

**Alkineinheiten zur intramolekularen
Abstandsmessung sowie zur C–C-Bindungsknüpfung
über Gold-Katalyse**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(*Dr. rer. nat.*)

vorgelegt von

Hannah Siera

geboren in Duisburg

Fakultät für Chemie
Institut für Organische Chemie
Universität Duisburg-Essen

2023

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/79227

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20231114-142553-5

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2019 bis Juni 2023 am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gebhard Haberhauer angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe. Ich erkläre weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt, beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, **14.06.2023**

.....

(Hannah Siera)

Gutachter: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Prof. Dr. Jens Voskuhl

Prof. Dr. Arne Lützen

Vorsitzender: Prof. Dr. Kai S. Exner

Tag der Disputation: 20.10.2023

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Des Weiteren bedanke ich mich für die interessante Themenstellung und das rege Interesse an dem Gelingen meiner Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Jens Voskuhl bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die geselligen Abende. Auch danke ich den Mitarbeitern im Arbeitskreis Schrader für das freundliche Arbeitsumfeld.

Nina Semleit möchte ich besonders danken für die gemeinsame Zeit im Studium und im Labor und vor allem für die Freundschaft.

Ebenso danke ich Jonas Fax, Lea Umlauf und Dr. Julian Vollrodt für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor, wobei Jonas Fax auch präparativ eine Unterstützung war. Zoe Scheller und Alyssa Daniels möchte ich für die anregenden Diskussionen danken. Petra Schneider und Katrin Steiger danke ich für die Unterstützung bei Synthese und Analytik.

Auch danke ich Dr. Mathis Kreuzahler für die zahlreichen fachlichen Anregungen und präparativen Ratschläge sowie Dr. Saber Mehrparvar für die präparative Unterstützung. Dr. David Liese danke ich für die Einarbeitung im Labor.

Burcu Yücel, Enola Sobel und Adrian Schützmann möchte ich für die gute Zusammenarbeit während ihrer Ausbildungszeit und für die Mithilfe im Labor danken.

Jonas Fax, Alyssa Daniels und meiner Familie danke ich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Dr. Torsten Schaller und Dr. Felix Niemeyer möchte ich für das Aufnehmen zahlreicher NMR-Spektren und ihren fachlichen Rat danken.

Gudrun Heinrich, Dipl.-Ing. Werner Karow, Max Schindeldecker und Dr. Florian Uteschil danke ich für die Anfertigung der Massespektren. Dr. Christoph Wölper danke ich für die Aufklärung der Kristallstrukturen.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, insbesondere meinen Eltern, die mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben.

Zuletzt möchte ich meinem Freund Christopher dafür danken, dass er mich immer wieder ermutigt hat und mit seiner Geduld und Unterstützung zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen hat.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits in chemischen Fachzeitschriften veröffentlicht und im Rahmen einer Posterpräsentation und eines Vortrags vorgestellt.

Chemische Fachzeitschriften:

1. "Gold Catalysis of Non-Conjugated Haloacetylenes" H. Siera, N. Semleit, M. Kreuzahler, C. Wölper, G. Haberhauer, *Synthesis* **2020**, 53, 1457–1470.
2. "Regio- and Stereoselective Synthesis of Ynamides through Gold(I)-Catalyzed Hydroalkynylation of Ynamides" H. Siera, M. Kreuzahler, C. Wölper, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200591.
"Front Cover: Regio- and Stereoselective Synthesis of Ynamides through Gold(I)-Catalyzed Hydroalkynylation of Ynamides (Eur. J. Org. Chem. 34/2022)" H. Siera, M. Kreuzahler, C. Wölper, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200998.
3. "Measurement of Nanometer Distances in Solution via ^{13}C NMR Spectroscopy – Shrinking of Macrocycles with Increasing Temperature" H. Siera, S. Mehrparvar, J. Fax, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202301465; *Angew. Chem.* **2023**, e202301465.
"Cover Picture: Measurement of Nanometer Distances in Solution via ^{13}C NMR Spectroscopy – Shrinking of Macrocycles with Increasing Temperature" H. Siera, S. Mehrparvar, J. Fax, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**; e202305434; *Angew. Chem.* **2023**, e202305434.

Posterpräsentation und Vortrag:

1. 22nd Lecture Conference of Liebig-Vereinigung für Organische Chemie, ORCHEM 2022, Münster, Deutschland, **2022** (Posterpräsentation).
2. ACS Spring 2023 – Crossroads of Chemistry, Indianapolis, IN, USA, **2023** (Vortrag).

Inhalt

1	Zusammenfassung.....	1
2	Summary.....	10
3	Abstandsmessung über ^{13}C -NMR-Spektroskopie.....	18
3.1	Einleitung	18
3.1.1	Theoretischer Hintergrund.....	18
3.1.2	Aufgabenstellung	31
3.2	Modell der molekularen Feder als Messinstrument für Abstände	32
3.3	Messung von Brückenlängen in Makrocyclen.....	34
3.3.1	Synthese der Makrocyclen	34
3.3.2	Untersuchung der Makrocyclen.....	39
3.4	Validierung des Modells anhand von molekularer Modellierung	48
3.5	Vergleich mit den Brückengrundeinheiten	53
3.6	Temperaturabhängige Abstandsbestimmung.....	55
3.7	Vergleich mit anderen Systemen.....	58
3.7.1	Phosphorsäuren.....	59
3.7.2	Makrocyclen mit <i>meta</i> -substituiertem Tritylgerüst.....	63
3.8	Schlussfolgerung.....	69
4	Gold-katalysierte Umsetzung von nichtkonjugierten Acetylenen.....	72
4.1	Einleitung	72
4.1.1	Theoretischer Hintergrund.....	72
4.1.2	Aufgabenstellung	85
4.2	Synthese von Indenen ausgehend von den Tritylacetylenen.....	87
4.2.1	Vorarbeiten zur Cyclisierung von Tritylacetylenen	87
4.2.2	Reaktionsoptimierung	89
4.2.3	Anwendungsbreite	92
4.2.4	Mechanistische Untersuchungen	98
4.3	Synthese von Inenamiden ausgehend von Inamiden	102
4.3.1	Erste Untersuchungen zur Hydroalkynylierung von Inamiden	102
4.3.2	Reaktionsoptimierung	105
4.3.3	Anwendungsbreite	109
4.3.4	Mechanistische Untersuchungen	115
4.4	Schlussfolgerung.....	120
5	Präparativer Teil.....	122
5.1	Verwendete Chemikalien	122

5.2	Verwendete Methoden	122
5.2.1	Dünnschichtchromatographie.....	122
5.2.2	Säulenchromatographie	122
5.2.3	UV/VIS-Spektroskopie	122
5.2.4	Schmelzpunktbestimmung	122
5.2.5	Magnetische Kernresonanzspektroskopie.....	123
5.2.6	Infrarot-Spektroskopie.....	124
5.2.7	Massenspektrometrie	124
5.3	Quantenchemische Rechnungen	124
5.4	Synthesvorschriften.....	125
5.4.1	Makrocyclen und Phosphorsäure	125
5.4.2	Indene.....	210
5.4.3	Inenamide	250
6	Literatur.....	314
7	Anhang	323
7.1	Ergänzende Tabellen und Abbildungen.....	323
7.2	Abkürzungsverzeichnis	342
7.3	Kristallstrukturdaten	343
7.4	Ausgewählte NMR-Spektren	344
7.5	Lebenslauf	381

1 Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Messung von intramolekularen Abständen in Lösung. So weicht der Abstand in Lösung häufig stark vom Abstand im Festkörper ab, da in Lösung eine Vielzahl an Konformeren vorliegt. Trotzdem gibt es nur eine geringe Anzahl an geeigneten Methoden, um diesen Abstand direkt messen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Möglichkeit bietet, Brückenlängen in Makrocyclen in einem Bereich von 10 Å mit einer Genauigkeit von ± 0.1 Å zu bestimmen. So konnte zunächst anhand der molekularen Feder **1** (siehe Abbildung 1.1a) über quantenchemische Rechnungen gezeigt werden, dass im Bereich eines bestimmten Abstands d' (9–14 Å) zwischen den beiden Sauerstoffatomen ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen d' und der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ der alkinischen Kohlenstoffatome C1–C4 im ^{13}C -NMR-Spektrum zu finden ist (vgl. Abbildung 1.1b). Dabei wurde für das äußerste sp -Kohlenstoffatom C1 die größte Änderung der chemischen Verschiebung erhalten. Wird für die Kurve von C1 im Bereich von 9–14 Å eine lineare Regression durchgeführt, ergibt sich eine Gerade mit einem Bestimmtheitsmaß von etwa $R^2 = 0.99$.

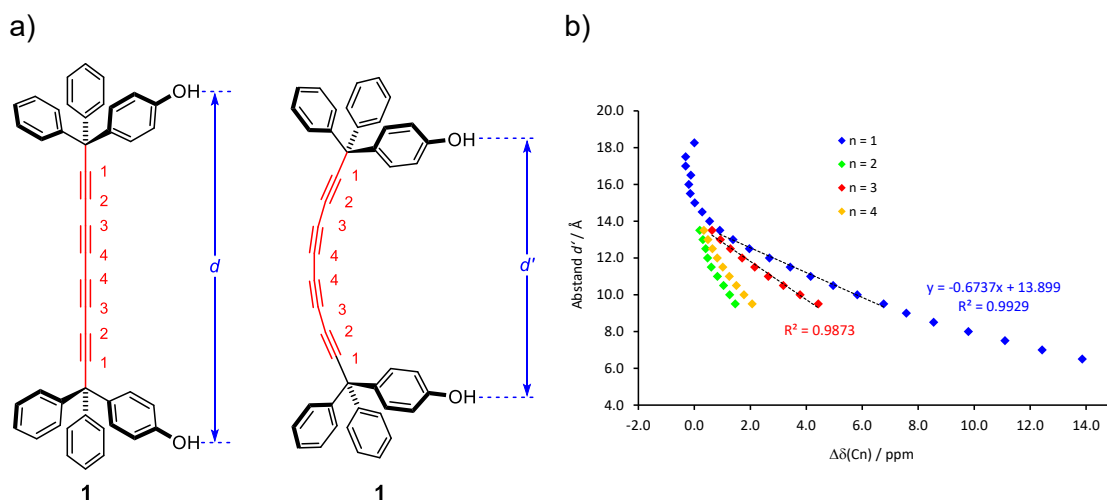


Abbildung 1.1. a) Modell der molekularen Feder **1**. Der Abstand d im ungebogenen bzw. d' im gebogenen Zustand ist in blau eingezeichnet und die Nummerierung n der alkinischen Kohlenstoffatome in rot. b) Auftragung des Abstands d' der molekularen Feder **1** in Abhängigkeit von der berechneten Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ für die Kohlenstoffatome C1 (blau), C2 (grün), C3 (rot) und C4 (orange).^[1]

Die dabei erhaltene Geradengleichung konnte im weiteren Verlauf genutzt werden, um über ^{13}C -NMR-Spektroskopie den Abstand in den Makrocyclen **2** experimentell zu

bestimmen (siehe Abbildung 1.2). Hierbei wurde die molekulare Feder präparativ mit verschiedenen starren und schaltbaren Brückeneinheiten zu den Makrocyclen **2** verknüpft. Durch die *trans*→*cis*-Photoisomerisierung der Azobenzol- und Stilben-Brücken bzw. über den Einsatz eines *trans/cis*-Gemisches der Brückeneinheit konnte für die Systeme *trans-2a–d* auch jeweils das *cis*-System erhalten und untersucht werden. Die Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte erfolgte über die Berechnung der Differenz von $\delta(\text{C1}; \text{Makrocyclus } \mathbf{2})$ und $\delta(\text{C1}; \text{Diol } \mathbf{1})$. Das Einsetzen der dabei erhaltenen Werte in Formel (1) lieferte den Abstand d' , was der durchschnittlichen Länge der Brücken entspricht.

$$d' = 13.90 - 0.674 \cdot \Delta\delta(\text{C1}) \quad (1)$$

$$= 13.90 - 0.674 \cdot (\delta(\text{C1}; \text{Makrocyclus } \mathbf{2}) - \delta(\text{C1}; \text{Diol } \mathbf{1}))$$

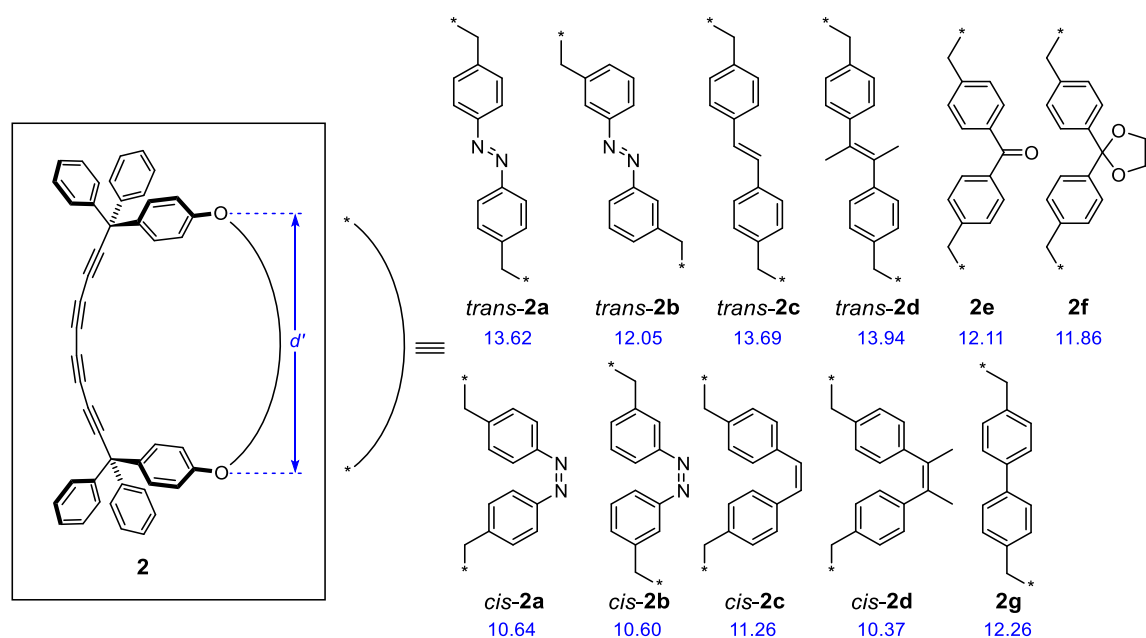


Abbildung 1.2. Über ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersuchte Makrocyclen. Der Abstand d' (blaue Werte) ist in Å angegeben.^[1]

Um die experimentell bestimmten Brückenlängen zu überprüfen, wurden die Strukturen über molekulare Modellierung berechnet. Eine experimentelle Überprüfung war aufgrund fehlender alternativer Messmethoden nicht möglich. Die Berechnung der Strukturen erfolgte über drei verschiedene Rechenmethoden mit unterschiedlicher Komplexität und abweichendem Rechenzeitaufwand: OPLS4, B3LYP-D3BJ/3-21G* und B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP. Es wurde wie vermutet eine Vielzahl an Konformeren erhalten, welche alle unterschiedliche Abstände d' aufweisen. Insbesondere für das Azobenzol *cis-2b* wurde eine sehr breite Verteilung der berechneten Abstände d' erhalten (6–11 Å). Im nächsten Schritt wurde für einen Teil der über B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP erhaltenen

Strukturen mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung der Anteil der einzelnen Konformere am Gesamtsystem und daraus der mittlere Abstand ermittelt. Ein graphischer Vergleich dieser berechneten Werte mit den experimentellen Werten zeigte einen linearen Zusammenhang, wobei das Biphenyl-System **2g** den einzigen Ausreißer bildete (siehe Abbildung 1.3). Diese gute Übereinstimmung zeigt, dass die Messung über ^{13}C -NMR-Spektroskopie als eine weitaus schnellere und weniger komplexe Methode genutzt werden kann, um Abstände in Lösung abzuschätzen.

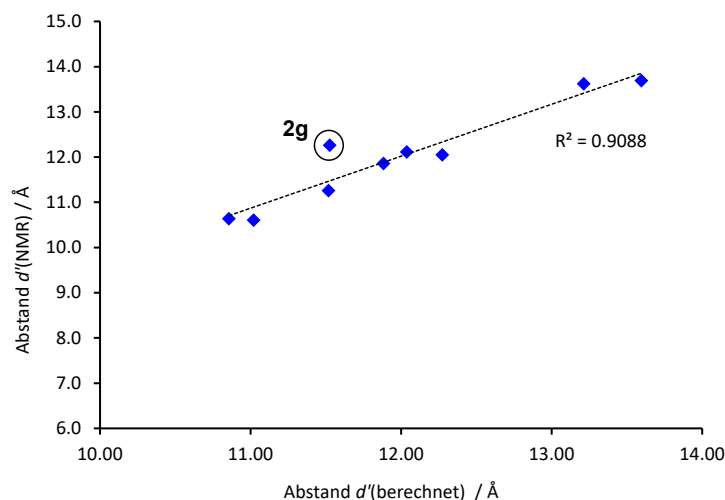


Abbildung 1.3. Auftragung des gemessenen Abstands d' (NMR) gegen den berechneten Abstand d' (berechnet) in den Makrocyclen **2**.^[1]

Da die Berechnung der Brückenlänge innerhalb des Gesamtsystems sehr aufwendig und komplex ist, ist es üblich diese über die Berechnung des größten Abstands in ihrer Grundeinheit abzuschätzen. Aus diesem Grund wurde diese Methode auch für die hier vorliegenden Makrocyclen angewendet. Ein Beispiel für eine solche Brückengrundeinheit und die zugehörige Länge l' ist in Abbildung 1.4a gezeigt (*cis-3b*). Hierbei handelt es sich um die Brückengrundeinheit des Makrocyclus *cis-2b*. Ein Vergleich der berechneten Längen l' der Brückengrundeinheiten **3** mit den gemessenen Abständen d' anhand der Auftragung in Abbildung 1.4b zeigte, dass es tatsächlich einen linearen Zusammenhang gibt. Nur das *meta*-substituierte Azobenzolsystem *cis-3b* bildet hierbei eine Ausnahme (roter Datenpunkt in Abbildung 1.4b), da bei dem vereinfachten Ansatz über die Brückengrundeinheiten nur ein einzelnes Konformer betrachtet wird, während im Fall von *cis-2b* in Lösung viele Konformere mit stark unterschiedlichen Abständen vorliegen. Hier konnte diese vereinfachte Methode zur Berechnung von Brückenlängen somit zu keinem hinreichenden Ergebnis führen.

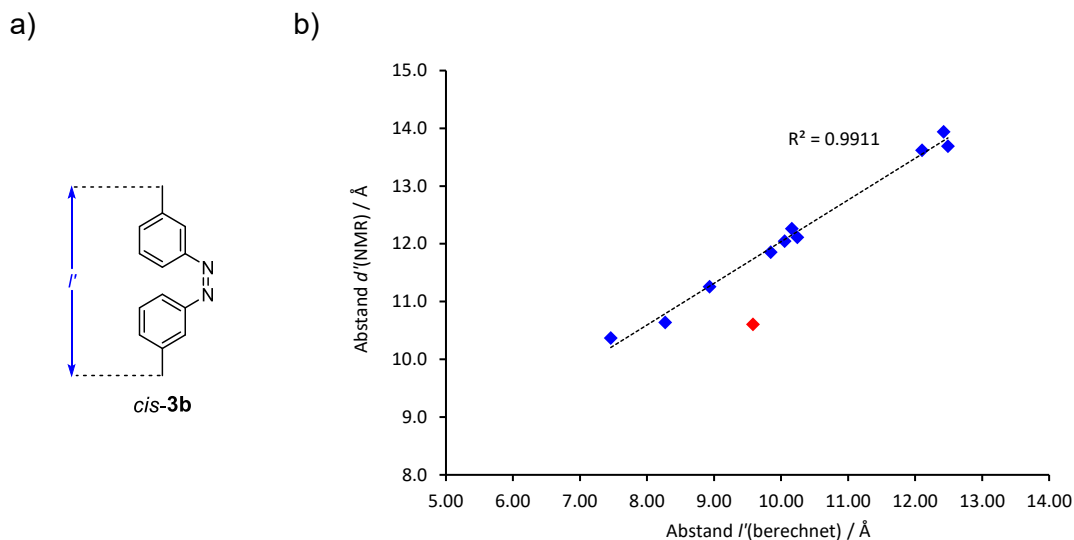
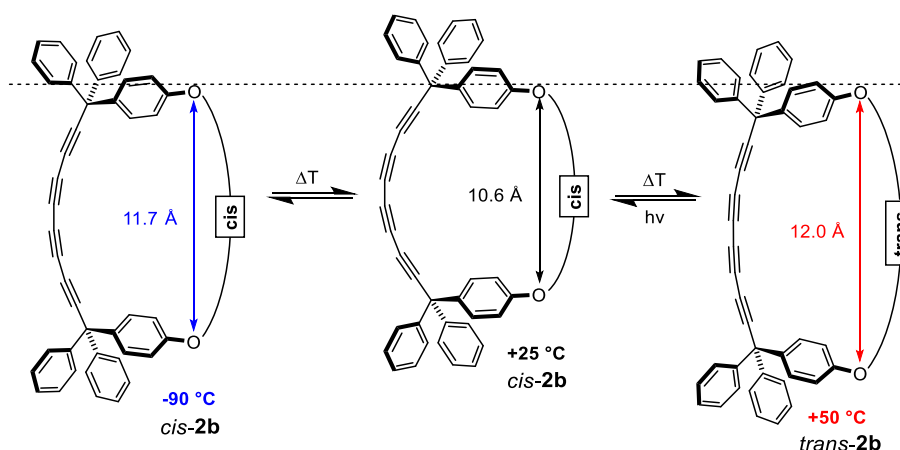


Abbildung 1.4. a) Berechnete Brückengrundeinheit *cis-3b* und Definition des Abstands l' .
b) Auftragung der gemessenen Werte von d' (NMR) in **2** gegen die berechneten Werte von l' (berechnet) in **3**.^[1]



Schema 1.1. Abstände d' des Makrocyclus *cis-2b* bei unterschiedlichen Temperaturen. Hohe Temperaturen führen zur Isomerisierung zu *trans-2b*.^[1]

Da es kaum Untersuchungen zu temperaturabhängigen Abstandsänderungen in Makrocyclen gibt, wurden die ^{13}C -NMR-Spektren der vorliegenden Systeme auch bei -90 °C, -55 °C und +50 °C gemessen. Hier wurden ebenfalls die Abstände d' über Gleichung (1) bestimmt. Ein Vergleich zeigte, dass die Abstände d' nur für die beiden Isomere von *trans-2b* und *cis-2b* eine eindeutige temperaturabhängige Änderung zeigen. In beiden Fällen kommt es zu einer Verkürzung der Brückenlänge bei Erhöhung der Temperatur. Diese Verkleinerung des Makrocyclus mit zunehmender Temperatur kann als inverse Thermoelastizität bezeichnet werden und konnte bisher hauptsächlich für makroskopische Systeme beschrieben werden. Bemerkenswert ist, dass die Verlängerung der Brücke durch Temperatursenkung (1.1 Å) für *cis-2b* hier ähnlich hoch

ist wie die durch thermisch induzierte *cis*→*trans*-Isomerisierung (1.4 Å), gezeigt in Schema 1.1. Dieses Temperaturverhalten bietet somit eine neue Möglichkeit zur Größenregulierung von Makrocyclen.

Anhand der *meta*-substituierten Makrocyclen **4** konnte gezeigt werden, dass dieses Modell zur Abstandsbestimmung limitiert ist (siehe Abbildung 1.5). So konnte auch hier über Rechnungen gezeigt werden, dass innerhalb eines bestimmten Bereichs ($d' = 6\text{--}9.5\text{ \AA}$) ein lineares Verhältnis zwischen dem Abstand d' und der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ der alkinischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen ist. Zudem konnte wieder durch die Synthese und anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung der Makrocyclen **4** mit unterschiedlichen Brückeneinheiten der Abstand d' bestimmt werden. Allerdings warfen die dabei erhaltenen Werte Fragen auf. Beispielsweise konnte durch die *trans*→*cis*-Isomerisierung einer Azobenzol-Brücke kaum eine Änderung der Brückenlänge beobachtet werden, obwohl das *cis*-Isomer zu einem deutlich geringeren Abstand d' führen sollte.

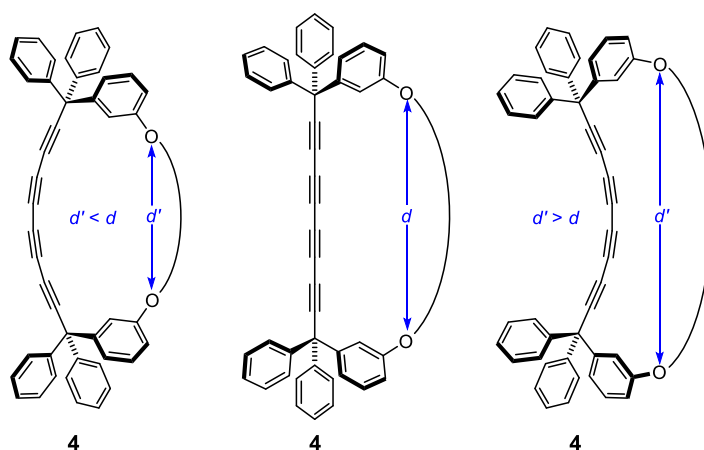
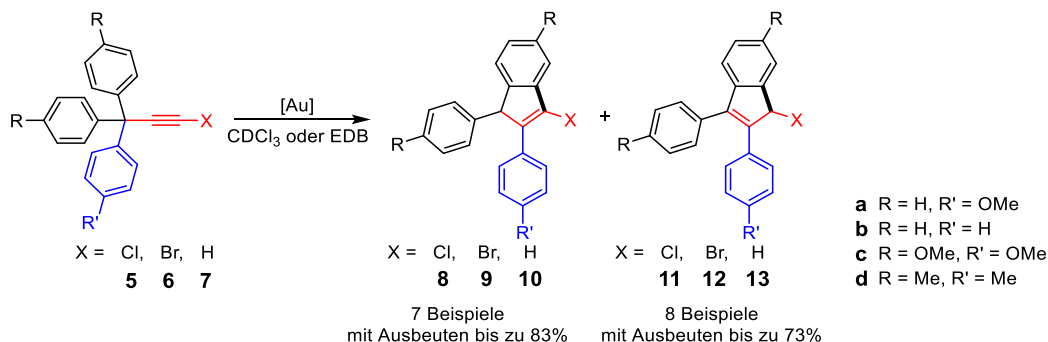


Abbildung 1.5. Biegung der Alkinkette von **4** durch Brücken, die kürzer oder länger sind als der Abstand d im ungebogenen Zustand.

Dieser Effekt lässt sich anhand der Biegung der Alkinkette erklären. So führt der Einsatz von Systemen, die größer sind als der Abstand d der Alkinkette im ungebogenen Zustand, zu einer Biegung der Alkinkette in die andere Richtung (vgl. Abbildung 1.5). Dadurch kann es beispielsweise dazu kommen, dass zwei unterschiedlich lange Brücken zu einer gleich großen Biegung in verschiedene Richtungen führen. Da die Änderung der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum jedoch nur ein Maß für die Stärke der Biegung und nicht für die Ausrichtung der Biegung ist, werden für beide Systeme die gleichen $\Delta\delta$ -Werte und somit auch die gleichen berechneten Werte für d' erhalten. Das Modell zur

Abstandsbestimmung ist somit limitiert und kann für keine Brücken angewendet werden, die größer sind als der Abstand d im ungebogenen Zustand.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Gold-katalysierte Umsetzung von nichtkonjugierten Alkinen untersucht. Das System **5a** wurde bereits in einer vorherigen Arbeit^[2] Gold(I)-katalysiert umgesetzt. Eigentlich sollte der Umsatz dieses Systems mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ und 1-Phenyl-1-propin zu den entsprechenden Haloalkynylierungsprodukten oder den Kopf-Kopf-Dimeren führen. Es konnte jedoch nur ein intramolekularer Umsatz zu den Indenen **8a** und **11a** beobachtet werden (siehe Schema 1.2). Diese mussten sich ausgehend von **5a** in einer intramolekularen Cyclisierung und einer 1,2-Aryl-Umlagerung des substituierten Phenylrings gebildet haben.



Schema 1.2. Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Cyclisierung der Tritylalkyne **5–7**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Reaktionsoptimierungen über NMR-Experimente durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Lösungsmittel und Katalysatorsysteme getestet. Unter Verwendung der dabei erhaltenen optimierten Bedingungen konnten 15 Indene präparativ mit Ausbeuten bis zu 83% isoliert werden. Dabei konnten sowohl Brom- und Chloracetylene als auch terminale Acetylene umgesetzt werden. Anhand eines Beispiels konnte gezeigt werden, dass das Zurückbleiben des Halogenatoms im Produkt die Möglichkeit zur weiteren Umsetzung bietet. So konnte ausgehend von einem Brom-substituierten Inden ein Indenon-Derivat hergestellt werden, welches oft als Struktureinheit in Systemen enthalten ist, die Anwendung in der Pharmakologie finden.

Für die Untersuchung des Mechanismus wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Cyclisierung zum Inden (Abbildung 1.6 rot und schwarz) gegenüber der Gold(I)-katalysierten Dimerisierung (Abbildung 1.6, grün und blau) energetisch bevorzugt ist. Des Weiteren stellte sich heraus, dass der verwendete Substituent am Ring einen großen Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat. Ein Vergleich der Werte für das unsubstituierte Tritylchloracetylen **5b** (Abbildung 1.6,

schwarz) mit denen für das substituierte Tritylchloracetylen **5a** (Abbildung 1.6, rot) zeigte, dass die Aktivierungsbarriere für die 1,2-Aryl-Umlagerung stark von den elektronischen Eigenschaften des wandernden Rings abhängig ist. Eine elektronenschiebende Methoxygruppe setzt beispielsweise die freie Energie für den Übergangszustand herab.

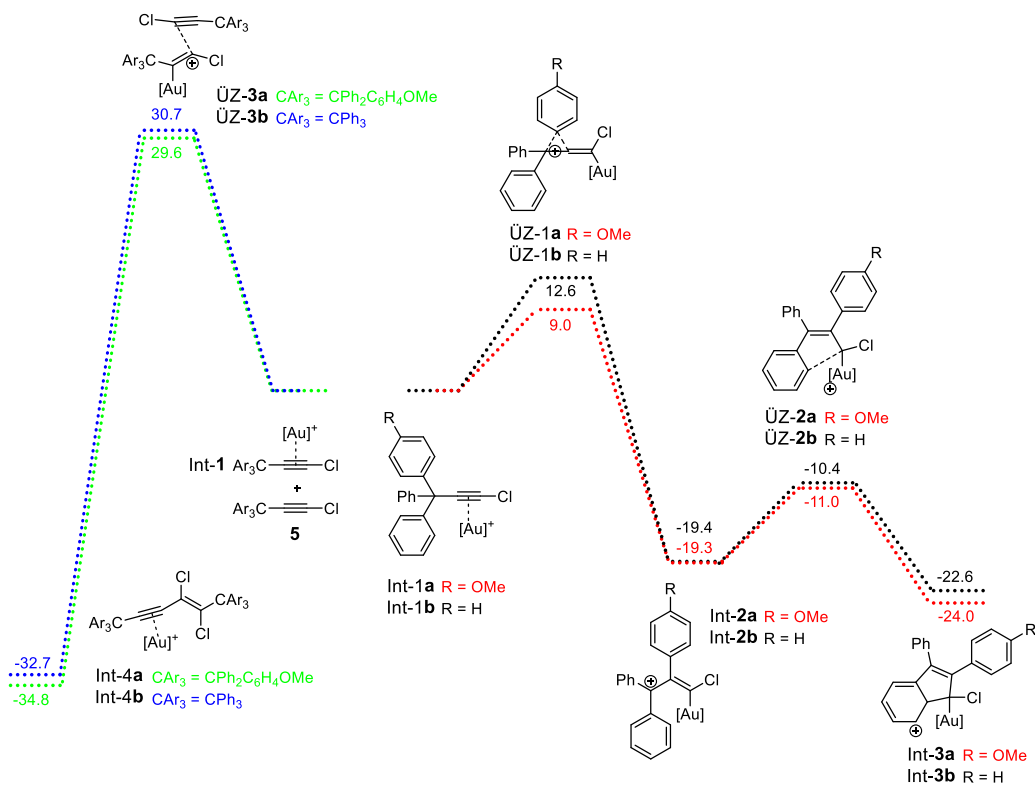
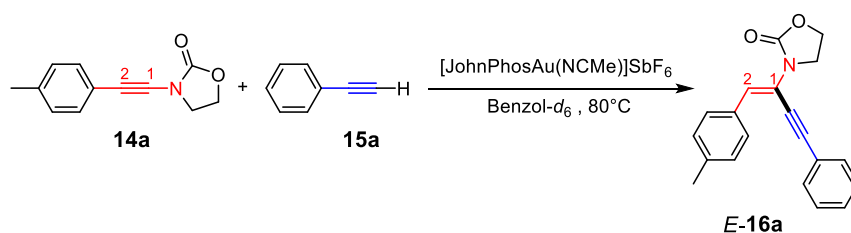


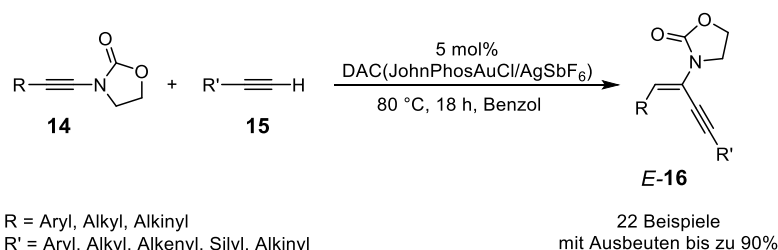
Abbildung 1.6. Berechnete freie Energien für die Gold(I)-katalysierte Dimerisierung von **5a** (grün) und **5b** (blau) sowie die Gold(I)-katalysierte 1,2-Aryl-Umlagerung von **5a** (rot) und **5b** (schwarz).^[3]

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde das Inamid **14a** mit Phenylacetylen (**15a**) und JohnPhosAu(NCMe)SbF₆ umgesetzt (siehe Schema 1.3). Diese Reaktion sollte im Hinblick auf die Bildung eines möglichen Alkinylierungsprodukts untersucht werden. So wurde vermutet, dass sich das Inamid ähnlich verhält wie ein Halogenacetylen bei der Haloalkynylierung. Das würde bedeuten, dass es hier ebenfalls zu einer Spaltung der Alkynyl-Stickstoff-Bindung, gefolgt von der Übertragung sowohl der Alkynyl- als auch der Stickstoffeinheit auf das terminale Alkin kommt. Erstaunlicherweise kam es jedoch zu einer Hydroalkynylierungsreaktion des Inamids, wobei das Inenamid **E-16a** stereo- und regioselektiv gebildet wurde, gezeigt in Schema 1.3. Der Strukturnachweis erfolgte hierbei über die Aufnahme eines NOESY-Spektrums und Röntgenstrukturanalyse.



Schema 1.3. Erste Untersuchung des Gold(I)-katalysierten Umsatzes von **14a** mit Phenylacetylen (**15a**).

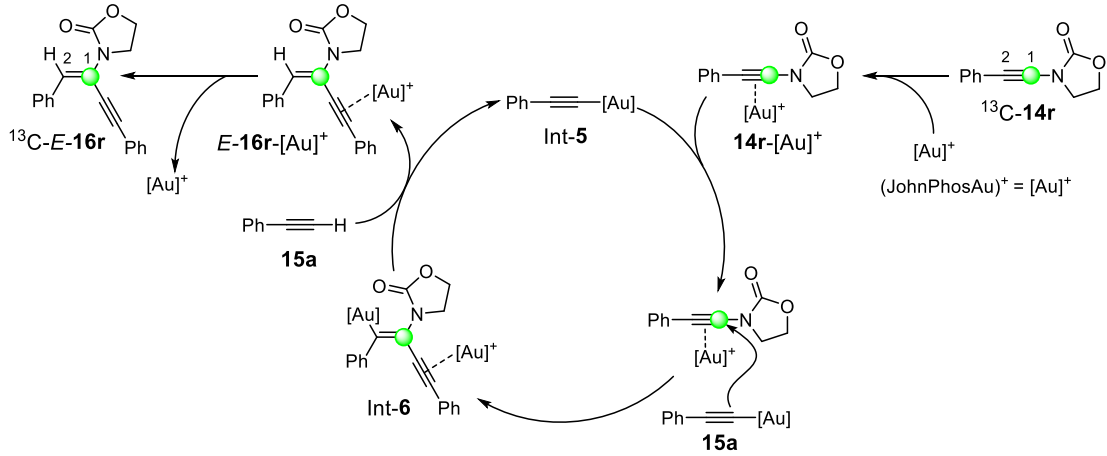
Die Optimierungsexperimente über NMR-Spektroskopie zeigten, dass der Einsatz dualer Gold-Katalysatoren die höchsten Ausbeuten liefert. Im nächsten Schritt wurde die Anwendungsbreite getestet. Es konnte sowohl der Rest am Inamid als auch der Rest am terminalen Alkin variiert werden (siehe Schema 1.4). Insgesamt konnten so 22 verschiedene Inenamide mit Ausbeuten bis zu 90% hergestellt werden. Hervorzuheben ist hier, dass sogar der Umsatz von Alkyl-substituierten Alkinen zur Bildung der Inenamide führte, welche für Gold(I)-katalysierte Reaktionen häufig keine selektive Produktbildung zeigen. Auch der Umsatz von Dialkinen ist von besonderem Interesse, da hier die entsprechenden Endiine hergestellt werden konnten, welche interessante Struktur motive für weitere Cyclisierungsreaktionen wie beispielsweise die Bergman-Cyclisierung darstellen.



Schema 1.4. Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Hydroalkynylierung der Inamide **14**.

Im Hinblick darauf, dass die Reaktion andere Produkte lieferte als zunächst vermutet, war vor allem der Mechanismus der Reaktion von Interesse. Da die Reaktion mit den dualen Gold-Katalysatoren die höchsten Ausbeuten lieferte, wurde vermutet, dass es sich um einen dual katalysierten Mechanismus handelt. Zudem war ein Mechanismus über den Angriff an C1 oder den Angriff an C2 mit anschließender 1,2-Alkenyl-Umlagerung denkbar (für Nummerierung siehe Schema 1.3). Zur Aufklärung wurden sowohl quantenchemische Rechnungen als auch Markierungsexperimente gemacht. Die Experimente über das am C1-Atom ^{13}C -markierte Inamid ^{13}C -**14r** konnten dabei zeigen, dass der Stickstoffrest genau wie der Alkynylrest im Produkt am C1-Atom gebunden ist, was für den Angriff am C1-Atom spricht (vgl. Schema 1.5). Weiterhin konnte durch den Einsatz von ^2D -markierten terminalen Alkinen ausgeschlossen werden, dass die Protodesaurierung intramolekular

stattfindet, was für die anfängliche Bildung eines Goldacetylids und einen Mechanismus über duale Katalyse spricht. Anhand der so erhaltenen Ergebnisse konnte der in Schema 1.5 formulierte Mechanismus beschrieben werden.



Schema 1.5. Katalysezyklus der dual Gold(I)-katalysierten Hydroalkynylierung des Inamids $^{13}\text{C-14r}$. Das ^{13}C -markierte Kohlenstoffatom ist in grün dargestellt.^[4]

2 Summary

The first part of this work focuses on the measurement of intramolecular distances in solution. The distance in solution often deviates strongly from the distance in the solid state, due to the large number of conformers present in solution. However, there are only a few methods for the direct measurement of this distance. In this work it could be demonstrated that ^{13}C NMR spectroscopy offers the possibility to determine bridge lengths in macrocycles in a range of 10 Å with an accuracy of ± 0.1 Å. Using the molecular spring **1** (see Figure 2.1a), it was first shown via quantum chemical calculations that in the range of a certain distance d' (9–14 Å) between the oxygen atoms, an approximately linear relationship between d' and the change in the chemical shift $\Delta\delta$ of the acetylenic carbon atoms C1–C4 can be found in the ^{13}C NMR spectrum (cf. Figure 2.1b). The largest change in the chemical shift was obtained for the outer sp carbon atoms C1. A linear regression for the curve of C1 in the range of 9–14 Å results in a linear plot with a coefficient of determination of about $R^2 = 0.99$.

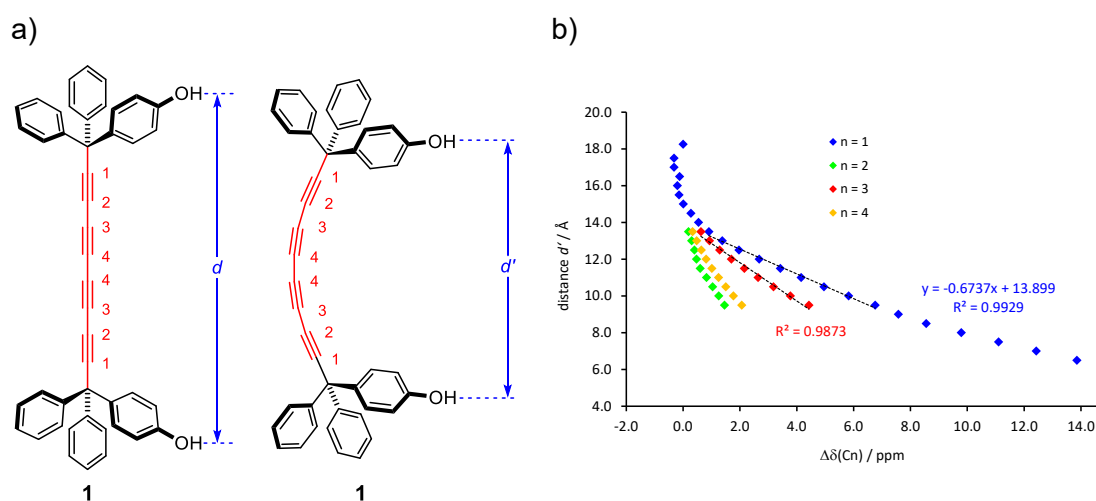


Figure 2.1. a) Model of the molecular spring **1**. The distance d in the unbent or d' in the bent state is depicted in blue and the numbering n of the acetylenic carbon atoms in red. b) Plot of the distance d' of the molecular spring **1** as a function of the calculated change in the chemical shift $\Delta\delta$ for the carbon atoms C1 (blue), C2 (green), C3 (red) and C4 (orange).^[1]

The obtained straight linear function could be used to experimentally determine the distance in the macrocycles **2** via ^{13}C NMR spectroscopy (see Figure 2.2). For this purpose, the molecular spring was linked with different rigid and switchable bridges to form the macrocycles **2**. By means of the *trans*→*cis* photoisomerization of the azobenzene and

stilbene bridges or by using a *trans/cis* mixture of the bridge unit, it was also possible to obtain and investigate the *cis* system for *trans-2a–d* in each case. The $\Delta\delta$ values were determined by calculating the difference between $\delta(\text{C1}; \text{macrocycle } \mathbf{2})$ and $\delta(\text{C1}; \text{diol } \mathbf{1})$. Inserting these values in formula (1) gave the distance d' , which corresponds to the average length of the bridges.

$$d' = 13.90 - 0.674 \cdot \Delta\delta(\text{C1}) \quad (1)$$

$$= 13.90 - 0.674 \cdot (\delta(\text{C1}; \text{macrocycle } \mathbf{2}) - \delta(\text{C1}; \text{diol } \mathbf{1}))$$

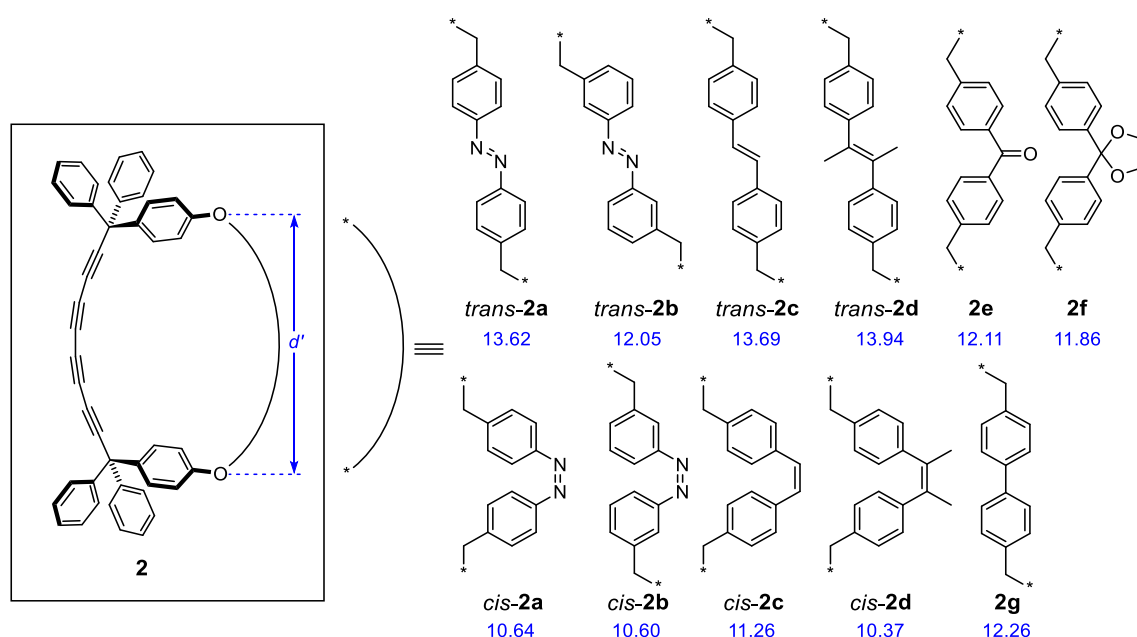


Figure 2.2. Macrocycles studied via ^{13}C NMR spectroscopy. The distance d' (blue values) is given in Å.^[1]

In order to verify the measured bridge lengths, the structures were calculated via molecular modelling. An experimental verification was not possible due to the lack of alternative methods. The structures were calculated using three different methods with varying complexity and computing time: OPLS4, B3LYP-D3BJ/3-21G* and B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP. As expected, a large number of conformers with different distances d' was obtained. Especially for the azobenzene *cis-2b*, a wide range of the calculated distances d' was found (6–11 Å). In the next step, for some of the structures obtained via B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP, the Boltzmann distribution was used to calculate the contribution of the single conformers to the total system and, based on this, the mean distance. A graphical comparison of these calculated values with the experimental ones showed a linear correlation. The biphenyl system **2g** is the only outlier (see Figure 2.3).

