich teilweise überlagernden 4H-Signalen zwischen $\delta = 1.30$ und $\delta = 4.01$ ppm vor allem durch das 2H-Singulett der Aldehydfunktion bei $\delta = 9.97$ ppm (¹³C-NMR-Spektrum: $\delta = 192.21$ ppm, Dublett) charakterisiert. Die starke Bande im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 1680$ cm⁻¹ für die Carbonylfunktion in Verbindung mit dem Molekülionenpeak bei $m/z = 410$ sind weitere Charakteristika von **138c**.

4.2 Synthese der Stilbenderivate

Abbildung 4.2-1 verdeutlicht die Verwandtschaft von Pinakolkupplung und McMurry-Reaktion, da aus zwei Aldehyden oder Ketonen konkurrierend entweder das Pinakol oder das entsprechende Alken erhalten werden kann. Die Chemo Selektivität der titaninduzierten Kupplung kann einerseits über komplexierende Additive^[20], die die Elektronendichte des niedervalenten Titans ändern, beeinflusst werden. Andererseits kann, wie in diesen Arbeiten geschehen, durch die Reaktionstemperatur steuernd eingegriffen werden^[17b, 101].

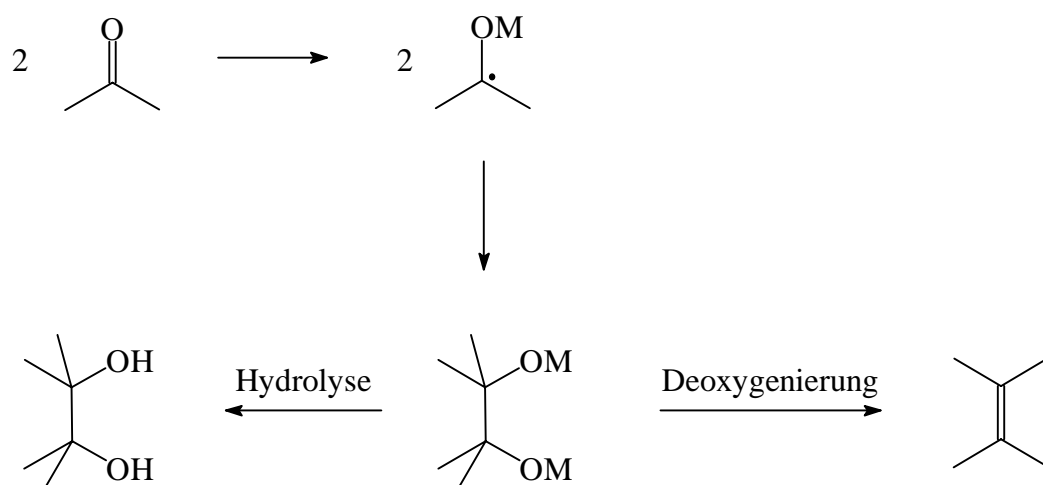


Abbildung 4.2-1: McMurry-Reaktion contra Pinakolkupplung

Während eine Reaktionsführung bei hoher Temperatur (z. B. in siedendem THF) im allgemeinen zum Alken führt, wird bei niedrigen Temperaturen (z. B. 0°C) die Pinakolbildung favorisiert. Der Mechanismus der McMurry-Reaktion mit Titan-tetrachlorid und Zink als Reagenzien ist zwar nicht abschließend geklärt, da aber Pinakole unter geeigneten Reaktionsbedingungen ebenfalls zum Alken reagieren, gilt es als gesichert, daß das metallierte Pinakol ein Zwischenprodukt darstellt^[107, 17b]. Offensichtlich reicht die Aktivierungsenergie bei tiefer Temperatur nicht aus, um die C-O-Bindungen zu spalten, die das Alken bilden würde (Deoxygenierung). Die Hydrolyse des metallierten Pinakols liefert abschließend die 1,2-Dihydroxyverbindung.

Der von *Lectka*^[108] formulierte Mechanismus der McMurry-Reaktion ist in **Abbildung 4.2-2** dargestellt.

Im ersten Schritt koordiniert der Carbonylsauerstoff an die Titanoberfläche. Diese muß nicht notwendigerweise aus dem ungeladenen Titan bestehen, Titan-(II) ist beispielsweise völlig analog in der Lage diese Reaktionssequenzen zu durchlaufen^[109]. Beim zweiten Schritt organisieren sich die Substituenten und die reagierenden Ketylradikale nähern sich dadurch soweit an, daß sie unter Ausnutzung des Templateffektes, *cis* bzw. *trans* zueinander angeordnet, kombinieren (Schritt 3). Die *trans*-Anordnung sollte aufgrund der geringeren sterischen Hinderung des Systems energieärmer und somit bevorzugt sein. Dieser Effekt kann durch elektronische Wechselwirkungen noch verstärkt werden. Kommt es aufgrund der Verknüpfung der beiden Carbonyle zu einer intramolekularen Reaktion, muß der mit der Metalloberfläche im ersten Schritt gebildete Cyclus eine ausreichende Größe besitzen, um die entsprechende *trans*-Anordnung zu ermöglichen. Bis zu diesem Punkt verläuft die Reaktion analog der Titan-induzierten Pinakolkupplung. Erfolgt die Reaktion bei tiefen Temperaturen, so kann sie im allgemeinen auf dieser Stufe angehalten werden. Dies ist möglich, wenn die nötige Aktivierungsbarriere für den Folgeprozeß bei dieser Temperatur nicht überwunden werden kann. Die Hydrolyse dieser Zwischenstufe führt abhängig von der Organisation der Substituenten zu *syn*- und *anti*-Diolen.

Der vierte und fünfte Schritt ist die sukzessive Deoxygenierung. Die durch homolytische Bindungsspaltung zwischen einer C-O-Bindung entstandenen radikalische Zwischenstufe kann um die C-C-Einfachbindung rotieren und somit ebenfalls zur Isomerisierung bezüglich der Doppelbindungskonfiguration beitragen. Da die beiden C-O-Bindungsbrüche aber nahezu konzertiert verlaufen^[17b] und die Kombination des intermediären Diradikals schnell sein sollte, spielt diese

Möglichkeit eine untergeordnete Rolle.