2 Summary

This close agreement showed that the measurement via ^{13}C NMR spectroscopy can be used as a faster and less complex method to estimate distances in solution.

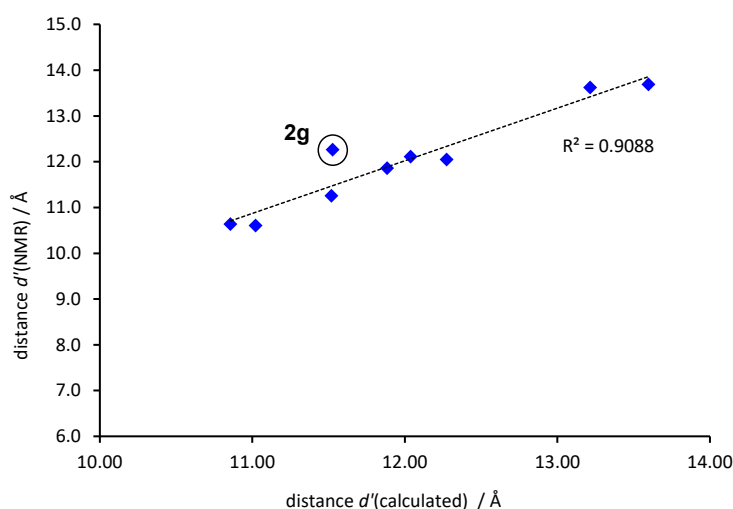


Figure 2.3. Plot of the measured distance $d'(\text{NMR})$ against the calculated distance $d'(\text{calculated})$ in the macrocycles **2**.^[1]

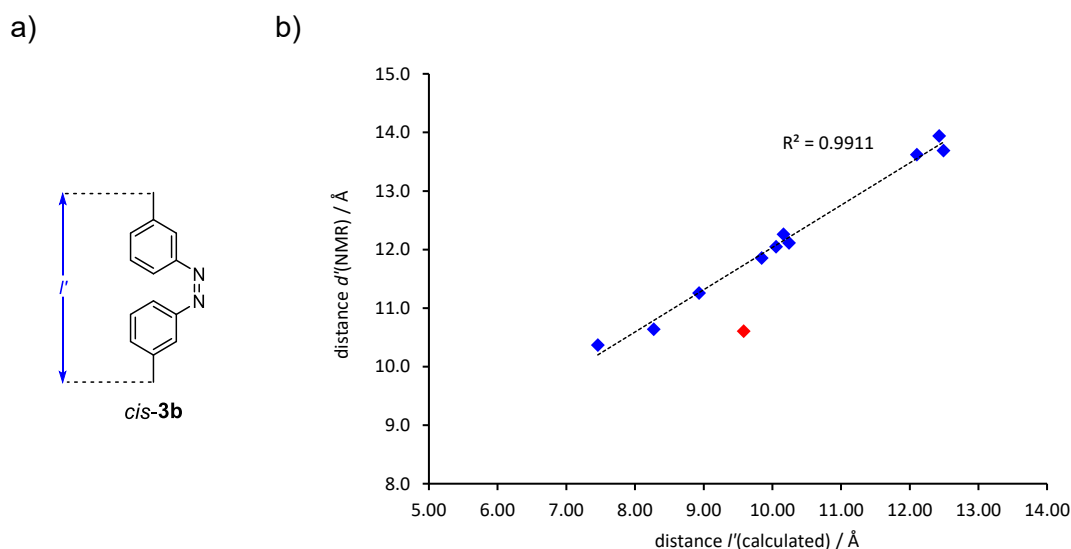
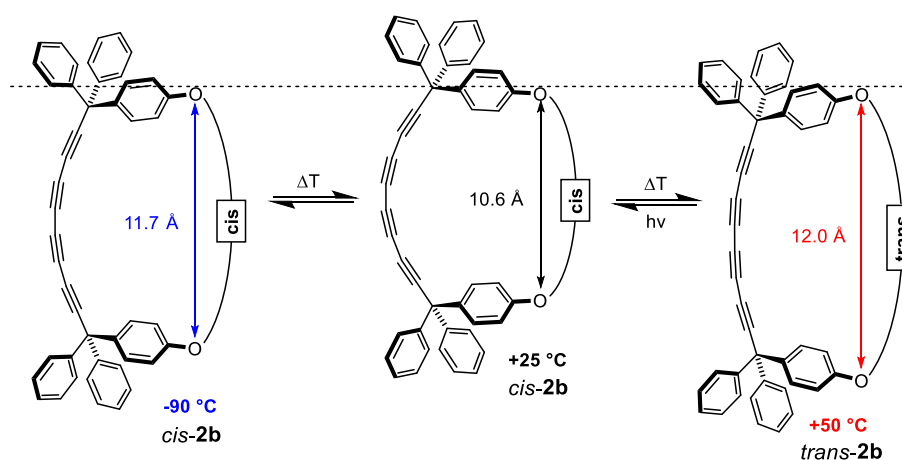


Figure 2.4. a) Basic unit *cis-3b* with the calculated distance l' . b) Plot of the measured values of $d'(\text{NMR})$ in **2** against the calculated values of $l'(\text{calculated})$ in **3**.^[1]

As the calculation of the bridge length within the entire system is very time-consuming and complex, it is common to estimate it by calculating the largest distance l' in its basic unit **3**. This method was also employed for the macrocycles described in this study. An example of such a basic unit and the corresponding length l' is shown in Figure 2.4a (*cis-3b*). This is the basic unit of the macrocycle *cis-2b*. A comparison of the lengths l' of the basic units and the measured distances d' in the macrocycles using the plot in Figure 2.4b showed

that there is a linear relationship. Only the *meta*-substituted azobenzene system *cis-3b* represents an exception (red rhombus in Figure 2.4b). This is due to the fact that only a singular conformer is considered in this simplified approach, whereas in the case of *cis-2b* many conformers with strongly different distances are present in solution. Here, this simplified method for computing bridge lengths could not lead to a sufficient result.

Since there are only a few studies on temperature-dependent distance changes in macrocycles, the ^{13}C NMR spectra of the presented systems were also measured at $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Again, the distances d' were determined using the linear function (1). A comparison showed that the distances d' only showed a significant temperature-dependent change for the two isomers *trans-2b* and *cis-2b*. In both cases a shortening of the bridge length could be observed at higher temperatures. This shrinking of the macrocycle with increasing temperature is called inverse thermoelasticity and could so far be described mainly for macroscopic systems. It is remarkable that the elongation of the bridge by reduction of temperature (1.1 Å) for *cis-2b* is comparable with that by thermoinduced *cis*→*trans*-isomerization (1.4 Å), schematically shown in Scheme 2.1. This temperature behavior offers a new possibility for the size regulation of macrocycles.



Scheme 2.1. Distances d' of the macrocycle *cis-2b* at different temperatures. High temperatures lead to isomerization to *trans-2b*.^[1]

By means of the *meta*-substituted macrocycles **4**, it could be shown that this method is restricted (see Figure 2.5). Analogue to the *para*-substituted systems, it could be demonstrated by means of calculations that a linear relationship between the distance d' and the change in the chemical shift of the acetylenic signals in the ^{13}C NMR spectrum $\Delta\delta$ can be recognized within a certain range ($d' = 6\text{--}9.5\text{ Å}$). It was also possible to determine the distance d' through the synthesis and subsequent NMR spectroscopic investigation of the macrocycles **4** with different bridge units.

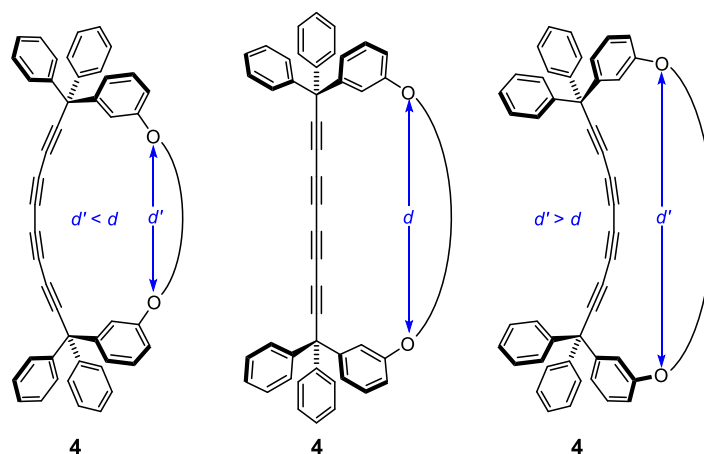
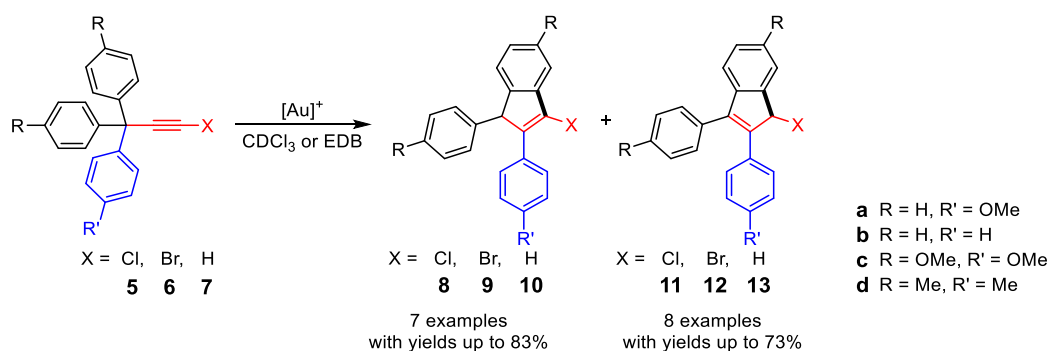


Figure 2.5. Bending of the alkyne chain of **4** using bridges shorter or longer than the distance d in the bent state.

However, the obtained values raised questions. For example, the *trans*→*cis* isomerization of an azobenzene bridge resulted in an exceedingly small change in the bridge length, although the *cis* isomer should lead to a significantly smaller distance d' . This effect can be explained by the bending of the alkyne chain. Thus, the use of systems larger than the distance d of the alkyne chain in the unbent state leads to a bending of the alkyne chain in the other direction (cf. Figure 2.5). This means, for example, that two bridges of different lengths can lead to the same degree of bending in different directions. However, since the change in chemical shift in the ^{13}C NMR spectrum describes only the strength of the bending and not the orientation of the bending, the same $\Delta\delta$ values are obtained for both systems, and thus also the same calculated values for d' . Hence, this model for distance measurement is limited and cannot be used for bridges larger than the distance d in the bent state.



Scheme 2.2. Reaction scope of the gold(I)-catalyzed cyclization of the tritylalkynes **5–7**.

In the second part of this work, the gold-catalyzed conversion of non-conjugated alkynes was investigated. The system **5a** was already converted via gold(I)-catalysis in a previous

thesis^[2]. Here, the reaction of this system with [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ and 1-phenyl-1-propyne should lead to the corresponding haloalkynylation products or the head-to-head dimers. However, only the intramolecular conversion of **5a** to the indenenes **8a** and **11a** could be observed (see Scheme 2.2). These must have formed via an intramolecular cyclization and an 1,2-aryl rearrangement of the substituted phenyl ring.

In this work, reaction optimizations were conducted via NMR experiments. Various solvents and catalytic systems were tested. Using these optimized reaction conditions, 15 indenenes could be isolated preparatively with yields of up to 83%. Bromo- and chloroacetylenes as well as terminal alkynes could be converted. Based on one example, it could be demonstrated that the retaining of the halogen atom during the reaction provides the possibility of further conversion. Starting from a bromine-substituted indene, an indenone derivative could be synthesized, which is often used as a structural motif in systems applied in pharmacology.

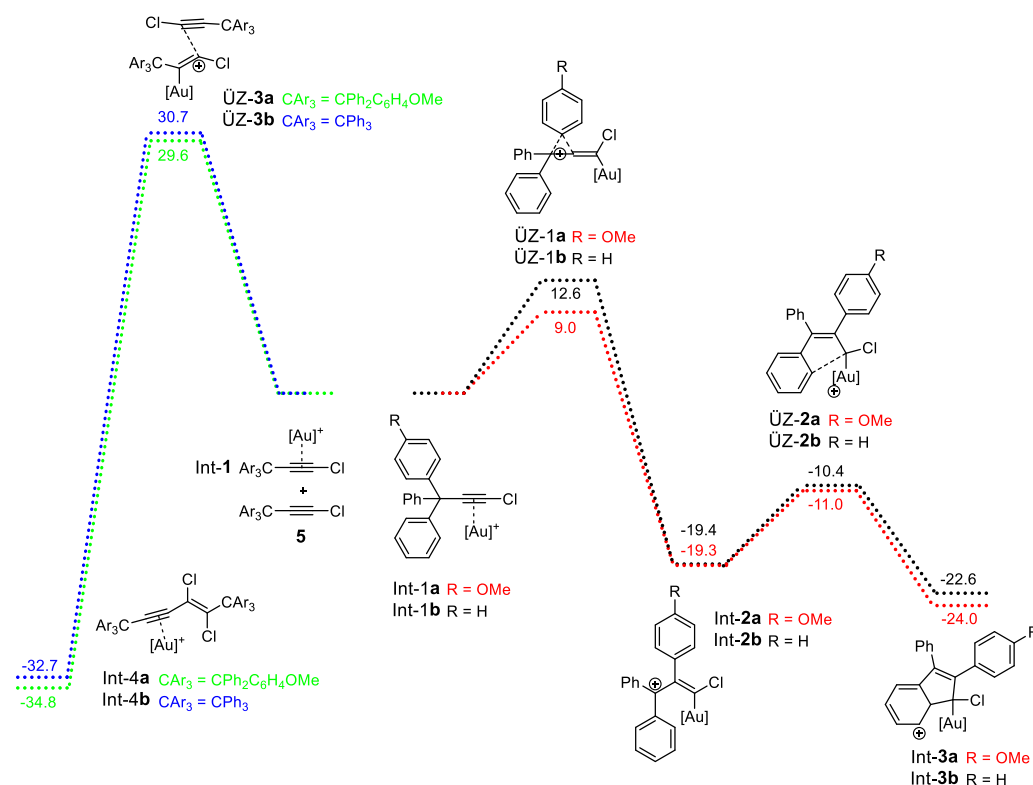
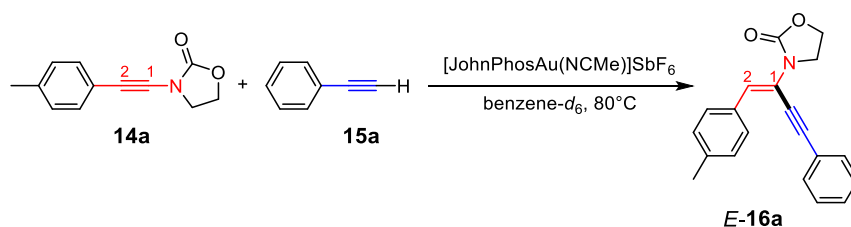


Figure 2.6. Calculated free energies for the gold(I)-catalyzed dimerization of **5a** (green), **5b** (blue) and the gold(I)-catalyzed 1,2-aryl rearrangement of **5a** (red) and **5b** (black).^[3]

To investigate the mechanism of the reaction, quantum chemical calculations were performed (see Figure 2.6). The cyclization to the corresponding indene (Figure 2.6, red and black) was found to be energetically preferred over the gold(I)-catalyzed dimerization

reaction (Figure 2.6, green and blue). In addition, it was shown that the substituent used on the ring has a major influence on the activation energy. A comparison of the values for the non-substituted trityl chloroacetylene **5b** (Figure 2.6, black) with those for the substituted trityl chloroacetylene **5a** (Figure 2.6, red) showed that the activation barrier for the 1,2-aryl rearrangement is strongly dependent on the electronic properties of the migrating ring. An electron-donating methoxy group decreases the free energy of the transition state. Whether the ratio of the two possible indenenes is dependent on the attack of the proton during protodeauration could not be answered since a subsequent isomerization is also possible.

In the further process of this work, the ynamide **14a** was reacted with phenylacetylene (**15a**) and JohnPhosAu(NCMe)SbF₆ (see Scheme 2.3). This reaction should be investigated with respect to the formation of a possible alkynylation product. It was assumed that the ynamide would behave similarly to a haloacetylene in the haloalkynylation reaction, suggesting that cleavage of the alkynyl-nitrogen bond would occur, followed by transfer of both the alkynyl and the nitrogen moiety to the terminal alkyne. Surprisingly, a hydroalkynylation reaction of the ynamide took place, forming the ynenamide *E*-**16a** stereo- and regioselectively, shown in Scheme 2.3. The structure of the product was detected by NOESY spectroscopy and X-ray structural analysis.



Scheme 2.3. First experiment of the gold(I)-catalyzed conversion of **14a** with phenylacetylene (**15a**).

The optimization experiments via NMR spectroscopy showed that the use of a dual gold catalyst provides the highest yield. In the next step, the scope of the reaction was investigated. Both the substituent on the ynamide and the substituent on the terminal alkyne could be modified (see Scheme 2.4). In total, 22 different ynenamides could be synthesized with yields of up to 90%. It should be noted that even the conversion of alkyl-substituted alkynes led to the formation of the ynenamides, which often do not show selective product formation for gold(I)-catalyzed reactions. The conversion of dialkynes is also of particular interest, as the corresponding enediynes could be obtained, which

3 Abstandsmessung über ^{13}C -NMR-Spektroskopie

3.1 Einleitung

3.1.1 Theoretischer Hintergrund

Makrocyclen bilden vor allem in der supramolekularen Chemie, aber auch in der Biochemie und der Materialchemie eine wichtige Substanzklasse.^[5] Ein Makrocyclus ist definiert als ein cyclisches Gerüst mit mindestens zwölf Atomen. Natürlich vorkommende Makrocyclen können Größen bis über 50 Atome in einem Ring erreichen.^[6] Die am häufigsten vorkommenden natürlichen Größen sind allerdings die 14-, 16- und 18-gliedrigen Systeme.^[7]

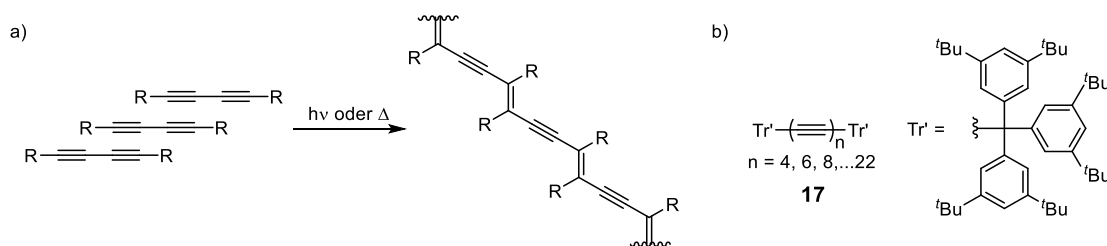
3.1.1.1 Polyalkine

Eine beliebte Struktureinheit in verschiedenen Makrocyclen sind Polyalkinketten. Dabei finden vor allem π -konjugierte Makrocyclen mit mehreren gebogenen Polyalkineinheiten Anwendung in der supramolekularen Chemie und Materialchemie. Hier führt die Verzerrung der π -Konjugation dazu, dass diese Makrocyclen spezifische elektronische und strukturelle Eigenschaften aufweisen.^[8]

Die Synthese von Polyinen^[9] ist allerdings aufgrund ihrer hohen Reaktivität erschwert. Wegner^[10] konnte beschreiben, dass parallel angeordnete 1,3-Butadiin-Einheiten in der festen Phase zu thermisch- oder photoinduzierten Dimerisierungsreaktionen neigen (vgl. Schema 3.1a). Später zeigten Fabig, Haberhauer und Gleiter^[11], dass dabei substituierte konjugierte Alkine reaktiver sind als die entsprechenden substituierten Acetylene, da die bei der Dimerisierung gebildeten Diradikale durch Konjugation mit den benachbarten Alkineinheiten stabilisiert werden. Hierbei konnte für verschiedene einfach substituierte Alkinketten anhand von quantenchemischen Rechnungen gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie mit steigender Anzahl an konjugierten Acetyleneinheiten abnimmt. Die terminalen Alkineinheiten sind dabei immer am reaktivsten, während der alkinische Kohlenstoff am Substituenten immer am zweitreaktivsten ist. Die internen Alkineinheiten sind hingegen, unabhängig von der Länge der Alkinkette, im Hinblick auf eine mögliche Dimerisierungsreaktion eher inert.^[11]

Um solche möglichen Zersetzungsreaktionen zu vermeiden, werden häufig mildere Reaktionsbedingungen oder sterisch anspruchsvolle Reste an den Enden der Alkinkette benötigt, die die reaktiven äußeren *sp*-Kohlenstoffatome abschirmen. Auf diesem Weg gelang es Tykwinski *et al.*^[12] die Polyalkine **17** mit bis zu 22 Alkineinheiten zu

synthetisieren (siehe Schema 3.1b). Als große, sterisch anspruchsvolle Endgruppen verwendeten sie Tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)methyl-Einheiten.



Schema 3.1. a) Festphasen-Polymerisierung von 1,3-Diinen zum *trans*-Polybutadiin.^[10] b) Struktur der von Tykwinsky *et al.*^[12] synthetisierten Polyalkin-Systeme **17**.

Eine der wichtigsten Reaktionen für die Polyalkin-Synthese konnte bereits 1868 von Glaser^[13] beschrieben werden. Er konnte über die Kupfer-katalysierte Umsetzung von Phenylacetylen in der Anwesenheit von Luftsauerstoff und einer Base die Bildung des symmetrischen Dimerisierungsprodukts Diphenylbutadiin beobachten (Glaser-Kupplung). Auch Cadiot und Chodkiewicz *et al.*^[14] konnten bereits 1955 die unsymmetrische Kupplung eines terminalen und eines halogenierten Alkins beschreiben. Hier erfolgte die Synthese ebenfalls über Kupfer-Katalyse in basischen Lösungsmitteln (Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung). Eine weitere Möglichkeit für die Synthese von Polyalkinen bietet die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung.^[15-17] Hierbei werden einfach oder dihalogenierte Alkene unter basischen Bedingungen in die entsprechenden Carbene umgewandelt, welche dann im nächsten Schritt in einer 1,2-Alkynyl-Umlagerung zu den Alkinen reagieren können.

Neben der Synthese ist auch die Struktur von Polyalkinen von besonderem Interesse. Anders als häufig angenommen weisen diese in den meisten Fällen im festen Zustand eine nichtlineare Geometrie auf.^[18-22] Beispielsweise konnte von Gladysz *et al.*^[18-19, 22] anhand mehrerer verschiedener Polyalkine mit metallischen und nichtmetallischen Endgruppen gezeigt werden, dass anstatt der erwarteten linearen Konformation hauptsächlich symmetrische bogenförmige und S-förmige Konformationen erhalten werden. Vereinzelt konnten auch geknickte und unsymmetrisch bogenförmige Konformationen beobachtet werden.

Interessant ist auch die Struktur der Polyalkine in Lösung. Hier ist anders als für die Festkörperstruktur der Einfluss der Endgruppen nur sehr gering. So fallen die damit verbundenen Kristallpackungseffekte der Endgruppen, die im Festkörper dominieren, weg. Tykwinski *et al.*^[23] gelang es 2009 einen eindeutigen Nachweis für die Biegung der Alkinkette in Lösung zu erbringen. Dabei wurden die Adamantyl-substituierten Polyalkine **18** anhand von IR- und Raman-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 3.1).

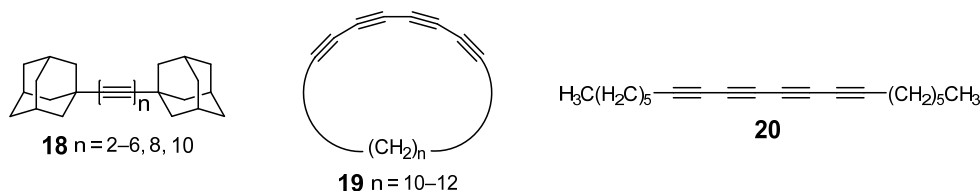


Abbildung 3.1. Von Tykwinski *et al.*^[23-24] über Raman- und IR-Spektroskopie untersuchte Polyalkin-Systeme **18–20**.

Das Alternativverbot besagt, dass Moleküle mit einem Inversionszentrum keine Schwingungen besitzen, die sowohl Raman- als auch IR-aktiv sind. Die Untersuchungen zeigten jedoch, dass die untersuchten Polyalkine gegen das Alternativverbot verstoßen.^[23] Die Polyalkine sind in Lösung so stark gebogen, dass die Inversionssymmetrie verloren geht. In späteren Studien konnten Tykwinski *et al.*^[24] zeigen, dass die Intensität der Raman-Banden dabei genutzt werden kann, um die Stärke der Biegung einzuordnen. Hierfür untersuchten sie die cyclischen Polyine **19**, wobei die Biegung der Alkinkette von der Länge der verknüpfenden Alkylkette bestimmt wird (vgl. Abbildung 3.1). Das acyclische Tetraïn **20** wurde dabei als näherungsweise lineares Vergleichssystem ebenfalls untersucht. Die Untersuchungen erfolgten über IR- und Raman-Spektroskopie. Tatsächlich konnte nachgewiesen werden, dass die Intensität der Raman-Banden im IR-Spektrum mit steigender Anzahl an Alkyleinheiten in **19** und somit einer Abnahme der Biegung der Alkinkette ebenfalls sinkt. Dasselbe gilt auch für die Intensität der IR-Banden im Raman-Spektrum.^[24]

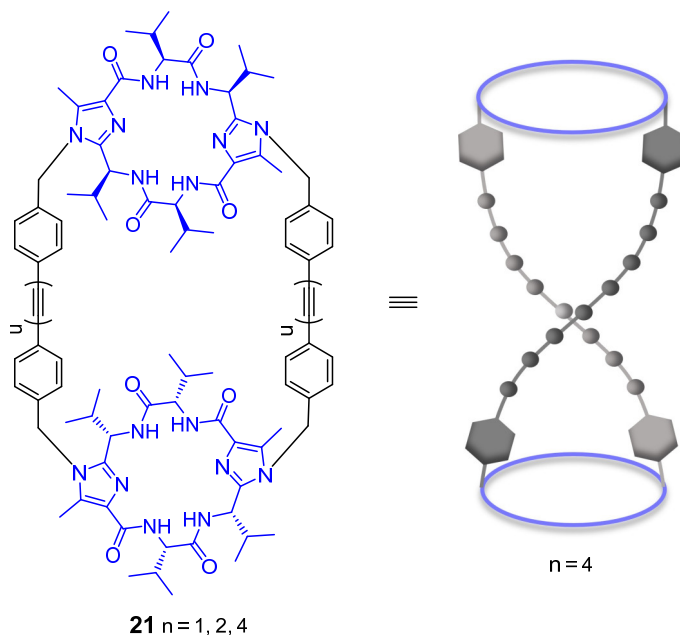


Abbildung 3.2. Strukturen der von Adam^[25] (AK Haberhauer) im Hinblick auf eine mögliche Doppelhelix untersuchten Systeme **21**.

Auch Adam und Haberhauer^[25] konnten die Biegung von Polyalkinketten in Lösung untersuchen. So gelang es ihnen anhand von quantenchemischen Rechnungen zu zeigen, dass es nur wenig Energie benötigt, eine Doppelhelix aus zwei Oligoalkinketten zu bilden. In einigen Fällen haben die Rechnungen sogar gezeigt, dass die verdrehte Konformation stabiler ist als die parallele Anordnung beider Ketten. Zudem konnten sie verschiedene Modellsysteme, bestehend aus zwei Diphenyl-Oligoalkineinheiten, die über eine chirale Imidazol-Plattform fixiert sind, herstellen und diese über UV- und CD-Spektroskopie untersuchen (**21** in Abbildung 3.2). Ein Vergleich mit den quantenchemischen Rechnungen konnte zeigen, dass die Oligoalkineinheiten in den Modellsystemen tatsächlich schraubenförmig verdreht vorliegen.^[25]

Später gelang es Kreuzahler und Adam im Arbeitskreis Haberhauer anhand eines anderen Modellsystems die Biegung eines Tetraalkins über ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu untersuchen.^[26] Hierbei konnte bereits zuvor von Tykwinski *et al.*^[27] beschrieben werden, dass die Biegung der Alkinkette zu einer Verschiebung der alkinischen ^{13}C -Signale führt, allerdings wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Kreuzahler *et al.*^[26] hingegen konnten diesen Zusammenhang nutzen, um ein Maß für die Biegung zu erhalten. Hierfür wurden zunächst quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Als Modellsysteme wurden die Methyl- und Trityl-substituierten Tetraalkine **22** und **1** sowie die terminalen Tetraalkine **23** gewählt (gezeigt in Abbildung 3.3a). Bei den Rechnungen wurde für jedes alkinische Kohlenstoffatom im ^{13}C -NMR-Spektrum ein separates Signal erhalten, dessen Verschiebung stark abhängig war von der Änderung der elektronischen Umgebung.

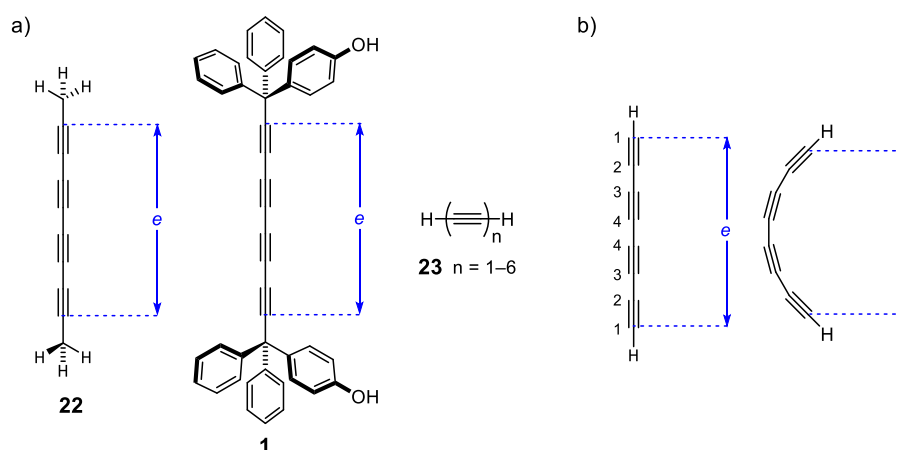


Abbildung 3.3. a) Modellsysteme für die quantenchemischen Rechnungen. b) Biegung der Alkinkette sowie der Abstand e im ungebogenen und e' im gebogenen Zustand.^[26]

Die Berechnung der Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte für verschieden festgelegte Biegungen. Die Definition der Biegung war dabei wie folgt:

$$\beta = \left(1 - \frac{e'}{e}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

Dabei ist e der Abstand der beiden äußersten sp -hybridisierten Kohlenstoffatome des ungebogenen Systems und e' der Abstand im gebogenen Zustand (vgl. Abbildung 3.3b). Anhand der berechneten ^{13}C -NMR-Verschiebung konnte für alle Systeme eine Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ der alkinischen Signale in Bezug auf das ungebogene System beobachtet werden. Für die Auftragung von $\Delta\delta$ gegen die Biegung β konnte für alle sp -Kohlenstoffatome eine näherungsweise lineare Abhängigkeit erhalten werden. Die größten Änderungen wurden für die alkinischen Kohlenstoffatome mit ungerader Nummer gefunden (für Nummerierung siehe Abbildung 3.3b). Um diese lineare Abhängigkeit auch experimentell nachzuweisen, wurden die Azobenzol-Makrocyclen *trans-2a* und *trans-4a* gewählt (siehe Abbildung 3.4a). Durch Schaltung der Azobenzol-Brücken von *trans* zu *cis* mittels Bestrahlung wurde die Biegung der Alkinkette erhöht, schematisch gezeigt in Abbildung 3.4b. Analog zu den Rechnungen wurde für die *cis*-Isomere dabei auch eine größere Änderung der Verschiebung $\Delta\delta$ erhalten. $\Delta\delta$ kann somit als Maß für die Biegung der Alkinkette dienen.^[26]

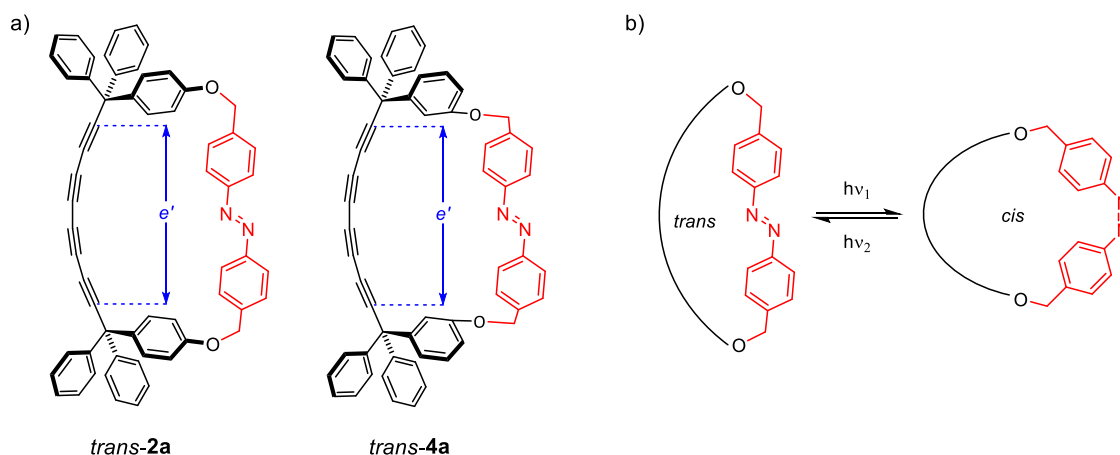


Abbildung 3.4. a) Struktur der von Kreuzahler *et al.*^[26] (AK Haberhauer) untersuchten Azobenzol-Schaltssysteme *trans-2a* und *trans-4a*. b) Schematische Darstellung der Biegung der Alkinkette durch photoinduzierte *trans*→*cis*-Isomerisierung.^[26]

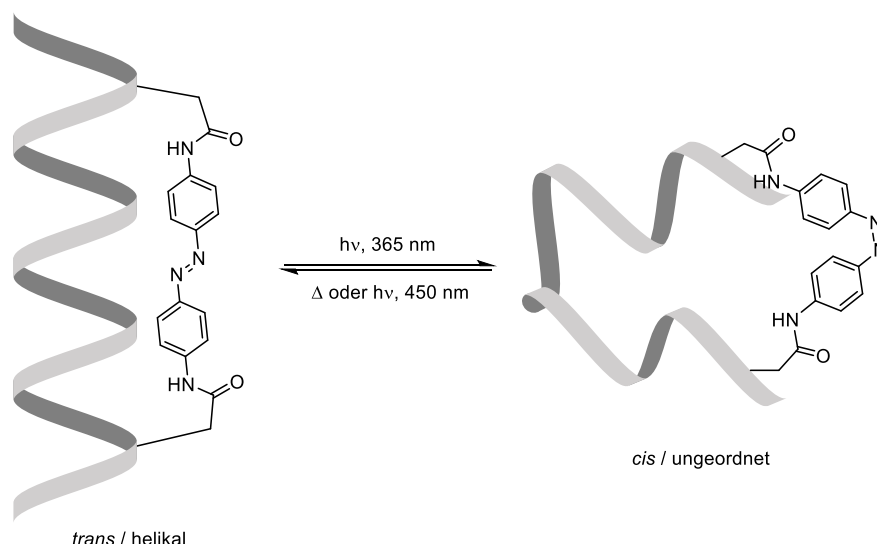
3.1.1.2 Photoschalter

Auch photoschaltbare Systeme, die reversibel durch Bestrahlung mit Licht isomerisieren sind in der supramolekularen Chemie beliebte Struktureinheiten in Makrocyclen. Dort werden sie häufig als molekulare Maschinen^[28-29] oder als Wirt-Gast-Systeme eingesetzt.^[30] Eine der am häufigsten als Schalter verwendete Einheit stellen die Azobenzol-Derivate dar. Diese Systeme sind aufgrund ihrer reversiblen Schaltbarkeit, einfachen Synthese und hohen Photostabilität vor allem in der supramolekularen Chemie ein wichtiger Bestandteil vieler Strukturen.^[31]

Azobenzole liegen normalerweise unter Lichtausschluss in der etwa 12 kcal/mol stabileren *trans*-Form vor (>99.99% *trans*).^[32-33] Die Möglichkeit zur Photoisomerisierung von *trans*-Azobenzol zu *cis*-Azobenzol konnte bereits 1937 von Hartley^[34] beschrieben werden. Er konnte beobachten, dass *trans*-Azobenzol in Lösung nach einiger Zeit bei Sonnenlicht die Farbe wechselt. Durch Lagerung der Probe unter Lichtausschluss konnte eine Rückfärbung der Lösung beobachtet werden.^[34] Dies legte den Grundstein für die vielseitige photochemische Anwendung von Azobenzolen als Schalteinheiten.

Die *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azobenzolen wird normalerweise mit Licht im UV-Bereich erreicht. Die Rückisomerisierung hingegen kann entweder durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht oder thermisch erfolgen.^[32, 35] Während *trans*-Azobenzol planar vorliegt, kommt es bei dem *cis*-Isomer zu dem Herausdrehen eines Phenylrings aus der Ebene der planaren Azogruppe, was auf die sterische und elektrostatische Abstoßung des einen aromatischen Rings durch das zweite π -Elektronensystem zurückzuführen ist.^[36] Dabei kommt es zu einer Verringerung des Abstands zwischen den beiden *para*-Kohlenstoffatomen des Rings um etwa 3.5 Å.^[36-37] Die Form der *cis*-Isomere ist somit weitaus kompakter als die der *trans*-Isomere. Diese Möglichkeit den Abstand durch Schaltung zu regulieren macht Azobenzole zu einem nützlichen Baustein in supramolekularen Systemen, um die Struktur und Eigenschaften eines Stoffes zu bestimmen.

Ein Beispiel für die Abstandsregulierung mittels Azobenzoleinheiten ist die Photokontrolle von Protein-Konformationen *in vivo*. So kann durch den Einbau von Azobenzolgruppen in das Backbone von Peptiden (engl.: *backbone*, „Rückgrat“) und anschließende Photoisomerisierung die Änderung der Protein-Konformation erreicht werden.^[38-41] Woolley^[41] konnte 2005 beispielsweise zeigen, dass durch das Anbringen eines Azobenzol-Crosslinkers an eine Peptidkette der Helixgehalt reguliert werden kann. Hier kann es, je nachdem, welchen Abstand die Cystein-Seitenketten haben, an welchen der Azobenzol-Crosslinker gebunden ist, durch Schaltung der Azo-Einheit von *trans* nach *cis* entweder zur Abnahme (vgl. Schema 3.2) oder zur Zunahme der helikalen Form kommen.^[41]



Schema 3.2. Schematische Darstellung einer Polypeptid-Kette mit Azobenzol-Crosslinker. Durch photoinduzierte *trans*→*cis*-Isomerisierung kann der Helixgehalt gesteuert werden.^[38, 41]

Ein weiteres Beispiel für den Einsatz von Azobenzolen zur Abstandsregulierung sind photoschaltbare Ionenkanäle.^[39, 42-43] Trauner und Kramer *et al.*^[43] konnten ein System entwickeln, mit welchem die Lichtempfindlichkeit eines K^+ -Ionenkanals gesteuert werden kann (vgl. Abbildung 3.5). Dieses System besteht aus einer schaltbaren Azobenzol-Einheit und einem Porenblocker. Bestrahlung mit langwelligem Licht sorgt dafür, dass die Schalteinheit in der längeren *trans*-Konfiguration vorliegt und der Blocker sich vor der Pore befindet und den K^+ -Transfer behindert. Bestrahlung mit kurzwelligem Licht führt hingegen zur *trans*→*cis*-Isomerisierung, was zur Verkürzung der Schalteinheit führt, sodass der Porenblocker von der Pore weggezogen wird. Der Transport der K^+ -Ionen durch die Pore ist so wieder möglich.^[43]

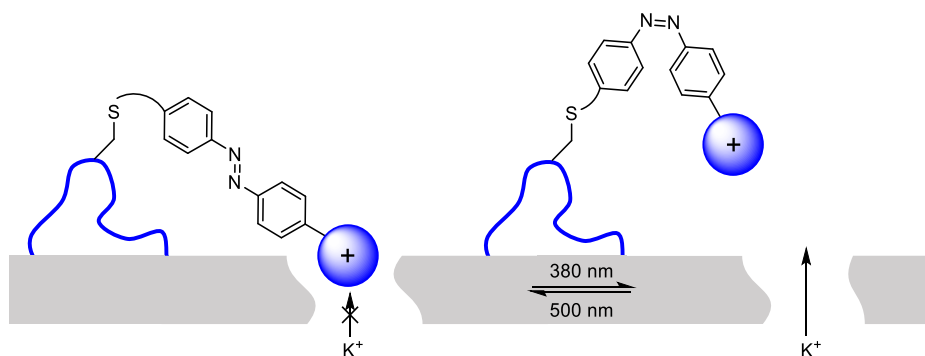


Abbildung 3.5. Schematische Darstellung eines Ionenkanals, an welchen eine Einheit bestehend aus einem photoschaltbaren Azobenzol und einem Porenblocker gebunden ist. Durch photoinduzierte *trans*→*cis*-Isomerisierung kann der Kanal geöffnet werden.^[43]

Auch der Einsatz in Makrocyclen ist ein weiteres Beispiel für die Verwendung von Azobenzolen als Abstandsregler. Beispielsweise konnte Adam^[31] (AK Haberhauer) den schaltbaren Container **24** herstellen, der sich aus zwei Imidazol-Plattformen und zwei Azobenzoleinheiten zusammensetzt, gezeigt in Abbildung 3.6. Durch Bestrahlung konnte das *trans,trans*-Isomer in das *cis,cis*-Isomer überführt werden. Letzteres ist weitaus kompakter, da sich der Abstand zwischen den beiden Zentren der Imidazol-Plattformen verkürzt. Diese photokontrollierte Größenänderung könnte dieses System zu einem vielseitig einsetzbaren Container machen, welcher Gast-Systeme aufnehmen kann.^[31]

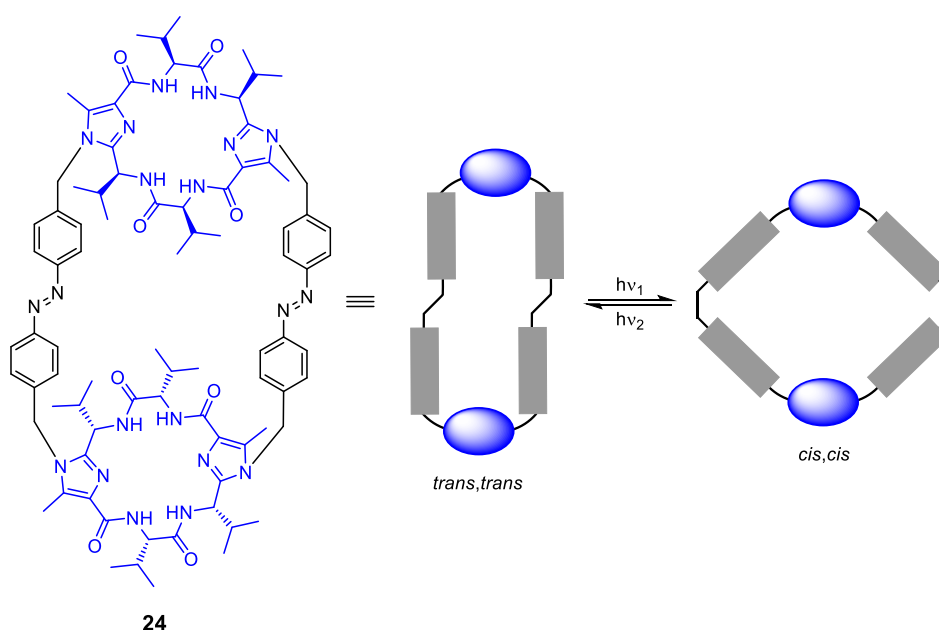
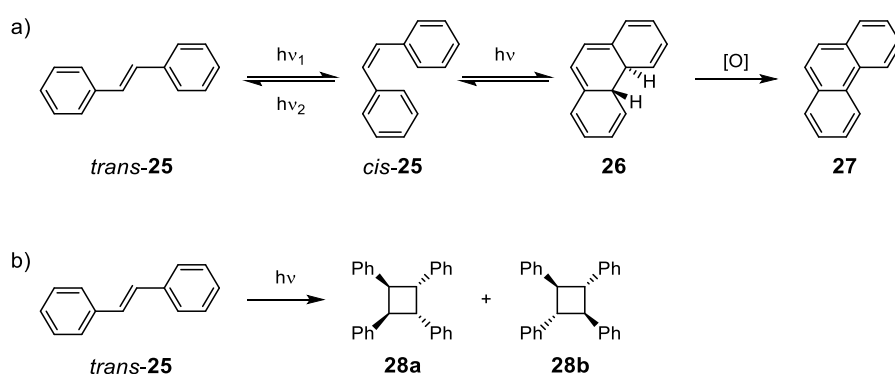


Abbildung 3.6. Photoschaltbarer Container **24**, bestehend aus einer Imidazol-Plattform und zwei Azobenzol-Brücken,^[31] und schematische Darstellung der Schaltung eines solchen Containers.^[44]

Eine weitere wichtige Substanzklasse der photoschaltbaren Systeme sind die Stilben-Derivate. Stilben (1,2-Diphenylethylen) hat analog zum Azobenzol zwei mögliche Konfigurationsisomere, das *trans*-Isomer und das *cis*-Isomer. Auch hier können die Isomere durch Photoisomerisierung ineinander überführt werden.^[45] Die Photoisomerisierung von *trans*-Stilben mit UV-Licht konnte bereits 1909 von Stoermer beschrieben werden.^[46] Anders als das Azobenzol bietet Stilben den Vorteil, dass die thermische Stabilität des *cis*-Isomers so hoch ist, dass hier eine thermisch-induzierte Äquilibrierung bei Raumtemperatur nicht ins Gewicht fällt.^[47] Dabei ist die thermische *cis*→*trans*-Isomerisierung für das *cis*-Stilben nicht effizient, solange keine Temperaturen über 300 °C erreicht werden.^[45]

Bei der Bestrahlung mit Licht kann es im Fall der Stilbene jedoch zu unerwünschten Nebenprodukten kommen, weshalb diese in der supramolekularen Chemie seltener als Photoschalter eingesetzt werden als Azobenzole.^[45, 48] Smakula^[49] konnte bereits 1934 ein Nebenprodukt beobachten, welches später als Photocyclisierungsprodukt identifiziert wurde.^[50] So führt die Bestrahlung von *trans*-Stilben (*trans*-**25**) mit UV-Licht neben der Isomerisierung zum *cis*-Isomer *cis*-**25** auch zur Bildung des Dihydrophenanthrens **26**, welches durch Oxidation zu Phenanthren (**27**) weiterreagieren kann (vgl. Schema 3.3a).^[45] Ciamician und Silber^[51] konnten die Bildung eines weiteren möglichen Produkts beschreiben. In diesem Fall führte die Bestrahlung des *trans*-Stilbens mit Sonnenlicht zur Bildung der [2+2]-Cycloadditionsprodukte **28a** und **28b**, gezeigt in Schema 3.3b.^[45, 52]



Schema 3.3. a) Schaltung von *trans*-Stilben zu *cis*-Stilben und anschließende Photocyclisierung und Oxidation zu Phenanthren (**27**).^[45] b) [2+2]-Cycloaddition von *trans*-Stilben zu den Dimerisierungsprodukten **28a** und **28b**.^[45]

3.1.1.3 Intramolekulare Abstandsbestimmung in Lösung

Wie anhand der Beispiele im vorherigen Kapitel bereits verdeutlicht, kann der intramolekulare Abstand, der in supramolekularen Systemen oft über den Einsatz von bestimmten Brückeneinheiten reguliert wird,^[53] ausschlaggebend sein für die Eigenschaften und Funktionen des Gesamtsystems. Während im Festkörper eine Messung der Abstände über Röntgenstrukturanalyse möglich ist, erfolgt die Abstandsbestimmung in Lösung meist nur über molekulare Modellierung,^[54-55] da es nur sehr wenige Methoden für die direkte Messung gibt. Die Abstände in Lösung unterscheiden sich dabei teilweise stark von denen im Festkörper, da in Lösung eine Vielzahl an Konformeren vorliegt.

Kern-Overhauser-Effekt

Eine dieser Messmethoden ist die NOE-Spektroskopie (engl. *Nuclear Overhauser Enhancement*, NOE). Diese nutzt die Intensitätsänderung bedingt durch den Kern-Overhauser-Effekt im ^1H -NMR-Spektrum, um die räumliche Nähe von Protonen in einem Molekül zu bestimmen.^[56] Der Kern-Overhauser-Effekt beschreibt die Änderung der Intensität einer Resonanz im NMR-Spektrum, wenn ein starkes Hochfrequenzfeld angelegt wird, das die Resonanz eines zweiten Signals im Spektrum besitzt. Für Protonen, die in Nachbarschaft zu dem Proton liegen, was diesem zweiten Signal zugeordnet werden kann, wird die Resonanzintensität erhöht.^[56] Dieser Effekt ist auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen, weshalb der NOE im Zusammenhang mit dem Abstand steht. So nimmt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der sechsten Potenz des Abstands ab. Dabei gilt, dass eine Signalverstärkung nur zu beobachten ist, wenn der Abstand der koppelnden Kerne kleiner als 5 Å ist.^[57] Butts *et al.*^[58] gelang es die Messungen für das System Strychnin so zu optimieren, dass hier Interprotonenabstände bis zu ca. 4 Å mit einer hohen Genauigkeit gemessen werden konnten. Die Genauigkeit der Messung wurde hier über den Vergleich mit hochpräzisen DFT-berechneten und kristallographischen Daten bestimmt. Bei Abständen, die größer sind als 4 Å, wird jedoch die Abstandsbestimmung auch in diesem Fall ungenau, da sich die Intensitäten von Artefakten und NOEs in diesem Bereich kaum noch unterscheiden.^[58]

Allgemein wird die Messung von Abständen über NOE-Spektroskopie häufig als sehr ungenau angenommen, was auf Effekte wie die Spindiffusion, ungenaue Signalintegration und zusätzliche Relaxationseffekte, zurückzuführen ist.^[59]

Förster-Resonanzenergietransfer

Eine weitere Methode für die Messung von intramolekularen Abständen in Lösung sind Experimente zum Förster-Resonanzenergietransfer (FRET).^[60] Dieser konnte bereits 1948 von Förster^[60] beschrieben werden und meint die strahlungsfreie Energieübertragung eines angeregten Donor-Fluorophors auf ein Akzeptor-Fluorophor. Dabei kommt es zur Desaktivierung des Donors und zur Anregung des Akzeptors. Dieser kann die Energie über Fluoreszenzstrahlung abgeben (schematisch gezeigt in Abbildung 3.7). Förster^[60] konnte dabei zeigen, dass die Transferrate reziprok proportional zur sechsten Potenz des Abstands ist. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um Informationen über den Abstand von zwei Fluorophoren zu erhalten. Der Einbau von zwei unterschiedlich farbigen Fluorophoren in ein einzelnes System, wie z.B. einen biologisch relevanten Makrocyclus oder ein Protein, und die anschließende Untersuchung über Einzelmolekül-fluoreszenzspektroskopie ermöglicht so die Bestimmung von intramolekularen Abständen in einem Bereich von 20–80 Å.^[61]

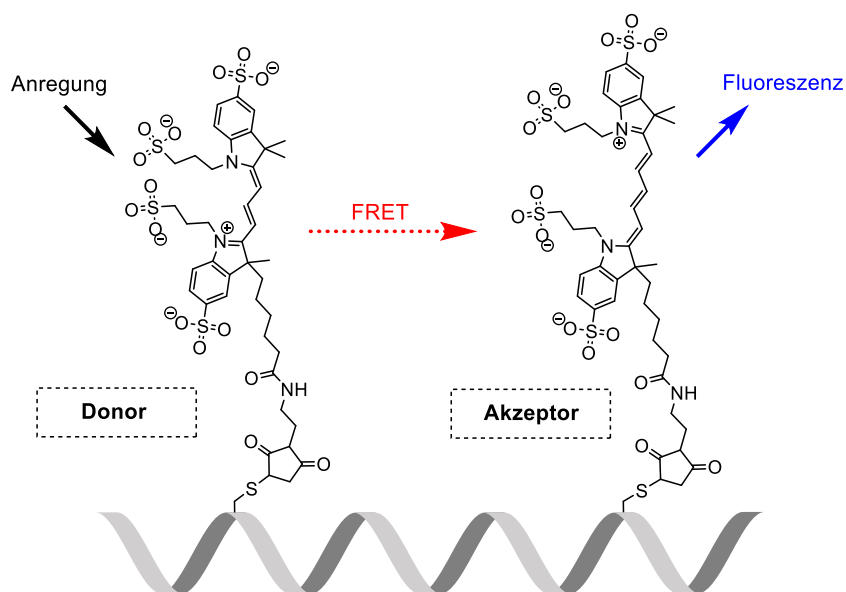


Abbildung 3.7. Schematische Darstellung für den Förster-Resonanzenergietransfer zwischen zwei Fluorophoren (Alexa Fluor 555 (Donor) und Alexa Fluor 647 (Akzeptor)), die an einem Protein gebunden sind. Die Polypeptidkette ist dabei schematisch gezeichnet.^[62]

Elektronenspinresonanz

Die paramagnetische Elektronenspinresonanz (ESR, engl. *Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) ist ein Verfahren, welches Mikrowellenfrequenzen und Magnetfelder nutzt, um Systeme zu untersuchen, die paramagnetische Spezies enthalten.^[63] Paramagnetische Spezies, wie zum Beispiel freie Radikale oder anorganische Moleküle wie NO oder O_2 , enthalten ungepaarte Elektronen, die ein magnetisches Moment besitzen, das es ihnen erlaubt mit einem von außen angelegten Magnetfeld zu wechselwirken. Dabei kommt es zur Aufspaltung zwischen den beiden elektronischen Energiezuständen des Elektrons. Wird nun von außen elektromagnetische Strahlung im Bereich der Mikrowellenfrequenz eingestrahlt, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht, kommt es zur Absorption und zur Anregung.^[63] Während eines EPR-Experiments wird also elektromagnetische Strahlung mit festgelegter Frequenz eingestrahlt und das äußere Magnetfeld variiert, bis es bei einem bestimmten magnetischen Feld zur Absorption der elektromagnetischen Strahlung kommt. Diese Absorption wird gemessen und kann genutzt werden, um Informationen über den Spinzustand, die Oxidationsstufe und die Identität der paramagnetischen Spezies zu erhalten. Zudem können auch Strukturinformationen über EPR erhalten werden.^[63] Befinden sich zwei paramagnetische Spezies in einem System, kann analog zur Abstandsbestimmung über NOE-Spektroskopie auch hier die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen diesen genutzt werden, um deren Abstand zu bestimmen.^[64] Darauf basierend

können über die EPR-Spektroskopie Abstände in einem Bereich von 15–80 Å ermittelt werden,^[64] in wenigen Fällen auch bis zu 5 Å.^[65]

Kleinwinkel-Röntgenstreuung

Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl. *Small Angle X-ray Scattering*, SAXS), bei welcher die Intensität der Röntgenstreuung an einer Probe gemessen wird, kann ebenfalls zur Abstandsbestimmung in Lösung verwendet werden.^[66]

Zur Bestimmung von intramolekularen Abständen muss das Molekül, in welchem die Abstände bestimmt werden sollen, an den jeweiligen Stellen mit zwei stark streuenden Sonden markiert werden. Durch die Bestimmung der Streuinterferenz zwischen den beiden Sonden kann über Fourier-Transformation des Interferenzmusters die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Abstände zwischen den Sonden erhalten werden.^[67] Häufig werden dabei Gold-Nanocluster als Markierungseinheiten verwendet. So konnten beispielsweise Harbury *et al.*^[67] die Kleinwinkel-Röntgenstreuung an zwei Gold-Nanopartikeln als eine Art Lineal nutzen, um die Abstände in einer Vielzahl an DNA-Strukturen in Lösung zu messen (siehe Abbildung 3.8a). Hierzu verwendeten sie wasserlösliche Thioglukose-passivierte Gold-Nanokristalle (vgl. Abbildung 3.8b). Mit Hilfe dieser Methode können Abständen in einem Bereich von etwa 50–400 Å gemessen werden.^[68]

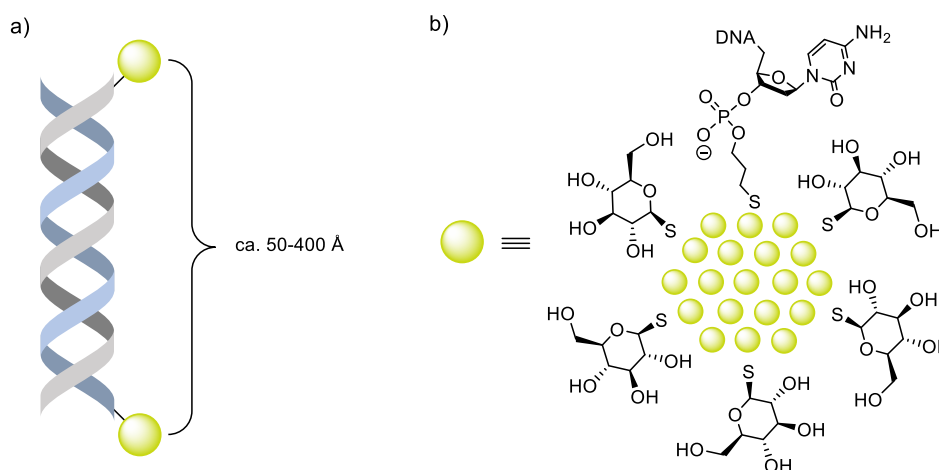


Abbildung 3.8. a) Schematische Darstellung einer DNA-Doppelhelix, an der jeweils ein Gold-Nanokristall an jedem Ende koordiniert.^[67-68] b) Schematischer Aufbau des Nanokristalls, der mit Thioglukose passiviert ist und über eine Sulfhydrylgruppe an der DNA gebunden ist.^[67]

Bei all diesen Methoden zur Abstandsmessung müssen spezielle Markierungseinheiten wie Radikalzentren, Farbstoffe oder Metall-Nanopartikel in das System eingebaut werden,

was die Eigenschaften des Gesamtsystems stark beeinflussen kann. Alternativ müssen für die Abstandsmessung geeignete Atome im Grundsystem vorliegen, über welche zum Beispiel eine Messung mittels NMR-Spektroskopie möglich ist.

3.1.2 Aufgabenstellung

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, spielt die Größe von Makrocyclen in der supramolekularen Chemie eine wichtige Rolle. Die Bestimmung von intramolekularen Abständen ist somit essenziell, um die Funktionen und Eigenschaften solcher Systeme vorhersagen zu können. Da es bisher nur sehr wenige Methoden gibt, um Abstände in Lösung direkt zu messen, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand des Tetraalkins **1** untersucht werden, ob es möglich ist den interatomaren Abstand über ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu ermitteln (siehe Abbildung 3.9a). So konnte bereits in früheren Untersuchungen des Arbeitskreises anhand dieses Systems gezeigt werden, dass die Biegung einer Alkinkette linear abhängig ist von der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ der äußersten alkinischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum.^[26] Hier sollte überprüft werden, ob diese lineare Abhängigkeit im ^{13}C -NMR-Spektrum auch für den Abstand d zwischen den beiden Sauerstoffatomen beobachtet werden kann (vgl. Abbildung 3.9a). Dabei müsste eine Biegung der Alkinkette zu einer Verringerung dieses Abstands führen. Neben quantenchemischen Rechnungen sollte dieser Zusammenhang auch experimentell anhand der Makrocyclen **2** untersucht werden (siehe Abbildung 3.9b). Hierbei kann über den Einsatz verschiedener starrer und schaltbarer Brücken der Abstand d' variiert werden. Das Ziel wäre hier die Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum nutzen zu können, um die Brückenlängen zu bestimmen.

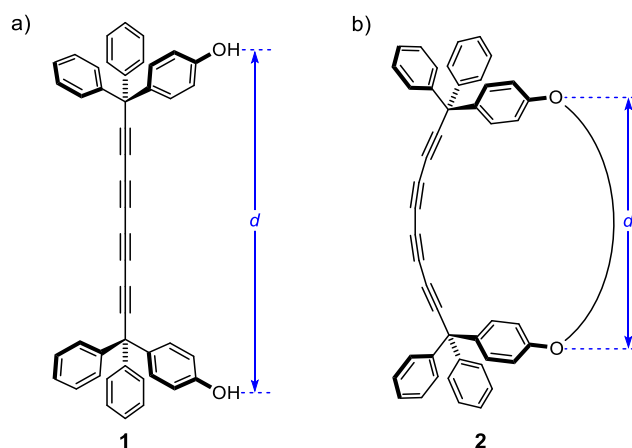


Abbildung 3.9. a) Von Kreuzahler *et al.*^[26] (AK Haberhauer) verwendetes Modellsystem für die Untersuchung der Biegung von Alkinketten. b) Untersuchung des Abstands d' in den Makrocyclen **2** nach dem Einbau verschiedener Brücken.

3.2 Modell der molekularen Feder als Messinstrument für Abstände

Im ersten Schritt sollte überprüft werden, ob auch der Abstand zwischen den beiden Hydroxygruppen der molekularen Feder **1** einen linearen Zusammenhang mit der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ zeigt. Dabei beschreibt d den Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen im ungebogenen Zustand und d' den Abstand im gebogenen Zustand (Abbildung 3.10).

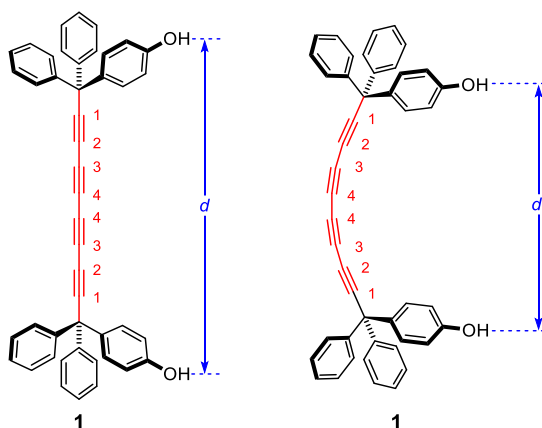


Abbildung 3.10. Modellsystem der molekularen Feder **1** mit (links) und ohne (rechts) Biegung der sp -hybridisierten Kohlenstoffkette. Der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen im ungebogenen (d) und gebogenen Zustand (d') ist in blau eingezeichnet und die Nummerierung n der sp -hybridisierten Kohlenstoffatome in rot.^[1]

Hierzu wurden quantenchemische Rechnungen gemacht. Zunächst wurden Geometrieoptimierungen für das System **1** mit unterschiedlichen Abständen d' durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten über die Dichtefunktionaltheorie B3LYP^[69-71] mit der Dispersionskorrektur D3BJ^[72] und dem Basissatz TZVP. Für jeden festgelegten Wert von d' konnte die chemische Verschiebung der alkinischen Kohlenstoffe berechnet werden. Anschließend wurde die Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ im Hinblick auf den ungebogenen Zustand von **1** (d) bestimmt. Es erfolgte die Auftragung des Abstands d' gegen $\Delta\delta$ für die einzelnen sp -Kohlenstoffatome C1–C4 (für Nummerierung siehe Abbildung 3.10), gezeigt in Abbildung 3.11a.

Die Betrachtung der erhaltenen Kurven für C1, C2, C3 und C4 zeigt, dass für alle vier alkinischen Kohlenstoffatome in einem bestimmten Bereich für d' ein näherungsweise linearer Zusammenhang zu finden ist (9–14 Å). Dabei zeigt das äußerste sp -Kohlenstoffatom C1 die größte Änderung der chemischen Verschiebung (blaue Datenpunkte in Abbildung 3.11a).

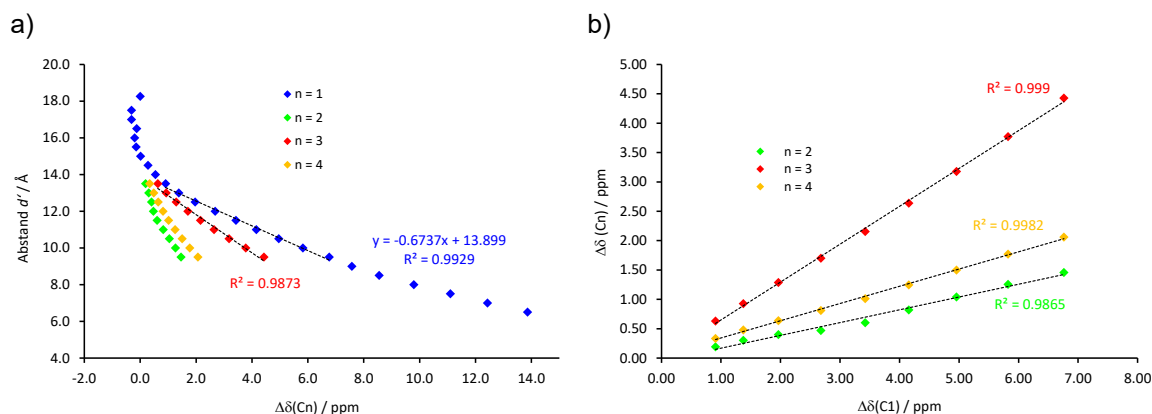


Abbildung 3.11. a) Auftragung des Abstands d' der molekularen Feder **1** in Abhängigkeit von der berechneten Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ für die Kohlenstoffatome C1 (blau), C2 (grün), C3 (rot) und C4 (orange). Die Rechnungen erfolgten über B3LYP-D3BJ/TZVP. b) Auftragung der berechneten Werte für $\Delta\delta$ von C2 (grün), C3 (rot) und C4 (orange) gegen $\Delta\delta(\text{C}1)$, wobei jeder Datenpunkt einem festgelegten Abstand d' von **1** entspricht. Die Rechnungen erfolgten auch hier mittels B3LYP-D3BJ/TZVP.^[1]

Wird für die Kurven von C1 und C3 im Bereich von 9–14 Å eine lineare Regression durchgeführt (gestrichelte Linien in Abbildung 3.11a), so wird für beide ein Bestimmtheitsmaß von etwa $R^2 = 0.99$ erhalten, was einem hohen Maß an Linearität entspricht. Mit Hilfe der Gleichung der Regressionsgeraden kann nun der Abstand d' wie folgt über die Änderung der chemischen Verschiebung von C1 ($\Delta\delta(\text{C}1)$) definiert werden:

$$d' = 13.90 - 0.674 \cdot \Delta\delta(\text{C}1) \quad (1)$$

Diese Gleichung kann genutzt werden, um über die Änderung der chemischen Verschiebung des alkinischen Kohlenstoffs C1 den Abstand d' zu berechnen. Auch die in Abbildung 3.11b gezeigte Auftragung der berechneten Werte für $\Delta\delta$ von C2, C3 und C4 gegen $\Delta\delta(\text{C}1)$ ist von Interesse. Hierbei entspricht jeder Datenpunkt einem festgelegten Abstand d' . Es fällt auf, dass alle drei Kurven einen linearen Zusammenhang erkennen lassen. Den strengsten linearen Zusammenhang zeigen $\Delta\delta(\text{C}1)$ und $\Delta\delta(\text{C}3)$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.999$ (rote Quadrate in Abbildung 3.11b). Auf die Bedeutung dieses linearen Zusammenhangs wird in einem späteren Abschnitt genauer eingegangen.

3.3 Messung von Brückenlängen in Makrocyclen

3.3.1 Synthese der Makrocyclen

Im nächsten Schritt sollten die über quantenchemische Rechnungen erhaltenen Ergebnisse genutzt werden, um Abstände innerhalb verschiedener Makrocyclen über ^{13}C -NMR-Spektroskopie direkt zu messen. Dazu wurden Makrocyclen bestehend aus der molekularen Feder **1** und verschiedenen Brücken verwendet. Es sollten sowohl Systeme mit schaltbaren Brücken (*trans-2a–d*), die durch Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge eine Variation der Brückenlänge zeigen, als auch starre Brücken (**2e–g**) untersucht werden (siehe Abbildung 3.12). Um zu testen, ob das vorliegende Modellsystem schon bei kleinsten chemischen Änderungen einen anderen Abstand messen kann, wurden das Keton **2e** und das Ketal **2f** untersucht. Hier liegt der Unterschied in der Brücke ausschließlich in der Hybridisierung eines Kohlenstoffatoms. Auf die Synthese des Systems *trans-2a* konnte dabei verzichtet werden, da dieses noch aus früheren Untersuchungen des Arbeitskreises vorhanden war.

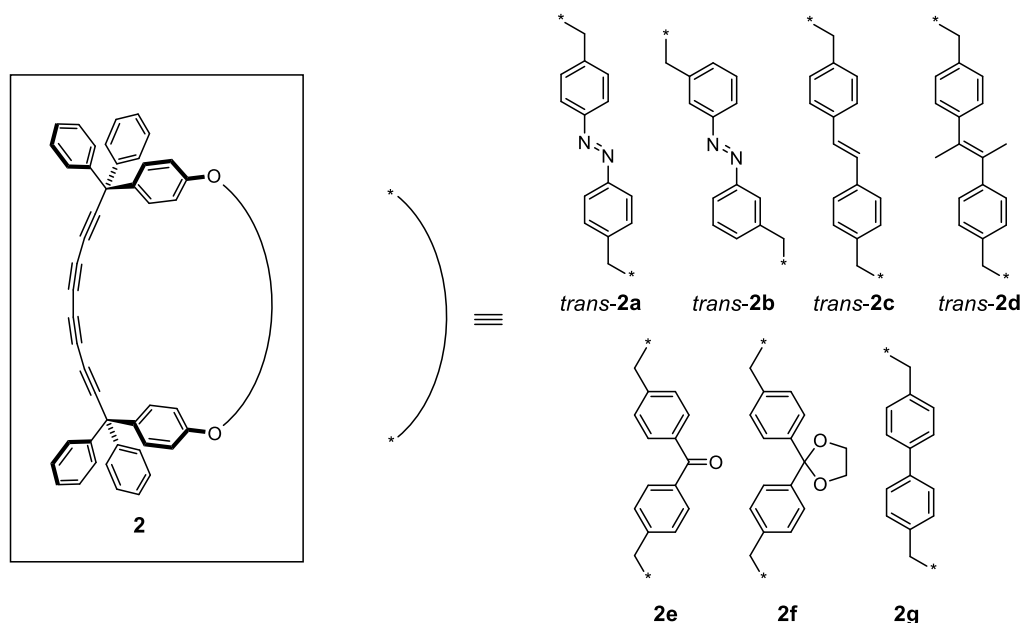
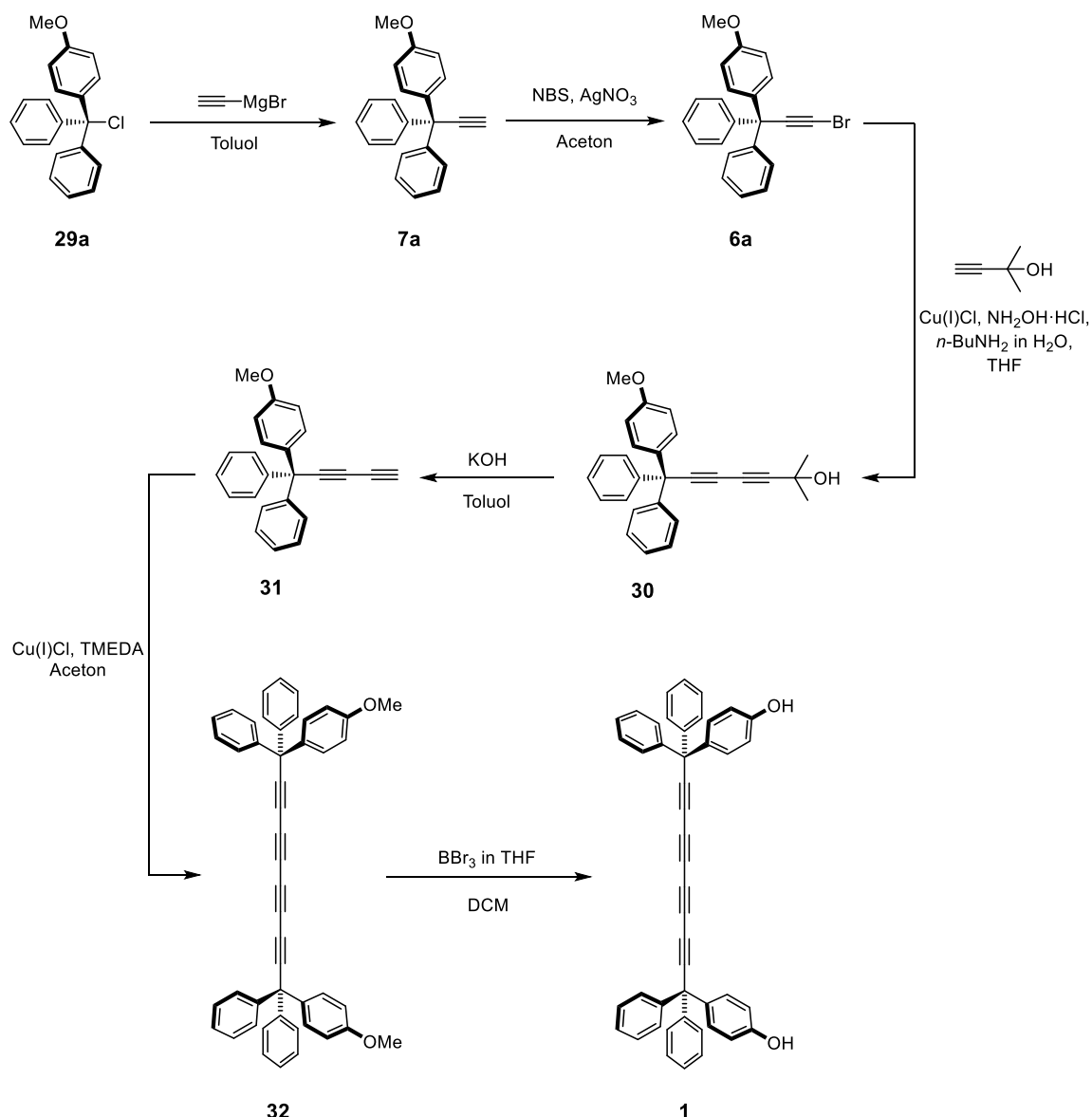


Abbildung 3.12. Zu synthetisierende Makrocyclen **2a–g** für die Abstandsmessungen mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Synthese der molekularen Feder

Die Synthese der zu untersuchenden Makrocyclen begann mit der Synthese der molekularen Feder **1**. Da diese bereits in vorherigen Arbeiten des Arbeitskreises untersucht wurde, waren die Syntheseroute und die einzelnen Zwischenstufen, gezeigt in Schema 3.4, bekannt.^[26]



Schema 3.4. Synthese der molekularen Feder **1** ausgehend vom Tritylchlorid **29a**.

Die erste Stufe war die Bildung des Tritylacetylen **7a**^[73]. Hier erfolgte die Synthese ausgehend vom Tritylchlorid **29a** mit Ethynylmagnesiumbromid in Toluol. Anschließend erfolgte die Bromierung mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Silbernitrat in Aceton. Das dabei gebildete Tritylbromacetylen **6a** konnte dann in einer Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung mit 2-Methyl-3-butin-2-ol zum Dialkin **30** umgesetzt werden. Mittels Kaliumhydroxid wurde im nächsten Schritt Aceton abgespalten und so das terminale Trityldialkin **31** gebildet. Dieses konnte in einer Glaser-Kupplung mit Kupfer(I)chlorid und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in Aceton zum entsprechenden Tetraalkin **32** umgesetzt werden. In einem letzten Schritt konnte dann durch Entschützung der beiden Methoxygruppen mit Bortribromid das Diol **1** erhalten werden, welches als molekulare Feder dient.

Synthese der molekularen Brücken

Im nächsten Schritt erfolgte die Synthese der entsprechenden Brückenbausteine. Für die Synthese der Makrocyclen wurden die Dibromide benötigt. Drei der Brückenbausteine lagen bereits vor (**33–35** in Abbildung 3.13). In diesen Fällen konnte somit auf die Synthese verzichtet werden.

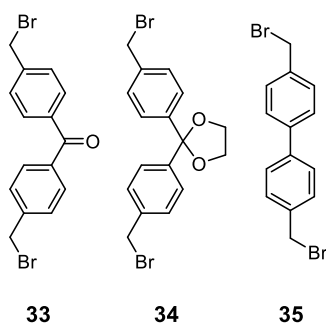
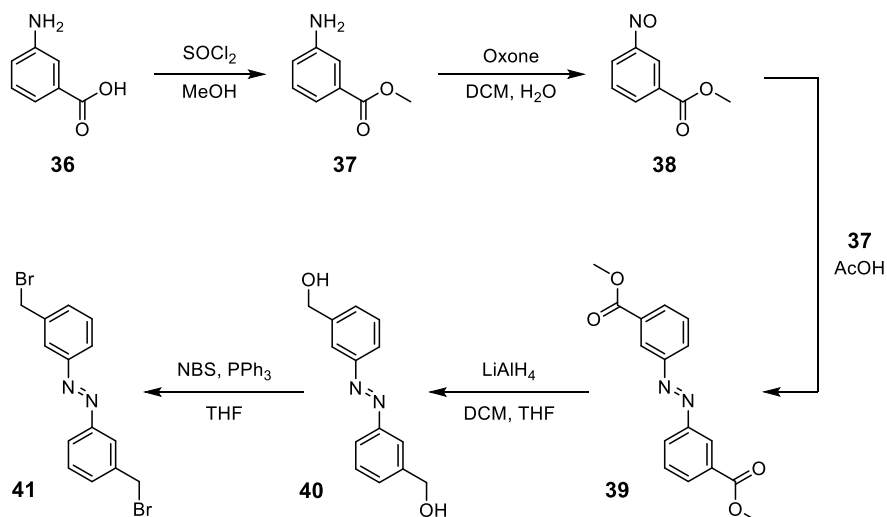


Abbildung 3.13. Vorhandene Dibromide **33–35**.

Die Synthese des *meta*-substituierten Azobenzols **41**^[74] erfolgte entsprechend der Vorschrift für das *para*-substituierte Azobenzol, welches in früheren Arbeiten schon von Kreuzahler *et al.*^[26] in die Makrocyclen eingebaut wurde (siehe Schema 3.5).

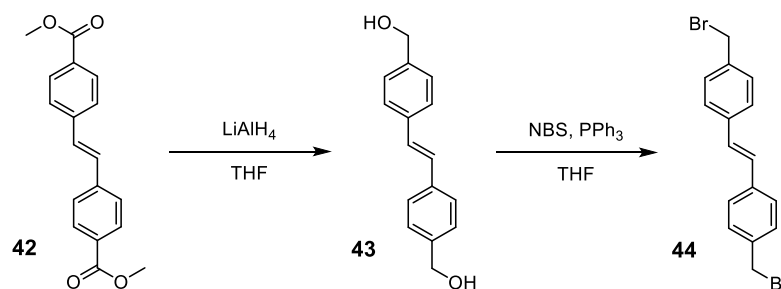


Schema 3.5. Synthese des dibromierten *meta*-substituierten Azobenzolsystems **41**.

Die Synthese begann hier ausgehend von 3-Aminobenzoesäure (**36**), welche in einer ersten Umsetzung mit Thionylchlorid in Methanol zum entsprechenden Methylester **37**^[75] umgesetzt wurde. Im nächsten Schritt erfolgte die Oxidation des Amins **37** zur Nitroso-Verbindung **38**^[75]. Hierzu wurde das Monopersulfat-Reagenz Oxone verwendet, welches als Oxidationsmittel dient. Um das Azobenzol zu synthetisieren, wurde in einem weiteren Schritt das Nitrosobenzoat **38** mit dem Amin **37** für mehrere Tage in Essigsäure gerührt.

Das dabei erhaltene Azodibenzoat **39**^[31] wurde anschließend mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **40**^[76] reduziert, um dann in einer Appel^[77]-ähnlichen Reaktion mit NBS und Triphenylphosphin zum gewünschten Dibromid **41**^[74] umgesetzt zu werden.

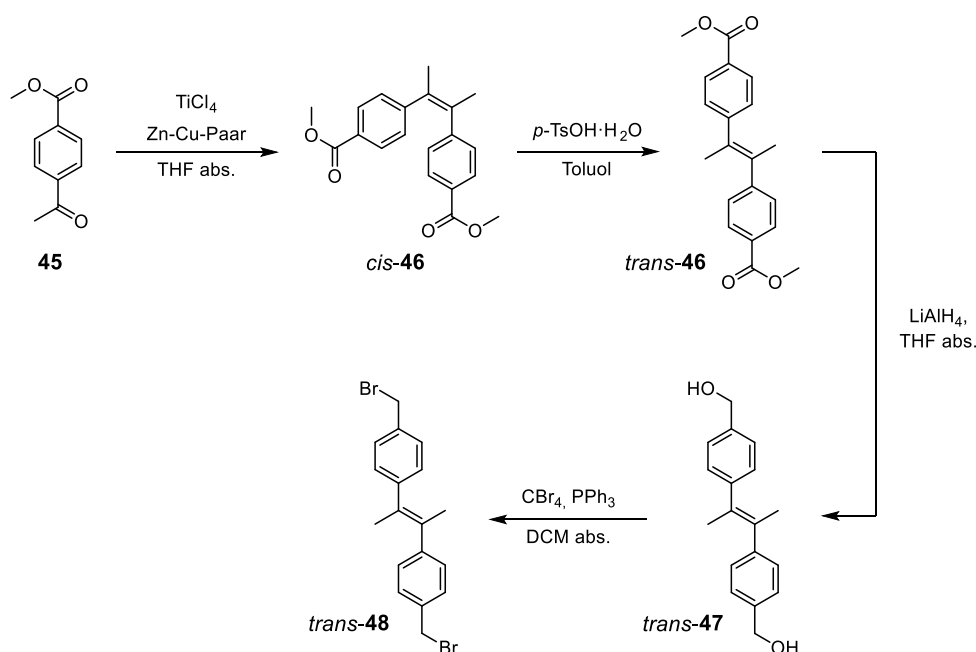
Das Dibromid der Stilben-Brücke **44**^[78] konnte ausgehend vom kommerziell erhältlichen Diester **42** hergestellt werden (vgl. Schema 3.6). Auch hier erfolgte analog zur Synthese des *meta*-substituierten Azobausteins zunächst eine Reduktion mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **43**^[78] und anschließend die Bromierung mittels NBS und Triphenylphosphin.



Schema 3.6. Synthese des dibromierten Stilbens **44**.