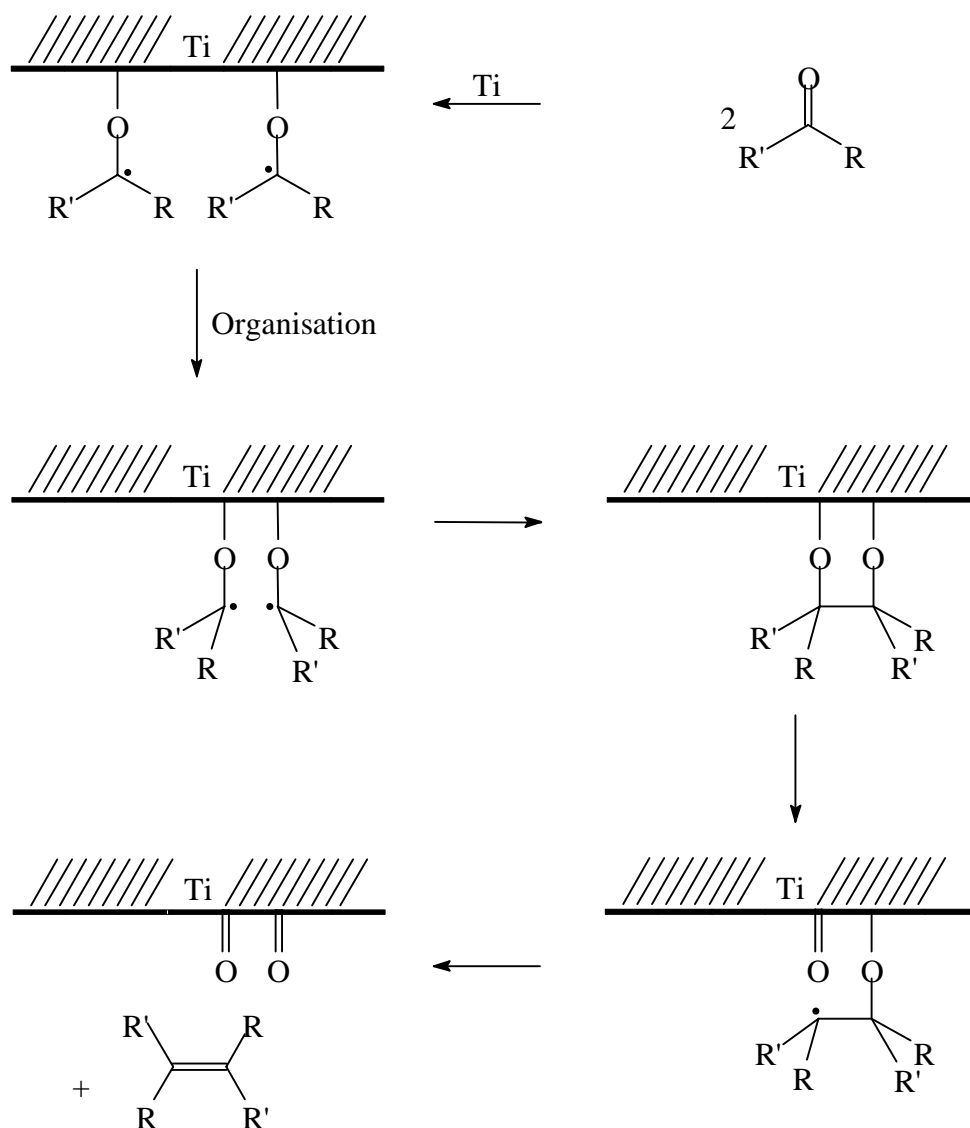


Abbildung 4.2-1: Reaktionsablauf der McMurry-Reaktion nach *Lecta*^[108]

Man erhält somit bei der Reaktion von **138b** bei 0°C ausschließlich (93%) die entsprechenden syn- und anti-Diole^[27, 110].

Bei der Reaktion in siedendem THF hingegen gelangt man zu den entsprechenden isomeren Stilbenderivaten (**145a-c**, **144**). Diese werden in Abhängigkeit der Länge der verbrückenden Kette in guten Ausbeuten isoliert (64% bzw. 65% für **145a** bzw. **145c**, 95% für **145b**). Die Ausbeute ist wahrscheinlich um den Anteil der intermolekularen Reaktion unter Bildung polymeren Materials vermindert. Im Fall der kurzen (Dioxapentandiyl-), sowie der recht langen (Dioxatetradecandiyl-) Brücke ist die Polymerbildung höher als bei dem Derivat mit der Dioxaoctandiyl-Kette.

Diverse Arbeiten u. a. von Fürstner et al.^[111] sowie eigene Ergebnisse zeigen, daß bei intermolekularen Kupplungen in einfachen Fällen (z. B. bei Aldehyden wie Benzaldehyd^[17a, 112], 2- oder 3-Methoxybenzaldehyd (**140**)^[17c], **Abb. 4.2-3**) deutliche Bevorzungen des thermodynamisch begünstigten *trans*-Produktes erhalten werden. Vermutlich ordnen sich im Verlauf der Organisation die Substituenten aufgrund der sehr unterschiedlichen Raumbedarfs (Methoxyphenylgruppe gegenüber Wasserstoffatom) *anti* zueinander an. Diese Konfiguration wird so beibehalten, daß bei der Deoxygenierung ausschließlich das *trans*-Produkt entsteht.

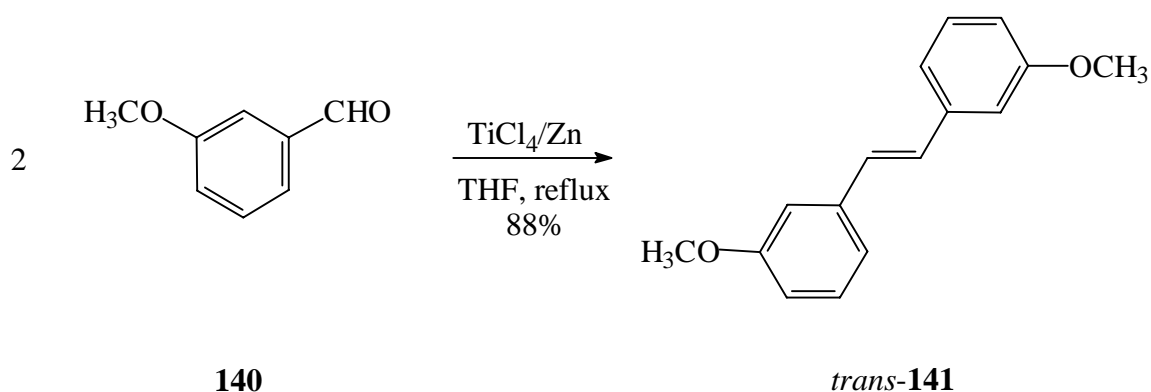


Abbildung 4.2-3: McMurry-Reaktion mit 3-Methoxybenzaldehyd (**140**) liefert ausschließlich *trans*-3,3'-Dimethoxystilben (*trans*-**141**).

Im Fall der intramolekularen Variante ergibt sich ein verändertes Bild. Das Endergebnis der reduktiven Kupplung ist ein Cyclophan, wobei die Länge der Brücke für das zu bildende geometrische Isomer entscheidend ist. Grützmaker et al.^[18] zeigten am Beispiel von *meta*-

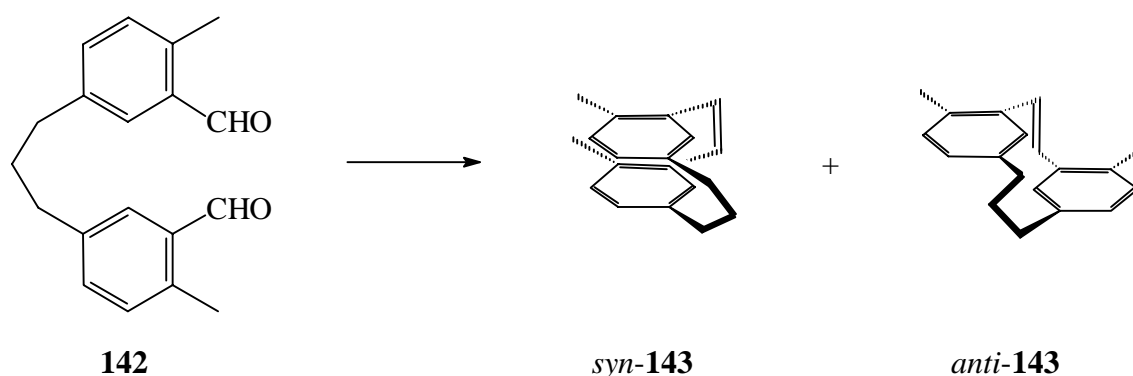


Abbildung 4.2-4: McMurry-Reaktion zu *syn*- und *anti*-Cyclophanen **143**

Cyclophanen, daß bei kurzen Brücken (s. **Abb. 4.2-4**) ausschließlich das *cis*-Isomer **143** gebil-

Konformere möglich. Der Vergleich zu eigenen Ergebnissen zeigt, daß derartige Isomere bereits bei der Dioxapentandiyl-Kette nicht mehr auftreten (vgl. S. 113).

Sehr kurze Ketten verhindern also aufgrund der entstehenden Ringspannung die *trans*-Anordnung. Das zeigt sich ebenso deutlich im Fall des Dioxapentandiyl-verknüpften Biscarbaldehyds **138a**, welcher in 65% Ausbeute ausschließlich zum *cis*-Isomer *cis*-**145a** reagiert. Die Konfigurationsbestimmung der Doppelbindung gelingt über ¹H-NMR-Vergleiche mit dem Dioxaoctandiyl-verbrückten Produkt, dessen Konfiguration eindeutig aufgeklärt wurde (s. Kapitel **4.3**).

Die Bildung des Alkens **145a** aus dem Aldehyd **138a** wird durch IR, sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie über den Verlust der Carbonylfunktion detektiert. Die charakteristischen Signale für die Trimethyleneinheit im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 1.98$ ppm (quint, 2H) und $\delta = 3.98$ ppm (t, 4H) sowie die 4 aromatischen Signale belegen den Erhalt dieser Moleküleinheit.

Durch die Symmetrie der Stilbenderivate **145** wird jeweils für die beiden olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett erwartet. Dies steht mit den Ergebnissen im Einklang.