Die Synthese des Dimethylstilbens *trans*-**48**, gezeigt in Schema 3.7, erwies sich als komplizierter, da es im ersten Schritt der Synthese beim Umsatz von Methyl-4-acetylbenzoat (**45**) mit Titanatetrachlorid (McMurry-Reaktion^[79-80]) und dem Zink-Kupfer-Paar immer zur Bildung einer Mischung des *cis*- und des *trans*-Isomers kam, wobei die Bildung des *cis*-Dimethylstilbens *cis*-**46**^[81] bevorzugt war. In ersten Versuchen wurde mit dem Gemisch beider Isomere weitergearbeitet, sodass das Dibromid **48** als Isomeren-Gemisch mit einem Verhältnis von etwa 84:16 (*cis:trans*) für die Reaktion zum Makrocyclus eingesetzt wurde. Dabei war eine Isolierung des Makrocyclus *cis*-**2d** mit einer sehr geringen Ausbeute von 7% möglich. Begründet liegen könnte diese niedrige Ausbeute darin, dass der Einbau des *cis*-Dibromids dafür sorgt, dass das Gesamtsystem stark auf Spannung ist. Folglich führt der verkürzte Abstand der beiden Brom-substituierten Kohlenstoffatome dazu, dass die Reaktion des Dibromids mit nur einem Äquivalent des Diols ungünstig ist. Es kam somit zur Bildung vieler unerwünschter Nebenprodukte. Da der Einsatz des Isomeren-gemisches nicht in ausreichenden Mengen zum gewünschten Produkt führte, sollte nur das *trans*-Isomer *trans*-**48** isoliert und umgesetzt werden. Eine Trennung vom *cis*-Isomer *cis*-**48** über Säulen chromatographie war dabei nicht möglich. Zudem war der Anteil an *trans*-Isomer nur sehr gering. So wurde in einem ersten Schritt versucht das *cis*-Isomers des Dibromids in das *trans*-Isomer zu überführen. Dabei wurde die Probe im NMR-Experiment in CDCl_3 mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt

(mit $\lambda = 265, 311, 365, 405, 530 \text{ nm}$). Hier konnte nur mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ eine Isomerisierung beobachtet werden, allerdings zu sehr geringen Anteilen. Im nächsten Schritt wurde getestet, ob eine Isomerisierung mittels Säurezugabe möglich ist. Bigler *et al.*^[82] konnten bereits beschreiben, dass die Isomerisierung von *cis*-Dimethylstilben zum *trans*-Isomer mittels *para*-Toluolsulfonsäure möglich ist. Erste NMR-Experimente mit dem Dibromid zeigten jedoch keinen Erfolg. Hier kam es lediglich zur Zersetzung des Stilbens. Beim Umsatz des Diesters *cis*-**46** hingegen konnte eine teilweise Isomerisierung beobachtet werden. Durch die Wiederholung dieses Experiments auf präparativem Maßstab war es so möglich *trans*-**46**^[81] in moderaten Mengen zu isolieren. Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte ebenfalls selektiv das *trans*-Isomer des Diols *trans*-**47**. Die Bromierung mit NBS und Triphenylphosphin führte dann allerdings zur Bildung beider Isomere des Dibromids *cis*-**48** und *trans*-**48**. Da die Isomerisierung durch saure Reagenzien wie NBS begünstigt ist, wurde die Bromierung unter den Standardbedingungen der Appel-Reaktion^[77] mit Tetrabromkohlenstoff anstatt NBS wiederholt. Dies führte dann zur selektiven Bildung des Dibromids *trans*-**48**.

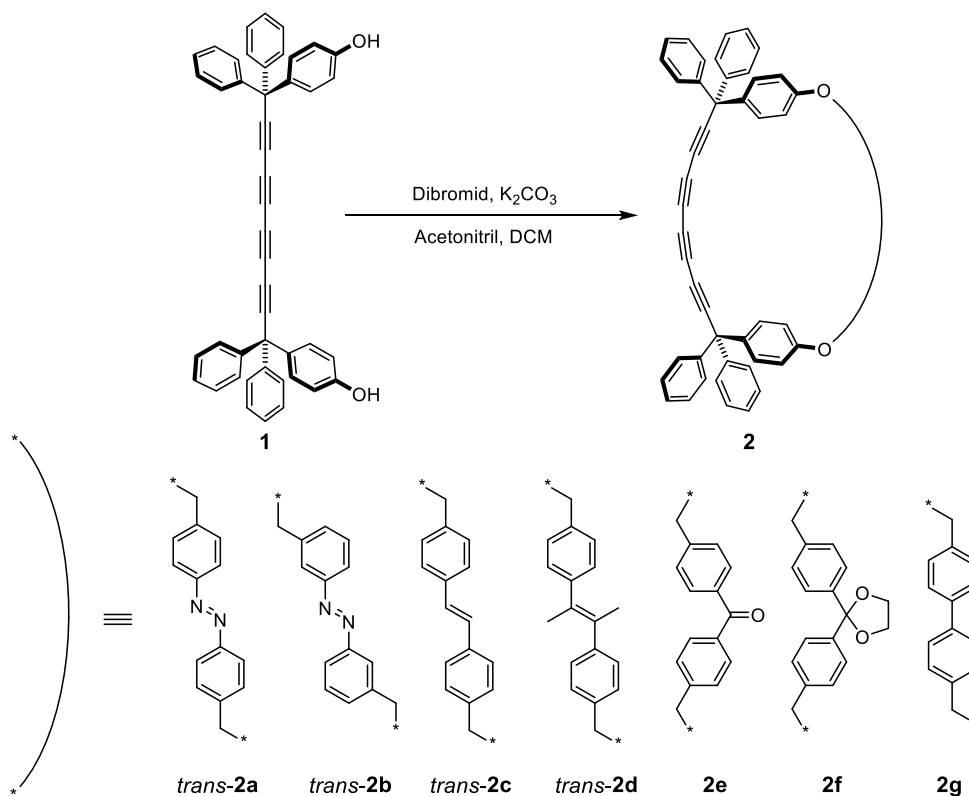


Schema 3.7. Synthese des dibromierten Dimethylstilbens *trans*-**48**.

Synthese der Makrocyclen

Nach der erfolgreichen Synthese aller Brücken, wurden im letzten Schritt die beiden Bausteine, Brücke und molekulare Feder, miteinander verknüpft (siehe Schema 3.8). Dies erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift für die Synthese des Makrocyclus *trans*-**2a**.^[26] Dabei wurde das Diol **1** stark verdünnt in Acetonitril vorgelegt und mit Kaliumcarbonat versetzt. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und es erfolgte die langsame Zugabe

der ebenfalls stark verdünnten Lösung des entsprechenden Dibromids. Die Konzentration spielt hierbei eine wichtige Rolle, da ein Äquivalent des Dibromids immer nur mit einem Äquivalent des Diols reagieren soll. Auf diese Weise konnten alle gewünschten Makrocyclen **2b–g** hergestellt werden.



Schema 3.8. Synthese der Makrocyclen **2** aus dem Diol **1** und dem jeweiligen Dibromid (**33–35**, **41**, **44** und **48**).

3.3.2 Untersuchung der Makrocyclen

Um den Abstand d' in den Makrocyclen **2** nun messen zu können, wurden für alle Makrocyclen und das Diol **1** zunächst ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 aufgenommen. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass die Abschirmung des C1-Atoms der Alkinkette durch das Tritylsystem so stark ist, dass die Änderung der chemischen Verschiebung durch die Einführung verschiedener Brücken nur auf die Biegung der Alkinkette und nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen ist. Um nun anhand der Verschiebung der alkinischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum den Abstand berechnen zu können, müssen die Größen in Gleichung (1) zunächst neu definiert werden. So beschreibt d' hier den Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen am Tritylsystem in **2**, was der Länge der Brücken entspricht, während $\Delta\delta$ die Differenz zwischen $\delta(\text{C1})$ von **2** und $\delta(\text{C1})$ von **1** beschreibt.

$$d' = 13.90 - 0.674 \cdot \Delta\delta(\text{C1}) \quad (1)$$
$$= 13.90 - 0.674 \cdot (\delta(\text{C1}; \text{Makrocyclus } \mathbf{2}) - \delta(\text{C1}; \text{Diol } \mathbf{1}))$$

Schallexperimente

Für die über ein Stilben- oder Azobenzol-System verbrückten Makrocyklen **2a–d** sollte durch Schaltung mit Licht auch noch eine Änderung der Brückenlänge erfolgen. So führt die Bestrahlung der vorliegenden *trans*-Isomere mit Licht einer bestimmten Wellenlänge zur Bildung der *cis*-Isomere. Die Möglichkeit der Schaltung dieser Systeme führt dazu, dass diese vor allem in molekularen Maschinen oft zum Einsatz kommen.^[28-29] Durch einfaches Bestrahlen oder Heizen der Probe kann somit die Größe eines Makrocyclus beeinflusst werden. Eine genaue Messung dieser Größe war aber bisher in Lösung noch nicht möglich. Für den Makrocyclus **2a** wurden bereits in vorherigen Arbeiten von Kreuzahler *et al.*^[26] Schallexperimente gemacht, weshalb diese im Folgenden nicht aufgeführt werden. Die Schallexperimente zum Makrocyclus **2b** erfolgten analog, da auch hier wieder ein Azobenzol als Brücke eingesetzt wurde.

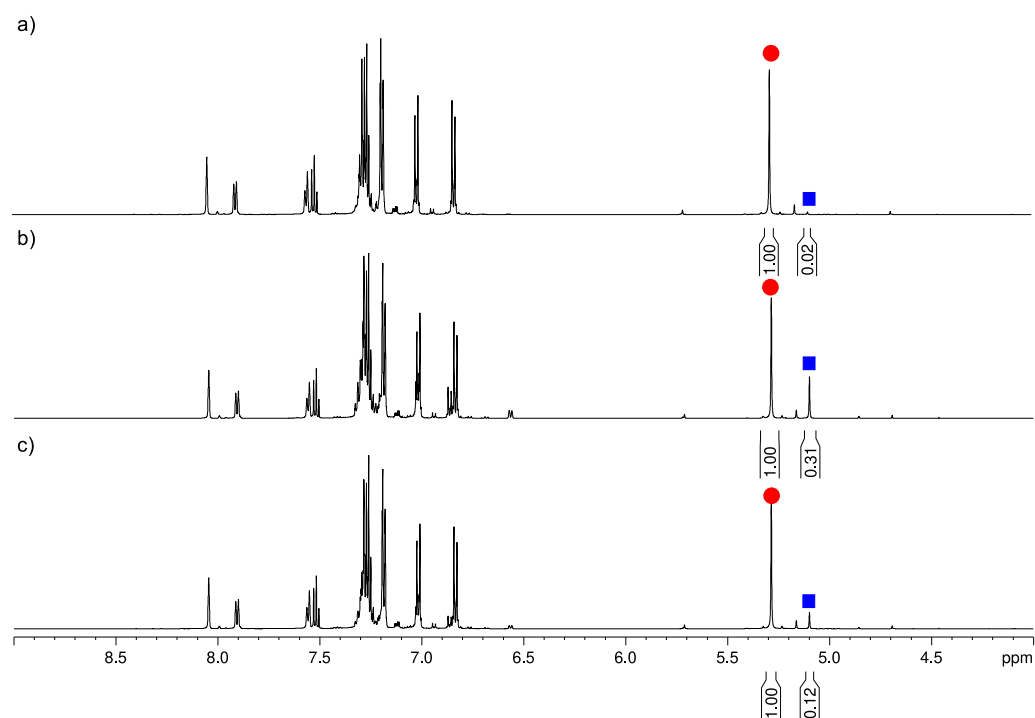


Abbildung 3.14. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Azobenzol *trans*-**2b**: a) nach Synthese, b) nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (210 s) und c) nach anschließender Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm (60 s). Die Signale der CH_2 -Gruppen sind dabei in rot (*trans*-**2b**) und blau (*cis*-**2b**) markiert.

Die in Abbildung 3.14 gezeigten ^1H -NMR-Spektren zeigen eindeutig, dass eine Bestrahlung von *trans*-**2b** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm zur Isomerisierung führt (Abbildung 3.14b). Die Signale zwischen 5.0–5.5 ppm können dabei den Protonen der CH_2 -Gruppen zugeordnet werden. Die Signale des *trans*-Isomers sind dabei in rot und die des *cis*-Isomers in blau gekennzeichnet. Wird das Spektrum vor Bestrahlung betrachtet, fällt auf, dass auch hier schon ein geringer Anteil an *cis*-Isomer vorliegt (Abbildung 3.14a). Der Anteil an *cis*-**2b** beträgt weniger als 2%. Die Bestrahlung der Probe mit $\lambda = 365$ nm führt zum Anstieg des *cis*-Anteils auf 24% (Abbildung 3.14b). Durch weitere 60 s Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm kommt es zur Rückschaltung bzw. *cis*→*trans*-Isomerisierung (Abbildung 3.14c). Ein vollständiger Umsatz zum *trans*-Isomer ist allerdings auch durch längere Bestrahlung nicht mehr möglich. Der Anteil an *cis*-**2b** verbleibt hier bei 11%.

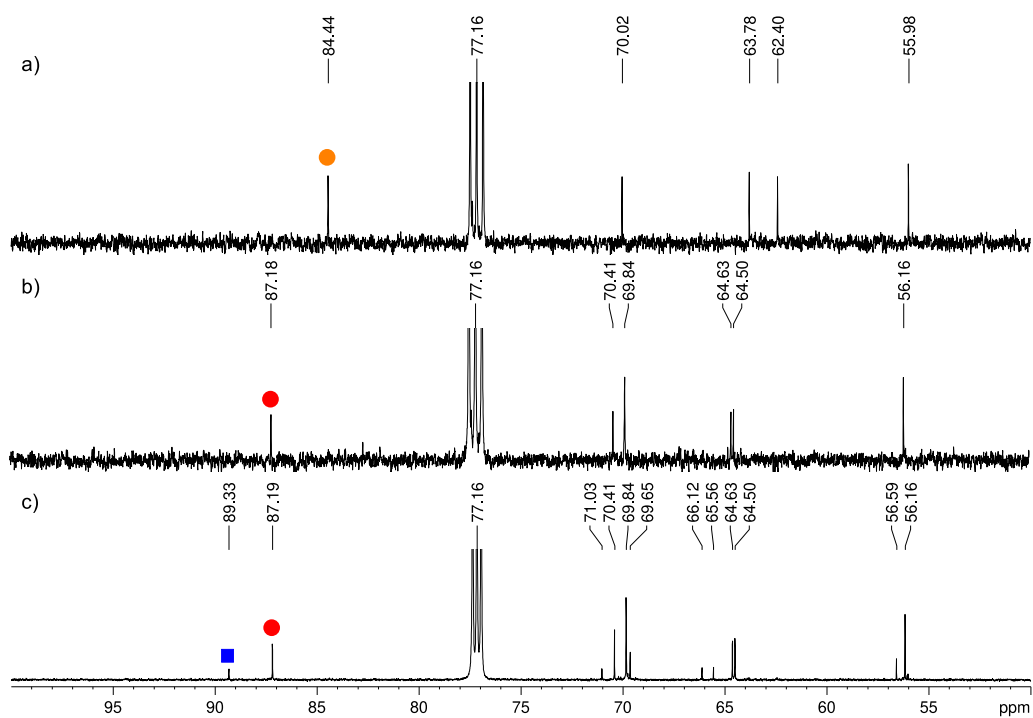


Abbildung 3.15. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25 °C) von: a) Diol **1** (101 MHz), b) Azobenzol *trans*-**2b** (101 MHz) nach Synthese und c) Azobenzol *trans*-**2b** (151 MHz) nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (210 s). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**1**), rot (*trans*-**2b**) und blau (*cis*-**2b**) markiert.

Während der Schaltexperimente wurden auch die ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, da diese benötigt werden, um die Abstände bestimmen zu können. Da $\Delta\delta$ die Differenz zwischen $\delta(\text{C1})$ von **2** und $\delta(\text{C1})$ von **1** beschreibt, ist neben dem Spektrum von *trans*-**2b** vor (b) und nach (c) Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm in Abbildung 3.15

auch das ^{13}C -NMR-Spektrum des Diols **1** (a) gezeigt. Die Signale des C1-Atoms der Alkinkette sind für das Diol **1** in orange, für *trans*-**2b** in rot und für *cis*-**2b** in blau markiert. Werden die Spektren von *trans*-**2b** (Abbildung 3.15b) und dem Diol **1** (Abbildung 3.15a) verglichen, fällt auf, dass das C1-Atom hier die größte Tieffeldverschiebung erfährt, was mit den Rechnungen übereinstimmt ($\Delta\delta(\text{C1}) = +2.74$ ppm). Wie bereits im ^1H -NMR-Spektrum kann auch hier im ^{13}C -NMR-Spektrum nach Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm) die Bildung des *cis*-Isomers beobachtet werden. Der Wert für $\Delta\delta(\text{C1})$ liegt hier mit $+4.89$ ppm deutlich höher als für das *trans*-Isomer.

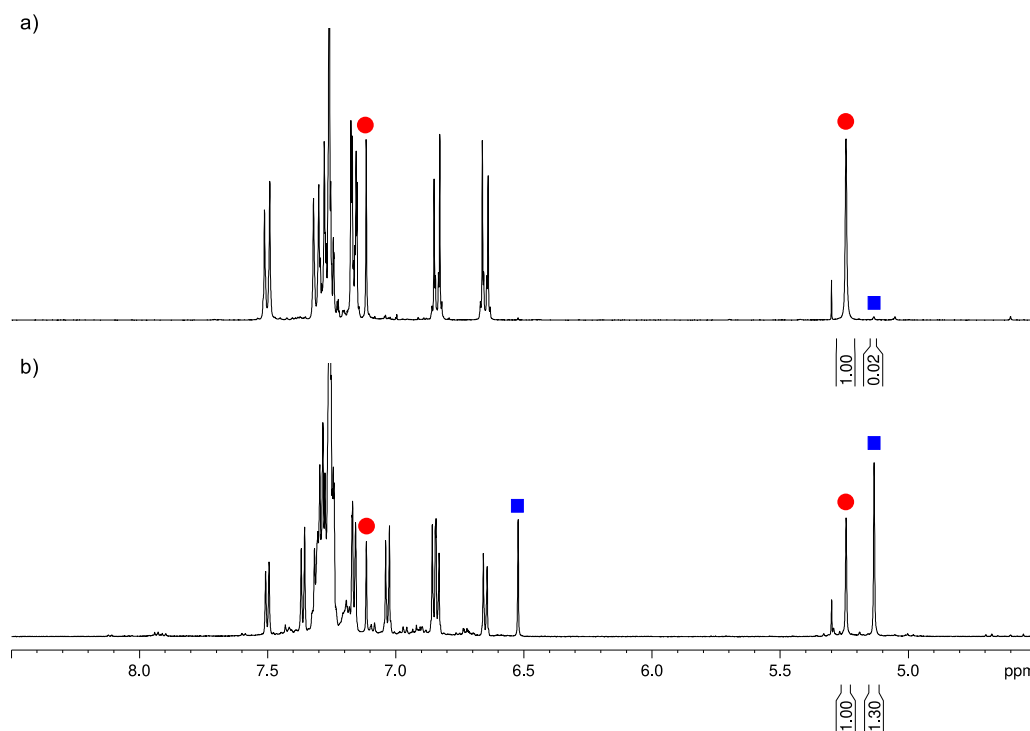


Abbildung 3.16. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25 °C) von Stilben *trans*-**2c**: a) nach Synthese (400 MHz) und b) nach Bestrahlung (120 s) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (600 MHz). Die Signale der CH_2 -Gruppen und der olefinischen Protonen sind dabei in rot (*trans*-**2c**) und blau (*cis*-**2c**) markiert.

Neben der Schaltung des Azobenzols, wurde auch die Schaltung der Stilbene *trans*-**2c-d** untersucht. Für das Stilben *trans*-**2c** konnte analog zu den Azobenzolen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm die *trans*→*cis*-Isomerisierung beobachtet werden. Dabei zeigt sich in den ^1H -NMR-Spektren der Probe vor (Abbildung 3.16a) und nach (Abbildung 3.16b) Bestrahlung neben der Verschiebung des Signals der CH_2 -Gruppe ($\delta = 5.24$ ppm für *trans*-**2c** und $\delta = 5.13$ ppm für *cis*-**2c**) auch das jeweils für das olefinische Proton typische Signal^[78] ($\delta = 7.21$ ppm für *trans*-**2c** und $\delta = 6.52$ ppm für *cis*-**2c**). Auch hier war keine vollständige Schaltung des *trans*-Isomers zum *cis*-Isomer möglich (Anteil

an *cis*-Isomer: 57%). Anders als die Azobenzole konnte das System aber nicht zurückgeschaltet werden. Getestet wurden hier die Wellenlängen $\lambda = 530, 405$ und 311 nm. Da eine Schaltung für die Abstandbestimmung jedoch keine Rolle spielt, wurden hier keine weiteren Experimente durchgeführt. Neben den ^1H -NMR-Spektren wurden auch die ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, gezeigt in Abbildung 3.17.

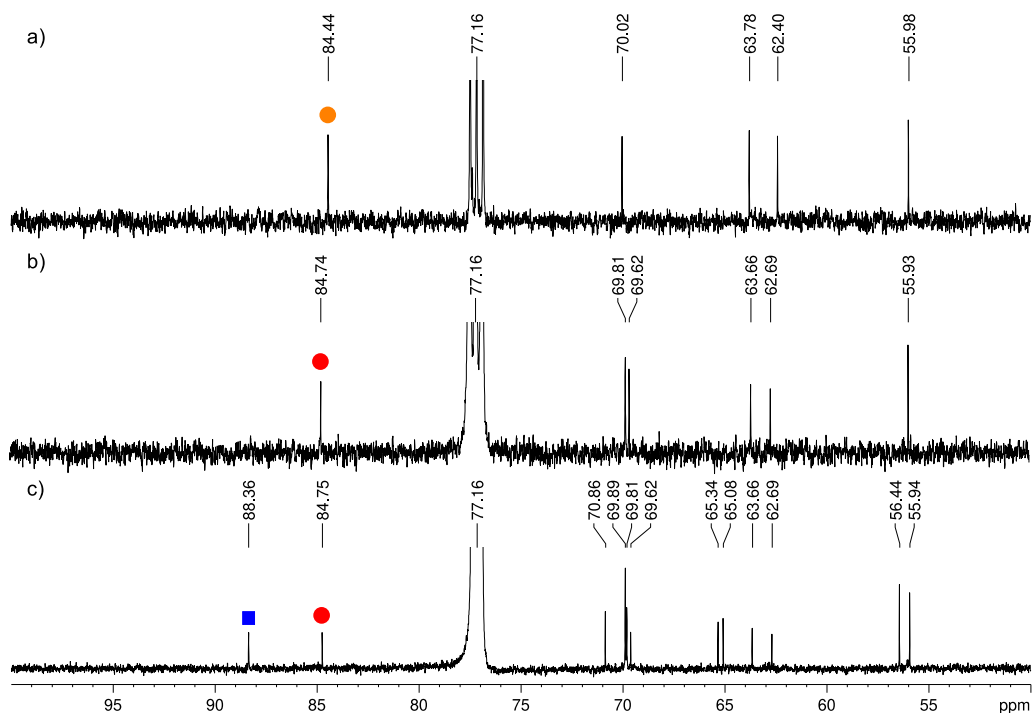


Abbildung 3.17. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25°C) von: a) Diol **1** (101 MHz), b) Stilben *trans*-**2c** (101 MHz) nach Synthese und c) Stilben *trans*-**2c** (151 MHz) nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (210 s). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**1**), rot (*trans*-**2c**) und blau (*cis*-**2c**) markiert.

Ein Vergleich der erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren zeigt, dass auch hier das C1-Signal des Stilbens *trans*-**2c** (Abbildung 3.17b) gegenüber dem C1-Signal des Diols **1** (Abbildung 3.17a) tieffeldverschoben ist. Die Verschiebung ist allerdings deutlich geringer ($\Delta\delta(\text{C1}) = +0.3$ ppm) als die des Azobenzols *trans*-**2b** ($\Delta\delta(\text{C1}) = +2.74$ ppm). Wird davon ausgegangen, dass die Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ entsprechend Formel (1) mit zunehmendem Abstand abnimmt, würde das bedeuten, dass die Stilbenbrücke in *trans*-**2c** länger ist als die Azobenzol-Einheit in *trans*-**2b**. Die quantitative Bestimmung der Abstände d' erfolgt in einem späteren Abschnitt. Das gleiche kann auch für das *cis*-Isomer beobachtet werden (Abbildung 3.17c). So kann auch hier wieder im Vergleich zum Azosystem *cis*-**2b** ($\Delta\delta(\text{C1}) = +4.89$ ppm) ein geringerer Wert für $\Delta\delta(\text{C1})$

beobachtet werden ($\Delta\delta(\text{C1}) = +3.92$ ppm für *cis-2c*). Erfolgt hingegen ein Vergleich für *cis-2c* mit *trans-2c*, ist für das *cis*-Isomer eine eindeutige Erhöhung des $\Delta\delta$ -Werts und somit eine Verringerung des Abstands d' zu beobachten.

Auch für das Dimethylstilben *trans-2d* sollte mittels Bestrahlung die Isomerisierung zum *cis*-Isomer erfolgen. Die NMR-Experimente zeigten, dass eine Schaltung hier nur bedingt möglich ist. Die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm führt nur zu einem sehr geringen Anteil an *cis*-Isomer und zur unselektiven Zersetzung des *trans*-Isomers. Zudem kam es auch schon ohne Bestrahlung in CDCl_3 nach sehr kurzer Zeit zur Zersetzung des *trans*-Isomers. Auch vorheriges Filtrieren des Chloroforms über basischem Alox, um den Anteil an Säure zu senken, führte zu keiner Erhöhung der Stabilität. Durch die Verwendung des Isomerengemisches des Dibromids **51** konnte aber wie bereits beschrieben das *cis*-Isomer *cis-2d* in geringen Mengen synthetisiert werden, sodass ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen und mit dem *trans*-Isomer verglichen werden konnte.

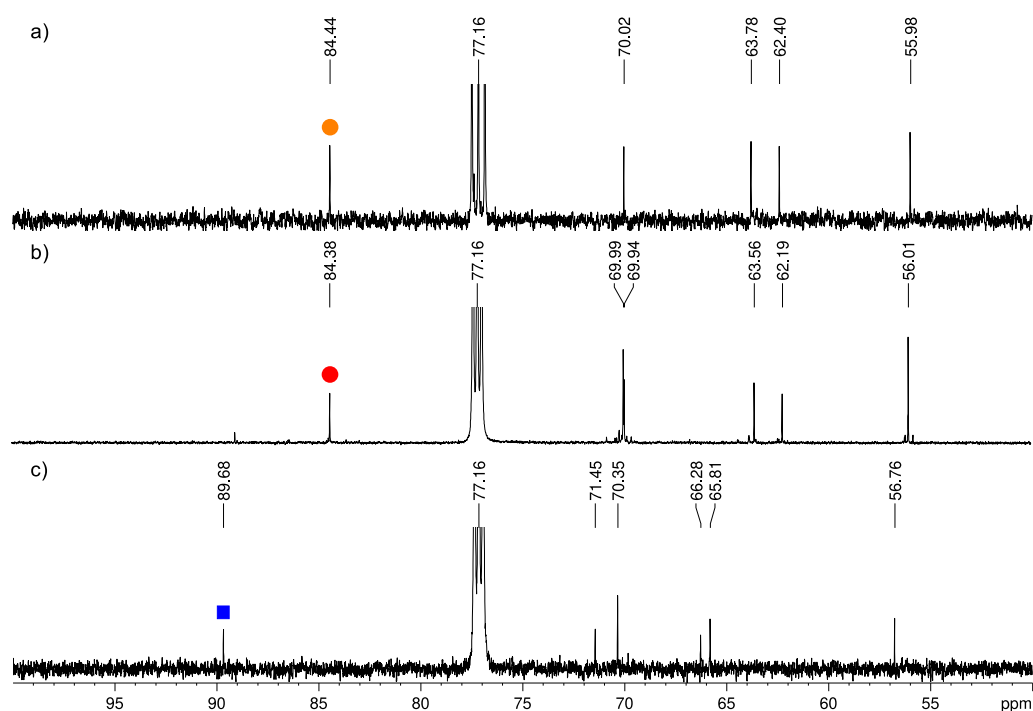


Abbildung 3.18. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25 °C) von: a) Diol **1** (101 MHz), b) *trans-2d* (151 MHz) und c) *cis-2d* (151 MHz). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**1**), rot (*trans-2d*) und blau (*cis-2d*) markiert.

Die entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren sind in Abbildung 3.18 gezeigt. Analog zu den anderen Systemen, kann auch hier beobachtet werden, dass das C1-Signal des

cis-Isomers (Abbildung 3.18c) im Hinblick auf das Diol tieffeldverschoben ist ($\Delta\delta(\text{C1}) = +5.24$ ppm). Hier kommt es zur größten Tieffeldverschiebung, was bedeutet, dass die Alkinkette hier am stärksten gebogen ist. Anders als für die anderen Systeme kann hier für das *trans*-Isomer *trans-2d* (Abbildung 3.18b) eine leichte Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta(\text{C1}) = -0.06$ ppm) beobachtet werden.

Tabelle 3.1. Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta(\text{C}_n)$ von **2** relativ zu **1**. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 25 °C in CDCl_3 aufgenommen.

	$\Delta\delta(\text{C1})$	$\Delta\delta(\text{C2})$	$\Delta\delta(\text{C3})$	$\Delta\delta(\text{C4})$
<i>trans-2a</i> ^[26]	+0.41	-0.34	+0.41	-0.01
<i>cis-2a</i> ^[26]	+4.84	+1.38	+3.62	+1.83
<i>trans-2b</i>	+2.75	+0.39	+2.23	+0.72
<i>cis-2b</i>	+4.89	+1.01	+3.72	+1.78
<i>trans-2c</i>	+0.31	-0.40	+0.29	-0.12
<i>cis-2c</i>	+3.92	+0.84	+2.93	+1.30
<i>trans-2d</i>	-0.06	-0.08	-0.21	-0.22
<i>cis-2d</i>	+5.24	+1.43	+3.88	+2.03
2e	+2.65	0.16	2.16	+0.50
2f	+3.03	+0.45	+2.32	+0.85
2g	+2.43	-0.17	+2.04	+0.54

Nach der Schaltung der Azobenzol- und der Stilben-Makrocyclen, wurden auch für die anderen Systeme **2e–g** die ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 aufgenommen, gezeigt in Abbildung 7.5–Abbildung 7.7 im Anhang. Die erhaltenen Verschiebungen der alkinischen Kohlenstoffe C1–C4 sind in Tabelle 7.1 im Anhang zusammengefasst. Für alle Systeme wurden die $\Delta\delta(\text{C}_n)$ -Werte bestimmt, gezeigt in Tabelle 3.1. Es zeigt sich, dass für alle Makrocyclen **2** die Signale des C1-Atoms gegenüber dem Referenzsystem **1** entsprechend den Erwartungen verschoben sind.

Bestimmung der Abstände d'

Basierend auf Formel (1) konnten nun durch Einsetzen der $\Delta\delta(\text{C1})$ -Werte die Abstände d' berechnet werden. Die erhaltenen Abstände sind in Abbildung 3.19 in Å angegeben (blaue Werte). Die Genauigkeit der berechneten Abstände d' ist abhängig von dem möglichen Fehler bei der Bestimmung der chemischen Verschiebung. Da die Empfindlichkeit einer ^{13}C -NMR-Messung etwa ± 0.1 ppm beträgt, liegt der mögliche Fehler bei der Abstandsbestimmung entsprechend Formel (1) bei etwa 0.1 Å. Demzufolge sollten schon kleinste Änderungen im Abstand detektierbar sein. Dieser mögliche Fehler bei der

^{13}C -NMR-Messung ergibt sich aus der Linienbreite der ^{13}C -Signale von etwa 3 Hz und unter Berücksichtigung von möglichen konzentrations- und temperaturabhängigen Schwankungen. Zudem handelt es sich bei den hier angegebenen Abständen d' , im Hinblick auf das Vorliegen einer großen Anzahl verschiedener Konformere in Lösung, jeweils um einen Mittelwert.

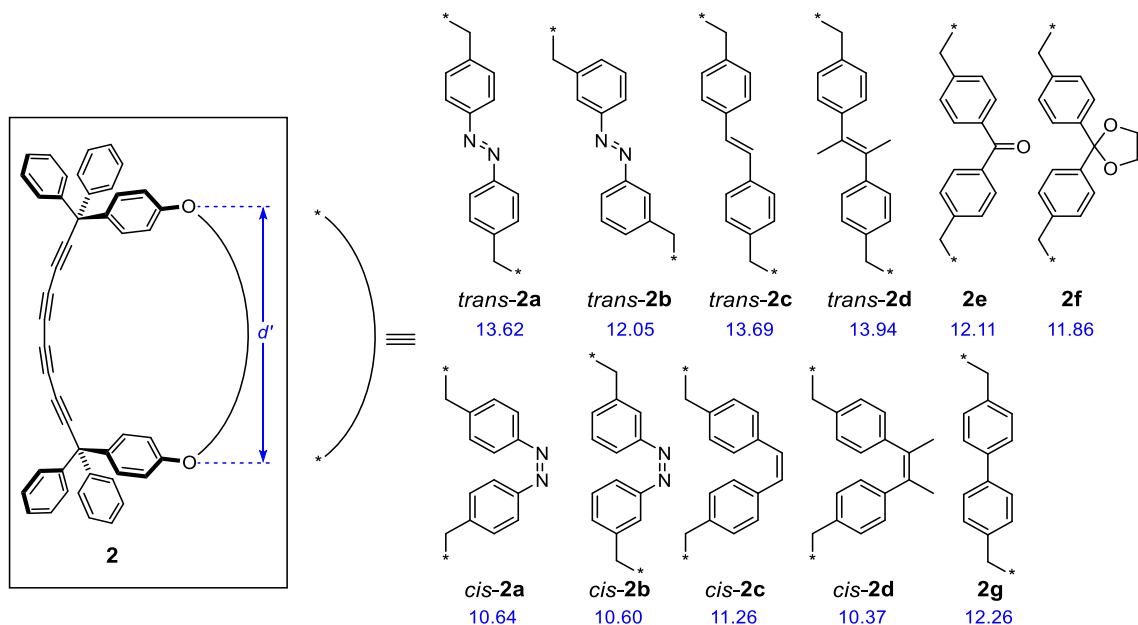


Abbildung 3.19. Mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersuchte Makrocyclen **2** und die jeweiligen über Formel (1) berechneten Abstände d' (blau) in Å.^[1]

Werden die erhaltenen Abstände d' miteinander verglichen, fällt auf, dass für die drei *trans*-Isomere *trans-2a*, **c–d** ein ähnlicher Abstand von etwa 13,6–13,9 Å erhalten wird. Die *cis*-Isomere *cis-2a*, **c–d** zeigen hingegen einen anderen Trend. Hier unterscheiden sich die bestimmten Abstände d' stark voneinander. Für das Stilben *cis-2c* wird mit 11,26 Å der höchste Abstand erhalten. Den niedrigsten Abstand weist das Dimethylstilben *cis-2d* mit 10,37 Å auf. Insgesamt gibt es also eine Differenz von fast 1 Å. Begründet liegen könnte diese große Differenz in den Methylgruppen an der Doppelbindung, welche die Phenylringe stärker abstoßen als die Wasserstoffatome des Stilbens, was in einer Stauchung der Brücke und Verkürzung des Abstands resultiert. Das Azosystem *cis-2a* liegt mit $d' = 10,64$ Å dazwischen, was auf die Abstoßung der Phenylringe durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zurückzuführen ist. Dieser Abstoßungseffekt ist nicht ganz so stark wie für das Dimethylstilben, aber wesentlich stärker als für das einfache Stilben. So führt der Austausch eines Wasserstoffatoms an der Doppelbindung des Stilbens durch eine Methylgruppe oder der Austausch der olefinischen Kohlenstoffatome des Stilbens durch Stickstoffatome schon zu einer starken Variation des Abstands. Werden nun die *trans*-Isomere mit den zugehörigen *cis*-Isomeren verglichen, kommt es

wie erwartet für alle *cis*-Systeme zu einer Verringerung des Abstands und somit zu einer Verkürzung der Brückenlänge.

Interessant ist der Vergleich der *para*-substituierten Azobenzole **2a** mit den *meta*-substituierten Systemen **2b**. Für die *trans*-Isomere wird ein großer Unterschied im Abstand erhalten ($\Delta d' = 1.57 \text{ \AA}$). Das *meta*-substituierte System *trans-2b* weist wie erwartet einen geringeren Abstand auf als das *para*-System *trans-2a*. Die *cis*-Isomere hingegen weisen unabhängig vom Substitutionsmuster einen sehr ähnlichen Abstand auf ($\Delta d' = 0.04 \text{ \AA}$). Dies verdeutlicht, dass die Größe von Makrocyclen oft schwer abzuschätzen ist und sich anders verhalten kann als erwartet. Da Größe und Struktur aber oft maßgeblich für die Eigenschaften eines solchen Systems sind, ist es wichtig die Größe zu kennen.

Die Abstandsbestimmung für das Ketal **2f** und das Keton **2e** liefert besonders interessante Ergebnisse. Hier konnte durch die einfache Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren gezeigt werden, dass schon die Hybridisierung eines einzelnen Atoms der Brücke die Gesamtlänge bestimmt. Dies kann auf den Winkel am entsprechenden Kohlenstoffatom zurückgeführt werden. So zeigt das Keton mit einem sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffatom einen größeren Winkel (etwa 120°) als das Ketal mit einem sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoffatom (etwa 109°). Wird also der Winkel verkleinert (Keton zu Ketal) kommt es zu einer Stauchung der Brücke und somit zu einer Verringerung des Abstands. Für das Keton wird ein Abstand von 12.11 \AA und für das Ketal ein Abstand von 11.86 \AA erhalten.

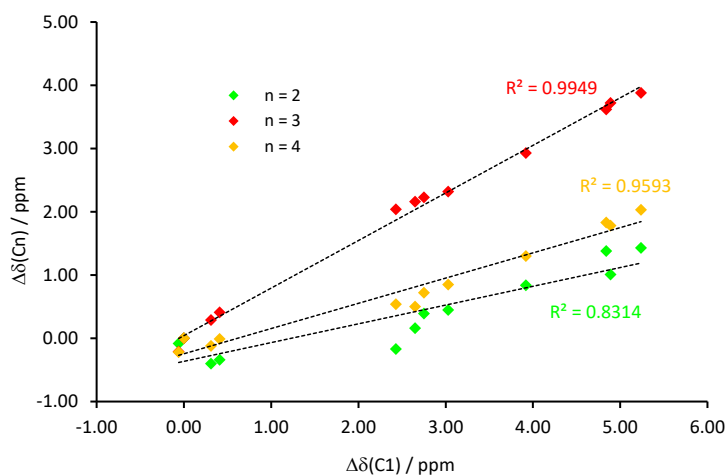


Abbildung 3.20. Auftragung der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ von C2 (grün), C3 (rot) und C4 (orange) gegen $\Delta\delta(\text{C1})$.^[1]

Wie bereits in einem vorherigen Abschnitt beschrieben, wurde bei den berechneten Werten für die molekulare Feder **1** ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\delta(\text{C1})$ und $\Delta\delta(\text{C3})$ beobachtet (vgl. Abbildung 3.11b). Aus diesem Grund erfolgte auch für die

gemessenen Werte der Makrocyclen **2** die Auftragung der $\Delta\delta(\text{C}2)$ - (grün), $\Delta\delta(\text{C}3)$ - (rot) und $\Delta\delta(\text{C}4)$ -Werte (orange) gegen $\Delta\delta(\text{C}1)$, gezeigt in Abbildung 3.20. Wie erhofft zeigt sich auch hier ein linearer Zusammenhang. Dabei wird für die Auftragung von $\Delta\delta(\text{C}3)$ gegen $\Delta\delta(\text{C}1)$ ein linearer Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0.99$ erhalten. Auch der Zusammenhang von $\Delta\delta(\text{C}4)$ und $\Delta\delta(\text{C}1)$ zeigt einen linearen Zusammenhang ($R^2 = 0.96$). Anhand dieser linearen Abhängigkeit kann nachgewiesen werden, dass die Verschiebung, die beobachtet wird, tatsächlich auf die Biegung der Alkinkette und nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen ist. Wird diese Auftragung für andere Vergleichssysteme betrachtet (späteres Kapitel), kann diese Linearität nicht beobachtet werden.

3.4 Validierung des Modells anhand von molekularer Modellierung

Um die Anwendbarkeit des vorgestellten Modells zur Abstandsbestimmung zu untersuchen, wurden die Strukturen der Makrocyclen berechnet. Eine experimentelle Überprüfung des Modells war hier nicht möglich, da es bisher keine andere Möglichkeit gibt die Abstände d' in Lösung zu messen. Eine Berechnung der Strukturen der Makrocyclen ist sehr aufwendig, da in Lösung eine Vielzahl an möglichen Konformeren vorliegt. Daher muss hier der mittlere Abstand d' über den Anteil der einzelnen Konformere am Gesamtsystem bestimmt werden. Dieser Anteil kann über die Boltzmann-Verteilung berechnet werden, welche die Wahrscheinlichkeitsverteilung in einem System beschreibt. Wenn nur zwei Zustände (i und j) in einem System vorliegen, kann das Verhältnis beider Zustände wie folgt über die Gibbs-Energien G bestimmt werden:

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\frac{(G_j - G_i)}{RT}} \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte, wurden dann die Rechnungen für die Modellsysteme **2a–c** und **2e–g** gemacht. Hierbei wurden verschiedene Rechenmethoden zur Strukturoptimierung genutzt. Um die dabei verwendeten Methoden und die erhaltenen Abstände miteinander vergleichen zu können, sind in Abbildung 3.21 beispielhaft für die Systeme *cis-2b* (links) und *trans-2c* (rechts) die berechneten Energien als Funktion des Abstands d' aufgetragen (für die Auftragungen der anderen Systeme siehe Abbildung 7.1–Abbildung 7.4 im Anhang). Im ersten Schritt erfolgte die Konformationsanalyse über das Kraftfeld OPLS4^[83] in Chloroform (Abbildung 3.21a). Dabei wurden für jedes Konformer jeweils 1000 Strukturen bestimmt. Für weitere Geometrieoptimierungen wurden dann nur noch die Konformere mit einer Energie unter 20 kcal/mol bzw. die 100 Konformere mit der

niedrigsten Energie verwendet. Die weitere Optimierung dieser Strukturen erfolgte einerseits über die Dichtefunktionaltheorie B3LYP und die Dispersionskorrektur D3BJ, wobei als Basissatz 3-21G* verwendet wurde (Abbildung 3.21b). Andererseits erfolgten auch noch Single-Point-Rechnungen mittels B3LYP-D3BJ mit dem Basissatz TZVP. Um das Lösungsmittel Chloroform zu simulieren, wurde hierbei das SMD-Modell^[84] gewählt (Abbildung 3.21c).

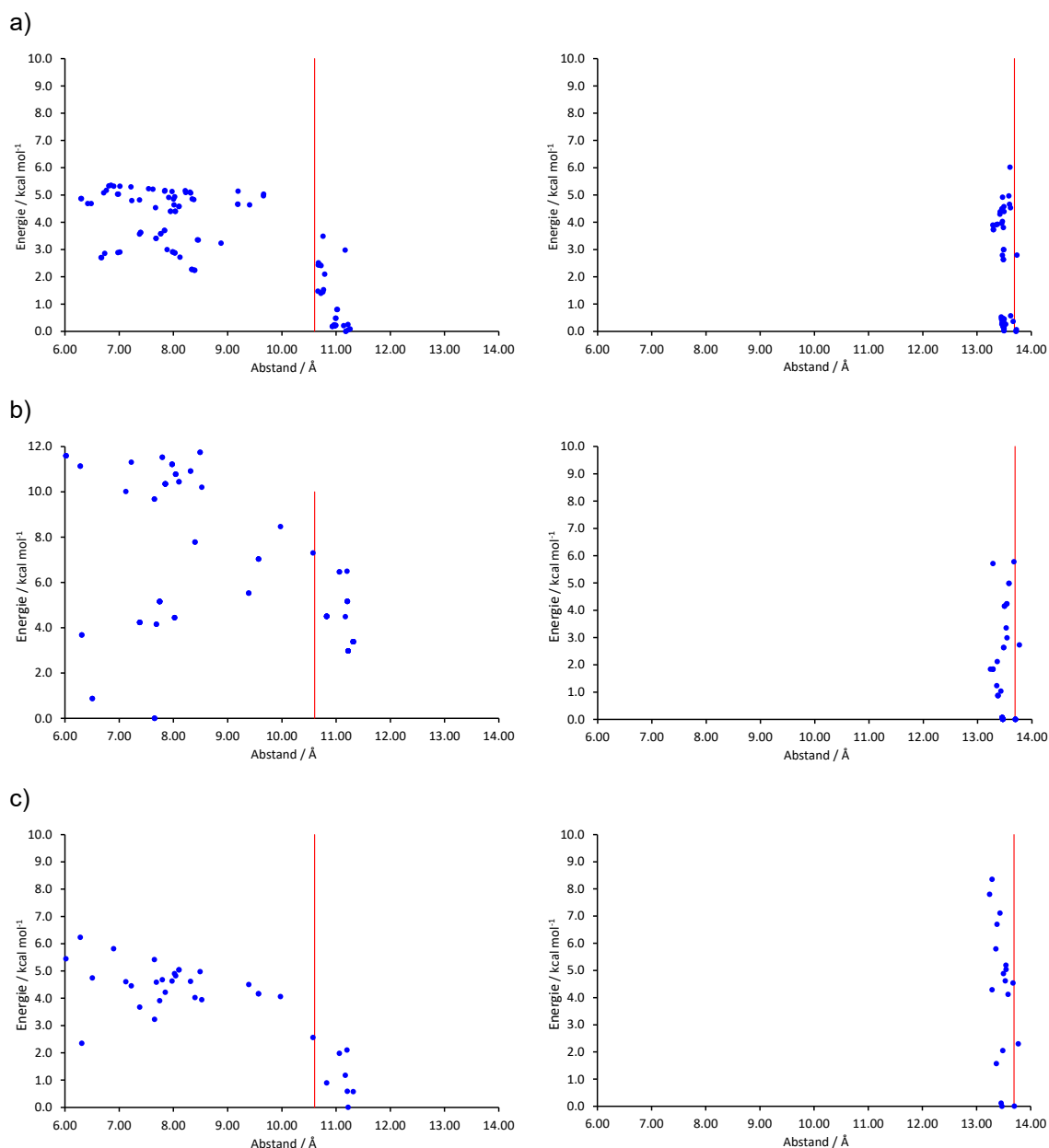


Abbildung 3.21. Auftragung der berechneten Energien der Konformere von *cis*-**2b** (links) und *trans*-**2c** (rechts) als Funktion des Abstands d' . Die Berechnungen erfolgten mittels: a) OPLS4, b) B3LYP-D3BJ/3-21G* und c) B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP//B3LYP-D3BJ/3-21G*. Der über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Wert für den Abstand d' ist jeweils als rote Linie eingezeichnet.^[1]

Ein Vergleich der erhaltenen Graphen in Abbildung 3.21 und Abbildung 7.1–Abbildung 7.4 zeigt, dass der berechnete Abstand teilweise stark abhängig ist von der Methode. Zudem weisen die Systeme eine stark unterschiedliche Verteilung auf. Für das Stilben *trans-2c* (Abbildung 3.21, rechts) wird beispielsweise für alle verwendeten Methoden eine sehr enge Verteilung für die berechneten Abstände erhalten. Die Werte befinden sich alle in einem Bereich zwischen 13–14 Å. Wird hier der über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Abstand ($d' = 13.69$ Å) jeweils als rote Linie in die Graphen eingezeichnet, fällt auf, dass sich die berechneten Werte für jede Methode eng um diesen Wert anordnen. Für alle drei Methoden werden jeweils zwei Konformere mit der derselben niedrigsten Energie gefunden. Diese weisen Abstände von 13.5 Å und 13.7 Å auf, was dem experimentell bestimmten Wert für d' näherungsweise entspricht.

Die Auftragungen für das Azobenzol *cis-2b* (Abbildung 3.21, links) zeigen hingegen ein völlig anderes Bild. Für alle drei Methoden wird eine breite Verteilung der berechneten Abstände d' erhalten. Die Werte reichen hier von 6 Å bis über 11 Å. Werden nun nur die energetisch niedrigsten Konformere miteinander verglichen, ergeben sich hier in Abhängigkeit von der Methode sehr unterschiedliche Abstände d' . Während die Berechnung mittels B3LYP-D3BJ/3-21G* einen Abstand d' von 7.7 Å liefert, beträgt der über OPLS4 und B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP//B3LYP-D3BJ/3-21G* berechnete Wert 11.2 Å. Wenn also nur die Konformere mit der niedrigsten Energie betrachtet werden, zeigen in diesem Fall nur zwei der verwendeten Methoden d' -Werte, die ähnlich sind wie der über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Abstand ($d' = 10.60$ Å).

Um nun den mittleren Abstand bestimmen zu können, wurden für die über B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP//B3LYP-D3BJ/3-21G* erhaltenen Strukturen immer die drei bis acht Konformere mit der niedrigsten Energie gewählt. Diese wurden als Ausgangspunkte für weitere Geometrieoptimierungen mittels B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP genutzt. Die Struktur dieser Konformere ist beispielhaft in Abbildung 3.22 für die Systeme *cis-2b* (a) und *trans-2c* (b) gezeigt.

Bei Betrachtung der Strukturen fällt auf, dass sich die Strukturen für *trans-2c* kaum unterscheiden. Es kommt hier in allen drei Fällen zu einer sehr leichten Biegung der Alkinkette. Für die Konformere von *cis-2b* hingegen werden völlig unterschiedliche Strukturen erhalten. So unterscheidet sich vor allem die Ausrichtung der Azobenzol-Brücke. Teilweise ist die Azogruppe in Richtung der Alkinkette ausgerichtet und teilweise von ihr weg. Zudem kann auch hier beobachtet werden, dass ein Phenylring aus der Ebene der planaren Azogruppe herausgedreht ist, wie es für *cis*-Azobenzol typisch ist (vgl. Kapitel 3.1.1.2),^[37] was ebenfalls zu einer Erhöhung der Anzahl möglicher Konformationen führt. Der Unterschied in der Biegung der Alkinkette für die einzelnen Konformere ist in diesem Fall deutlich zu erkennen.

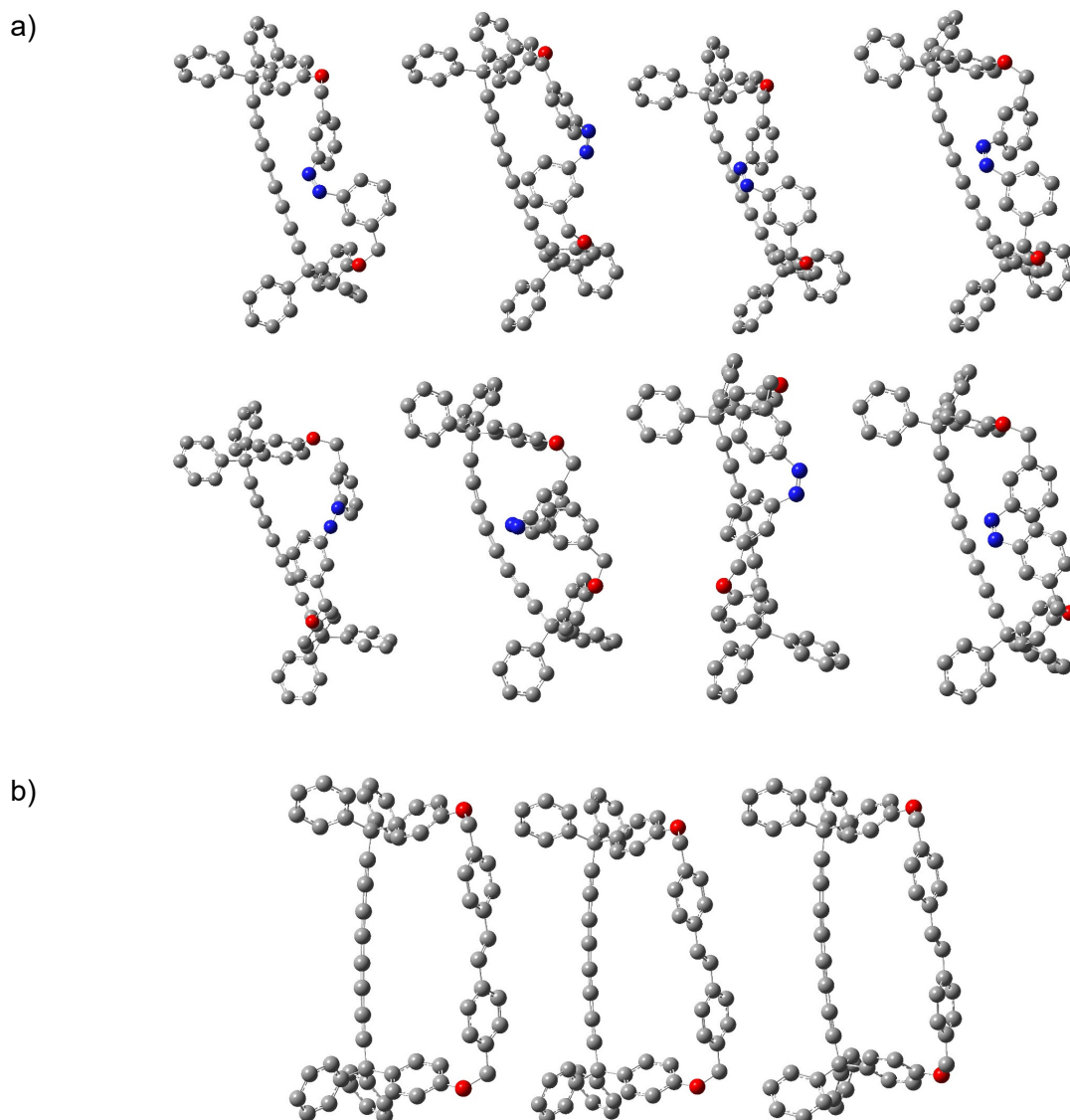


Abbildung 3.22. Mittels B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP berechnete Strukturen der energetisch günstigsten Konformere der Makrocyclen *cis-2b* (a) und *trans-2c* (b).^[1]

Um nun ausgehend von den ausgewählten Konformeren den mittleren Abstand bestimmen zu können, muss hier, wie bereits oben erwähnt, die Wahrscheinlichkeitsverteilung bzw. der Anteil der einzelnen Konformere am Gesamtsystem berücksichtigt werden, wozu die Boltzmann-Verteilung (Formel (3)) genutzt wird. Hierfür werden zunächst die Gibbs-Energien G benötigt. Im Anschluss erfolgt die Frequenz-Analyse, wobei die Werte für die Gibbs-Energien G erhalten werden. Über die Boltzmann-Verteilung kann dann abschließend die Berechnung des mittleren Abstands d' erfolgen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2. Abstände d' (NMR) der Makrocyclen **2**, bestimmt über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei +25 °C in CDCl_3 , und berechnete Abstände d' (berechnet) von **2** über die Boltzmann-Verteilung (B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP).

	d' (NMR)	d' (berechnet)
<i>trans</i> - 2a	13.62	13.22
<i>cis</i> - 2a	10.64	10.86
<i>trans</i> - 2b	12.05	12.27
<i>cis</i> - 2b	10.60	11.02
<i>trans</i> - 2c	13.69	13.60
<i>cis</i> - 2c	11.26	11.52
2e	12.11	12.04
2f	11.86	11.89
2g	12.26	11.53

Für einen besseren Vergleich mit den experimentellen Werten d' (NMR), werden diese gegen die berechneten Werte d' (berechnet) aufgetragen, gezeigt in Abbildung 3.23a. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wobei das Biphenyl-System **2g** den einzigen Ausreißer bildet. Wird für alle erhaltenen Datenpunkte eine lineare Regression durchgeführt, ergibt sich für den Korrelationskoeffizienten R^2 ein Wert von etwa 0.91.

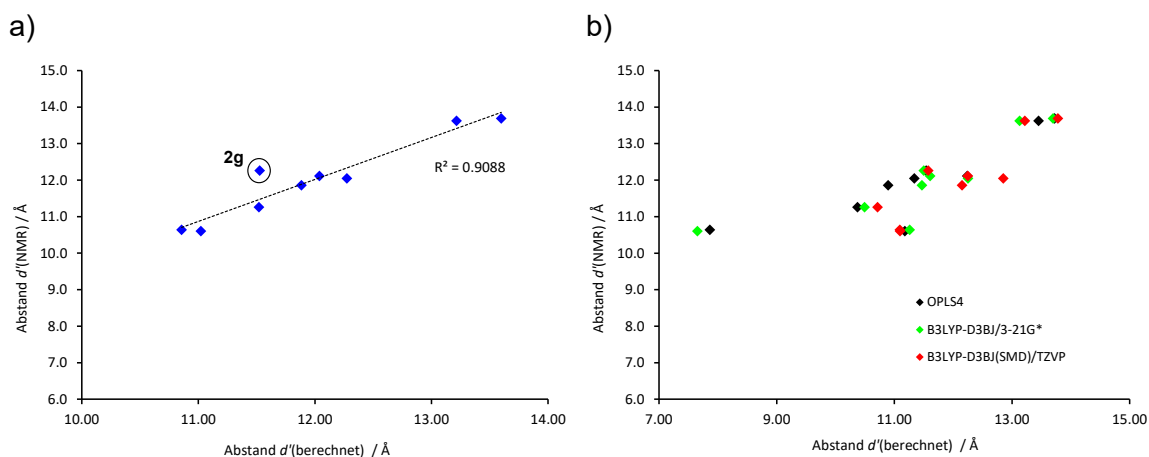


Abbildung 3.23. a) Auftragung der über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Abstände d' (NMR) gegen die berechneten Abstände d' (berechnet). Die berechneten Werte wurden hier über die Boltzmann-Verteilung bestimmt und die dafür benötigten Gibbs-Energien über B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP. b) Auftragung der gemessenen Abstände d' (NMR) gegen die mittels OPLS4 (schwarz), B3LYP-D3BJ/3-21G* (grün) und B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP (rot) berechneten Abstände für die jeweils energetisch günstigsten Konformere.^[1]

Werden die gemessenen Abstände allerdings einfach gegen die für die energetisch niedrigsten Konformere berechneten Abstände aufgetragen (vgl. Abbildung 3.23b), kann kein eindeutiger linearer Zusammenhang beobachtet werden (R^2 liegt hier zwischen 0.69 und 0.79).

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass für die vorliegenden Systeme sehr aufwendige DFT-Rechnungen und zeitaufwendige Konformationsanalysen gemacht werden müssen, um den mittleren Abstand in Lösung abschätzen zu können. Zudem muss die Gewichtung der einzelnen Konformere über die Boltzmann-Verteilung mit einbezogen werden. Die Messung des mittleren Abstands über ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist hier weitaus schneller und weniger komplex.

3.5 Vergleich mit den Brückengrundeinheiten

Wie im vorherigen Kapitel demonstriert, ist die Berechnung der Brückenlänge innerhalb des Gesamtsystems sehr zeitaufwendig. Zudem war es bisher nicht möglich die Länge einer solchen Brücke experimentell zu bestimmen, weshalb es üblich ist die Brückenlänge über die Berechnung des größten Abstands in ihrer Grundeinheit zu bestimmen. Um zu überprüfen, ob dieser einfache Ansatz eine geeignete Methode ist, um die Länge von Brücken in Makrocyclen abzuschätzen, wurden die Rechnungen für die vorliegenden Systeme durchgeführt und mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen. Die für die Rechnungen verwendeten Grundeinheiten **3** sind in Abbildung 3.24 gezeigt.

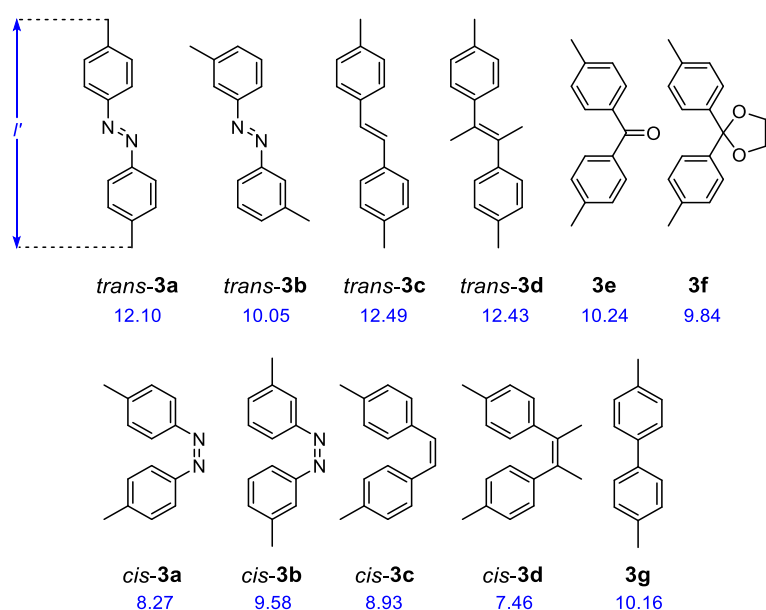


Abbildung 3.24. Mittels B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP berechnete Längen l' (blau) in Å der Brückengrundeinheiten **3** der entsprechenden Makrocyclen **2**.^[1]

Der zu berechnende Abstand l' beschreibt dabei den Abstand zwischen den beiden äußersten Kohlenstoffatomen (vgl. Abbildung 3.24). Die Geometrieoptimierungen erfolgten hier wieder über Single-Point-Rechnungen mittels B3LYP-D3BJ mit dem Basissatz TZVP, wobei das SMD-Modell verwendet wurde, um das Lösungsmittel zu simulieren. Die dabei erhaltenen Abstände l' sind in Abbildung 3.24 (blaue Werte) angegeben.

Ein direkter Vergleich der berechneten Werte für l' und der experimentell erhaltenen Werte für d' ist hierbei nur bedingt möglich, da beide Abstände unterschiedlich definiert sind. So beschreibt l' den C–C-Abstand und d' den O–O-Abstand. Um die berechneten Werte für l' und die experimentellen Werte für d' trotzdem auf einen Zusammenhang zu überprüfen, erfolgte eine Auftragung von d' gegen l' (Abbildung 3.25).

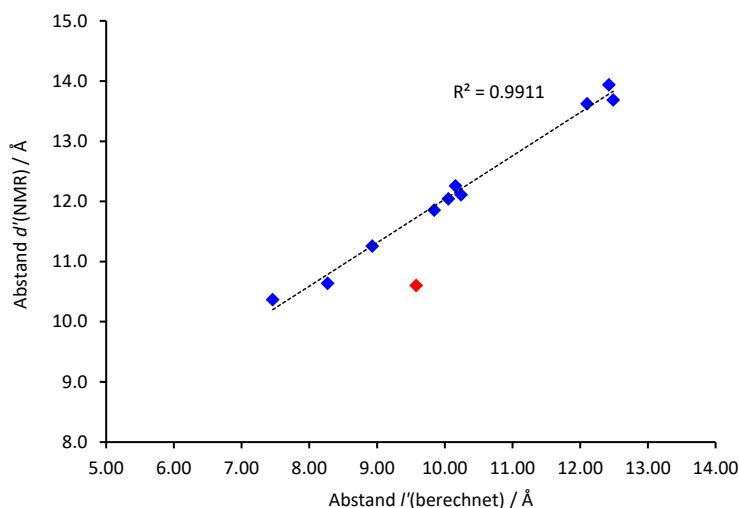


Abbildung 3.25. Auftragung der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Abstände d' (NMR) in den Makrocyclen **2** gegen die über B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP berechneten Längen l' (berechnet) der Brückeneinheiten **3**. Der in rot markierte Datenpunkt entspricht den Abständen der *meta*-substituierten Azobenzolsysteme *cis*-**2b** und *cis*-**3b**. Für die lineare Regression und den dazugehörigen Korrelationskoeffizienten R^2 wurde dieser Datenpunkt weggelassen.^[1]

Tatsächlich gibt es eine lineare Korrelation. Dabei bildet nur das *meta*-substituierte Azobenzolsystem *cis*-**2b** eine Ausnahme (roter Datenpunkt in Abbildung 3.25). Wird dieser Ausreißer weggelassen, wird für die lineare Regression ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.99$ erhalten, was einem streng linearen Zusammenhang entspricht. Dass die Azosysteme *cis*-**2b** und *cis*-**3b** nicht diese lineare Abhängigkeit zeigen, kann damit erklärt werden, dass im Fall von *cis*-**2b** in Lösung eine große Anzahl an Konformeren vorliegt, die weit voneinander abweichende Abstände aufweisen (vgl. Abbildung 3.21 links). Wird also der Abstand in Lösung bestimmt, handelt es sich immer um einen mittleren Abstand dieser

unterschiedlichen Konformere. Bei dem vereinfachten Ansatz über die Brückengrundeinheiten wird jedoch nur ein singuläres Konformer betrachtet, was in diesem Fall zu keinem hinreichenden Ergebnis führt. Insgesamt stellt diese Methode zur Abstandsbestimmung für die meisten Systeme somit eine gute Näherung dar, um den Abstand abschätzen zu können. Sie kann allerdings nicht auf alle Systeme angewendet werden, da in manchen Fällen stark abweichende Werte erhalten werden.

3.6 Temperaturabhängige Abstandsbestimmung

Während das thermische Verhalten auf molekularem Maßstab oft nicht berücksichtigt wird, spielt es in der makroskopischen Welt eine tragende Rolle. Hier dient die Temperatur als Werkzeug um die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Materialien maßgeblich zu beeinflussen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch das thermische Verhalten der Makrocyclen **2a–c** und **2g** über die Abstandsbestimmung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie näher untersucht. In einigen wenigen Fällen konnte zuvor bereits eine Ausdehnung von Makrocyclen mit steigender Temperatur anhand von NMR-Untersuchungen beobachtet werden.^[85-86] Hier konnten Newkome *et al.*^[85-86] erstmals anhand von Makrocyclen bestehend aus einer 1:1-Kronenether-Kette und einer Bipyridin-Einheit zeigen, dass eine Änderung der Temperatur zu einer Konformationsrotation der Bipyridin-Einheit führt und so auch zu einer Änderung des intramolekularen Abstands. Genaue Werte für die Abstandsänderungen konnten allerdings mangels geeigneter Methode nicht angegeben werden. Da mit der hier vorgestellten Methode Abstände mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1 \text{ \AA}$ bestimmt werden können, müssten hier schon kleinste Änderungen in der Größe eindeutig bestimmbar sein. Findet für die vorliegenden Makrocyclen **2** also eine temperaturabhängige Größenänderung statt, sollte diese erstmals skalierbar sein.

Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte bei $-55 \text{ }^\circ\text{C}$, $+25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 . Um das Verhalten der Makrocyclen bei noch niedrigeren Temperaturen ($-90 \text{ }^\circ\text{C}$) messen zu können, musste auf das Lösungsmittel CD_2Cl_2 gewechselt werden. Für die Azosysteme *cis*-**2a** und *cis*-**2b** konnten bei $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Werte erhalten werden, da hier eine thermisch induzierte Isomerisierung zum *trans*-Isomer stattfand. Um nachzuweisen, dass die gemessenen Änderungen ausschließlich auf die Biegung der Alkinkette zurückzuführen sind, wurde auch das Diol **1** als Referenzsystem bei den entsprechenden Temperaturen gemessen. Die dabei erhaltenen chemischen Verschiebungen δ von C1 sind in Tabelle 7.2 (Anhang) und die $\Delta\delta(\text{C1})$ -Werte in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

3 Abstandsmessung über ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Tabelle 3.3. Über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte $\Delta\delta(\text{C1})$ -Werte von den Makrocyclen **2** in Bezug auf das Diol **1** bei verschiedenen Temperaturen.

	$\Delta\delta(\text{C1})$ [ppm]				
	$-90\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$+25\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$-55\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$	$+25\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$	$+50\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$
<i>trans-2a</i>	+0.12	+0.23	+0.38	+0.41	+0.40
<i>cis-2a</i>	+5.02	+5.15	+4.72	+4.84	--
<i>trans-2b</i>	+1.81	+2.52	+2.41	+2.75	+2.85
<i>cis-2b</i>	+3.28	+4.84	+4.10	+4.89	--
<i>trans-2c</i>	-0.16	+0.04	+0.32	+0.31	+0.30
<i>cis-2c</i>	+3.57	+3.86	+3.82	+3.92	+3.97
2g	+1.94	+2.08	+2.40	+2.43	+2.42

^a CD_2Cl_2 wurde als Lösungsmittel verwendet. ^b CDCl_3 wurde als Lösungsmittel verwendet.

Ein Vergleich der Werte zeigt, dass alle Systeme mit zunehmender Temperatur einen Anstieg der $\Delta\delta(\text{C1})$ -Werte aufweisen. Dabei ist aber nur der Anstieg für die beiden Isomere von **2b** so groß, dass dieser weit über dem angenommenen möglichen Fehler von ± 0.1 ppm liegt. Für die anderen Systeme kann somit keine eindeutige Aussage für den temperaturbedingten Einfluss auf die Größe der Makrocyclen getroffen werden.

Um nun zu untersuchen, was das für den Abstand d' innerhalb der Makrocyclen bedeutet, wurden die gemessenen $\Delta\delta(\text{C1})$ -Werte in Formel (1) eingesetzt und der Abstand d' berechnet (vgl. Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4. Über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Abstände d' in den Makrocyclen **2** bei verschiedenen Temperaturen.

	d' [Å]				
	$-90\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$+25\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$-55\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$	$+25\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$	$+50\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$
<i>trans-2a</i>	13.82	13.74	13.65	13.62	13.63
<i>cis-2a</i>	10.52	10.43	10.71	10.64	--
<i>trans-2b</i>	12.68	12.20	12.28	12.05	11.98
<i>cis-2b</i>	11.69	10.64	11.14	10.60	--
<i>trans-2c</i>	14.01	13.87	13.68	13.69	13.70
<i>cis-2c</i>	11.49	11.30	11.33	11.26	11.22
2g	12.59	12.50	12.28	12.26	12.27

^a CD_2Cl_2 wurde als Lösungsmittel verwendet. ^b CDCl_3 wurde als Lösungsmittel verwendet.

Werden die Abstände d' betrachtet, zeigt sich analog zu den Werten für $\Delta\delta(\text{C1})$ nur für die beiden Isomere *trans-2b* und *cis-2b* eine eindeutige Änderung des Abstands d' . Die Änderung für das *cis*-Isomer ist dabei höher als für das *trans*-Isomer. In beiden Fällen

kommt es mit steigender Temperatur zu einer Verkürzung der Brücke. Dieses Schrumpfen mit zunehmender Temperatur konnte schon für makroskopische Systeme beschrieben werden und wird als inverse Thermoelastizität bezeichnet.^[87] Für das *trans*-Isomer kann durch Änderung der Temperatur von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Verringerung der Brückenlänge um etwa 0.7 \AA beobachtet werden. Die Verkürzung der Brücke für das *cis*-Isomer durch Erhöhung der Temperatur von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt sogar 1.1 \AA . Bezogen auf die Gesamtlänge bedeutet das eine Verkleinerung des Systems um 10% der Gesamtlänge. Hier wäre es interessant eine weitreichendere Temperaturspanne zu betrachten, allerdings findet bei höheren Temperaturen die Isomerisierung zum *trans*-Isomer statt. Auch die Messung bei niedrigeren Temperaturen ist aufgrund des Lösungsmittels hier nicht möglich.

Dieses inverse Verhalten könnte über die große Anzahl an möglichen Konformeren in Lösung erklärt werden. So konnte anhand der Auftragungen der Energien gegen die Abstände d' für *cis*-**2b** (siehe Abbildung 3.21a) bereits gezeigt werden, dass die Verteilung der möglichen Abstände hier besonders groß ist. Bei dem erhaltenen Abstand handelt es sich immer nur um einen Mittelwert. Hohe Temperaturen führen dazu, dass auch Konformere mit höheren Energien vorliegen. Bei Verringerung der Temperatur existieren hingegen nur die Konformere mit niedrigerer Energie, welche in diesem Fall wohl größere Abstände d' aufweisen.

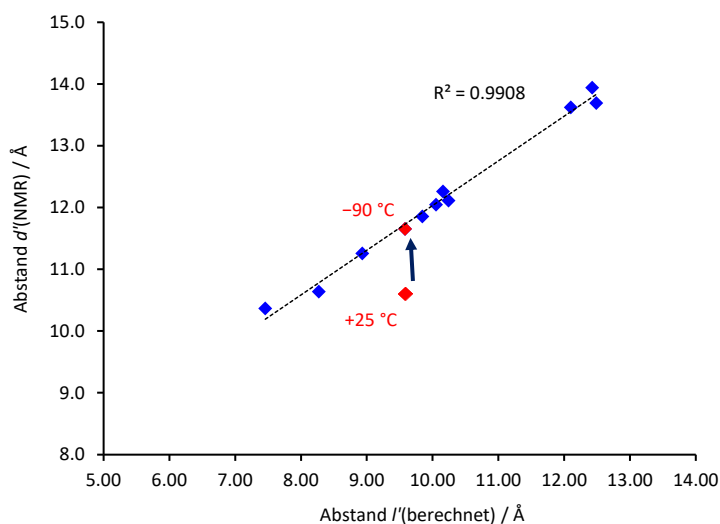


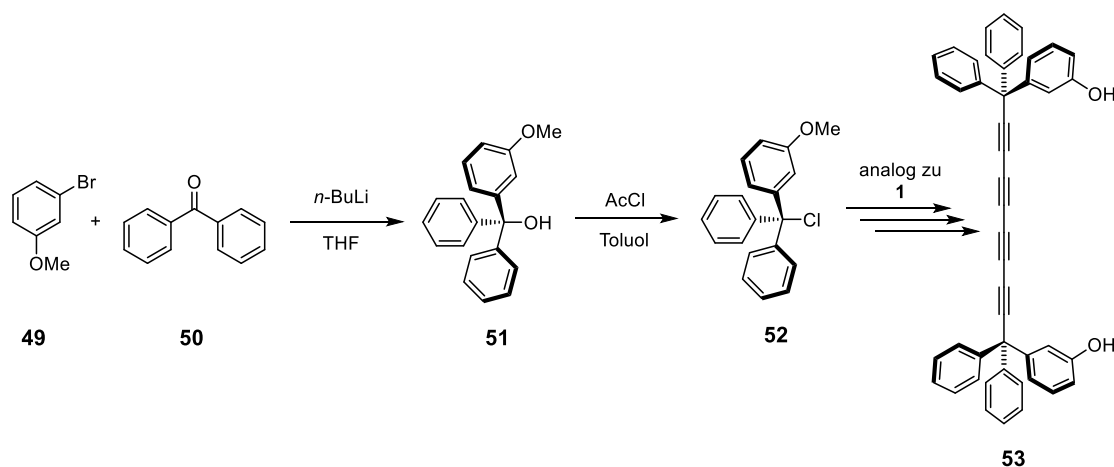
Abbildung 3.26. Auftragung der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Abstände d' (NMR) in den Makrocyclen **2** gegen die über B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP berechneten Längen l' (berechnet) der Brücken **3**. Die in rot markierten Datenpunkte entsprechen den Abständen in den *meta*-substituierten Azobenzolsystemen *cis*-**2b** und *cis*-**3b** bei Raumtemperatur und $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die lineare Regression wurde der Datenpunkt für *cis*-**2b** und *cis*-**3b** bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einbezogen.^[1]

Interessanterweise führt das Einsetzen des gemessenen Abstands d' bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (11.69 \AA für *cis-2b*) in die bereits in Abbildung 3.25 gezeigte Auftragung von d' (NMR) gegen l' (berechnet) zu einer Annäherung des Datenpunkts an die lineare Regression (vgl. Abbildung 3.26). Zur Erinnerung: Zuvor bildete das System *cis-2b* hier eine Ausnahme, was mit der in Lösung breiten Abstandsverteilung (d') der Konformere begründet wurde. Wird jetzt aber der Abstand für *cis-2b* bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ betrachtet, bildet dieser den Mittelwert aus einer geringeren Anzahl an Konformeren mit niedrigerer Energie und einem größeren Abstand d' . Wird der so erhaltene Datenpunkt für die lineare Regression berücksichtigt, wird ein Korrelationskoeffizient von 0.99 erhalten.

Findet abschließend für das System *cis-2b* ein Vergleich der Längenänderung durch Isomerisierung und der Änderung durch Temperaturvariation statt, zeigt sich, dass die Verlängerung der Brücke durch Temperatursenkung (1.1 \AA) ähnlich hoch ist wie die durch Isomerisierung zum *trans*-Isomer (1.4 \AA). Dieses Verhalten eröffnet neue Möglichkeiten, um über die Temperaturänderung gezielt die Größe von Makrocyclen zu kontrollieren.

3.7 Vergleich mit anderen Systemen

Um zu testen, ob das vorliegende Modell zur Abstandsbestimmung über ^{13}C -NMR-Spektroskopie auch auf andere Systeme übertragen werden kann, wurden hier zwei weitere Systeme untersucht. Zum einen wurden alternativ zu den festen Brücken Phosphorsäurereste an den Tritylsystemen eingeführt. Zum anderen wurden anstatt der am Tritylsystem *para*-substituierten Makrocyclen, die *meta*-substituierten Systeme untersucht. Die Synthese des *meta*-substituierten Tetraalkins **53** (siehe Schema 3.9) erfolgte hier analog zur Synthese des *para*-substituierten Systems **1** (vgl. Schema 3.4) und wurde ebenfalls schon in vorherigen Untersuchungen im Arbeitskreis verwendet.^[26]

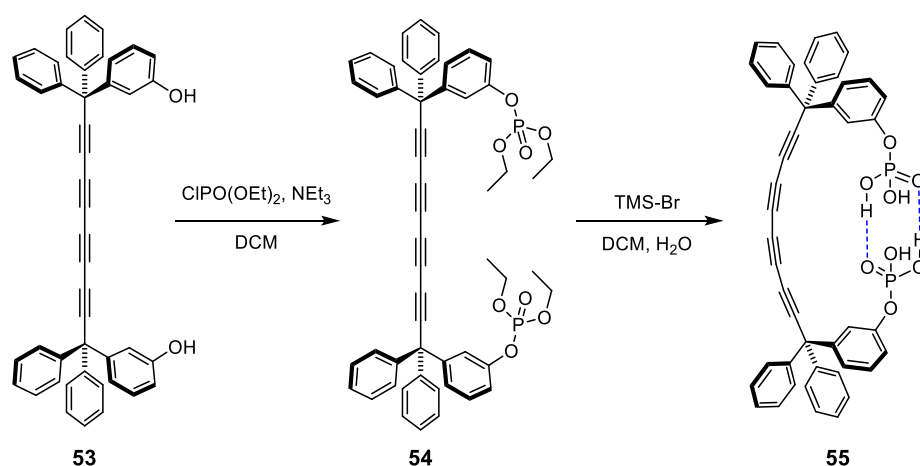


Schema 3.9. Synthese des *meta*-substituierten Diols **53**.

Die Syntheseroute für das *para*-System **1** wurde für das *meta*-System **53** um zwei Schritte ergänzt. So musste hier zunächst noch die Synthese des Tritylchlorids **52**^[88] erfolgen. Hierzu wurde Benzophenon (**50**) mit 3-Bromanisol (**49**) und *n*-Butyllithium zu dem entsprechenden Tritylalkohol **51**^[88] umgesetzt. Im nächsten Schritt erfolgte dann die Synthese des Tritylchlorids **52**, indem der Alkohol **51** in Acetylchlorid gekocht wurde.^[88]

3.7.1 Phosphorsäuren

Bei den zuvor beschriebenen Makrocyclen wurde die Biegung der Alkinkette immer durch den Einbau von festen oder schaltbaren Brücken festgelegt. Im nächsten Schritt sollte untersucht werden, ob die Biegung der Alkinkette auch durch nichtkovalente Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden kann. Darauf basierend könnte das vorliegende System als Messinstrument genutzt werden, um die Stärke von nichtkovalenten Bindungen abschätzen zu können. Hierzu sollte die molekulare Feder so modifiziert werden, dass an beiden Trityl-Substituenten jeweils eine Phosphorsäure-Einheit gebunden ist. Diese Einheiten können intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und sollten demzufolge eine Biegung der Alkinkette verursachen. Phosphorsäuren eignen sich hierbei besonders gut, da diese starke Wasserstoffbrücken ausbilden können. Zudem ist die Synthese der Zielmoleküle hier leicht zugänglich, gezeigt in Schema 3.10. So wurde zunächst der Phosphorsäureester **54** ausgehend vom Diol **53** mit Diethylchlorphosphat und Triethylamin in DCM entsprechend der Synthesevorschrift für Arylphosphate von Kim *et al.*^[89] hergestellt. Dieser konnte dann in einer anschließenden Umsetzung mit Trimethylsilylbromid und wässriger Aufarbeitung zur Phosphorsäure **55** umgesetzt werden.^[90] Der Nachweis der erfolgreichen Synthese erfolgte hier über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie.



Schema 3.10. Synthese der Phosphorsäure **55** ausgehend vom Diol **53**.

Nach der Synthese der Phosphorsäuren erfolgten NMR-spektroskopische Untersuchungen. Hierbei wurden in einem ersten Schritt die ^{13}C -NMR-Spektren des Phosphorsäureesters **54** und der Phosphorsäure **55** miteinander verglichen. Dabei erwies sich die Phosphorsäure als sehr schlecht löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform, was eine Untersuchung erschwerte. Die einzigen Lösungsmittel, die eine vollständige Lösung der Probe aufzeigten, waren Methanol und DMSO. Beide Lösungsmittel sind aber für die vorliegenden Untersuchungen nicht geeignet, da hier die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel in Konkurrenz steht zu den intramolekularen Wasserstoffbrücken. So wurde einerseits versucht die Phosphorsäure in Chloroform mit einem minimalen Anteil an Methanol zu lösen. Andererseits wurde die Säure in Chloroform mit Trioctylamin versetzt, was als Phasentransfer-Katalysator dienen sollte. Der Phosphorsäureester wurde als Referenzsystem unter denselben Bedingungen untersucht. Dabei müsste der Phosphorsäureester unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ungebogen vorliegen, während die Phosphorsäure abhängig vom verwendeten Lösungsmittel unterschiedliche Biegungen aufweisen sollte. Dementsprechend müsste die Alkinkette der Phosphorsäure bei der Aufnahme in Methanol nicht oder kaum gebogen sein, da vorwiegend Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel zu erwarten wären. Die Zugabe von Trioctylamin in Chloroform sollte hingegen für eine große Biegung sorgen, da hier ein Teil der Phosphorsäure-Einheiten deprotoniert vorliegt und so eine stärkere Wasserstoffbrücke ausgebildet werden müsste. Die erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren für **54** und **55** in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abbildung 7.8–Abbildung 7.11 (Anhang) gezeigt. Um einen Trend erkennen zu können, bei welchem der generelle Einfluss der Polaritätsänderung des Lösungsmittels auf die chemische Verschiebung berücksichtigt wird, wurde die Änderung der Verschiebung der alkinischen Kohlenstoffe immer auf den Phosphorsäureester referenziert. $\Delta\delta_{P1}$ ist hier somit wie folgt definiert:

$$\Delta\delta_{P1}(Cn) = \delta(Cn; \text{Phosphorsäure } \mathbf{55}) - \delta(Cn; \text{Phosphorsäureester } \mathbf{54}) \quad (4)$$

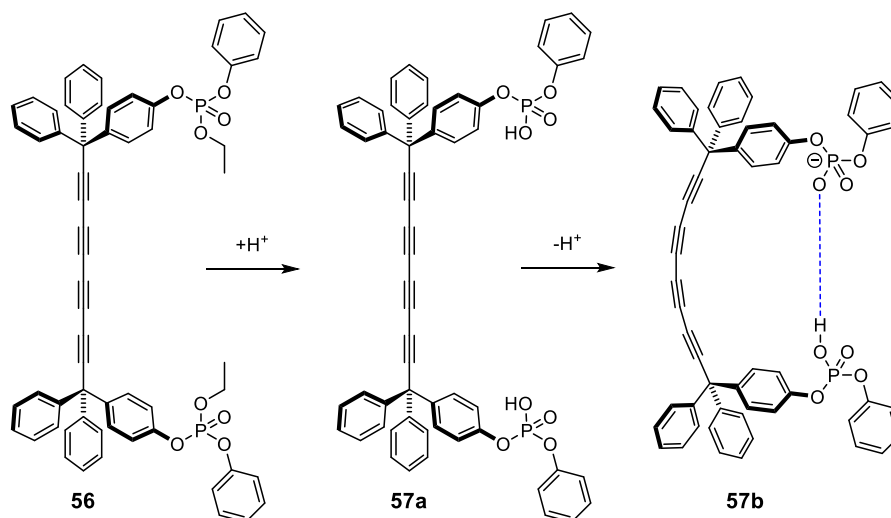
Die für die alkinischen Kohlenstoffatome C1–C4 gemessenen chemischen Verschiebungen δ im ^{13}C -NMR-Spektrum sind in Tabelle 7.3 im Anhang zusammengefasst. Das Einsetzen dieser Größen in Formel (4) liefert die $\Delta\delta_{P1}$ -Werte (vgl. Tabelle 3.5). Werden diese Werte nach sinkender Polarität des Lösungsmittels geordnet und miteinander verglichen, lässt sich hier ein grober Trend erkennen. Allerdings werden hier nur sehr geringe Verschiebungen der alkinischen Signale beobachtet. Die größte Verschiebung wird für das C1-Atom erhalten. Hier kann mit sinkender Polarität des

Lösungsmittels eine Tieffeldverschiebung beobachtet werden. Diese ist wie bereits erwartet für Methanol am geringsten (+0.13 ppm) und für CDCl_3 unter Zusatz von Methanol am höchsten (+0.33 ppm). Wird Trioctylamin als Base zugesetzt, weist das C1-Atom eine deutlichere Tieffeldverschiebung von +0.86 ppm auf, was der Vermutung, dass es hier zur stärksten Biegung kommen sollte, entspricht. Für die anderen alkinischen Signale der Phosphorsäure **55** wird allerdings kein signifikanter Trend erhalten, weshalb hier keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob die Verschiebung tatsächlich durch die Biegung der Alkinkette verursacht wird. Zudem hätten auch weitere Lösungsmittel getestet werden müssen, um hier ein eindeutiges Ergebnis zu erhalten. Dies war aber aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit nicht möglich.

Tabelle 3.5. Über ^{13}C -NMR-Spektroskopie erhaltene Werte $\Delta\delta_{\text{P1}}(\text{C}_n)$ in ppm für die alkinischen Kohlenstoffatome C1–C4 in **55** in den verschiedenen Lösungsmitteln.

n	$\Delta\delta_{\text{P1}}(\text{C}_n)$ [ppm]			
	MeOD	DMSO- <i>d</i> ₆	CDCl_3 + MeOD	CDCl_3 + Trioctylamin
1	+0.13	+0.23	+0.33	+0.86
2	-0.04	-0.03	+0.02	-0.29
3	+0.02	+0.08	+0.15	+0.22
4	-0.06	+0.02	± 0.00	-0.20

Um die Löslichkeitsprobleme zu umgehen, wurde im Rahmen einer anderen Forschungsarbeit^[91] im Arbeitskreis ausgehend von dem *para*-substituierten Tetraalkin **1** die Phenoxy-substituierte Phosphorsäure **57a** hergestellt (vgl. Schema 3.11). Diese war aufgrund der beiden zusätzlichen Phenylringe auch in Chloroform löslich.