Das 2H-Singulett bei $\delta = 6.63$ ppm beim *cis*-**145a** ist für Protonen in dieser Umgebung typisch und zudem das Hauptmerkmal für die Zuordnung zum *cis*-Isomer. **Abbildung 4.2-6** zeigt die Analogie zum *cis*-**145b**.

Als Nebenprodukt (2%) fällt bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes das dimere Stilben **144** aus, in dem beide Doppelbindung *trans*-konfiguriert sind.

Die Bildung dieses Produktes erklärt sich dadurch, daß der Dialdehyd im ersten Schritt intermolekular kuppelt und erst im Folgeschritt intramolekular zum Makrocyclus schließt. Hier ist bei der Bildung der 26-gliedrigen Ringverbindung die *trans*-Konfiguration möglich und bevorzugt. Hierin zeigt sich wie bei offenkettigen Verbindungen die Tendenz, das thermodynamisch begünstigte *trans*-Stilben zu bilden.

Die Zuordnung der *trans*-Konfiguration zur Doppelbindung gelingt durch den Analogieschluß zum *trans*-Alken *trans*-**145b**. Das im Vergleich zum *cis*-Diol tieffeldverschobene 4H-Singulett bei $\delta = 7.07$ ppm ist für die hier besprochenen Olefine typisch.

Der im Vergleich zu *cis*-**145a** bei doppelt so großem *m/z*-Verhältnis detektierte Molekülionenpeak *m/z* = 504 belegt die Bildung des Dimers **144**. Aufgrund der Symmetrie zeigen sich in den

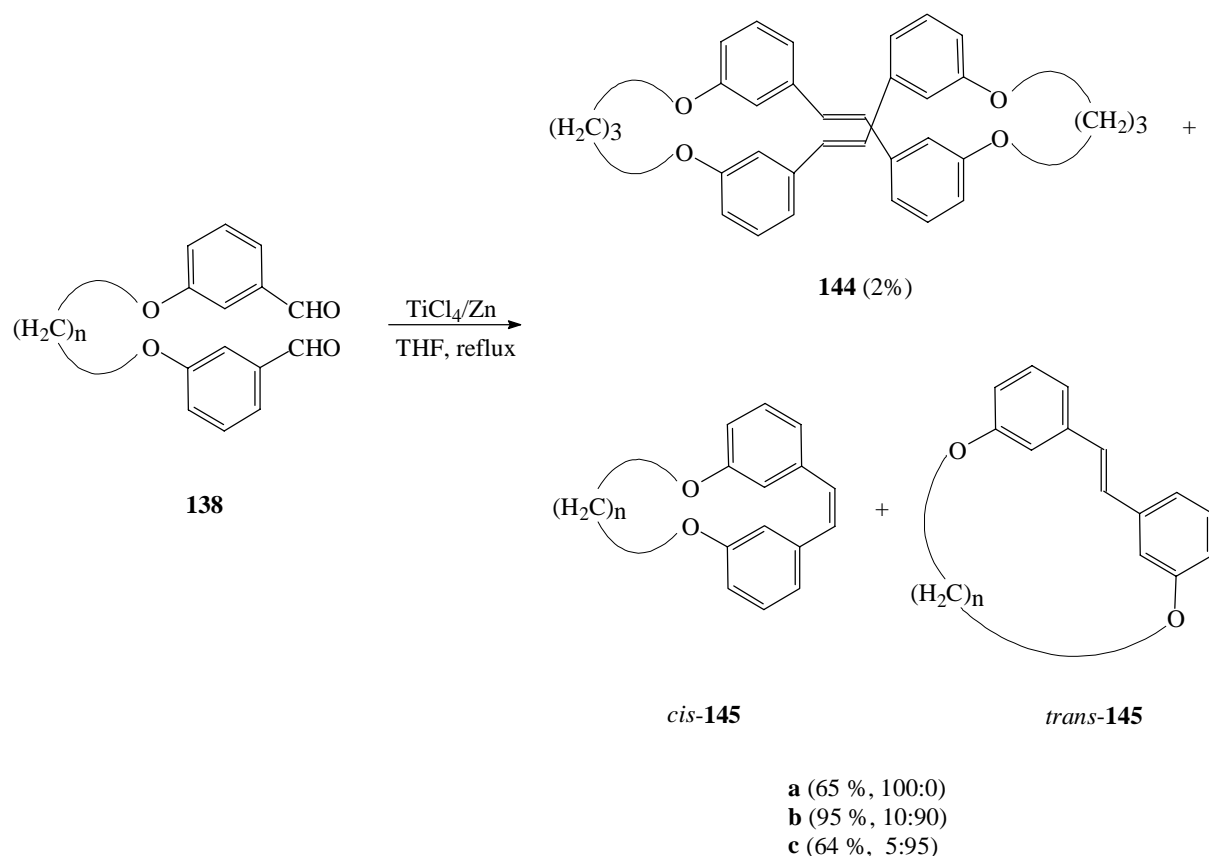


Abbildung 4.2-5: Reduktive Kupplung der Bisbenzaldehyde **138**

NMR-Spektren des Dimers die gleiche Anzahl Signale, wie man sie für das einfache Produkt erwartet (**Abb. 4.2-6** und **4.2-7**).

Die Dioxaoctandiyl-verbrückten Stilbene *cis-145b* und *trans-145b* werden in sehr guter Ausbeute (95%) im Verhältnis 10:90 erhalten^[27, 110], wobei das *trans*-Derivat *trans-145b* eindeutig überwiegt; ein klarer Unterschied zur Reaktion des Bisaldehyds **138a** mit der kürzeren Verbindungskette. Neben dem Einsatz in der Phenanthrensynthese dient das Hauptprodukt zur Strukturaufklärung der geometrischen Isomere (Kapitel **4.3**).

Bei dem längerkettigen $(\text{CH}_2)_{12}\text{O}_2$ -verbrückten Stilben erhält man unter analogen Reaktionsbedingungen ähnlich wie beim Dioxaoctandiyl-verbrückten Stilben die zwei isomeren Produkte in moderater Ausbeute. Das Verhältnis ist noch stärker zum *trans*-Produkt hin verschoben (*cis145c:trans145c* 5:95).