Schema 3.11. Synthese der Phosphorsäure **57a** ausgehend von **56** und anschließende Titration mit DIPEA zu **57b**.^[91]

Um hier eine Biegung der Alkinkette beobachten zu können, wurde die Phosphorsäure **57a** mit Hünig-Base zum entsprechenden Salz **57b** titriert. Auch hier konnte abhängig von der zugegebenen Menge an Base eine Verschiebung der alkinischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden. Um den Einfluss der Änderung der Polarität des Lösungsmittels zu berücksichtigen, wurde auch der Phosphorsäureester titriert und als Referenz verwendet.^[91]

Zur Überprüfung, ob die Verschiebung hier wirklich durch die Biegung der Alkinkette verursacht wird, erfolgte erneut die Berechnung der Änderung der chemischen Verschiebung nach Gleichung (5). Hier beschreiben die $\Delta\delta_{\text{P}_2}$ -Werte immer die Differenz zur Nullprobe der Phosphorsäure vor Zugabe der Base, welche das System im ungebogenen Zustand beschreibt.^[91]

$$\Delta\delta_{\text{P}_2}(\text{C}_n) = \delta(\text{C}_n; \mathbf{57b} \text{ nach Zugabe von } x \text{ eq Base}) - \delta(\text{C}_n; \text{Nullprobe } \mathbf{57a}) \quad (5)$$

Im nächsten Schritt wurden die so erhaltenen $\Delta\delta_{\text{P}_2}(\text{C}_2)$ - (grün) und $\Delta\delta_{\text{P}_2}(\text{C}_3)$ -Werte (rot) gegen $\Delta\delta_{\text{P}_2}(\text{C}_1)$ aufgetragen (siehe Abbildung 3.27).^[91] Die Auftragung zeigt anders als die Auftragung bei den Makrocyclen **2** (Abbildung 3.20) keine lineare Abhängigkeit. Das bedeutet, dass die Verschiebung der alkinischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht durch die Biegung der Alkinkette bestimmt wird. In diesem Fall ist die Verschiebung wohl eher auf eine Änderung der chemischen Umgebung zurückzuführen.

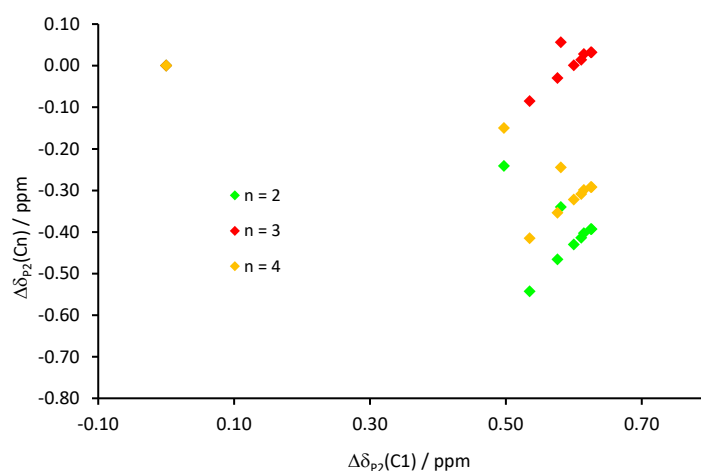


Abbildung 3.27. Auftragung der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\text{P}_2}$ von C2 (grün) und C3 (rot) gegen $\Delta\delta_{\text{P}_2}(\text{C}_1)$ für die Titration des Phosphats **57a** zu **57b** (vgl. Abbildung 3.20 für die Makrocyclen **2**).^[1]

3.7.2 Makrocyclen mit *meta*-substituiertem Tritylgerüst

Neben den Phosphorsäuren sollte das Modell auch auf das *meta*-substituierte System **53** übertragen werden (vgl. Abbildung 3.28). Dieses hatte in vorherigen Untersuchungen analog zum *para*-substituierten System einen linearen Zusammenhang zwischen der Biegung der Alkinkette β und der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ der alkinischen Kohlenstoffatome gezeigt.

Modifizierung des Modells der molekularen Feder

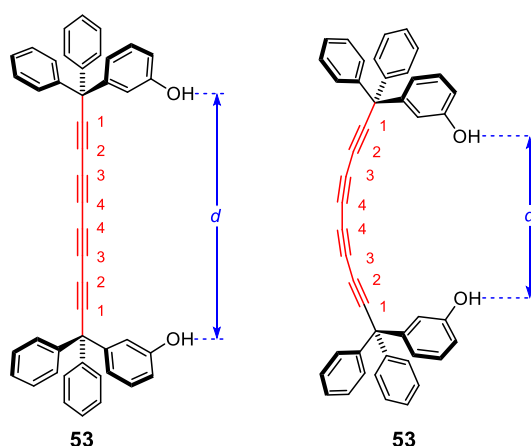


Abbildung 3.28. Modell der molekularen Feder mit dem *meta*-substituierten Tritylgerüst.

Um hier zunächst zu überprüfen, ob für dieses System ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen dem Abstand d' und der Änderung der chemischen Verschiebung der alkinischen Kohlenstoffatome $\Delta\delta$ besteht, wurden auch hier quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Analog zum *para*-substituierten System **1** beschreibt d hier den Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen im ungebogenen Zustand und d' den Abstand im gebogenen Zustand.

Entsprechend der quantenchemischen Rechnungen für das System **1** wurden hier in einem ersten Schritt Geometrieoptimierungen für das System **53** durchgeführt. Die Werte für d' wurden dabei festgelegt. Für jede erhaltene Struktur wurde die Verschiebung der alkinischen Kohlenstoffatome berechnet. Die Rechnungen erfolgten über die Dichtefunktionaltheorie B3LYP mit der Dispersionskorrektur D3BJ und dem Basissatz TZVP. Der $\Delta\delta$ -Wert beschreibt hier wieder die Änderung der Verschiebung in Bezug auf den ungebogenen Zustand d . Anschließend erfolgt wie für das System **1** eine Auftragung des Abstands d' gegen $\Delta\delta$ für jedes der alkinischen Kohlenstoffatome C1–C4, gezeigt in Abbildung 3.29a (für Nummerierung siehe Abbildung 3.28).

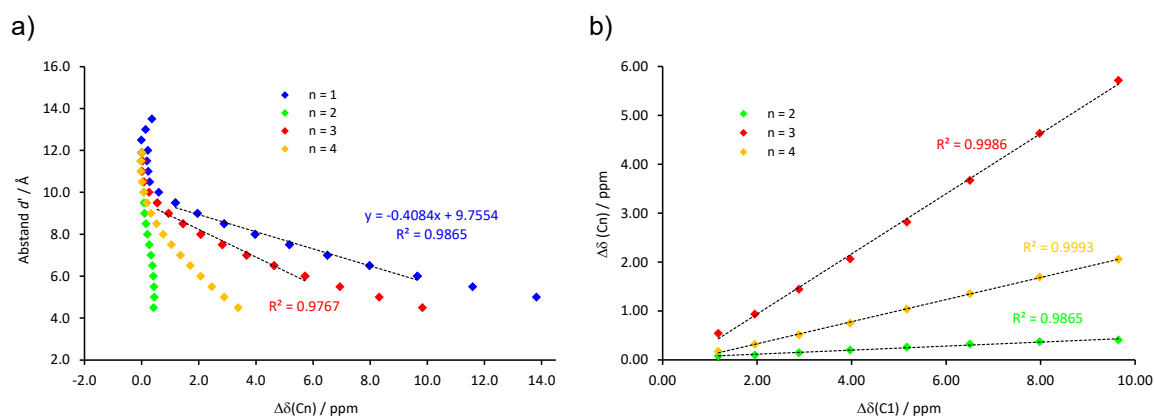


Abbildung 3.29. a) Auftragung des Abstands d' der molekularen Feder **53** in Abhängigkeit von der berechneten Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ für die Kohlenstoffatome C1 (blau), C2 (grün), C3 (rot) und C4 (orange). Die Rechnungen erfolgten über B3LYP-D3BJ/TZVP. b) Auftragung der berechneten Werte für $\Delta\delta$ von C2 (grün), C3 (rot) und C4 (orange) gegen $\Delta\delta(\text{C}_1)$, wobei jeder Datenpunkt einem festgelegten Abstand d' von **53** entspricht. Die Rechnungen erfolgten auch hier mittels B3LYP-D3BJ/TZVP.

Es zeigt sich für alle vier Kohlenstoffatome in einem bestimmten Bereich ein näherungsweise linearer Verlauf. Dabei zeigt C1 wieder die größte Änderung. Für die Kurven C1 und C3 wird für den Bereich $d' = 6.0\text{--}9.5$ Å eine lineare Regression durchgeführt, wobei für C1 ein Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0.99$ erhalten wird und für C3 ein Wert von $R^2 = 0.98$. Beide Kohlenstoffatome zeigen somit in einem bestimmten Bereich eine lineare Abhängigkeit vom Abstand d' .

Weiterführend wird für die lineare Regression von C1 die Geradengleichung bestimmt, welche in einem nächsten Schritt dann für die Abstandsbestimmung verwendet werden kann:

$$d' = 9.76 - 0.408 \cdot \Delta\delta(\text{C}_1) \quad (6)$$

Zudem erfolgt die Auftragung der berechneten Werte für $\Delta\delta$ von C2, C3 und C4 gegen $\Delta\delta(\text{C}_1)$, wobei jeder Datenpunkt einem festgelegten Abstand d' von **53** entspricht (vgl. Abbildung 3.29b). Für $\Delta\delta(\text{C}_3)$ und $\Delta\delta(\text{C}_4)$ wird auch hier entsprechend dem *trans*-System **1** ein linearer Zusammenhang erhalten.

Bestimmung der Brückenlängen in den Makrocyclen

Die so erhaltene Gleichung soll nun für die Abstandsbestimmung in den *meta*-substituierten Makrocyclen *trans*-**4a–c** und **4d** genutzt werden (siehe Abbildung 3.30).

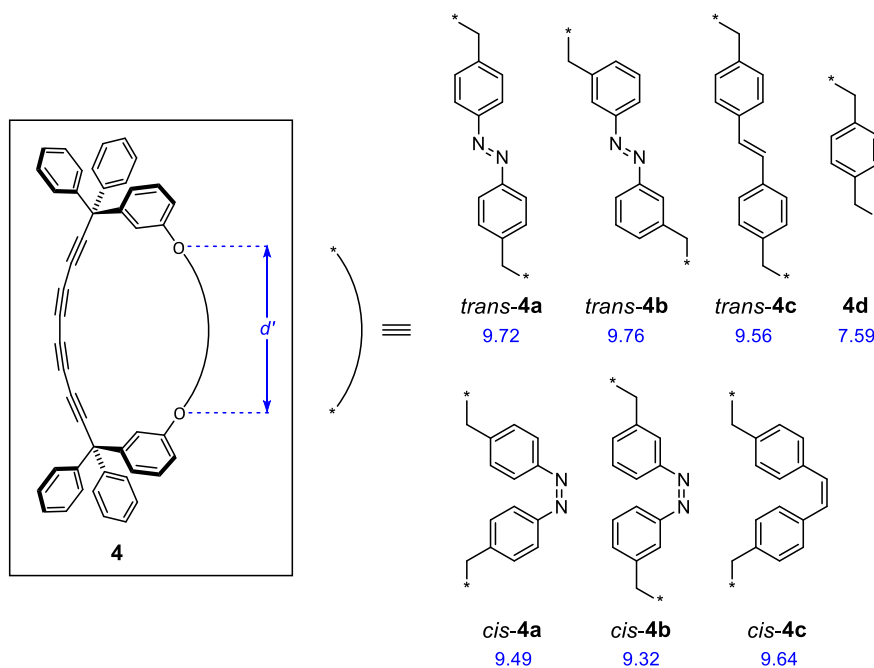


Abbildung 3.30. Mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersuchte *meta*-substituierte Makrocyclen **4**. Die dabei ermittelten Abstände d' sind in Å angegeben (blaue Werte).

Der Makrocyclus *trans*-**4a** ist bereits aus vorherigen Untersuchungen bekannt und musste deshalb nicht synthetisiert werden.^[26] Die Synthese der anderen Systeme erfolgte hier analog zur Synthese der *para*-substituierten Makrocyclen **2** ausgehend vom Dibromid der entsprechenden Brücken und dem Diol, in diesem Fall dem *meta*-substituierten Diol **53** (vgl. Abbildung 3.28). Bei den Dibromiden handelt es sich um das Azobenzol **41** das Stilben **44** und α,α' -Dibrom-*p*-xylyl. Letzteres war kommerziell erhältlich und die Synthese der Systeme **41** und **44** wurde bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Nach der erfolgreichen Synthese der Systeme erfolgte auch hier die Untersuchung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Ausgehend von den Systemen *trans*-**4a–c** kann, ähnlich wie bei den *para*-substituierten Systemen mit Azobenzol- oder Stilben-Einheit, noch ein weiteres System für die Untersuchung des Abstands erhalten werden. Da die Schaltung des Systems *trans*-**4a** bereits literaturbekannt ist,^[26] wurden die Schaltexperimente nur für die Makrocyclen *trans*-**4b–c** durchgeführt. So wurde auch hier für beide Systeme bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ die *trans*→*cis*-Isomerisierung beobachtet. Die erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren sowie die ^1H -NMR-Spektren der Schaltexperimente sind in Abbildung 7.12–Abbildung 7.16 im Anhang gezeigt. Bei der Schaltung des Stilbens *trans*-**4c** war neben der Isomerisierung zum *cis*-Isomer auch noch die Bildung eines Abbauprodukts zu beobachten (vgl. Abbildung 7.14).

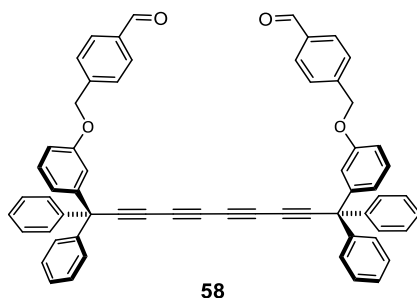


Abbildung 3.31. Mögliches Nebenprodukt für die Photoisomerisierung von *trans*-**4c** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ in CDCl_3 .

Dieses Abbauprodukt zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von über 10 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum ein neues Signal bei $\delta = 192 \text{ ppm}$. Dies lässt vermuten, dass es bei der Bestrahlung zu einer Oxidation des Stilbens gekommen sein muss, sodass sich der Dialdehyd **58** gebildet hat (siehe Abbildung 3.31). Die Photooxidation von Stilben zum Aldehyd konnte schon häufig beschrieben werden, wobei in dem meisten Fällen Photokatalysatoren zum Einsatz kommen.^[92-96] Eine eindeutige Aussage lässt sich hier jedoch nicht treffen, da dieses Abbauprodukt nur im NMR-Experiment beobachtet und nicht isoliert wurde.

Die $\Delta\delta$ -Werte für die *meta*-substituierten Systeme werden hier wieder über die Berechnung der Differenz von $\delta(\text{C}1)$ des zu untersuchenden Makrocyclus **4** und $\delta(\text{C}1)$ des Diols **53** erhalten (vgl. Tabelle 7.4–Tabelle 7.5 im Anhang). Das Einsetzen der $\Delta\delta$ -Werte in Formel (6) lieferte jeweils den Abstand d' .

$$d' = 9.76 - 0.408 \cdot \Delta\delta(\text{C}1) \quad (6)$$

$$= 9.76 - 0.408 \cdot (\delta(\text{C}1; \text{Makrocyclus } \mathbf{4}) - \delta(\text{C}1; \text{Diol } \mathbf{53}))$$

Die so gemessenen Abstände sind in Abbildung 3.30 in blau angegeben. Mit 7.59 Å zeigt wie erwartet das System mit der Xylol-Brücke **4d** den kürzesten Abstand. Ein Vergleich der *trans*-Isomere *trans*-**4a–c** zeigt, dass sich diese Systeme mit einem Abstand von etwa 9.6–9.8 Å nur geringfügig unterscheiden. Anders als bei den entsprechenden *para*-substituierten Makrocyclen *trans*-**2a** und *trans*-**2b** unterscheidet sich hier auch der Abstand der beiden Azo-Verbindungen *trans*-**4a** und *trans*-**4b** trotz unterschiedlichem Substitutionsmuster kaum. Die Abweichung liegt hierbei im Bereich des möglichen Fehlers von ca. 0.1 Å. Mit 10 Å sind hier die *trans*-Brücken laut den über ^{13}C -NMR-Spektroskopie erhaltenen Werten für d' weitaus kürzer als die äquivalenten Brücken der *para*-substituierten Systeme (*trans*-**2a–c**, $d' = 12.05\text{–}13.69 \text{ Å}$). Auch ein Vergleich der *trans*-Systeme *trans*-**4** mit den *cis*-Systemen *cis*-**4** zeigt hier jeweils durch die Schaltung

der Brücken nur eine geringe Änderung des Abstands d' . Dieser geringe Unterschied im Abstand d' kommt daher, dass es ab einer gewissen Länge der Brücke zur Biegung der Alkinkette in die andere Richtung kommt. So konnte bereits die Auftragung der berechneten Verschiebungen gegen den Abstand d' zeigen, dass die Linearität nur in einem Bereich von $d' = 6.0\text{--}9.5 \text{ \AA}$ zu beobachten ist (vgl. Abbildung 3.29a). In diesem Bereich kann mit Erhöhung des Abstands und abnehmender Biegung der Alkinkette eine Verringerung des $\Delta\delta$ -Werts beobachtet werden. Werden nun Abstände betrachtet, die höher liegen als 9.5 \AA , kann eine Inversion beobachtet werden. Ab diesem Punkt kommt es bei Erhöhung des Abstands auch zu höheren $\Delta\delta$ -Werten, was dann wieder für eine Erhöhung der Biegung spricht.

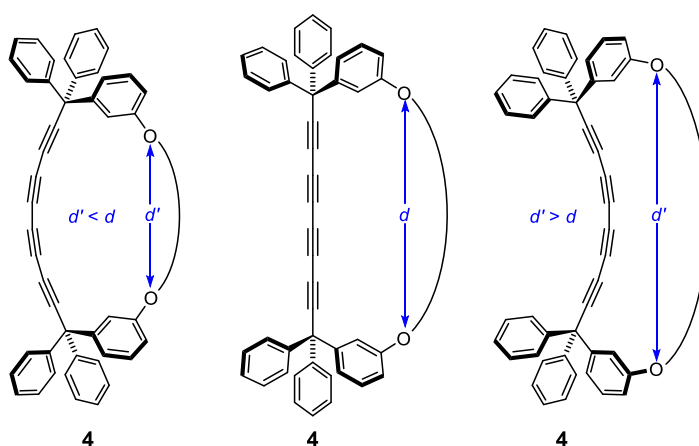


Abbildung 3.32. Biegung der Alkinkette von **4** durch Brücken, die kürzer oder länger sind als der Abstand d im ungebogenen Zustand.

Das lässt sich anhand der Biegung der Alkinkette erklären. So führt der Einsatz von Systemen, die kürzer sind als der Abstand d im ungebogenen Zustand wie sonst auch zu einer Biegung der Alkinkette nach außen. Werden nun Brücken eingesetzt, die eine Länge besitzen, die größer ist als der Abstand d , konnten die berechneten Strukturen zeigen, dass es zu einer Biegung der Alkinkette in die andere Richtung kommt (vgl. Abbildung 3.32). Demzufolge kann es beispielsweise dazu kommen, dass zwei unterschiedlich lange Brücken zu einer gleich großen Biegung führen, die sich nur in ihrer Ausrichtung unterscheidet. Da die Änderung der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum jedoch nur ein Maß für die Stärke der Biegung und nicht für die Ausrichtung der Biegung ist, werden für beide Systeme die gleichen $\Delta\delta$ -Werte erhalten. Das Einsetzen dieser Werte in Formel (6) liefert dann für beide Systeme einen identischen Abstand d' . So wird für das *cis*-Stilben *cis-4c* sogar ein größerer Abstand d' erhalten als für das *trans*-Stilben *trans-4c*, obwohl für das *trans*-System eine größere Brückenlänge zu erwarten wäre. Das Modell

der Linearität versagt in diesem Fall und kann somit für keine Systeme angewendet werden, die größer sind als der Abstand im ungebogenen Zustand d .

Das kann auch anhand der mittels B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP berechneten energetisch günstigsten Strukturen gezeigt werden. Für kurze Brücken wie Xylol (**4d**) findet eine Biegung analog zu den *para*-substituierten Makrocyclen statt (vgl. Abbildung 3.33a). Für das *trans*-Stilben *trans*-**4c** hingegen zeigen die berechneten Konformere eine Biegung der Alkinkette in die andere Richtung, gezeigt in Abbildung 3.33b.

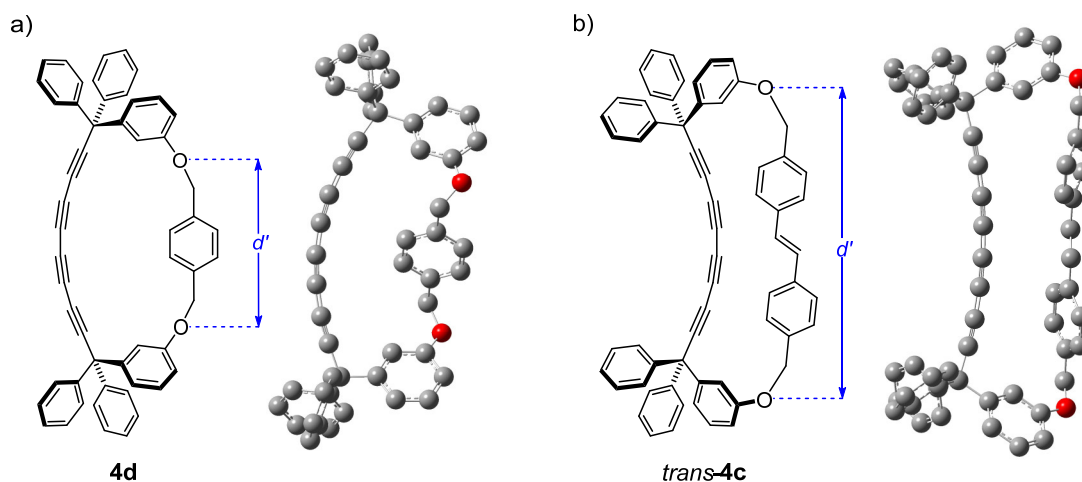


Abbildung 3.33. Beispielstrukturen für die mittels B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP berechneten Strukturen der energetisch günstigsten Konformere der Makrocyclen **4d** (a) und *trans*-**4c** (b).

Um trotzdem zu überprüfen, ob die Verschiebung der alkinischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum hier ebenfalls nur durch die Biegung der Alkinkette verursacht wird, erfolgt auch hier die Auftragung der $\Delta\delta(\text{C}2)$ - (grün), der $\Delta\delta(\text{C}3)$ - (rot) und der $\Delta\delta(\text{C}4)$ -Werte (orange) gegen $\Delta\delta(\text{C}1)$, gezeigt in Abbildung 3.34. Sowohl $\Delta\delta(\text{C}3)$ als auch $\Delta\delta(\text{C}4)$ zeigen einen linearen Zusammenhang mit $\Delta\delta(\text{C}1)$, wobei die Linearität für $\Delta\delta(\text{C}3)$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.98$ strenger ist. Dies entspricht den Rechnungen und deutet erstmal darauf hin, dass die Verschiebung der alkinischen Signale durch die Biegung der Alkinkette verursacht wird. Eine eindeutige Aussage lässt sich hier jedoch schwer treffen, da es keine Datenpunkte im mittleren Bereich ($\Delta\delta(\text{C}1) = 1.5\text{--}4.5$ ppm) gibt. Demnach müssten noch Systeme generiert werden, die Abstände d' zwischen 8 und 9 Å aufweisen, um die lineare Regression zu präzisieren und den Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Biegung der Alkinkette zu verifizieren.

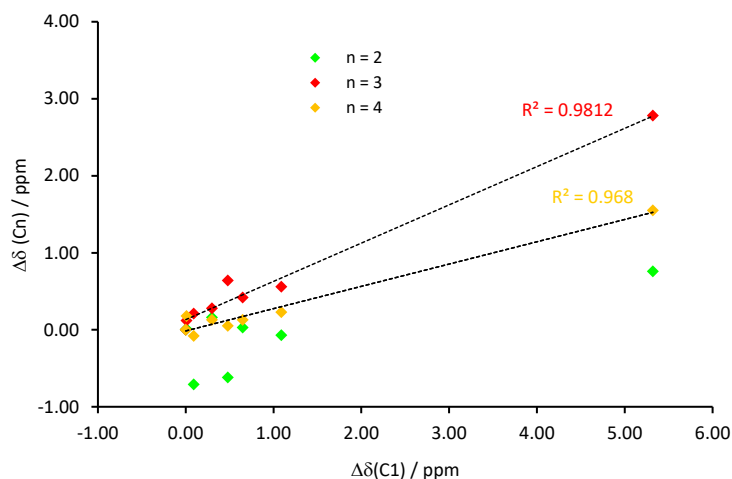


Abbildung 3.34. Auftragung der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ von C2 (grün), C3 (rot) und C4 (orange) gegen $\Delta\delta(\text{C1})$ für die Makrocyclen **4**.

3.8 Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass die Biegung einer Alkinkette zur intramolekularen Abstandsmessung in Lösung verwendet werden kann. Da es bisher hauptsächlich Methoden gibt, die zur Messung von Abständen im Festkörper genutzt werden, ist der experimentelle Zugang zu Abständen in Lösung sehr begrenzt. Im Regelfall konnten bisher nur Abstände kleiner als 4 Å (NOE) oder größer als 15 Å (ESR, FRET und SAXS) gemessen werden (siehe Kapitel 3.1.1.3). Die Messung von Abständen über das hier vorgestellte Modell der molekularen Feder **1** ermöglicht es hingegen intramolekulare Abstände in einem Bereich von 10 Å mit einer Genauigkeit von ± 0.1 Å zu messen.

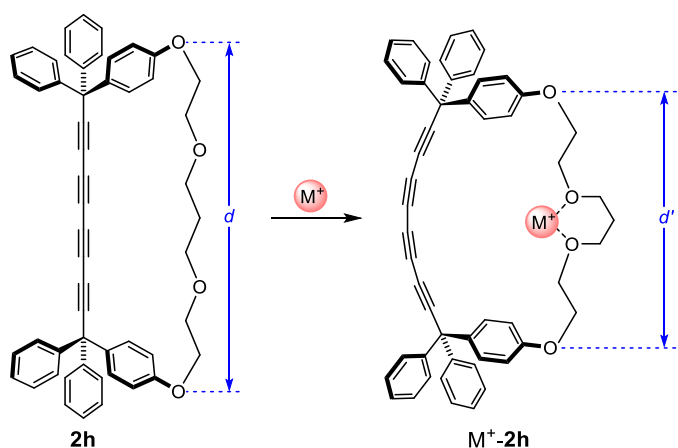
So konnte über quantenchemische Rechnungen ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der chemischen Verschiebung der alkinischen Signale von **1** im ^{13}C -NMR-Spektrum und dem Abstand d' nachgewiesen werden. Dieser lineare Zusammenhang konnte genutzt werden, um die Längen verschiedener starrer oder schaltbarer Brücken in den Makrocyclen **2** experimentell zu bestimmen. Ein Vergleich dieser gemessenen Abstände mit den über komplexe Konformationsanalysen und anschließende DFT-Rechnungen erhaltenen Werten zeigte eine gute Übereinstimmung. Die hohe Genauigkeit der Methode ermöglichte auch die Untersuchung der temperaturabhängigen Größenänderung der Makrocyclen **2**. Interessanterweise konnte hierbei für eines der Azobenzol-Systeme das Phänomen der inversen Thermoelastizität beobachtet werden, welches bisher hauptsächlich auf der makroskopischen Skala beschrieben wurde. Die inverse Thermoelastizität meint in diesem Fall das Schrumpfen des Makrocyclus bei Erhöhung der Temperatur. Dabei ist die Größenänderung durch

Temperaturerhöhung (1.1 Å) ähnlich hoch wie die Änderung durch Photoisomerisierung (1.4 Å), was völlig neue Möglichkeiten eröffnet.

Zudem wurde das Modell auch für weitere Systeme getestet. Dazu wurde anstatt des *para*-substituierten Systems **1** der molekularen Feder auch das *meta*-substituierte System **53** betrachtet. Auch hier konnte anhand von Rechnungen eine lineare Abhängigkeit für $\Delta\delta$ und den Abstand d' festgestellt werden. Allerdings führte die experimentelle Anwendung des Modells auf die Makrocyclen **4** nicht zum gewünschten Ergebnis. Hier konnte für einen Großteil der Systeme kaum eine Abstandsänderung durch Photoisomerisierung beobachtet werden, was darin begründet liegt, dass das Modell limitiert ist und auf keine Brücken angewendet werden kann, die größer sind als der Abstand d der molekularen Feder im ungebogenen Zustand. So kommt es in diesen Fällen zu einer Biegung der Alkinkette in die andere Richtung.

In Zukunft wäre es interessant auch noch molekulare Federn mit längeren Alkinketten einzusetzen und zu überprüfen, ob diese ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen dem Abstand d' und $\Delta\delta$ der alkinischen Kohlenstoffatome zeigen. Auf diese Weise könnten auch die Abstände längerer Brücken gemessen werden.

Zudem wäre der Einsatz anderer Brückeneinheiten interessant. So wurden im Rahmen dieser Arbeit nur feste oder mit Licht schaltbare Brücken untersucht. Aufschlussreich wäre es aber auch Längenänderungen durch Komplexbildung zu messen. Hierzu könnten beispielsweise unterschiedlich lange Polyethylenglykol-Ketten oder andere Polyether in das Gesamtsystem eingebaut werden. Diese könnten analog zum Kronenether Kationen komplexieren, was ebenfalls zu einer Abstandsänderung und zu einer Biegung der Alkinkette führen müsste (vgl. Schema 3.12).



Schema 3.12. Makrocyclus **2h**, der durch Komplexbildung eines Kations einen geänderten Abstand d' aufweist

Besonders interessant wäre es weitere Systeme im Hinblick auf die Thermoelastizität zu untersuchen und zu schauen durch welche Faktoren diese beeinflusst wird. Dabei könnten beispielsweise die Länge der Brücken, die Länge der Alkinkette und die Starrheit der Brücke variiert werden. Das Modell der molekularen Feder könnte so als Maß für die Thermoelastizität auf molekularem Maßstab dienen.

Zudem wäre es interessant das Modell auf biologisch relevante Systeme wie Polypeptidketten anzuwenden. In diesem Fall könnten über den Einsatz der molekularen Feder Prozesse wie die Proteinfaltung näher untersucht werden.

4 Gold-katalysierte Umsetzung von nichtkonjugierten Acetylenen

4.1 Einleitung

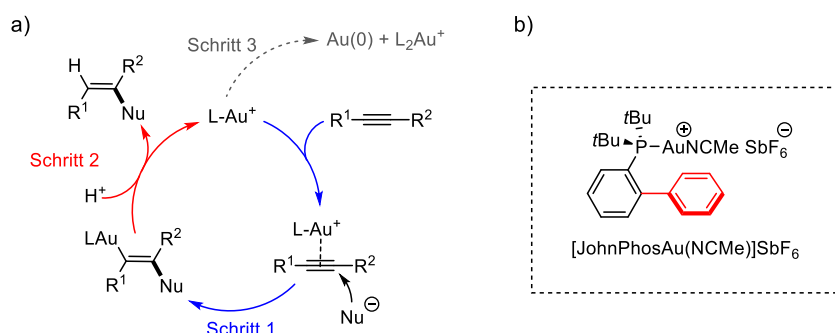
4.1.1 Theoretischer Hintergrund

4.1.1.1 Homogene Gold-Katalyse

Alkine sind vielseitig einsetzbare Systeme, die in den verschiedensten Bereichen der Organischen Chemie Anwendung finden. So konnte bereits im vorherigen Kapitel beschrieben werden, dass Polyalkinketten in Makrocyclen genutzt werden können, um über ^{13}C -NMR-Spektroskopie intramolekulare Abstände in Lösung zu messen. Alkine dienen aber auch häufig als Edukte für Reaktionen in der organischen Synthese. Zu diesen Reaktionen gehören unter anderem auch die metallkatalysierten Reaktionen.

Hierbei hat vor allem die homogene Gold-Katalyse^[97] in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Interesse gewonnen. Diese bietet die Möglichkeit zur Entwicklung neuer C–C-Knüpfungsreaktionen, wobei der Schwerpunkt vor allem auf der Aktivierung der C–C-Dreifachbindung oder auch C–C-Doppelbindung liegt.^[98] Dabei wird unterschieden zwischen Reaktionen, bei denen die Aktivierung nur durch ein Gold-Zentrum erfolgt und zwischen Reaktionen, bei denen das Substrat durch zwei Gold-Zentren aktiviert wird. Erstes wird als mono Gold-Katalyse bezeichnet und zweites als duale Gold-Katalyse.^[99] Bei der mono Gold-Katalyse erfolgt die Aktivierung durch Koordination des Gold-Zentrums an die C–C-Mehrfachbindung (π -Aktivierung). Dadurch wird die Elektronendichte der Mehrfachbindung herabgesetzt und die Elektrophilie erhöht. Die C–C-Mehrfachbindung kann nun intra- oder intermolekular angegriffen werden. Im Regelfall verläuft die Reaktion über drei Schritte, gezeigt in Schema 4.1a.^[100-101]

Im ersten Schritt kommt es durch den Angriff eines Nucleophils auf das π -aktivierte Alkin zur Bildung eines Vinyl-Gold-Komplexes. Dieser kann im zweiten Schritt dann mit einem Elektrophil, in der Regel einem Proton, reagieren, was zur Protodesaurierung^[102] und zur Rückgewinnung des Gold-Katalysators führt. Fast alle Gold-katalysierten Reaktionen zeigen dann häufig in einem dritten Schritt den Zerfall oder die Desaktivierung des Gold-Komplexes, was die Wechselzahl (engl. *Turnover Frequency*, TOF) von Gold-Katalysatoren maßgeblich bestimmt.^[103]

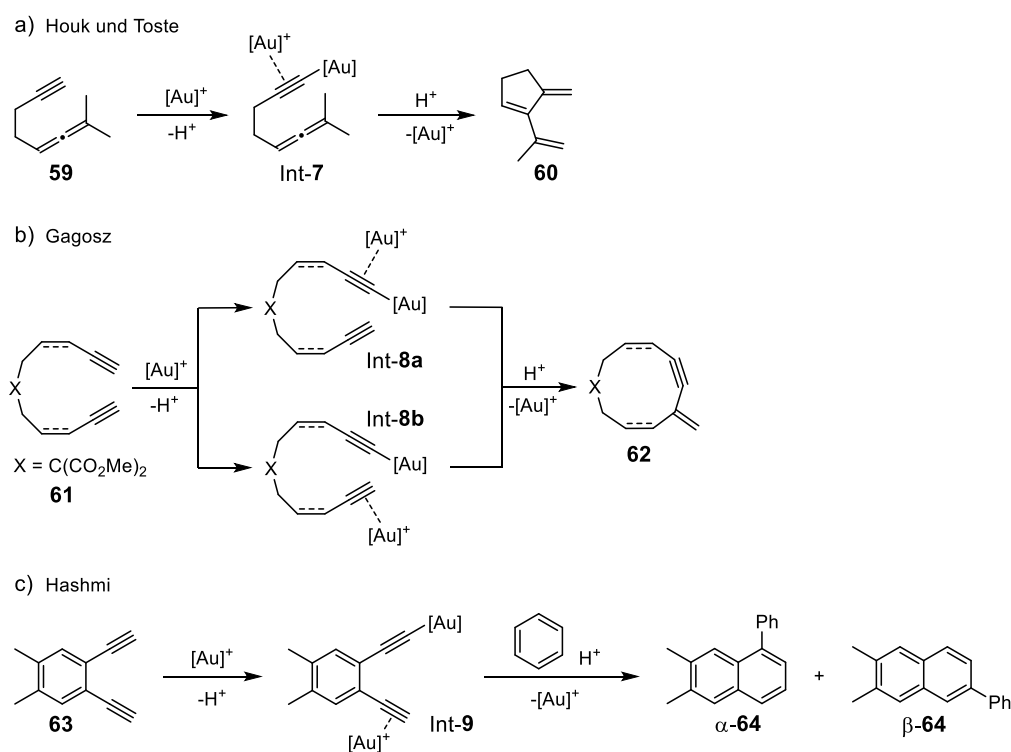


Schema 4.1. a) Gängiger Mechanismus für die mono Gold(I)-katalysierte Umsetzung von Alkinen mit Nucleophilen.^[100-101] b) Beispiel für einen Gold(I)-Komplex mit *ortho*-Substitution des Phosphin-Liganden, welcher zur Hemmung des Zersetzungsprozesses des Katalysators beiträgt.^[101]

Die Wahl des Gold-Katalysators spielt hierbei eine wichtige Rolle. Untersuchungen von Hammond und Xu *et al.*^[101] haben gezeigt, dass der Ligand die Reaktion stark beeinflussen kann. So erhöhen elektronenarme Liganden die Elektrophilie des π -aktivierten Alkins oder Alkens, da diese auch die Elektronendichte am Gold-Zentrum herabsetzen. Das führt dazu, dass dieses mehr Elektronendichte von den Mehrfachbindungen bezieht.^[101] Im Schritt der Protodesaurierung hingegen wird ein völlig anderer Trend beobachtet. Hier sorgen elektronenreiche Liganden für eine Beschleunigung des Reaktionsschritts, da auch die Elektronendichte der Vinylgold-Spezies erhöht ist. Diese ist nun reaktiver gegenüber Elektrophilen.^[101] Auch im Schritt der Zersetzung des Katalysators spielt die Wahl des Liganden eine ausschlaggebende Rolle. Beispielsweise sind Gold(I)-Komplexe mit *ortho*-Substitution der Phosphin-Liganden, wie der Buchwald-Ligand JohnPhos, weitaus stabiler (vgl. Schema 4.1b).^[101] Hier konnte gezeigt werden, dass Phenyl-Ringe oder andere Gruppen nah am Gold-Zentrum die Zersetzung hemmen. Welcher Katalysator die höchsten Ausbeuten liefert, ist somit davon abhängig, welcher der Schritte der geschwindigkeitsbestimmende bzw. im Fall der Zersetzung der limitierende Schritt ist. Aus diesem Grund spielt die Reaktionsoptimierung und somit die Wahl des richtigen Katalysatorsystems für jede Gold-katalysierte Reaktion eine wichtige Rolle.^[101] Dass auch die Wahl des Gegenions für die Reaktion ausschlaggebend sein kann, wird später in Kapitel 4.1.1.3 beschrieben.

Wie bereits zuvor erwähnt, kann es neben der Aktivierung durch ein Gold-Zentrum auch zur Aktivierung durch zwei Gold-Zentren kommen.^[99] Dabei können die Gold-Zentren mit den Substraten auf verschiedene Arten wechselwirken. So wurde in wenigen Fällen ein Mechanismus postuliert, bei welchem dasselbe Alkin gleichzeitig durch einen Gold-Komplex σ -aktiviert und durch einen zweiten Gold-Komplex π -aktiviert wird.^[99] Erstmals konnte ein solcher Reaktionsmechanismus 2008 von Houk und Toste *et al.*^[104]

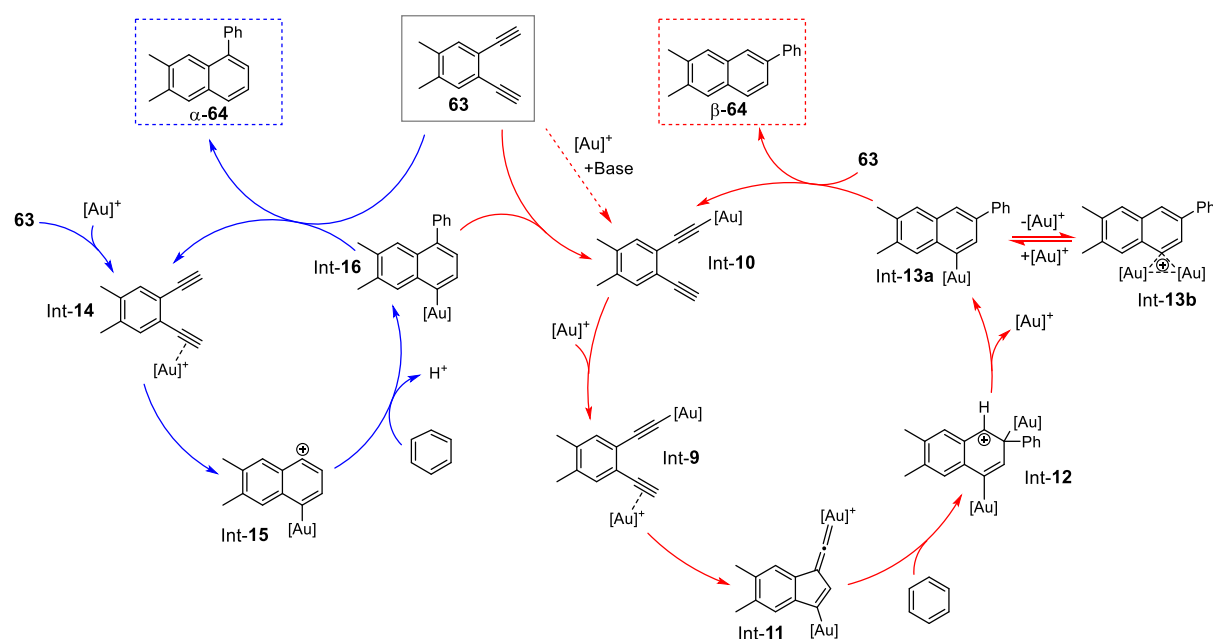
beschrieben werden. Sie zeigten, dass die Cycloisomerisierung von Alleninen (**59**) mit $[(\text{PPh}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ als Katalysator zu kreuzkonjugierten Trienen (**60**) führt (siehe Schema 4.2a). Basierend auf quantenchemischen Rechnungen und NMR-Markierungsexperimenten wurde vermutet, dass die Reaktion über die Bildung des σ,π -aktivierten Komplexes Int-7 verläuft. 2009 haben dann Gagosz *et al.*^[105] für die Gold-katalysierte Umsetzung von 1,10-Diinen (**61** in Schema 4.2b) neben einem Mechanismus, der analog zu dem von Houk und Toste über die Bildung von Int-8a verläuft, auch von einem möglichen Weg berichtet, bei welchem eine Alkin-Einheit π -aktiviert wird und mit einer zweiten σ -aktivierten terminalen Alkin-Einheit intramolekular reagiert (Int-8b). Ein eindeutiger Nachweis erfolgte hier jedoch für keinen der beiden möglichen Reaktionswege. Im Jahr 2012 konnte dann von Hashmi *et al.*^[106] die Gold(I)-katalysierte Cyclisierungsreaktion des 1,2-Dialkylarens **63** in Benzol zu den α - und β -substituierten Naphthalin-Derivaten α -**64** und β -**64** beschrieben werden (Schema 4.2c).