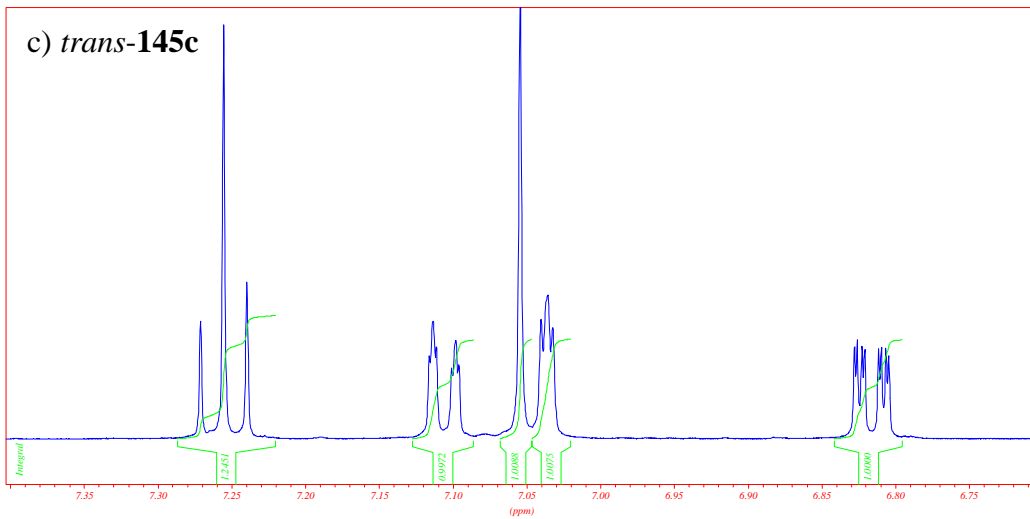
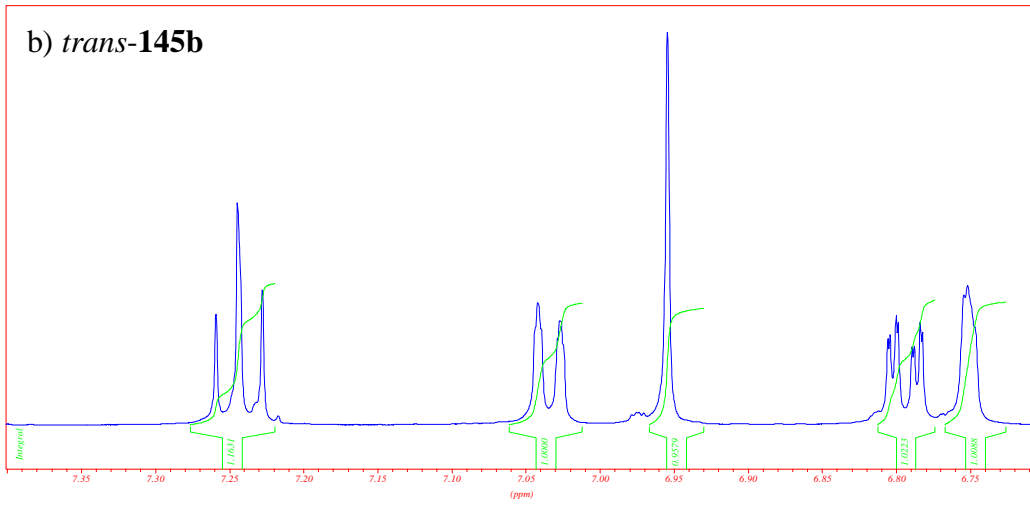
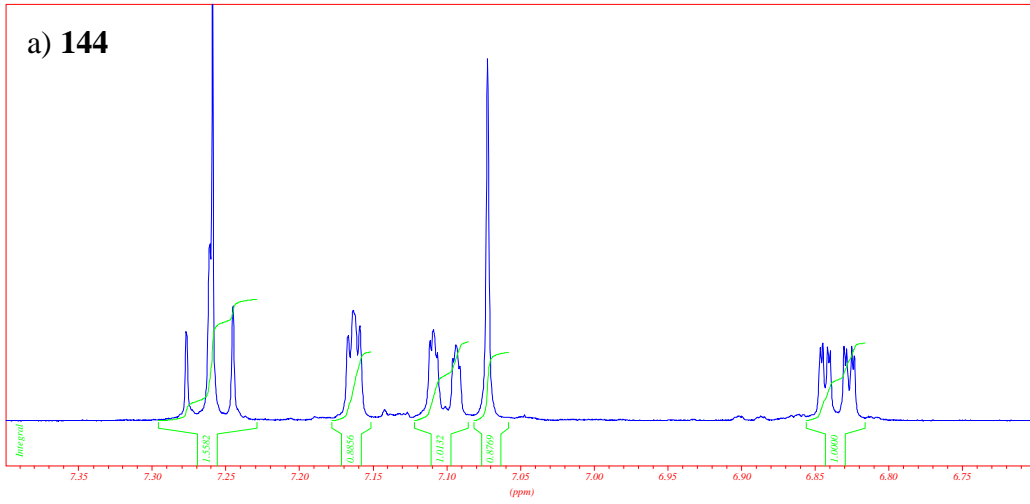
Die Reinigung des *cis*-Isomeren *cis*-**145c** erweist sich aufgrund der geringen Menge und des ähnlichen Chromatographieverhaltens der *trans*-Verbindung ($\Delta R_f = 0.08$) als schwierig. Die Identifikation gelingt aber NMR-spektroskopisch. Charakteristisch ist auch im Gemisch mit der *trans*-Verbindung das Singulett bei $\delta = 6.58$ ppm, das in Analogie zu den vorher beschriebenen Cyclophanen eindeutig dem *cis*-Produkt entspricht.

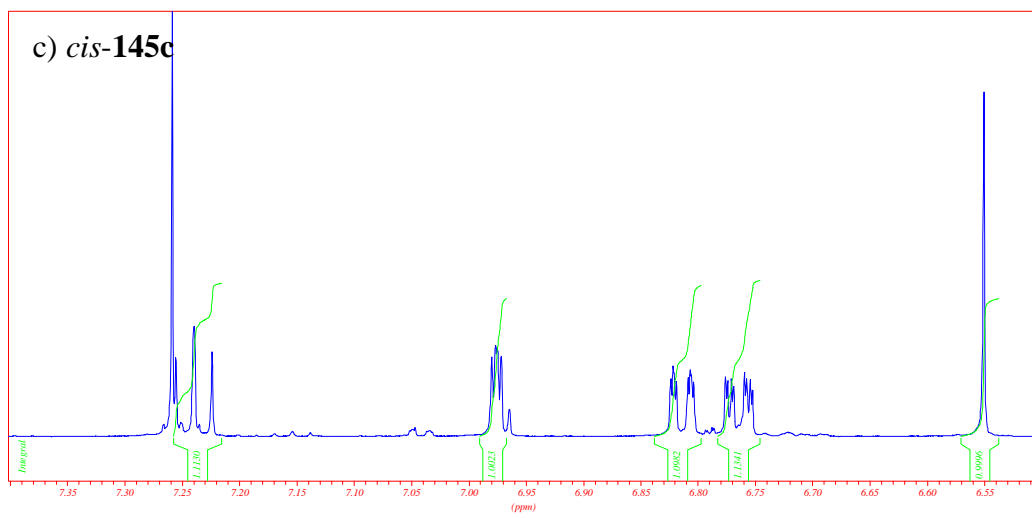
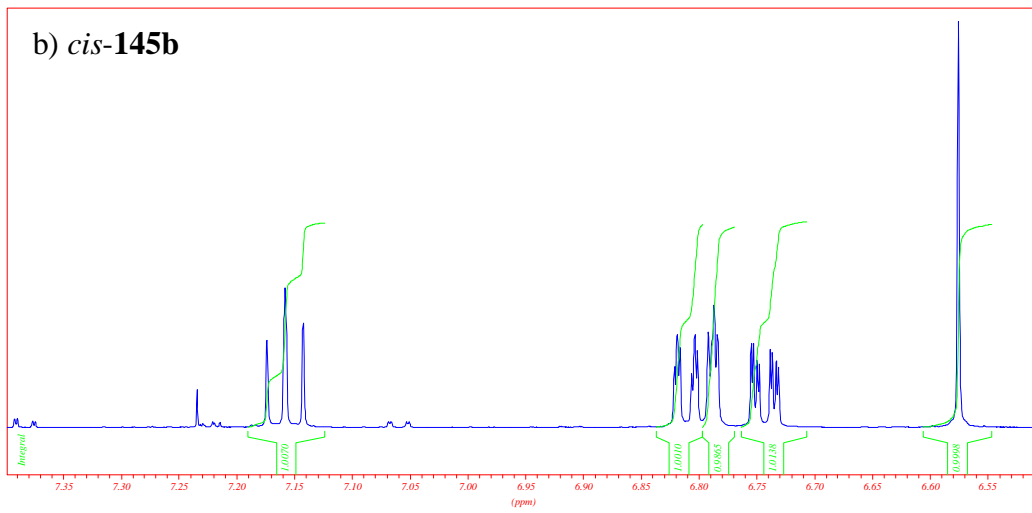
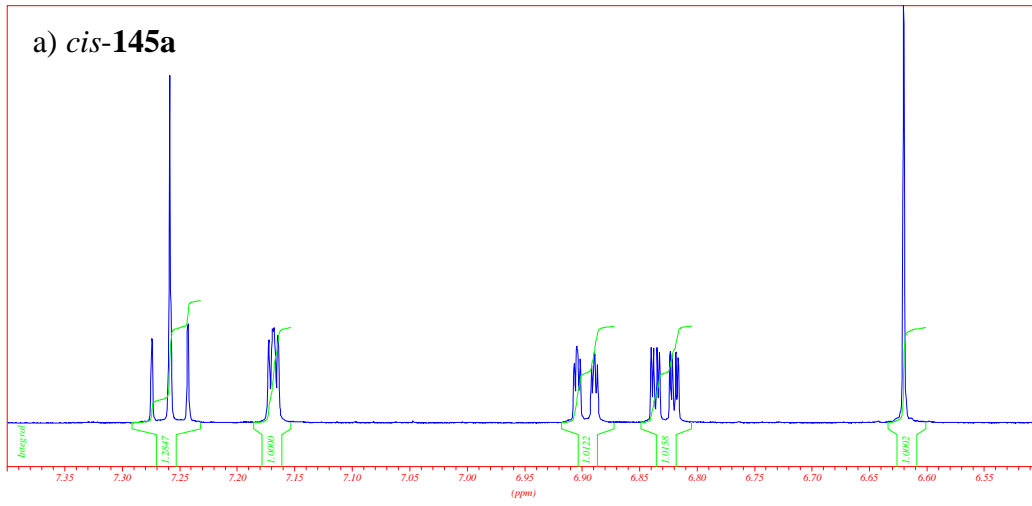
Das Hauptprodukt ist mit 61%iger Ausbeute das *trans*-1,4(1,3)-Dibenzena-5,18-dioxacyclooctadecaphan-2-en (*trans*-**145c**). Die Identifikation des Produktes als *trans*-Isomer gelingt durch Vergleich mit *trans*-**145b** anhand des 2H-Singuletts bei $\delta = 7.06$ ppm, welches durch Resonanz der symmetriebedingten Entartung der olefinischen Protonen entsteht. Die Symmetrie des Stilbens wird ebenso durch die im Vergleich zur Anzahl der Kohlenstoffatome halben Anzahl an NMR-Signalen ersichtlich.

Das Massenspektrum belegt die Molekülmasse durch den intensiven Molekülionenpeak bei $m/z = 378$, der gleichzeitig Basispeak ist.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in **Abbildung 4.2-6** und **4.2-7** zeigt also deutlich die Ähnlichkeit der homologen Stilbenisomere. Während das 2H-Singulett der *cis*-Isomere im Bereich um $\delta = 6.6$ ppm resoniert, liegt das Signal bei den *trans*-Stilbenen im Bereich von $\delta = 7.0$ ppm. Charakteristisch für das offenkettige *trans*-3,3'-Dimethoxyphenanthren ist das 2H-Singulett bei $\delta = 7.07$ ppm (ohne Abb.). Die chemische Verschiebung dieses Signals entspricht somit denen der cyclischen *trans*-Stilbene **145b**, **c** und **144**. Die leichte Hochfeldverschiebung beim Dioxaoctandiyl-verbrückten Stilben *trans*-**145b** ($\delta = 6.95$ ppm) läßt sich durch die größere Ringspannung und einem damit verbundenen größeren Diederwinkel zwischen den beiden Aromaten und der Doppelbindung erklären.

Auffällig ist die beträchtliche Änderung der chemischen Verschiebung der an C-2' und C-2'' gebundenen Wasserstoffatome bei den homologen geometrischen Isomeren mit der Vergrößerung des Ringes. Das kann durch die unterschiedliche Lage im positiven oder negativen Anisotropiebereich der komplementären Aromaten in Abhängigkeit von der Ringgröße erklärt werden. *Syn*- und *anti*-Konformere, wie sie von Grützmacher et al.^[18, 113] diskutiert werden, sind aufgrund des Betrages der Verschiebung und vor allem aufgrund der Größe der Ringe und der damit verbundenen konformativen Beweglichkeit, unwahrscheinlich.





4.3. Zuordnung der Alkene

Die eindeutige Zuordnung der *cis*- oder *trans*-Isomere **145** gelingt durch Derivatisierung am Beispiel der Dioxaoctandiyl-verbrückten Moleküle^[27, 110]. Dabei wird die über das entsprechende Dioxathiolan **146** bestimmte relative Konfiguration der Diole ausgenutzt. Setzt man das *trans*-Diol *trans*-**24b** ein, erhält man das racemische Dioxathiolan *rac-trans*-**146**, das *cis*-Diol führt zu einem diastereomeren Gemisch aus *meso-syn*- und *meso-anti*-Thiolan. Diese isomeren cyclischen Sulfite kann man anhand der 4'''- und 5'''-Wasserstoffatome im ¹H-NMR-Spektrum eindeutig unterscheiden.

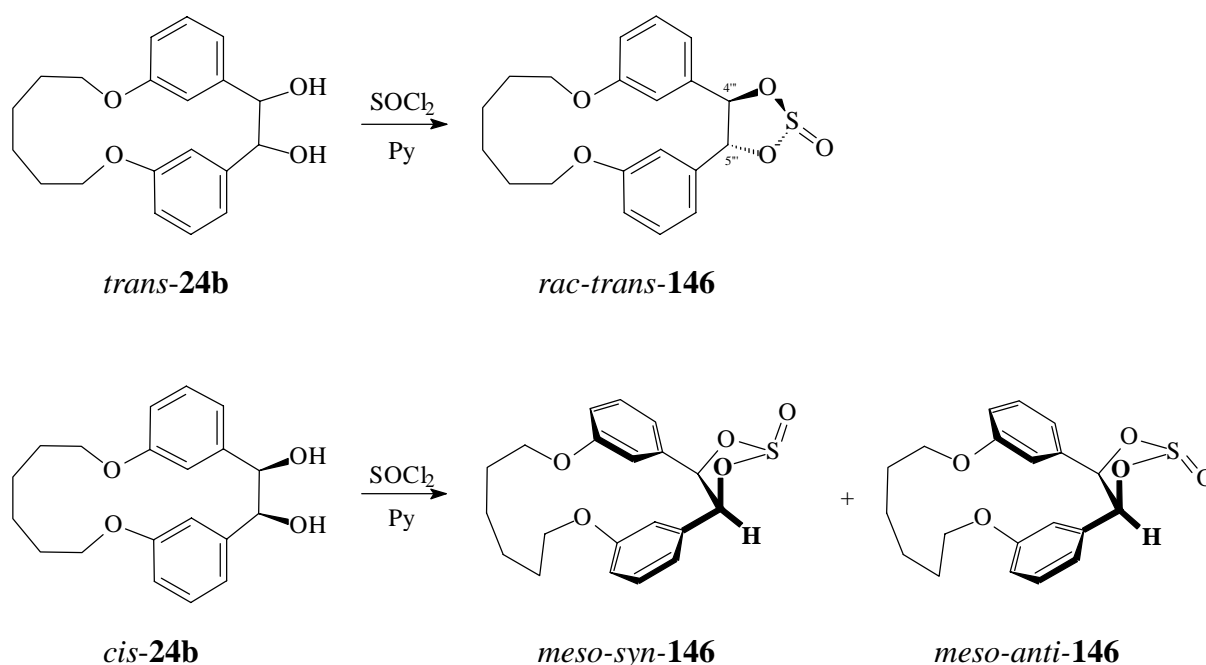


Abbildung 4.3-1: Konfigurationsbestimmung der diastereomeren Diole **24b** durch Umsetzung zu den entsprechenden Thiolanen **146**

Zur Bestimmung der geometrischen Isomere **145b** wurde das Hauptprodukt der Bildung der beiden Stilbene **145b** mit AD-mix β ^[54] umgesetzt. AD-mix β , eine Osmium-(VIII) enthaltende Mischung zur enantioselektiven katalytischen *cis*-Dihydroxylierung, führt ausschließlich zum *trans*-Diol. Durch die chirale Induktion des Katalysators erhält man das Diol (+)-*trans*-**24b**, wobei durch analytische HPLC mit Hilfe einer chiralen stationären Phase ein Enantiomerenüberschuß von 77% detektiert wurde.

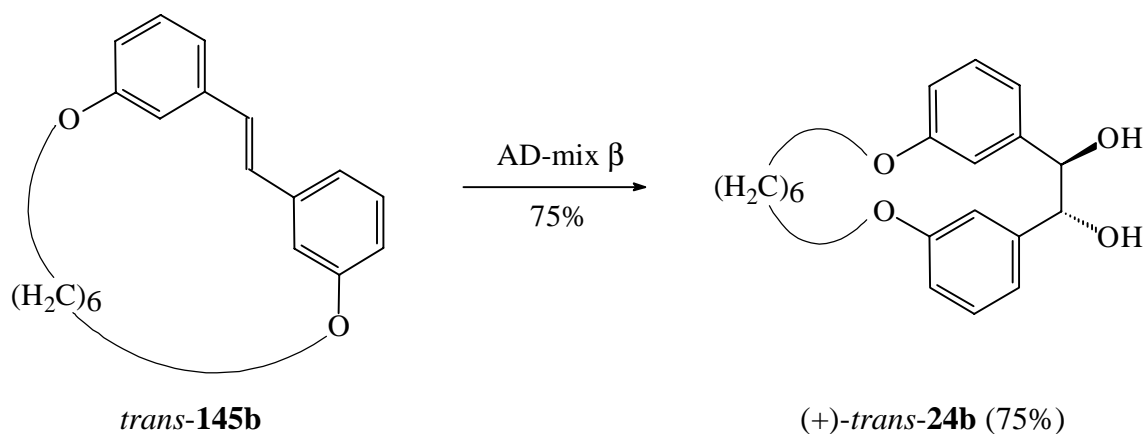


Abbildung 4.3-2: Enantioselektive *cis*-Dihydroxylierung von *trans*-**145b**

Die Bildung des *trans*-Diols läßt rückschließen, daß das eingesetzte Stilben in der *trans*-Konfiguration vorlag. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Ergebnis, daß mit zunehmender Kettenlänge vom Dioxapentandiyl- zum Dioxatetradecandiyl- über das Dioxaocatdiyl- verbrückten Stilben das *trans*-Isomer bevorzugt gebildet werden sollte.