Schema 4.2. a) Cycloisomerisierung des Allenins **59** mit $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{BF}_4$ zu dem kreuzkonjugierten Trien **60**.^[104] b) Gold-katalysierte Umsetzung der 1,10-Diine **61** zu den zehngliedrigen cyclischen Alkinen **62** mit XPhosAuNTf_2 .^[105] c) Cyclisierungsreaktion des 1,2-Dialkylarens **63** zu den Naphthalinen α -**64** und β -**64** mit $[(\text{IPr})\text{AuNTf}_2]$.^[106]

Während der Mechanismus für die Bildung des α -substituierten Systems schnell anhand der Bildung eines π -aktivierten Komplexes und dem anschließenden Angriff von Benzol

als Nucleophil aufgeklärt werden konnte (Schema 4.3, blauer Katalysecyclus), warf der Mechanismus für die Bildung von β -**64** Fragen auf.^[106]



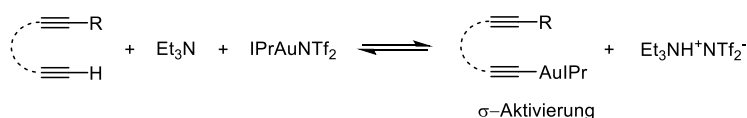
Schema 4.3. Mechanismus für die Synthese des α -substituierten Naphthalin-Derivats α -**64** über mono Gold-Katalyse (blau) und des β -substituierten Naphthalin-Derivats β -**64** über duale Gold-Katalyse (rot).^[106]

Für die Aufklärung des Mechanismus wurden verschiedene Reaktionsbedingungen im Hinblick auf die α/β -Selektivität getestet.^[106] Die Reaktion von α -**64** zu β -**64** konnte dabei durch Kontrollexperimente, in denen α -**64** mit dem Gold-Katalysator unter denselben Bedingungen versetzt wurde, schnell ausgeschlossen werden, da hier keine Bildung von β -**64** beobachtet werden konnte. Die Bildung des α -substituierten Naphthalins war bei geringen Temperaturen und hoher Katalysatorbeladung bevorzugt. Der Umsatz zum β -substituierten System hingegen war bei Zugabe einer Base, wie Triethylamin, begünstigt. Da schon bekannt war, dass terminale Alkine unter basischen Bedingungen Goldacetylide bilden können, wurde die Bildung eines Goldacetylids als Intermediat der Reaktion als sehr wahrscheinlich angesehen. Basierend darauf, dass auch ohne die Zugabe einer Base ein geringer Teil von dem β -substituierten System erhalten wurde, wurde angenommen, dass es im ersten Schritt zur Bildung des Gold-Komplexes Int-16 kommt. Im nächsten Schritt kann es dann zum Ligandenaustausch mit dem Edukt kommen, was zur Bildung des Goldacetylids Int-10 führt (vgl. Schema 4.3, roter Katalysecyclus). Die Zugabe einer Base führt hier zur Beschleunigung dieses Reaktionsschritts. Zudem ermöglicht die Zugabe einer Base die Bildung des Goldacetylids ausgehend vom Diin **63** und dem eingesetzten Gold-Komplex. Die terminale Alkin-Einheit

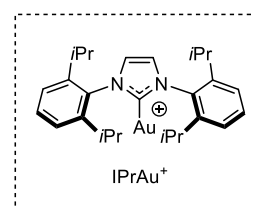
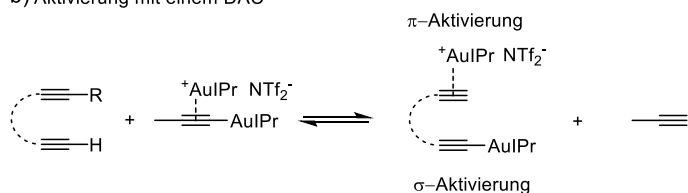
des Goldacetylids Int-**10** kann nun durch einen weiteren kationischen Gold-Komplex π -aktiviert werden (Int-**9**). Diese duale σ,π -Aktivierung führt zur Bildung des Gold-Vinylidens Int-**11**, welches durch eine nucleophile Addition von Benzol sowie eine anschließende Ringerweiterung zum Gold-Aryl-Komplex Int-**12** reagiert. Durch Desaurierung kommt es zur Bildung von Komplex Int-**13a**, welcher mit der geminal diaurierten Verbindung Int-**13b** im Gleichgewicht steht. Im letzten Schritt kommt es durch den Transfer des Katalysators auf ein weiteres Substratmolekül zur Bildung des Produkts β -**64** und Initiierung eines weiteren Katalysezyklus.^[106]

Für Gold-katalysierte Reaktionen, die über die Basen-katalysierte Bildung eines Goldacetylids verlaufen, kann es zur Hemmung der Reaktion kommen, wenn es zu einer quantitativen Acetylid-Bildung kommt. In diesem Fall liegt kein kationischer Gold-Komplex mehr vor, der die zweite Alkin-Einheit π -aktivieren kann.^[107] Das reine Goldacetylid ist inaktiv gegenüber Cycloisomerisierungsreaktionen von Eninen.^[108] Die Menge des aktivierten Alkins ist hierbei stark abhängig von der Lage des in Schema 4.4a gezeigten Gleichgewichts.^[107]

a) Aktivierung mit einer Base



b) Aktivierung mit einem DAC



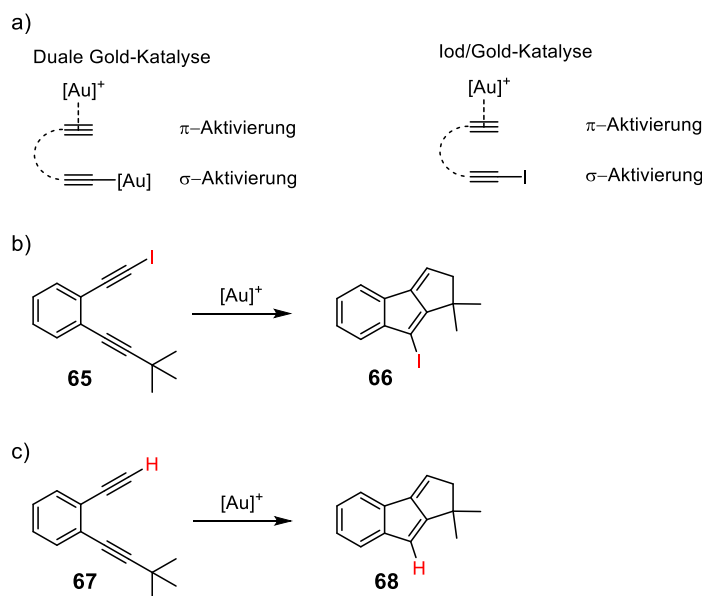
Schema 4.4. a) Aktivierung eines Dialkins mit einer Base und einem Gold-Katalysator. b) Aktivierung eines Dialkins mit einem dualen Gold-Katalysator (engl.: *Dual Activation Catalyst*, DAC).^[107]

Aus diesem Grund wollten Hashmi *et al.*^[107] ein für die duale Gold-Katalyse anwendbares Katalysatorsystem entwickeln, welches die Bildung von Goldacetyliden ohne die Zugabe einer Base erlaubt und ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Acetylid und kationischem Gold-Komplex erzwingt. Hierzu konnten sie verschiedene σ,π -Goldacetylid-Komplexe herstellen. Diese Systeme ermöglichen die σ -Aktivierung über Ligandenaustausch, was für ein 1:1 Verhältnis von σ -aktiviertem Substrat zu kationischem Gold-Komplex (π -Aktivierung) sorgt. Das in Schema 4.4b gezeigte Gleichgewicht bietet dabei den zusätzlichen Vorteil, dass sich während der Aktivierung Propin bildet, was als Gas

entweichen kann und das Gleichgewicht auf die Seite der aktivierten Spezies verschiebt. Zudem kommt es zu keiner Verunreinigung des Produkts durch das Zurückbleiben des Liganden. Die Verwendung eines solchen dualen Gold-Katalysators (engl.: *Dual Activation Catalyst*, DAC) ermöglicht die Beschleunigung der Reaktion sowie die Minimierung von Nebenprodukten.^[107] Dabei führte der Einsatz eines dualen Katalysators auch für die Cyclisierungsreaktion der 1,2-Dialkinylarene **63** (vgl. Schema 4.2c) zu den Naphthalin-Derivaten **64** zu einer hohen β -Selektivität,^[107] was zuvor nur durch die Zugabe von basischen Additiven möglich war.^[106]

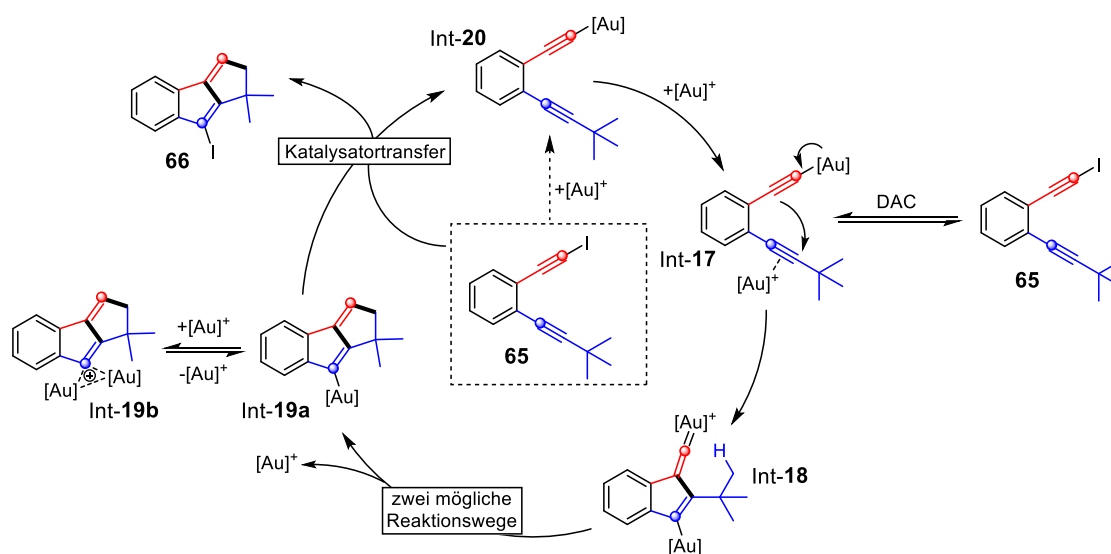
4.1.1.2 Gold-katalysierte Haloalkinylierungsreaktionen

Es konnte bereits gezeigt werden, dass Iod genau wie Gold auch die Fähigkeit besitzt als π -Aktivator zu wirken. So konnten einige Reaktionen beschrieben werden, bei denen die Aktivierung mittels Iod zu den gleichen Produkten führt wie die Gold-katalysierten Reaktionen.^[109] Iod kann somit in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, um den Gold-Katalysator zu ersetzen. Darauf basierend wollten Hashmi *et al.*^[110] testen, ob Iod ebenfalls im Bereich der dualen Katalyse für die σ/π -Aktivierung eingesetzt werden kann und in Kombination mit Gold neue Synthesemöglichkeiten eröffnet (vgl. Schema 4.5a). Hierzu betrachteten sie den Umsatz des einfach Iod-substituierten Dialkyls **65**, gezeigt in Schema 4.5b.



Schema 4.5. a) Vergleich des Modells der dualen Gold-Katalyse mit dem Modell der Aktivierung über Iod und Gold.^[110] b) Gold-katalysierte Reaktion des einfach Alkyl- und Iod-substituierten Diins **65** zu dem Benzofulven **66** mit DAC(IPrAuCl/AgNTf₂).^[110] c) Gold-katalysierte Reaktion des einfach Alkyl-substituierten Diins **67** zu dem Benzofulven **68** mit [(IPr)AuNTf₂].^[111]

Überraschenderweise führte nur der Einsatz von dualen Gold-Katalysatoren (DACs) oder der Einsatz des [(IPr)AuNTf₂]-Komplexes unter Zugabe von Alkyl- oder Aryl-Organogold-Komplexen zur selektiven Bildung eines Produkts. Analog zu früheren Experimenten von Hashmi *et al.*^[111], bei denen die duale Katalyse des einfach Alkyl-substituierten Diins **67** betrachtet wurde (siehe Schema 4.5c), wurde auch hier ein Benzofulven erhalten. Die Tatsache, dass nur ein DAC bzw. der Zusatz einer Organogold-Verbindung zum Umsatz führte, zeigte, dass Iod hier entgegen den anfänglichen Vermutungen nicht als Aktivator wirkt. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Produkt um ein einfach iodiertes Benzofulven (**66**) handelt.^[110]

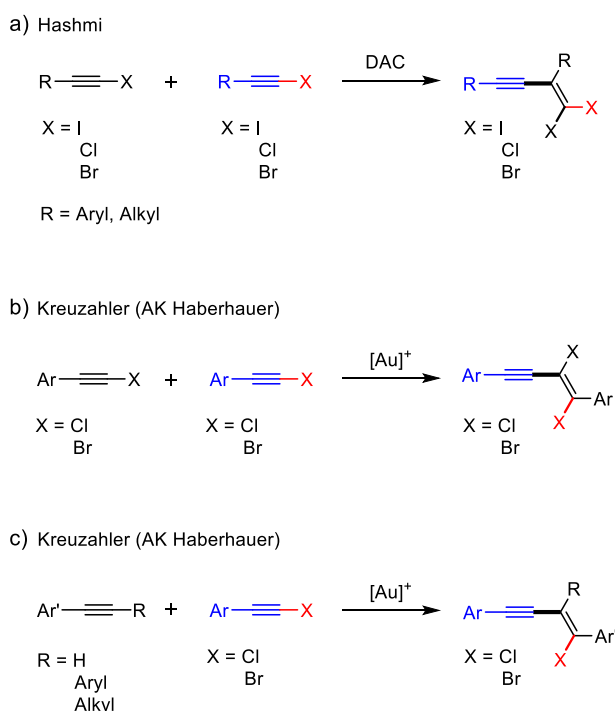


Schema 4.6. Mechanismus für die Reaktion des einfach Iod- und Alkyl-substituierten Diins **65** über duale Gold-Katalyse.^[110]

Basierend auf verschiedenen experimentellen Untersuchungen konnten Hashmi *et al.*^[110] hier folgenden Mechanismus formulieren (vgl. Schema 4.6): Im ersten Schritt findet ein Ligandenaustausch zwischen dem Iodalkin **65** und der Organogold-Verbindung statt. Dabei bildet sich das σ,π -aktivierte Goldacetylid Int-17, was in einer 5-*endo-dig*-Cyclisierung zum Goldvinyliden Int-18 weiterreagieren kann. Der nächste Schritt ist die CH-Insertion, die über zwei verschiedene Wege erfolgen kann, worauf hier aber nicht näher eingegangen wird. Beide Wege führen zur Bildung des Vinyl-Gold-Intermediats Int-19a. Da es im letzten Schritt anstelle der Protodesaurierung zu einem Austausch des Katalysators durch das Iodatome kommt, bleibt dieses im Produkt **66** erhalten. Die Position des Iodatoms wird dabei durch die Position des Gold-Komplexes nach der Cyclisierung vorgegeben, was zu einer hohen Regioselektivität führt.^[110]

Dies war auch das erste Beispiel für eine Gold-katalysierte intramolekulare Dimerisierung von zwei Alkineinheiten, bei welcher das Halogenatom während der Reaktion erhalten

bleibt. Später konnten Hashmi *et al.*^[112] auch die erste Gold(I)-katalysierte intermolekulare Dimerisierungsreaktion von Halogenacetylenen beschreiben, gezeigt in Schema 4.7a. Hierbei kam es zur Bildung der entsprechenden Kopf-Schwanz-Dimerisierungsprodukte. Die Besonderheit der Reaktion war dabei neben dem Erhalt der beiden Halogenatome auch der Erhalt einer Dreifachbindung, welche üblicherweise beim Umsatz mit Gold(I)-Katalysatoren während der Reaktion umgesetzt wird. Bei der Dimerisierungsreaktion der Halogenalkyne handelt es sich um eine sogenannte Haloalkinylierung. Diese beschreibt eine Reaktion, bei der es zunächst zur Spaltung der Halogen-Alkynyl-Bindung und anschließend zur Knüpfung beider Fragmente an eine ungesättigte C–C-Bindung kommt.^[113-115]

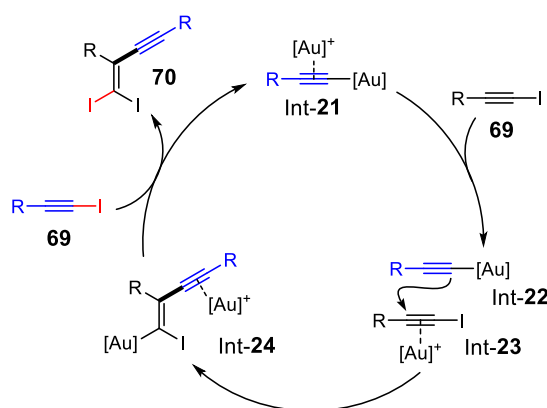


Schema 4.7. a) Gold(I)-katalysierte Kopf-Schwanz-Dimerisierung von Halogenacetylenen mit DAC(IPrAuCl/AgNTf₂).^[112] b) Gold(I)-katalysierte Kopf-Kopf-Dimerisierung von Arylhalogenacetylene mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆.^[116] c) Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierung von Arylalkinen mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆.^[117]

Bei der von Hashmi *et al.*^[112] publizierten Gold(I)-katalysierten Haloalkinylierung der Halogenacetylene verläuft der Mechanismus ebenfalls über die duale Gold-Katalyse. Dabei wurden hauptsächlich Iodacetylene umgesetzt. Es gibt jeweils nur ein Beispiel für ein Bromacetylen und ein Chloracetylen. Neben verschiedenen Arylacetylenen, wurde auch für ein Alkyl-substituiertes Acetylen das Dimerisierungsprodukt erhalten. In Schema 4.8 ist der Mechanismus gezeigt.

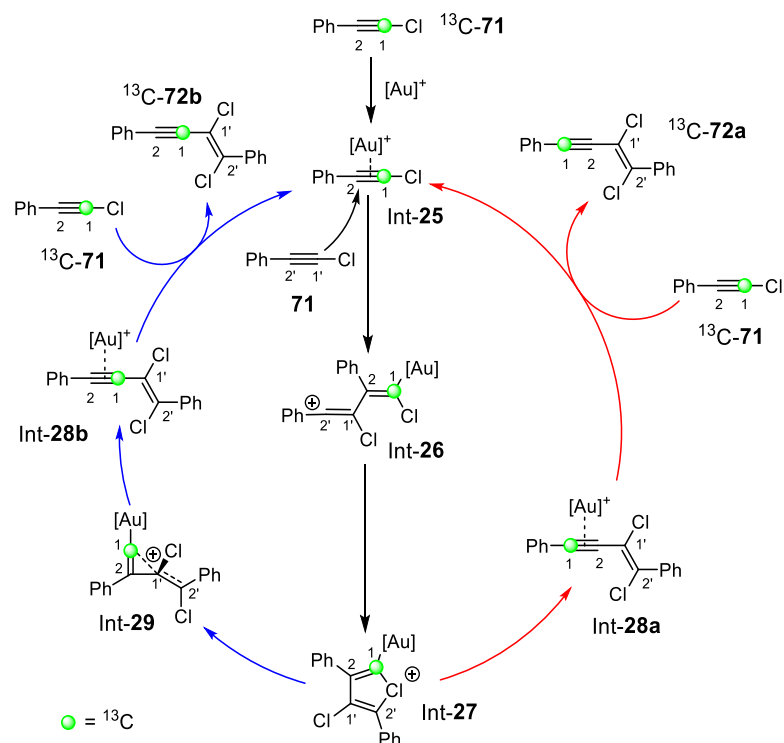
Im ersten Schritt der Reaktion kommt es zur Übertragung beider Gold-Fragmente des dualen Katalysators auf das Iodacetylen **69**. Die kationische Gold-Spezies kann dann von

Int-21 auf ein zweites Alkin **69** übertragen werden, wo es zur π -Aktivierung kommt. Das π -aktivierte Alkin Int-23 kann nun von dem Goldacetylid Int-22 nucleophil angegriffen werden. Es kommt zur Bildung der Vinylgold-Spezies Int-24. Im letzten Schritt findet der Katalysator-Transfer auf ein neues Halogenacetylen **69** statt, wobei ein Iod/Gold-Austausch stattfindet. Es kommt zur Bildung des Kopf-Schwanz-Dimerisierungsprodukts **70**.^[112]



Schema 4.8. Dual Gold-katalysierter Mechanismus der Kopf-Schwanz-Dimerisierungsreaktion der Iodacetylene **69** zu den entsprechenden Eninen **70**.^[112]

Auch Fabig *et al.*^[118] (AK Haberhauer) konnten bereits in früheren Untersuchungen anhand von quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass der Einsatz von Halogenacetylenen bei der Dimerisierungsreaktion zu einer starken Verringerung der Aktivierungsbarriere führt. Die Reaktivität der als Intermediat gebildeten Diradikale ist allerdings so hoch, dass es bei der thermischen Dimerisierung immer zu einer hohen Zahl von untrennbaren Produkten kommt. Basierend auf diesen Ergebnissen und der von Hashmi *et al.*^[112] beschriebenen Gold(I)-katalysierten Haloalkinylierung wurden auch von Kreuzahler^[116] im AK Haberhauer verschiedene Aryl-substituierte Halogenacetylene mit einem Gold(I)-Katalysator umgesetzt (vgl. Schema 4.7b). Hier erfolgte der Umsatz jedoch nicht mit einem dualen Gold-Katalysator, sondern mit $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$. Zudem wurden nur Chlor- und Bromacetylene umgesetzt, um die Bildung von Goldacetylid zu vermeiden. Beides führte dazu, dass anders als bei der von Hashmi^[112] beobachteten Reaktion die Kopf-Kopf-Dimere erhalten wurden. Der dabei anfänglich formulierte Mechanismus über eine 1,3-Chlor-Umlagerung konnte jedoch später durch ^{13}C -Markierungsexperimente und quantenchemische Rechnungen widerlegt werden.^[119] Diese neuen Ergebnisse ließen auf den in Schema 4.9 gezeigten mono Gold(I)-katalysierten Mechanismus schließen.



Schema 4.9. Katalysezyklus der mono Gold(I)-katalysierten Dimerisierung von **71** entweder über eine Alkenyl-Umlagerung (blau) oder über eine 1,2-Aryl-Umlagerung (rot). Das ^{13}C -markierte Kohlenstoffatom ist in grün dargestellt.^[119]

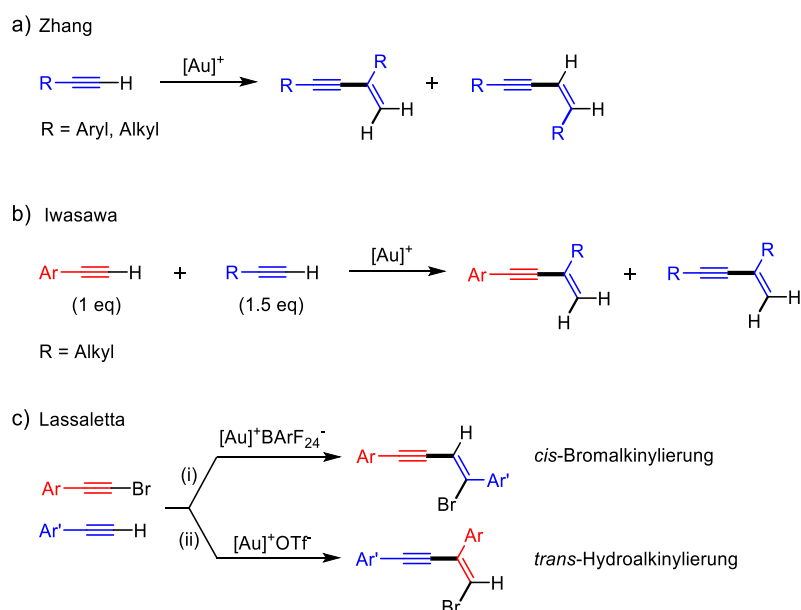
Im ersten Schritt wird der π -Komplex Int-**25** gebildet, welcher nucleophil von einem weiteren Chloracetylen (**71**) angegriffen werden kann. Die neu geknüpfte C–C-Bindung befindet sich dabei zunächst zwischen C1' und C2. Durch die Cyclisierung des Vinylkations Int-**26** zum Chloroniumion Int-**27**, kommt es zur Stabilisierung. Ausgehend von dem Chloroniumion gibt es zwei verschiedene mögliche Reaktionswege. Zum einen kann es über eine 1,2-Aryl-Umlagerung zur Bildung des π -Komplexes Int-**28a** kommen (rot in Schema 4.9). Zum anderen ist auch der Weg über eine Alkenyl-Umlagerung zum Cyclopropylmethylkation Int-**29** denkbar (blau in Schema 4.9). Dieses Zwischenprodukt ist von besonderem Interesse, da es zuvor noch nicht für die Gold(I)-Katalyse beschrieben wurde. Im letzten Schritt findet dann bei beiden möglichen Reaktionswegen ein Katalysatortransfer der kationischen Gold-Spezies auf ein neues Substratmolekül statt. Beide Reaktionswege führen dabei zur Bildung eines Enins. Der Unterschied besteht hier lediglich in der Position der C1- und C2-Atome. Bei den experimentellen Untersuchungen wurden beide möglichen Produkte ^{13}C -**72a** und ^{13}C -**72b** gefunden. So konnte mittels der ^{13}C -markierten Substrate ^{13}C -**71** in einem NMR-Experiment gezeigt werden, dass zwei verschiedene Produkte erhalten werden, die sich in der Position des ^{13}C -markierten C1-Atoms unterscheiden (grün markiert in Schema 4.9).^[119]

Weiterführende Arbeiten von Kreuzahler^[117] ermöglichten auch die Haloalkinylierung von terminalen Arylacetylenen und Aryl- bzw. Aky-substituierten Arylacetylenen (siehe Schema 4.7c). Hierbei wurde wieder der Gold(I)-Katalysator [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ verwendet. Die Reaktion verläuft hier analog zu dem für die Dimerisierungsreaktion beschriebenen Mechanismus. Auch hier kommt es zur Bildung der konjugierten Enine, wobei die Produkte in höheren Ausbeuten erhalten werden als bei der Dimerisierungsreaktion.

4.1.1.3 Gold-katalysierte Hydroalkinylierungsreaktionen

Neben der Dimerisierung von Halogenacetylenen, konnte auch schon sehr früh die Dimerisierung von terminalen Alkinen beschrieben werden. Glaser^[13] konnte bereits vor über 150 Jahren beschreiben, dass über die Oxidation von Phenylacetylen mit einer Base und einem Kupfer(I)salz das symmetrische Diin erhalten wird (Glaser-Kupplung). Etwa 35 Jahre später konnte auch Straus^[120] eine Dimerisierungsreaktion von terminalen Alkinen beobachten. Hier führte der Umsatz von Phenylacetylen über eine Additionsreaktion zu den entsprechenden Eninen (Straus-Kupplung). Wird wie in der von Straus beschriebenen Reaktion ein terminales Alkin an eine Mehrfachbindung addiert, handelt es sich um eine Hydroalkinylierungsreaktion. Dabei muss mindestens ein endständiges Alkin vorliegen. Obwohl das Gebiet der Hydroalkinylierungsreaktionen bereits intensiv erforscht ist und das Strukturmotiv des Enins sehr interessant ist, gibt es aber nur sehr wenige Beispiele für Gold-katalysierte Hydroalkinylierungsreaktionen von Alkinen. 2009 konnte erstmals von Gagosz *et al.*^[105] die intramolekulare Hydroalkinylierung von 1,10-Diinen zu den entsprechenden zehngliedrigen Cycloalkinen beschrieben werden (vgl. Schema 4.2b). Wie bereits in einem vorherigen Kapitel beschrieben, wurde dabei ein möglicher Mechanismus postuliert, der über eine σ -gebundene und eine π -gebundene Goldspezies (duale Gold-Katalyse) an zwei unterschiedliche Alkinyleinheiten des Diins verläuft. Ein eindeutiger Nachweis für den Mechanismus konnte allerdings nicht erbracht werden. Drei Jahre später berichteten Zhang *et al.*^[121] dann erstmals von der intermolekularen Gold(I)-katalysierten Hydroalkinylierung von Alkinen (siehe Schema 4.10a). Hierbei konnten durch den Umsatz von aliphatischen terminalen Alkinen mit ^tBuXPhosAuNTf₂ die Enine als Dimerisierungsprodukte erhalten werden. Es kam sowohl zur Bildung der Kopf-Schwanz-Addukte als auch zur Bildung der Kopf-Kopf-Dimere. Die Bildung erster war dabei bevorzugt. Mechanistische Untersuchungen erfolgten hierbei nicht. Im Jahr 2016 berichteten dann Iwasawa *et al.*^[122-124] erstmals von der intermolekularen Gold-katalysierten Hydroalkinylierungsreaktion zwischen zwei verschiedenen Alkinen (vgl. Schema 4.10b). Dabei verwendeten sie zweikernige Gold-Komplexe mit Kavität-artigen

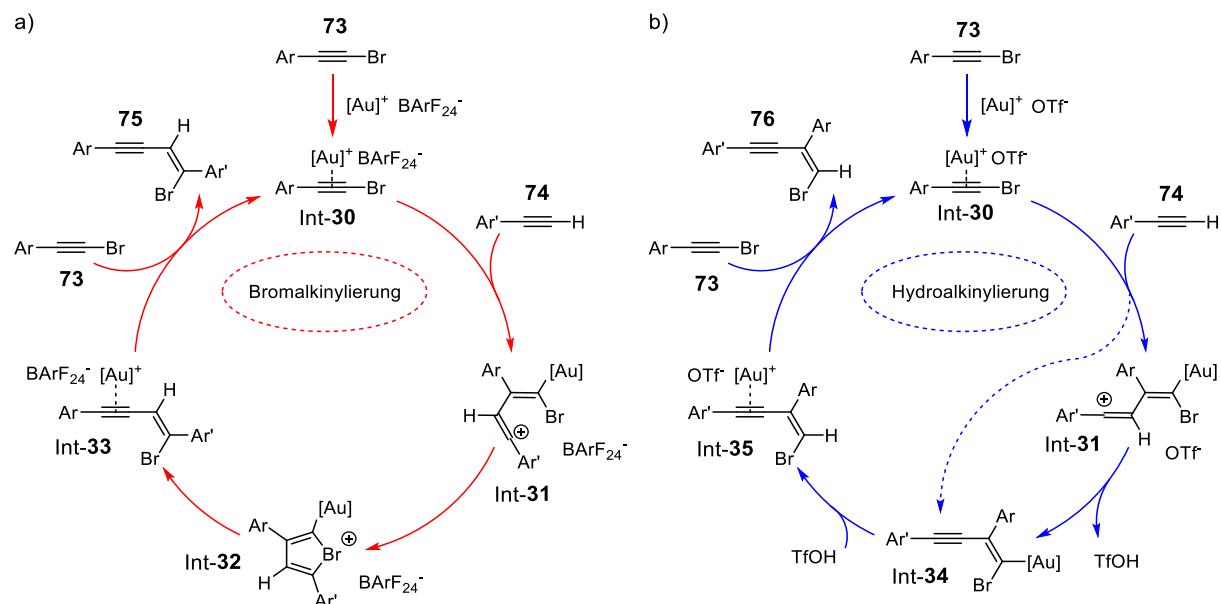
Liganden, die zur chemoselektiven Kreuz-Dimerisierung zwischen den beiden Alkinen führten. 2020 gelang es dann Lassaletta *et al.*^[125] in Abhängigkeit vom verwendeten Gegenion beim Gold(I)-katalysierten Umsatz eines halogenierten Arylacetylen mit einem terminalen Arylacetylen entweder das Halo- oder das Hydroalkinylierungsprodukt zu erhalten, gezeigt in Schema 4.10c. Hierbei führte der Einsatz von Gold(I)-Komplexen mit schwach basischen Triflat-Gegenionen zur stereoselektiven Hydroalkinylierung des Halogenacetylen. Schwach koordinierende Gegenanionen wie BArF₂₄⁻ hingegen führten zur Haloalkinylierung der terminalen Acetylene.



Schema 4.10. a) Dimerisierung von terminalen Alkinen zu den Kopf-Schwanz-Dimeren und Kopf-Kopf-Dimeren mittels ^tBuXPhosAuNTf₂.^[121] b) Hydroalkinylierung von terminalen Alkylacetylenen mittels zweikerniger Gold-Komplexe mit Kavitand-artigen Liganden.^[122-124] c) Bromalkinylierung (i) oder Hydroalkinylierung (ii) bei Verwendung des Gold(I)-Komplexes SiPrAuCl in Kombination mit NaBArF₂₄ (i) oder AgOTf (ii).^[125]

Dieser große Einfluss des Gegenions konnte anhand des postulierten Mechanismus erklärt werden, gezeigt in Schema 4.11.^[125] Dabei kommt es in beiden Fällen im ersten Schritt der Reaktion zur π -Aktivierung des Halogenacetylen **73**. Im nächsten Schritt kann ein stark elektrophiles Vinylkation Int-**31** als Zwischenprodukt gebildet werden. Falls kein basisches Gegenion verwendet wurde, kommt es ähnlich wie in dem von Kreuzahler^[119] beschriebenen Mechanismus für die Dimerisierung von Halogenacetylenen (vgl. Schema 4.9 in rot) zur Bildung des fünf-gliedrigen cyclischen Bromoniumions Int-**32** und anschließender 1,2-Aryl-Umlagerung und Ringöffnung, gezeigt in Schema 4.11a. Liegt allerdings ein basisches Gegenion vor, kann das Vinylkation Int-**31** deprotoniert werden

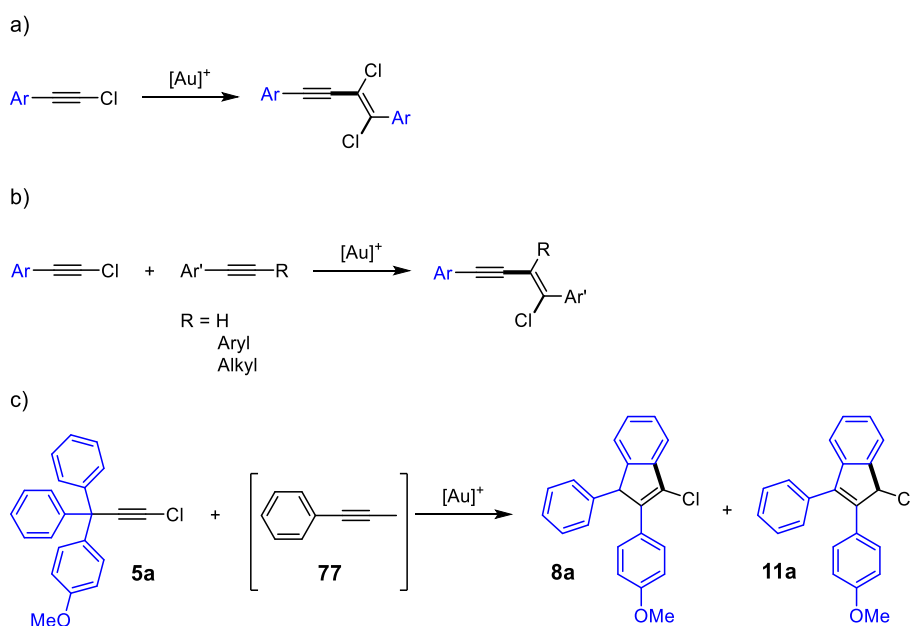
(siehe Schema 4.11b). Es ergibt sich der Enin-Komplex Int-34. Durch anschließende Protodesaurierung und Regeneration des kationischen Gold(I)-Komplexes kommt es zur Initiierung eines weiteren Katalysezyklus. Ein alternativer Weg über die konzertierte C–C-Bindungsknüpfung und C–H-Spaltung, ohne die intermediäre Bildung des Vinylkations Int-31, zum Enin-Komplex Int-34 kann dabei nicht ausgeschlossen werden.^[125]



Schema 4.11. a) Katalysezyklus der mono Gold(I)-katalysierten Bromalkynylierung des terminalen Alkins **74** bei Verwendung des Gegenions BArF_{24}^- (rot). b) Katalysezyklus der mono Gold(I)-katalysierten Hydroalkynylierung des Halogenacetylen **73** bei Verwendung des Gegenions OTf^- (blau).^[125]

4.1.2 Aufgabenstellung

Wie bereits frühere Untersuchungen im Arbeitskreis zeigen konnten, gehen Arylhalogenacetylene Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierungsreaktionen ein, wobei es zur Bildung der Kopf-Kopf-Enine kommt, gezeigt in Schema 4.12a–b.^[116-117] Bisher konnten über diese Methode jedoch nur Aryl-substituierte Halogenacetylene umgesetzt werden, weshalb in der vorliegenden Arbeit der Gold(I)-katalysierte Umsatz von nichtkonjugierten Halogenacetylenen untersucht werden soll. Hierzu wurden in einer vorherigen Arbeit^[2] schon erste Testreaktionen mit dem Tritylsystem **5a** durchgeführt (vgl. Schema 4.12c). Dieses Strukturmotiv findet auch in dem zuvor beschriebenen Tetraalkin zur Abstandsbestimmung bereits Anwendung. Anders als erwartet, kam es bei dem Gold(I)-katalysierten Umsatz mit 1-Phenyl-1-propin (**77**) weder zu einer Haloalkinylierungsreaktion, noch konnte die Dimerisierung des Halogenacetylen beobachtet werden. Stattdessen erfolgte die intramolekulare Reaktion zu den Indenen **8a** und **11a**, wobei für **77** kein Umsatz beobachtet wurde. Diese Reaktion soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden. Neben weiteren Experimenten zur Reaktionsoptimierung, soll auch die Anwendungsbreite getestet und der Mechanismus untersucht werden.

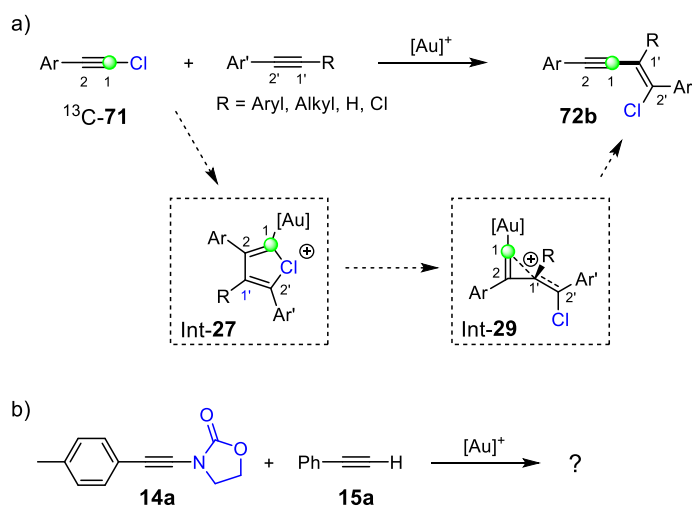


Schema 4.12. a) Gold(I)-katalysierte Dimerisierungsreaktion^[116] bzw. b) Haloalkinylierungsreaktion^[117] von Arylchloroacetylenen zu den entsprechenden Kopf-Kopf-Eninen. c) Gold(I)-katalysierte Testreaktion von 1-Phenyl-1-propin (**77**) mit dem Tritylchloroacetylen **5a**, wobei **77** nicht umgesetzt wurde.

In einem zweiten Schritt soll dann auch das Halogenatom durch einen anderen Substituenten ersetzt werden. Halogenacetylene bilden wie bereits zuvor beschrieben

4 Gold-katalysierte Umsetzung von nichtkonjugierten Acetylenen

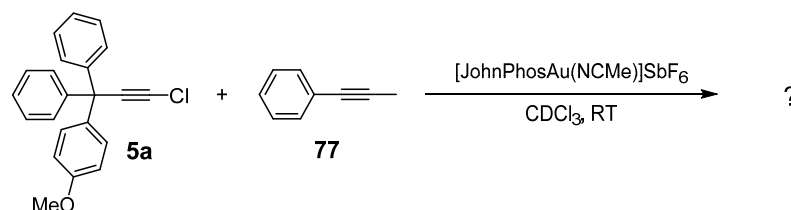
eine interessante Substanzklasse, da diese durch Gold-Katalysatoren auf verschiedene Weisen aktiviert werden können. So konnten frühere Untersuchungen im Arbeitskreis Haberhauer^[116-117, 119] zeigen, dass es bei der Reaktion von Arylhalogenacetylenen mit internen oder terminalen Alkinen häufig zu einer Haloalkinylierungsreaktion kommt. Hierbei werden die Halogen- und die Alkynyl-Einheit auf eine zweite ungesättigte C–C-Bindung übertragen (vgl. Schema 4.13a). Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten sollen nun auch Stickstoff-substituierte Alkine in einer Gold-katalysierten Reaktion mit Arylacetylenen umgesetzt werden, um zu schauen, ob sich das Inamid ähnlich wie das Halogenacetylen verhält und es wie bei der Haloalkinylierung auch zur Bildung der entsprechenden Enine kommt (siehe Schema 4.13b).



Schema 4.13. a) Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierungsreaktion zu den Eninen **72b**.^[119] b) Testsystem für den Gold(I)-katalysierten Umsatz von terminalen Alkinen mit Stickstoff-substituierten Alkinen.

4.2 Synthese von Indenen ausgehend von den Tritylacetylenen

4.2.1 Vorarbeiten zur Cyclisierung von Tritylacetylenen



Schema 4.14. Erste Testreaktion für die Gold(I)-katalysierte Umsetzung des Tritylchloroacetylen **5a** mit 1-Phenyl-1-propin (**77**).^[2]

Da bisher hauptsächlich für Arylhalogenacetylene die Haloalkinylierung beobachtet werden konnte,^[112, 117, 125-126] sollten im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit^[2] mittels Gold(I)-Katalyse nichtkonjugierte Halogenacetylene mit Arylacetylenen umgesetzt werden. Als erste Testreaktion wurde das Tritylchloroacetylen **5a** mit 1-Phenyl-1-propin (**77**) umgesetzt (vgl. Schema 4.14). Da frühere Untersuchungen im Arbeitskreis Haberhauer zeigen konnten, dass $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$ ^[127] als Katalysatorsystem für die Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierung von Arylhalogenacetylenen die höchsten Ausbeuten lieferte,^[117] wurde dieser Katalysator für erste Experimente genutzt.