4.4. Photocyclisierung

Die Photocyclisierung^[114, 22] von Stilben (**147**, R = H) (Abb. 4.4-1) kann man prinzipiell in zwei Schritte unterteilen^[114]. Im ersten erfolgt aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 heraus die Cyclisierung zum 4a,4b-Dihydrophenanthren (**148**, R = H). Dabei ist es ohne Belang ob *cis*- oder *trans*-Stilben eingesetzt wird, da unter den gegebenen Reaktionsbedingungen diese beiden Isomere im Gleichgewicht vorliegen. Der photochemisch induzierte Ringschluß verläuft entsprechend den Auswahlregeln für pericyclische Reaktionen konrotatorisch, das Zwischenprodukt **148** ist *trans*-konfiguriert. Dieses Produkt kann je nach Reaktionsbedingungen abgefangen werden. Häufig werden jedoch Konsekutivreaktion beobachtet, bzw. eingeleitet.

Eine alternative Konsekutivreaktion ist die Isomerisierung unter Doppelbindungswanderung zum 9,10-Dihydrophenanthren (**150**, R = H). Die Rearomatisierung der beiden terminalen Sechsringe verläuft über einen [1,3]-*H*-Shift und ist hierfür die treibende Kraft. Die zweite Variante ist das oxidative Abfangen des Dihydrophenanthrens zum Phenanthren (**149**, R = H), wobei das gesamte Ringsystem aromatisiert.

Substituiert man das Edukt der Photocyclisierung erhält man in Abhängigkeit vom Substitutionsmusters unterschiedliche Produkte.

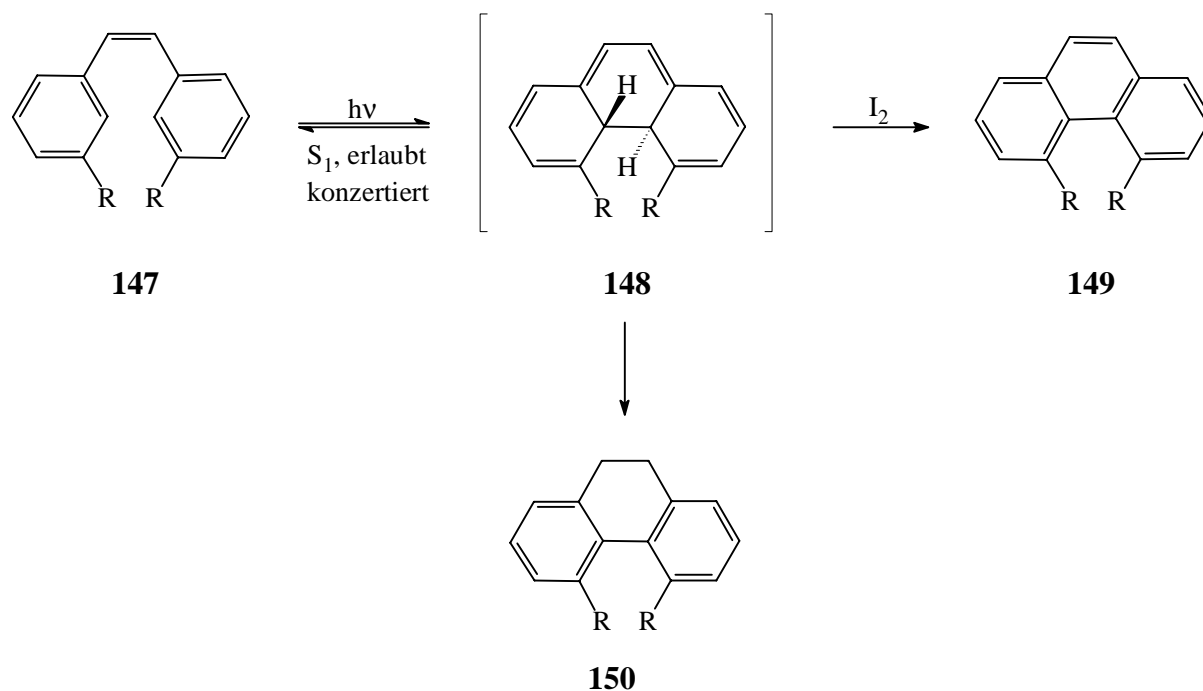


Abbildung 4.4-1: Mechanismus der Photocyclisierung

Sowohl bei *ortho*- als auch bei *para*-substituierten Stilbenen sind die Produkte der oxidativen Photocyclisierung vorbestimmt (1- und/oder 8- bzw. 3- und/oder 6-Substitution). Bei Stilbenderivaten mit Substituenten in meta-Position können diese in die 2- oder 4-Position respektive die 5- oder 7-Position des Phenanthrens gelangen^[115].

Demnach können 3,3'-disubstituierte Stilbene bei der oxidativen Photocyclisierung theoretisch drei verschiedene Regioisomere bilden (2,5-, 4,5-, 2,7-). Nichtverbrückende Substituenten bewirken in erster Linie durch sterische aber auch durch elektronische Effekte Abweichungen des statistisch zu erwartende Gemischs von 25:50:25 (4,5-, 2,5-, 2,7-). So zeigen Untersuchungen von Mallory und Mallory^[115c], daß 3,3'-Dimethylstilben (**147**, R = CH₃) in einem Verhältnis von 18:54:28 zum 4,5-, bzw. 2,5-, bzw. 2,7-Dimethyl-substituierten Phenanthren umgesetzt wird. In Abhängigkeit der Konzentration des Oxidanz (Iod) kann das Verhältnis zu Lasten des 4,5-substituierten Phenanthrens **149** (R = CH₃) beeinflußt werden. Das läßt sich wie folgt erklären: Die Geschwindigkeit der Rückreaktion des intermediär gebildeten 4a,4b-Dihydrophenanthrens **148** (R = CH₃) zum Stilben **147** (R = CH₃) ist höher als die Umsetzung

barkeit um die Einfachbindung zwischen Phenylring und Doppelbindung; das Stilben **147** kann somit in verschiedene Konformere umgewandelt werden, die die zu **148** regioisomeren Intermediate bilden.

Eigene Untersuchungen am 3,3'-Dimethoxystilben (**141**) ergeben bei der Photocyclisierung in Anwesenheit von Iod und Methyloxiran^[22a] ein Isomerengemisch von **151:152:153** 16:55:29 (**Abb. 4.4-2**). Die geringe Abweichung im Vergleich zur Bildung der regioisomeren Dimethylphenanthrene (18:54:28, s.o.) läßt schließen, daß in diesem Beispiel elektronische Einflüsse praktisch keine Rolle spielen.

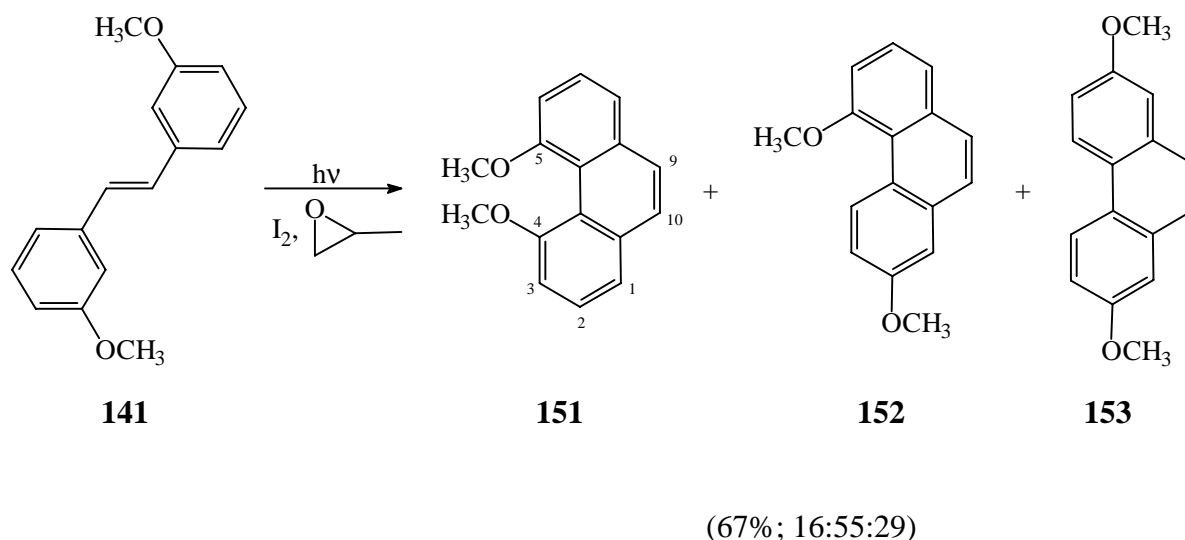
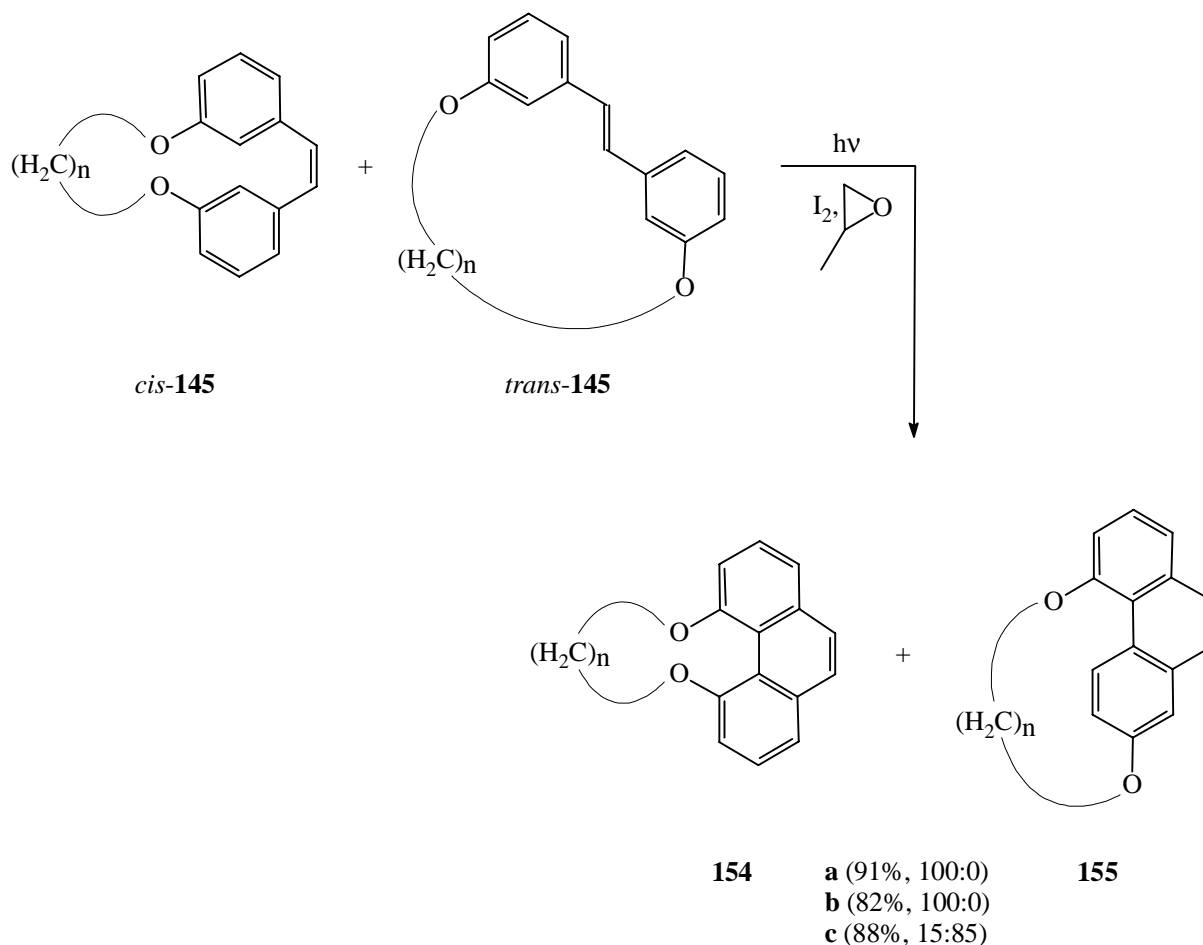


Abbildung 4.4-2: Oxidative Photocyclisierung des Stilbens **141**

Die oxidative Photocyclisierung der makrocyclischen Stilbenderivate **145** verläuft in Anwesenheit von Iod/Methyloxiran in guten bis sehr guten Ausbeuten (82-91%) zu den regioisomeren Phenanthrenen **154** und **155**. Voraussetzung sind relativ geringe Startkonzentrationen an Edukt (ca. 10 mmol Edukt/l). Methyloxiran^[22a] wird zugesetzt, um den entstehenden Iodwasserstoff abzufangen und damit unerwünschte Nebenreaktionen, wie die radikalische Reduktion des Stilbens zum Diphenylethan, zu vermeiden.



Schema 4.4-3: Oxidative Photocyclisierung der Stilbenderivate **145**

Die photochemische Umsetzung des Dioxapentandiyl-verbrückten Stilbens *cis-145a* führt ausschließlich zum 4,5-substituierten Phenanthren **154a**. Aufgrund der Molekülsymmetrie erhält man im Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nur vier Signale zwischen 7.20 und 7.51 ppm. Für die magnetisch equivalenten Wasserstoffe an den C-9'- und C-10'-Kohlenstoffatomen des Phenanthrengerüstes ist das 2H-Singulett bei $\delta = 7.51$ ppm charakteristisch. Die aliphatischen Protonen treten bei $\delta = 2.38$ ppm als Quintett bzw. bei $\delta = 4.68$ ppm als Triplett in Resonanz. Der Molekülionenpeak bei $m/z = 250$, der gleichzeitig Basispeak ist, belegt die Bildung des erwarteten Produktes **154a**.

Ausgehend vom *cis-trans*-Stilbengemisch *cis-145b/trans-145b* erhält man analog des Dioxapentandiyl-verbrückten Stilbens **145a** ausschließlich das 4,5-substituierte Phenanthrenderivat **154b**. Dafür spricht einerseits der durch die Symmetrie begründete halbe Datensatz und die

Signale mit den für aromatische 3J -Kopplungen typischen Kopplungskonstanten ($^3J = 7.7$ bis 7.9 Hz). Daraus folgt, daß es sich um vicinale Methinprotonen handelt. Das Fehlen der typischen "bay region"-Protonen ($4'$ -H/ $5'$ -H) schließt die Bildung des 2,7-substituierten Derivates aus. Für die entarteten Protonen an den Kohlenstoffatomen C-9' und C-10' wird das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.57$ ppm registriert. Hier zeigt sich große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Singulett des Dioxapentandiyl-verbrückten Phenanthrens **154a**. Der Molekülionenpeak im MS liegt bei $m/z = 292$.

Setzt man das makrocyclische Stilben **145c** ein, so erhält man zwei Produkte. Es zeigt sich, daß die längere Dioxatetradecandiyl-Brücke den Wechsel im Produktbild der Regiosomeren zum 2,5-substituierten Phenanthren **155c** als Hauptprodukt (85:15 gegenüber **154c**) erlaubt.

Die NMR-Spektren des Nebenproduktes ähneln denen der voran beschriebenen Produkte (**154a** und **b**). Die drei benachbarten aromatischen Methinprotonen, charakterisiert durch das Dublett vom Dublett bei $\delta = 7.09$ ppm ($^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), dem bei $\delta = 7.41$ ppm ($^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz) und dem virtuellen Triplett bei $\delta = 7.49$ ppm ($^3J = 7.8$ Hz), in Verbindung mit dem diagnostischen 2H-Singulett bei $\delta = 7.57$ ppm und den fehlenden "bay region"-Signalen führen zu dem Analogieschluß, daß es sich hierbei um das 4,5-substituierte Phenanthren **154c** handelt.

Hauptmerkmal der NMR-Spektren des Hauptproduktes ist die Anzahl der Signale aufgrund fehlender Symmetrie. Jedes Proton im ^1H -NMR- (s. **Abb. 4.4-4**) und jeder Kohlenstoff im ^{13}C -NMR-Spektrum liefert je ein Signal. Prägnant für die 2,5-Substitution ist die starke Tieffeldverschiebung des 1H-Dubletts für das "bay region"-Proton ($4'$ -H) nach $\delta = 9.74$ ppm. Die verglichen mit Phenanthren (**149**, R = H, $\delta = 8.93$ ppm^[116]) zusätzliche Tieffeldverschiebung entsteht durch die Positionierung des Wasserstoffkerns $4'$ -H im Anisotropiebereich des in $5'$ -Position gebundenen Sauerstoffs. Die Kopplungskonstante von $^3J = 9.4$ Hz korreliert mit dem Dublett vom Dublett bei $\delta = 7.28$ ppm ($J = 9.4, 3.3$ Hz) des vicinalen Methinwasserstoffes ($3'$ -H). Durch die 4J -Kopplungskonstante kann auch das $1'$ -H-Proton mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.33$ ppm zugeordnet werden. Bedingt durch die Asymmetrie ergibt sich auch die Aufhebung der Entartung der $9'$ -H und $10'$ -H-Wasserstoffe. Für diese sind die beiden 1H-Dubletts bei $\delta = 7.62$ ppm und $\delta = 7.65$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8.8$ Hz charakteristisch.

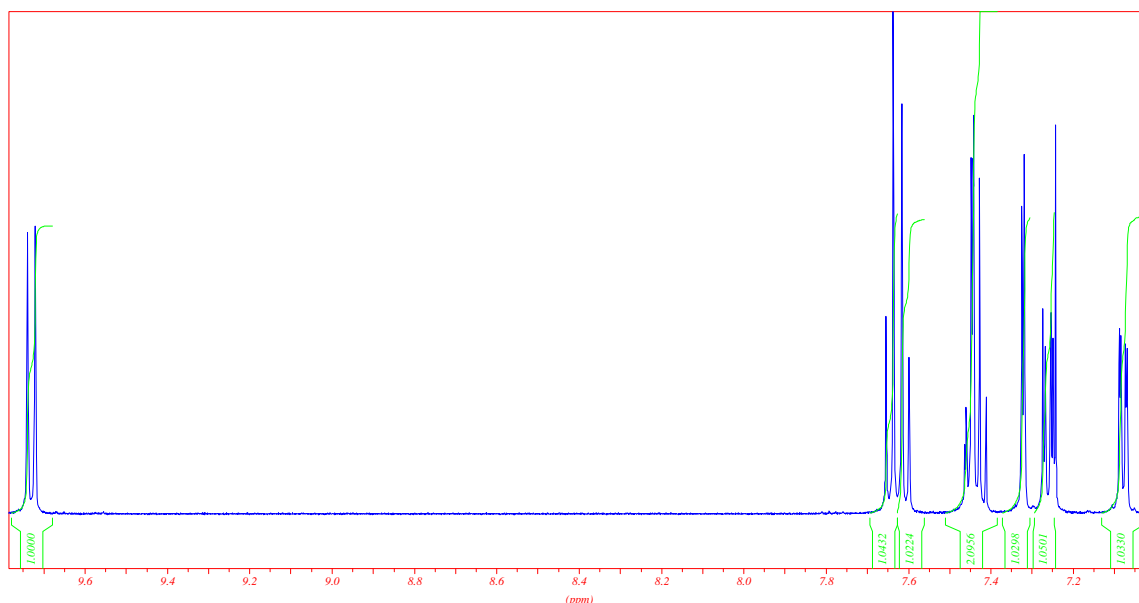


Abbildung 4.4-4: ^1H -NMR-Spektrum von **155c**, Ausschnitt von 7.0 bis 9.8 ppm

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man im Aromatenbereich 14 Signale. Für sauerstoffsubstituierte quartäre aromatische Kohlenstoffatome ist die chemische Verschiebung von $\delta = 156.11$ ppm und 157.76 ppm typisch. Eine besondere Tieffeldverschiebung eines Dubletts die dem "bay region"-Proton entspricht kann nicht festgestellt werden. Dies ist ein klares Indiz, daß die Lage dieses Protons durch Anisotropieeffekte, nicht etwa durch elektronische Einflüsse der Bindung, z. B. durch große Elektronegativitätsunterschiede, zustande kommt.

Die exklusive Bildung des 4,5-substituierten Phenanthrens **154b** bzw. die der 4,5- und 2,5-substituierten Phenanthrene **154c** und **155c** ist insofern bemerkenswert, als es *Bodwell et al.*^[117] gelang, ein Dioxaoctandiyl-verbrücktes 2,7-Pyrenacyclophan **158** zu synthetisieren. Ausgehend von 5-Hydroxyisophthalsäure (**156**) konnte in 7 Schritten das Metacyclophan **157** erhalten werden, welches oxidativ zum Pyrenacyclophan **158** umgesetzt wurde (**Abb. 4.4-5**). Durch die starre, vorgegebene Konformation des Metacyclophans **157** gibt es allerdings nur diese eine möglich Reaktionsrichtung, d. h. keine andere Verknüpfung der beiden Arene würde ein mit dem Pyren vergleichbares stabiles aromatisches System liefern. Die Röntgenstrukturanalyse von **158** zeigt zudem durchaus ungewöhnliche Merkmale. So ist die gesamte Pyreneinheit annähernd gleichmäßig über das Kohlenstoffskelett mit Winkeln der entsprechenden Ebenen um ca. 15° verzerrt. Auf der anderen Seite sind die Bindungswinkel der sp^3 -Zentren der Dioxao-

119.4°). Man erkennt somit ein beträchtlich gespanntes System, welches vermutlich einen recht hohen Energieinhalt besitzt.

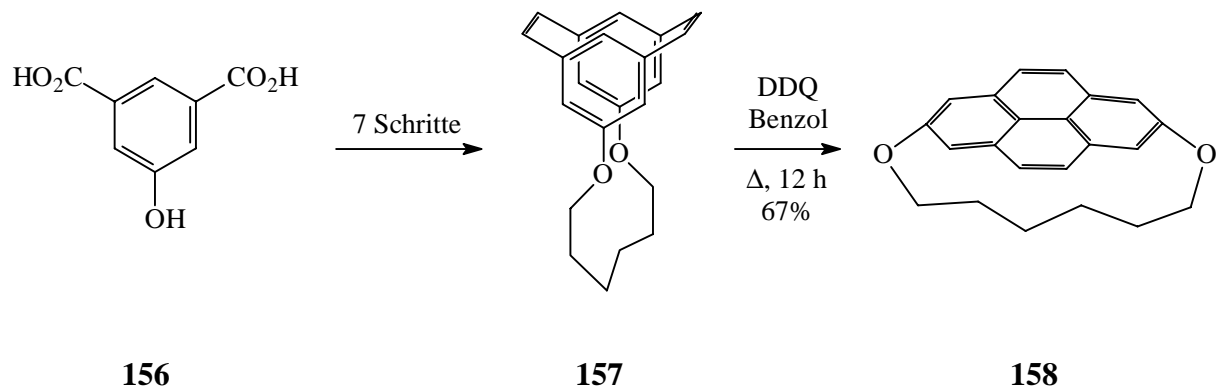


Abbildung 4.4-5: Synthese des 2,7-Pyrenacyclophan nach *Bodwell* et al.^[117]

Im Gegensatz zur Bildung des Pyrenacyclophans **158** gibt es im Fall der oxidativen Photocyclisierung der Stilbenderivate **145** jedoch die Möglichkeit der Bildung der verschiedenen regioisomeren Phenanthrene. Es ist somit davon auszugehen, daß die stark gestreckte lineare Konformation der Dioxaalkandiyl-Ketten im hypothetischen Übergangszustand, der zum 2,7-Phenanthrenacyclophan abreagiert, im Vergleich zu den anderen beiden Möglichkeiten derart energiereich ist, daß sich praktisch kein 2,7-Produkt bildet.