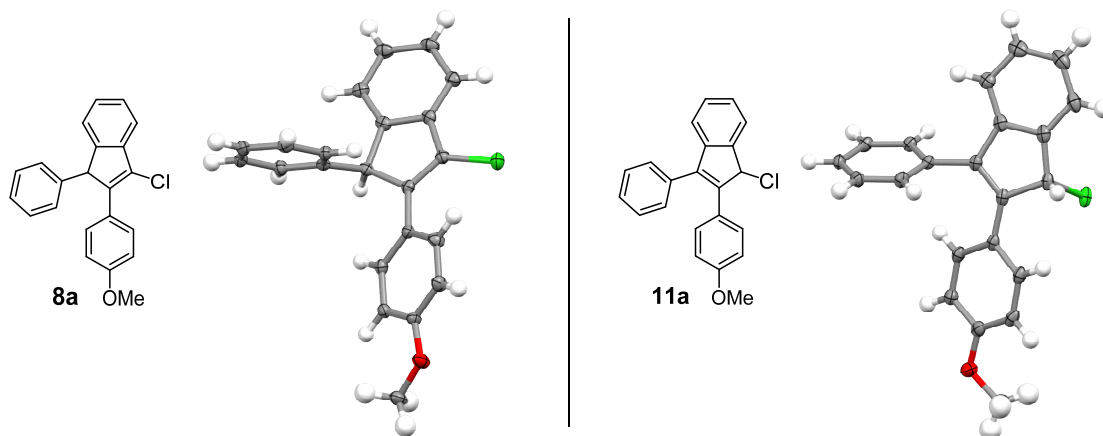
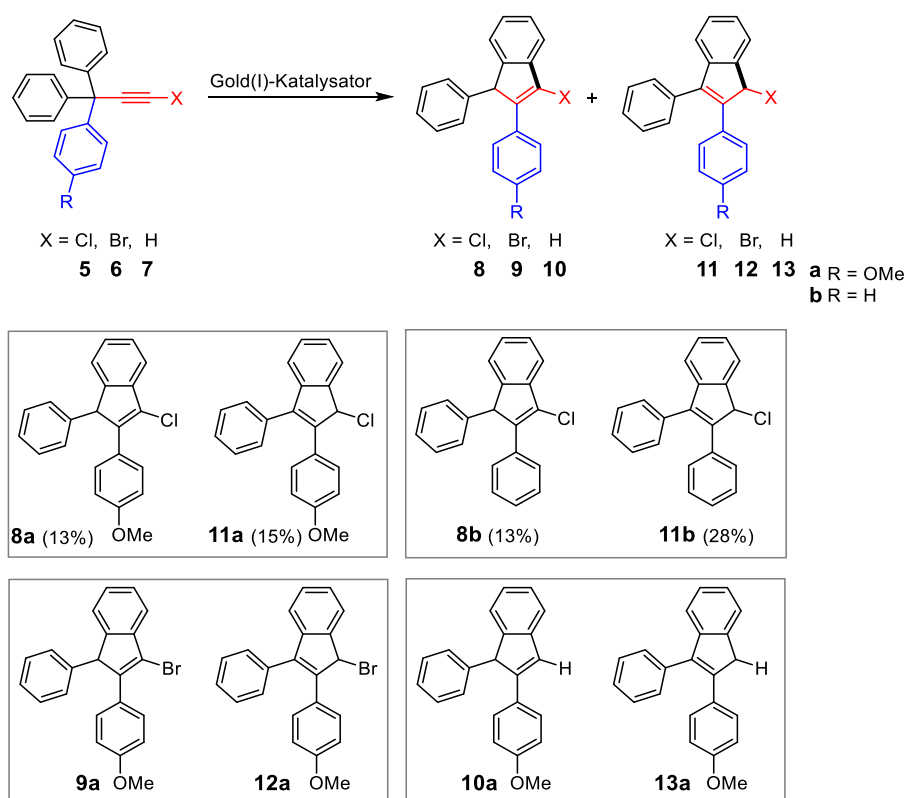


Abbildung 4.1. Kristallstrukturen der Indene **8a** und **11a**.^[2-3]

Hierbei wurde die selektive Bildung von zwei Produkten beobachtet. Während das Tritylacetylen fast vollständig verbraucht wurde, konnte für 1-Phenyl-1-propin (**77**) kein Umsatz beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde bei der Wiederholung des Experiments auf präparativem Maßstab das Arylacetylen weggelassen. Die Isolierung beider Produkte und die anschließende Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse zeigte, anders als beim Umsatz der Arylhalogenacetylene,

nicht die Kopf-Kopf-Dimerisierungsprodukte, sondern die zwei Inden-Derivate **8a** und **11a** als Reaktionsprodukte (vgl. Abbildung 4.1). Diese mussten sich ausgehend von **5a** in einer intramolekularen Cyclisierung und einer 1,2-Aryl-Umlagerung des substituierten Phenylrings gebildet haben.^[2]

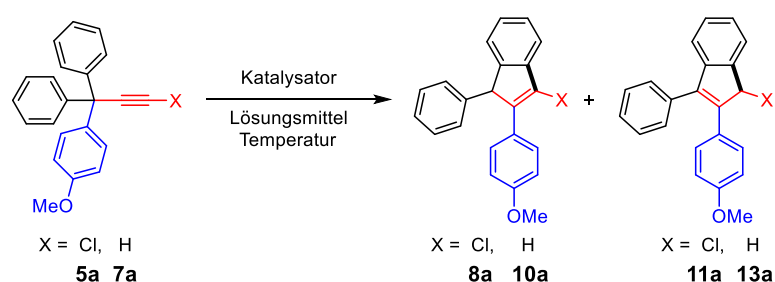
Im nächsten Schritt sollten noch das Halogenatom und das Tritylsystem variiert werden. Hierzu wurden das Bromacetylen **6a** und das unsubstituierte Tritylchloracetylen **5b** jeweils im NMR-Experiment mit 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ umgesetzt (siehe Schema 4.15). Um zu testen, welchen Einfluss das Halogenatom in der Reaktion hat, wurde auch das terminale Acetylen **7a** umgesetzt. Bei allen drei Systemen war ein Umsatz zu den entsprechenden Indenen erkennbar. Präparativ erfolgte hier nur die Synthese der Indene **8a**, **11a**, **8b** und **11b**.^[2] Aus diesem Grund sollte im Rahmen dieser Arbeit die Anwendungsbreite der Reaktion weiter untersucht werden. Zudem sollten weitere Gold-Komplexe, Lösungsmittel und Temperaturen getestet werden, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Auch sollte der Mechanismus untersucht werden.



Schema 4.15. Gold(I)-katalysierte Reaktion der Alkine **5**, **6** und **7**. Die Indene **8a**, **11a**, **8b** und **11b** konnten präparativ hergestellt und isoliert werden. Die Reaktion zu den Indenen **9a**, **12a**, **10a** und **13a** konnte nur im NMR-Experiment beobachtet werden.^[2]

4.2.2 Reaktionsoptimierung

Der erste Schritt war die Optimierung der Reaktionsbedingungen. Dabei sollte getestet werden, was für einen Einfluss das Halogenatom auf die Reaktion hat. Erste Experimente konnten hier bereits zeigen, dass ein Umsatz des terminalen Acetylens **7a** ebenfalls zur Bildung der entsprechenden Indene führt.^[2] Aus diesem Grund wurden sowohl für das Chloracetylen **5a** als auch für das terminale Acetylen **7a** NMR-Optimierungsexperimente durchgeführt (siehe Schema 4.16). Da für die Methoxygruppe dieser Systeme im ¹H-NMR-Spektrum ein isoliertes Signal erhalten wird, kann dieses als Referenz für die Bestimmung der NMR-Ausbeuten genutzt werden. Außerdem wurde Hexamethylbenzol als interner Standard verwendet.



Schema 4.16. Reaktion der für die NMR-Optimierungsexperimente genutzten Testsysteme **5a** und **7a** zu den entsprechenden Indenen.

Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, wurde der Gold(I)-katalysierte Umsatz des Tritylhalogenacetylens **5a** in den Lösungsmitteln Chloroform, Benzol und Acetonitril wiederholt. Zudem wurden die Experimente bei Raumtemperatur und 65 °C durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Liganden und Gegenionen eingesetzt. Die Ergebnisse für das Tritylhalogenacetylen **5a** sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Da bei den Experimenten kein vollständiger Umsatz erhalten wurde, ist dieser ebenfalls in der Tabelle angegeben. Ein Vergleich der NMR-Ausbeuten zeigt, dass das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Reaktion hat. Die besten Ausbeuten wurden in Chloroform erhalten. In Benzol war die Ausbeute deutlich geringer und in Acetonitril war keine Bildung der gewünschten Produkte zu erkennen. Da die Reaktion bei Raumtemperatur oft nur einen geringen Umsatz lieferte, wurden einige Experimente nach einer Woche bei Raumtemperatur auf 65 °C erhitzt, was zu einem höheren Umsatz führte. Auch die Wahl des Katalysators beeinflusst die Ausbeuten und das Verhältnis beider Isomere stark. Der Einsatz von Phosphin-Liganden führte zu Umsätzen bis zu 93% (Einträge 1–10). Die Bildung von **11a** mit Ausbeuten bis zu 59% (Eintrag 8) war dabei in der Regel bevorzugt. Die einzige Ausnahme bildet dabei der Gold(I)-Komplex $t\text{BuXPhosAuNTf}_2$, mit welchem ausschließlich **8a** mit einer Ausbeute von 37% gebildet wurde (Eintrag 7). Auch der Einsatz

4 Gold-katalysierte Umsetzung von nichtkonjugierten Acetylenen

von Carben-Liganden bevorzugt meist die Bildung von **11a** mit Ausbeuten bis zu 43% (Einträge 11–13). Die höchsten Ausbeuten für **11a** wurden mit dem Gold(III)-Komplex Dichloro(2-picolinato)gold(III) in CDCl₃ bei 65 °C erhalten (72%, Eintrag 14).

Tabelle 4.1. ¹H-NMR-Optimierungsexperimente der Gold-katalysierten Reaktion von **5a** zu den Indenen **8a** und **11a**. Die Konzentration von **5a** war in der Regel 0.1 M und es wurden 5 mol% vom Katalysator eingesetzt.

	Katalysator	Bedingungen	Ausbeute [%]		Umsatz [%]
			8a	11a	
1	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	RT, 7 d, CDCl ₃	19	42	86
2^a	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	RT, 24 h, CDCl ₃	30	30	93
3^b	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	RT, 24 h, CDCl ₃	11	28	55
4	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	RT, 24 h, CD ₃ CN	--	--	14
5	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	RT, 24 h, Benzol- <i>d</i> ₆	8	10	32
6	JohnPhosAuNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃	29	43	91
7	<i>t</i> BuXPhosAuNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	37	--	92
8^c	CyJohnPhosAuCl/AgNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃	7	59	88
9^c	CyJohnPhosAuCl/AgSbF ₆	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	9	56	92
10^c	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	RT, 24 h, CDCl ₃	--	30	58
11^c	IPrAuCl/AgNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃	16	21	70
12^c	IPrAuCl/AgSbF ₆	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	9	16	36
13^c	IPrAuCl/NaBARF ₂₄	RT, 24 h, CDCl ₃	43	7	91
14	Dichloro(2-picolinato)gold(III)	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	5	72	84

^a Die Konzentration von **5a** war 0.5 M. ^b 2.5 mol% vom Katalysator wurden eingesetzt. ^c 10 mol% vom Silber- oder Natriumsalz wurden eingesetzt.

Wie bereits zuvor erwähnt, wurden auch für das terminale Tritylacetylen **7a** Optimierungsexperimente durchgeführt. Auch hier wurden verschiedene Liganden und Gegenionen getestet. Die dabei erhaltenen NMR-Ausbeuten und -Umsätze sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Analog zur Reaktion des Tritylchloracetylen **7a** konnte auch hier beobachtet werden, dass die Ausbeuten stark vom verwendeten Liganden und Gegenion abhängig sind.

Tabelle 4.2. $^1\text{H-NMR}$ -Optimierungsexperimente der Gold-katalysierten Reaktion von **7a** zu den Indenen **10a** und **13a**. Die Konzentration von **7a** war in der Regel 0.1 M und es wurden 5 mol% vom Katalysator eingesetzt.

	Katalysator	Bedingungen	Ausbeute [%]		Umsatz [%]
			10a	13a	
1	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	88	9	98
2	JohnPhosAuNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃	16	--	26
3	JohnPhosAuNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	5	54	75
4	<i>t</i> BuXPhosAuNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃	57	10	76
5	<i>t</i> BuXPhosAuNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	--	73	90
6 ^a	CyJohnPhosAuCl/AgNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃	24	--	38
7 ^a	CyJohnPhosAuCl/AgNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	4	89	97
8 ^a	CyJohnPhosAuCl/AgSbF ₆	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	--	--	0
9 ^a	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	RT, 7d, CDCl ₃	14	8	22
10 ^a	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	4	72	76
11 ^a	IPrAuCl/AgNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃	26	10	42
12 ^a	IPrAuCl/AgNTf ₂	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	4	71	88
13 ^a	IPrAuCl/AgSbF ₆	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	--	--	0
14 ^a	IPrAuCl/NaBARF ₂₄	RT, 24 h, CDCl ₃	75	--	93
15	Dichloro(2-picolinato)gold(III)	RT, 7 d, CDCl ₃ dann 65 °C, 24 h, CDCl ₃	--	--	0

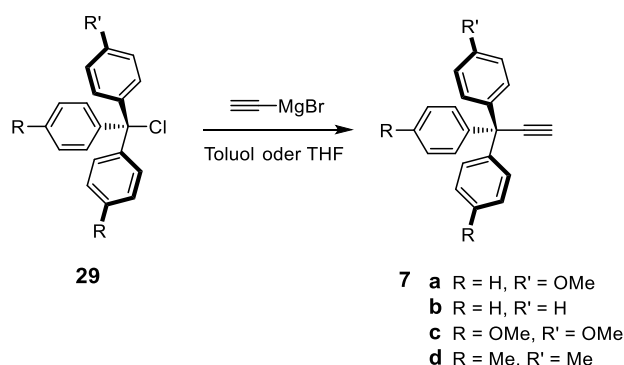
^a 10 mol% vom Silber- oder Natriumsalz wurden eingesetzt.

Die höchste Ausbeute wurde für **10a** mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ bei 65 °C erzielt (88%, Eintrag 1). Für die Synthese von **13a** hingegen sind die besten Reaktionsbedingungen 5 mol% CyJohnPhosAuCl, 10 mol% AgNTf₂ und 65 °C (89%, Eintrag 7). Anders als für das Tritylchloracetylen **5a**, bei welchem der Gold(III)-Katalysator die besten Ausbeuten lieferte, konnte für das terminale Acetylen **7a** kein Umsatz beobachtet werden (Eintrag 15). Interessant ist auch, dass die Temperatur das Verhältnis der beiden Produkte bestimmt. So führt das Erhitzen der Probe zu einer Umkehr des Verhältnisses. Werden beispielsweise 5 mol% CyJohnPhosAuCl und 10 mol% AgNTf₂ verwendet, liegt nach

sieben Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur ein Ausbeute-Verhältnis von 24% zu 0% für **10a** zu **13a** vor (Eintrag 6). Das Erhitzen der Probe auf 65 °C für 24 Stunden führt dann zu einer Umkehr des Verhältnisses auf 4% zu 89% (Eintrag 7). Dies lässt darauf schließen, dass während der Reaktion ein Umsatz von **10a** zu **13a** stattgefunden haben muss. Eine ähnliche Umkehr kann auch für weitere Katalysatorsysteme (vgl. Eintrag 2 mit 3, 4 mit 5, 9 mit 10 und 11 mit 12) gefunden werden. Dementsprechend ist das Verhältnis beider Inden-Derivate nicht nur abhängig von der Regioselektivität der Protodesaurierung, sondern auch von der möglichen nachträglichen Isomerisierung von **10a** zu **13a**.

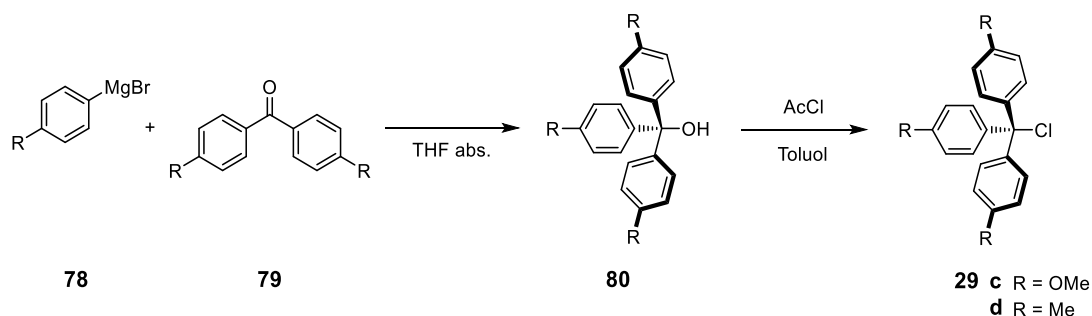
4.2.3 Anwendungsbreite

Im nächsten Schritt wurde die Anwendungsbreite der Reaktion getestet. Zum einen sollte das Tritylsystem variiert werden und zum anderen sollten auch verschiedene Halogene eingeführt werden. Neben den bereits beschriebenen Methoxy-substituierten Systemen **5a–7a**, wurden auch die unsubstituierten Tritylsysteme **5b–7b**, die Trimethoxy-substituierten Systeme **5c–7c** und die Trimethyl-substituierten Systeme **5d–7d** untersucht. Die Synthese des *para*-Methoxy-substituierten Systems **7a** wurde bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Synthese der anderen Systeme erfolgte analog dazu ebenfalls ausgehend vom entsprechenden Tritylchlorid **29**, gezeigt in Schema 4.17.



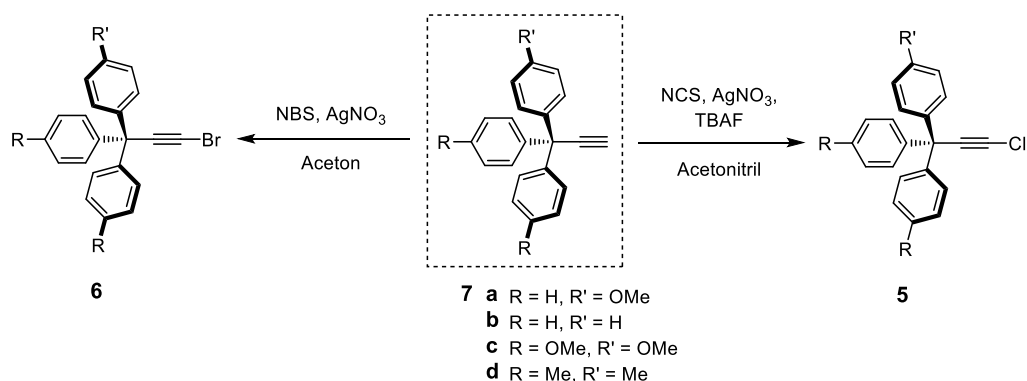
Schema 4.17. Synthese der terminalen Tritylacetylene **7a–d** nach der Vorschrift von Kreuzahler *et al.*^[26] (AK Haberhauer).

Während das unsubstituierte Tritylchlorid **29b** kommerziell erhältlich war, wurden die Trimethoxy- und Trimethyl-substituierten Chloride **29c–d** in einer zweistufigen Reaktion analog zur Vorschrift von Miyahara *et al.*^[128] hergestellt (siehe Schema 4.18). Hier erfolgte die Synthese ausgehend von den jeweiligen Benzophenon-Derivaten **79** und dem entsprechenden Grignard-Reagenz **78**. Der dabei gebildete Alkohol **80** konnte dann in einem zweiten Schritt mit Acetylchlorid umgesetzt werden.



Schema 4.18. Synthese der Tritylchloride **29c-d**.

Um die Bromacetylene **6** herzustellen, wurde das terminale Alkin **7** in Aceton mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Silbernitrat versetzt (vgl. Schema 4.19, links).^[26] Die Synthese der Chloracetylene **5** erfolgte mittels *N*-Chlorsuccinimid (NCS), Silbernitrat und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Acetonitril nach der Vorschrift von Szafert *et al.*^[129] (siehe Schema 4.19, rechts).



Schema 4.19. Synthese der Bromacetylene **6a-d** und der Chloracetylene **5a-d**.

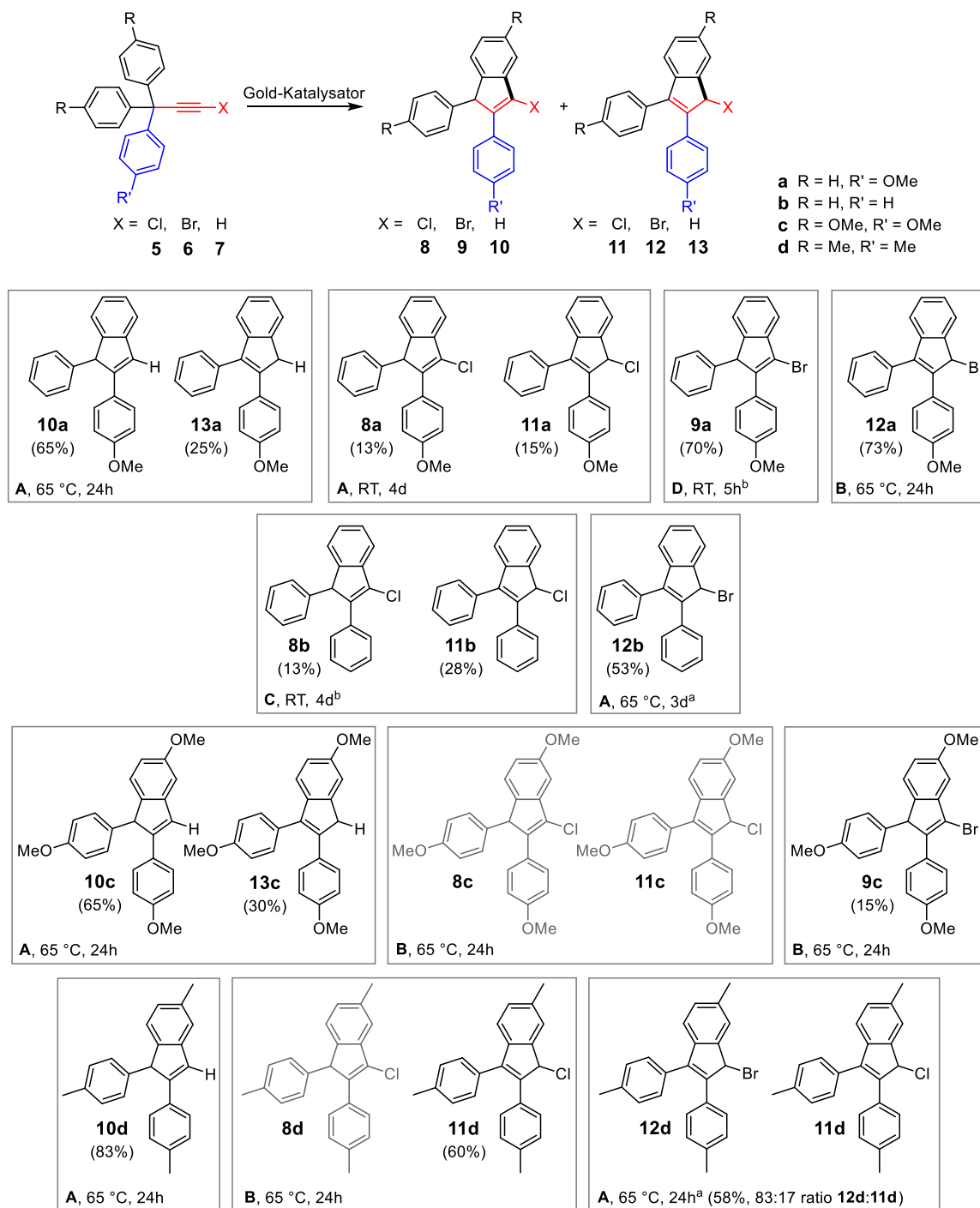
Nach der Synthese der terminalen und halogenierten Tritylsysteme erfolgte der Gold-katalysierte Umsatz (vgl. Schema 4.20). Dabei wurde für die Umsetzung der terminalen Tritylsysteme der Katalysator $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$ und für die Tritylhalogenacetylene zunächst der Au(III)-Katalysator verwendet, da hier bei der Reaktionsoptimierung die höchsten Ausbeuten erzielt wurden. Als Lösungsmittel wurde in der Regel Chloroform verwendet. Der Umsatz der Systeme **6a** und **6b** bildet dabei eine Ausnahme, da die entsprechenden Produkte schon in den vorangegangenen Arbeiten^[2] mit anderen Katalysatoren isoliert werden konnten. Ein Vergleich der Ausbeuten für den Umsatz der terminalen Acetylene zeigt, dass ein elektronenschiebender Rest am Tritylsystem die Ausbeute erhöht. Für das am Tritylgerüst unsubstituierte System **7b** kann beispielsweise kein Umsatz beobachtet werden. Dies ist ein erster Hinweis dafür, dass die Aryl-Umlagerung durch elektronenschiebende Gruppen am wandernden Ring begünstigt

wird, worauf in einem späteren Kapitel aber noch genauer eingegangen wird. Auffällig ist, dass bei den terminalen Alkinen immer die Bildung des Isomers **10** bevorzugt ist. So zeigt der Umsatz des Trimethyl-substituierten Systems **7d** sogar ausschließlich die Bildung dieses Isomers (**10d**, 83%). Erst der Austausch der Methylgruppe durch eine elektronenschiebendere Methoxygruppe führt, zusätzlich zur Bildung von **10a** (65%), auch zur Synthese des anderen Isomers **13a**, allerdings in geringerer Ausbeute (15%). Die Einführung von zwei weiteren Methoxygruppen (**7c**) erhöht die Ausbeute dieses Isomers auf 30% (**13c**). Allgemein liefert der Gold(I)-katalysierte Umsatz der terminalen Acetylene hier sehr hohe Gesamtausbeuten (**10+13**) von bis zu 95%.

Anders als für das terminale Tritylacetylen, führt der Umsatz der Chloracetylene auch für das am Tritylgerüst unsubstituierte System **5b** zur Bildung der entsprechenden Indene **8b** und **11b**. Dies lässt darauf schließen, dass die Halogenatome, genau wie die elektronenschiebenden Substituenten am Ring, die Reaktivität erhöhen. Hier werden allerdings nur Gesamtausbeuten von 28–60% erhalten. Dies kann mit der ebenfalls erhöhten Reaktivität der gebildeten Produkte erklärt werden. Die Indene **8c** und **11c** konnten aus diesem Grund auch nicht isoliert werden. Ihre Bildung konnte zwar mittels NMR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie beobachtet werden, allerdings war eine Isolierung und Charakterisierung nicht möglich, da die Produkte bei der Aufarbeitung immer unselektiv abreagierten. Wird das Verhältnis der beiden Isomere betrachtet, ist anders als bei den terminalen Acetylenen immer die Bildung des Benzylchlorids **11** bevorzugt. Beispielsweise konnte für das Trimethyl-substituierte System **5d** zwar die Bildung des Vinylchlorids **8d** im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts beobachtet werden, allerdings war eine Isolierung aufgrund der geringen Menge nicht möglich.

Wird das Chloratom nun durch ein Bromatom ersetzt, kann beim Umsatz mit dem Gold(III)-Katalysator immer nur die Bildung eines Isomers beobachtet werden. In einem Fall kommt es zur Bildung des Vinylbromids (**9c**) und in den anderen drei Fällen zur Bildung des Benzylbromids (**12a, b, d**). Bei der Synthese der Indene **12b** und **12d** mit dem Gold(III)-Katalysator konnte jeweils die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet werden. Die Trennung von dem gewünschten Produkt war dabei nicht möglich. Anhand der NMR-Spektren konnte aber darauf geschlossen werden, dass es sich bei den Nebenprodukten um die entsprechenden Chlor-substituierten Indene **11b** und **11d** handelt. Demzufolge muss es bei der Reaktion mit Dichloro(2-picolinato)gold(III) in Chloroform zu einem Brom-Chlor-Austausch gekommen sein.

4 Gold-katalysierte Umsetzung von nichtkonjugierten Acetylenen



Schema 4.20. Gold-katalysierte Cyclisierung der Tritylacetylene **5–7** zu den entsprechenden Indenen **8–13**. Es wurden 5 mol% von dem Katalysator verwendet. Falls noch das entsprechende Natrium- oder Silbersalz zugegeben werden musste, wurden 10 mol% verwendet. Als Katalysatoren wurden (**A**) [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆, (**B**) Dichloro(2-picolinato)gold(III), (**C**) IPrAuCl/AgSbF₆, (**D**) IPrAuCl/NaBARF₂₄ eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde in der Regel CDCl₃ genutzt. ^a 1,2-Dibromethan wurde als Lösungsmittel verwendet.^[3]

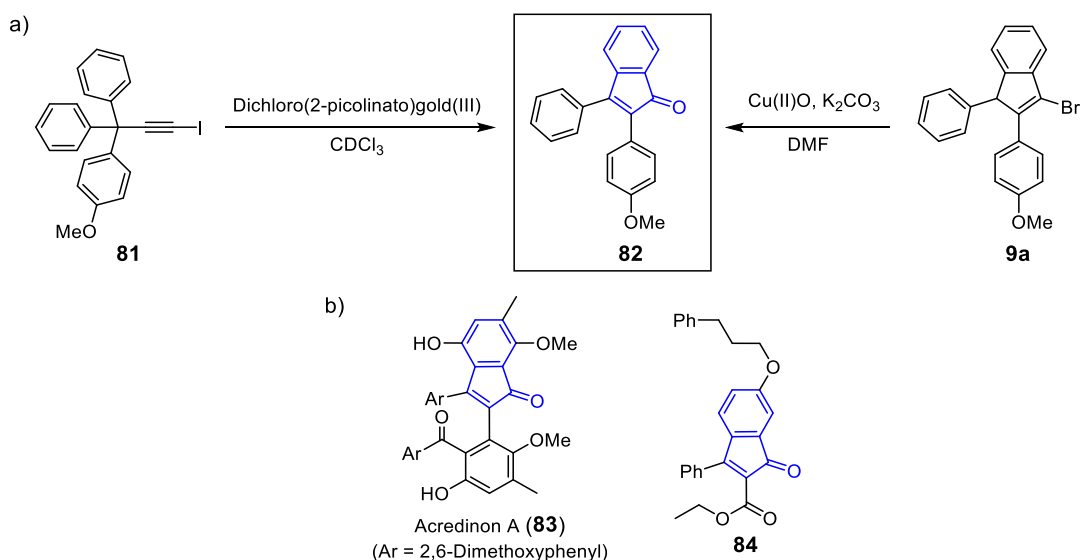
Um diesen Austausch zu vermeiden, wurde die Reaktion mit einem anderen Katalysator ([JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆) und einem anderen Lösungsmittel (1,2-Dibromethan) wiederholt. Auf diese Weise war es möglich selektiv das Inden **12b** zu synthetisieren (53% Ausbeute). Für das Inden **12d** verlief die Reaktion wiederholt nicht selektiv und es kam erneut zur Bildung des Chlor-substituierten Indens **11d** als Nebenprodukt. Dabei betrug das Verhältnis von **12d** zu **11d** 83:17.

Um den Einfluss des Katalysators zu verdeutlichen, wurde der Umsatz eines Bromacetylen (**6a**) mit dem Katalysatorsystem IPrAuCl/NaBARF₂₄ wiederholt. Mit diesem System konnte schon bei den NMR-Optimierungsexperimenten (Tabelle 4.1, Eintrag 13) für das Chloracetylen **5a** beobachtet werden, dass es zur bevorzugten Bildung des Vinylchlorids kommt. Wie erwartet konnte auf diese Weise auch das Vinylbromid **9a** mit einer Ausbeute von 70% selektiv hergestellt werden. Da hingegen mit dem Gold(III)-Katalysator hier nur das Benzylbromid **12a** erhalten wurde (73% Ausbeute), wird deutlich, dass mit Hilfe der Wahl des Katalysators die Bildung des gewünschten Produkts kontrolliert werden kann.

Neben den Chlor- und Bromacetylenen wurde auch das Trityliodacetylen **81** sowohl mit einem Gold(I)- als auch mit einem Gold(III)-Katalysator umgesetzt (siehe Schema 4.21a). Die Synthese des Iodacetylen erfolgte ausgehend vom terminalen Tritylacetylen **7a** mittels *N*-Iodsuccinimid (NIS) und Silberfluorid in Acetonitril entsprechend der Literaturvorschrift^[130] für Iodierungen von Alkinen.

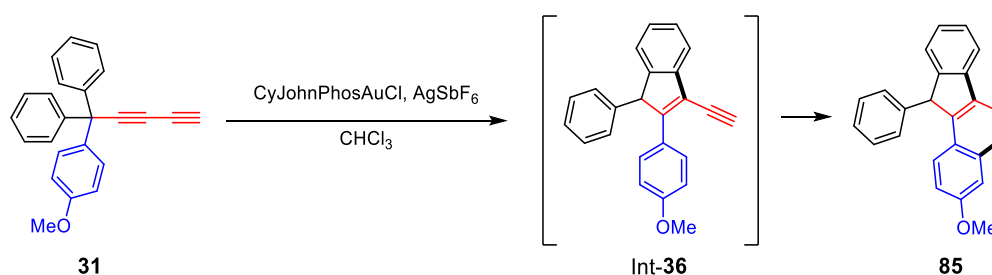
Während bei der Reaktion mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ nur ein sehr unselektiver Umsatz stattfand, konnte mit Dichloro(2-picolinato)gold(III) die Bildung eines neuen Produkts beobachtet werden. Anders als erwartet bildete sich keins der entsprechenden Inden-Derivate. NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um das Indenon **82** handelt (40% Ausbeute, Schema 4.21a). Dieses konnte alternativ auch über die Oxidation des Brom-substituierten Indens **9a** mit Kupfer(II)oxid und Kaliumcarbonat in DMF hergestellt werden (55%, Schema 4.21a).

Anhand dieser Reaktion konnte gezeigt werden, dass das Verbleiben des Halogenatoms im Produkt ein großer Vorteil der Gold-katalysierten Cyclisierung ist, da das Inden so als Ausgangssubstanz für weitere biologisch relevante Systeme dienen kann. So stellen Indenone ein Strukturmotiv dar, welches in vielen pharmakologisch aktiven Verbindungen enthalten ist. Beispiele hierfür sind der Naturstoff Acredinon A (**83**)^[131], welcher als spannungsabhängiger Kaliumkanalinhibitor wirkt oder Verbindung **84**^[132], welche für die Behandlung von Diabetes von großem Interesse ist (vgl. Schema 4.21b).



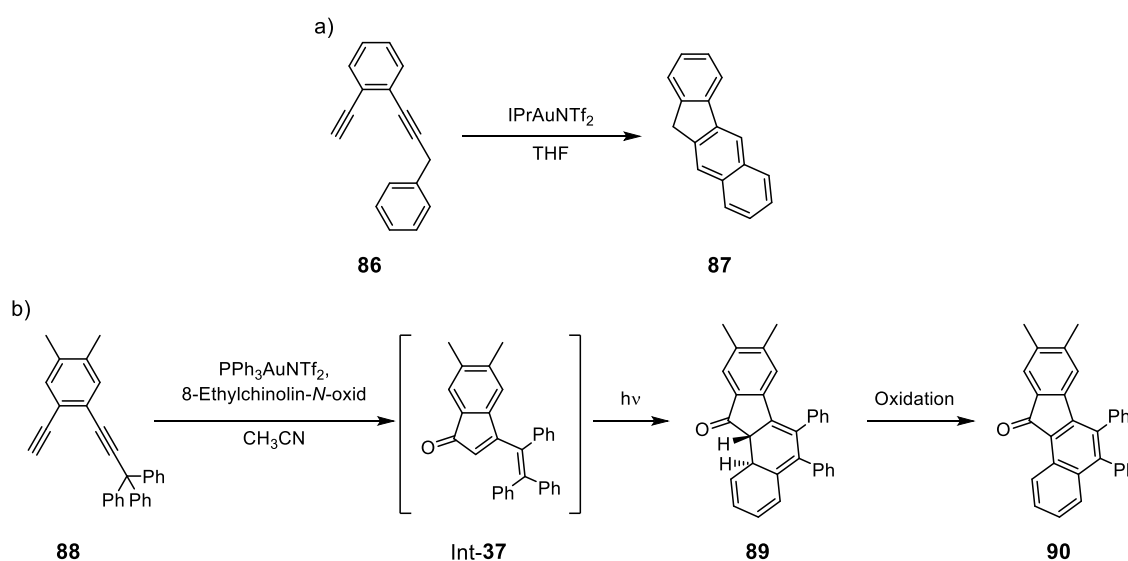
Schema 4.21. a) Synthese des Indenon-Derivats **82** ausgehend vom Trityliodacetylen **81** (links) oder Brom-substituierten Inden **9a** (rechts). b) Pharmakologisch relevante Systeme mit Indenon-Strukturmotiv (in blau markiert).

Zusätzlich zu den Tritylmonoalkinen, konnte auch das terminale Trityldialkin **31** mit einem Gold(I)-Katalysator umgesetzt werden, gezeigt in Schema 4.22. Die Synthese dieses Dialkins wurde bereits für die Syntheseroute zum Tetraalkin beschrieben (vgl. Kapitel 3.3.1). Anders als bei den Monoalkinen konnte hier jedoch nur mit CyJohnPhosAuCl und AgSbF₆ die selektive Bildung eines Produkts mit einer Ausbeute von 40% beobachtet werden. Dabei zeigte die Strukturaufklärung über NMR-Spektroskopie, dass es zur Bildung des Benzo[*a*]fluoren-Systems **85** gekommen war. Vermutlich kam es analog zur Reaktion der Monoalkine in einem ersten Schritt zu einer einfachen intramolekularen Cyclisierung und einer 1,2-Aryl-Umlagerung zu dem Inden Int-**36**. Dieses konnte dann aufgrund der noch vorhandenen terminalen Alkin-Einheit in einer zweiten intramolekularen Cyclisierung zum Benzo[*a*]fluoren-Derivat **85** weiterreagieren. Das vermutete Zwischenprodukt Int-**36** konnte aber weder im NMR-Experiment beobachtet, noch im Zuge des präparativen Ansatzes als Nebenprodukt isoliert werden.



Schema 4.22. Gold(I)-katalysierte Umsetzung des terminalen Dialkins **31** zum entsprechenden Benzo[*a*]fluoren-Derivat **85**.

Die Synthese solcher Benzofluoren-Systeme über Gold-Katalyse konnte auch schon von Hashmi *et al.*^[133-134] beschrieben werden. Hier konnte über duale Gold(I)-Katalyse das 1,5-Diin **86**, das auf der einen Seite eine terminale Alkin-Einheit und auf der anderen Seite einen Propargylarylrest trägt, zu dem entsprechenden Benzo[*b*]fluoren **87** umgesetzt werden (siehe Schema 4.23a).^[133] Zudem konnten sie über die Umsetzung von den 1,5-Diinen **88** mit einer terminalen und einer Trityl-substituierten Alkin-Einheit in einer zweistufigen Ein-Topf-Synthese, bestehend aus einem Gold(I)-katalysierten Schritt und der anschließenden Photocyclisierung und Oxidation, die jeweilige Benzo[*a*]fluorenon-Verbindung **90** synthetisieren, gezeigt in Schema 4.23b. Auch hier konnte eine 1,2-Aryl-Umlagerung ausgehend von dem Tritylsystem beschrieben werden.^[134] Auch das Benzo[*a*]fluorenon-Gerüst bzw. die Polyhydro-Form davon kann in vielen biologisch aktiven Molekülen und Naturstoffen gefunden werden, weshalb die Entwicklung neuer Syntheserouten von Interesse ist.^[135-136] Die vorliegende Gold(I)-katalysierte Umsetzung der synthetisch leicht zugänglichen Trityldialkine **31** könnte somit eine einfache Methode sein, um dieses relevante Grundgerüst in nur einem Schritt herzustellen.

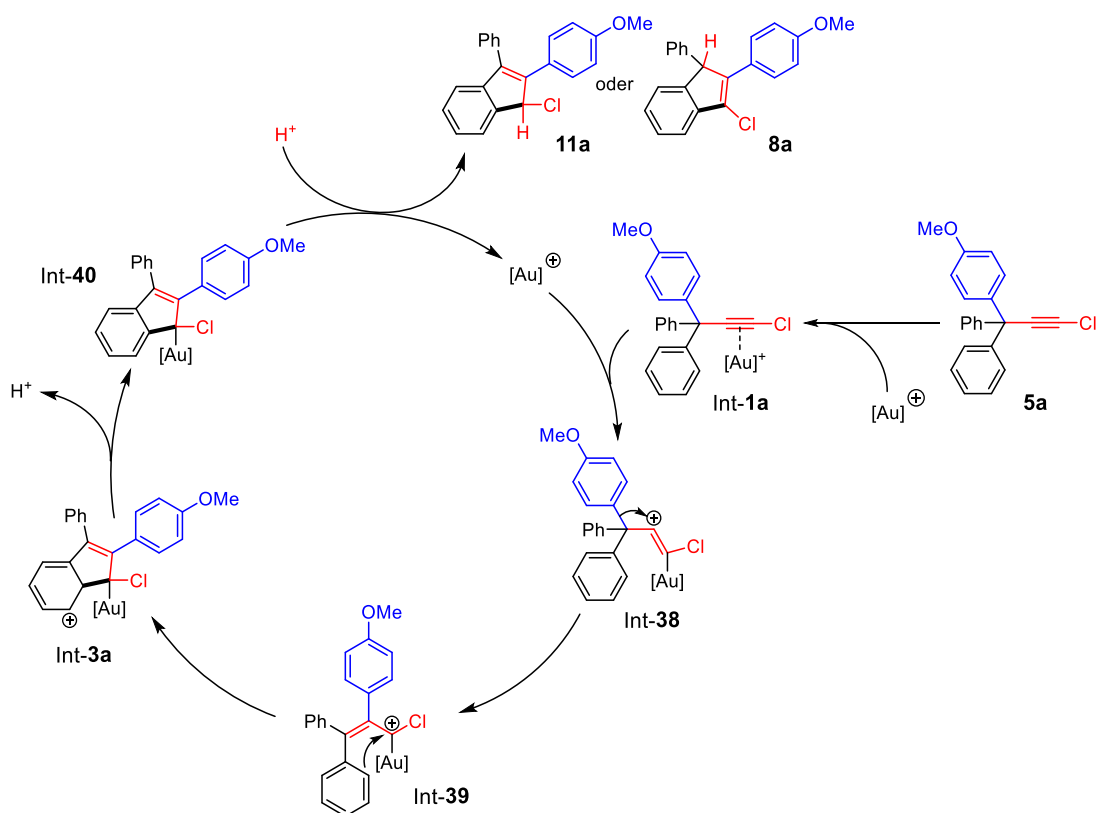


Schema 4.23. a) Gold(I)-katalysierter Umsatz zum Benzo[*b*]fluoren **87**.^[133] b) Gold(I)-katalysierte intermediäre Bildung des Inendons Int-**37** und anschließende Photocyclisierung und Oxidation zum Benzo[*a*]fluorenon **90**.^[134]

4.2.4 Mechanistische Untersuchungen

Im nächsten Schritt wurde der Mechanismus der vorliegenden Gold(I)-katalysierten Cyclisierung untersucht. Die mögliche 1,2-Aryl-Umlagerung war dabei von besonderem Interesse. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, konnten Hashmi *et al.*^[134] 2014 eine ähnliche Umlagerung für ein solches Tritylacetylen beschreiben. Für die hier vorliegende

Reaktion wird von einem mono Gold(I)-katalysierten Mechanismus ausgegangen, da ein dual katalysierter Mechanismus für die Reaktion von Chloracetylenen mit Phosphin-Gold(I)-Komplexen ausgeschlossen werden kann.^[116] Der vermutete Katalysezyklus ist in Schema 4.24 beispielhaft für das Tritylchloracetylen **5a** gezeigt. Im ersten Schritt kommt es zur π -Aktivierung der Dreifachbindung durch den Gold(I)-Komplex. Es bildet sich das Vinylkation Int-**38**, aus welchem über eine 1,2-Aryl-Umlagerung das stabilere Allylkation Int-**39** entsteht. Im nächsten Schritt findet die Friedel-Crafts ähnliche Cyclisierung zum Kation Int-**3a** statt, aus welchem sich im letzten Schritt durch Rearomatisierung über Deprotonierung und anschließende regioselektive Protodesaurierung das Inden **11a** oder das Inden **8a** bildet.



Schema 4.24. Vermuteter Katalysezyklus für die Gold(I)-katalysierte Cyclisierung mit 1,2-Aryl-Umlagerung beispielhaft gezeigt für das Tritylchloracetylen **5a**.

Um diesen möglichen Mechanismus zu untersuchen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Als Modellsysteme für die Rechnungen wurden ebenfalls das Methoxy-substituierte Tritylchloracetylen **5a** und das unsubstituierte Tritylchloracetylen **5b** verwendet. Als Liganden für den Gold(I)-Komplex wurden JohnPhos und Triphenylphosphin gewählt. Die geometrischen Parameter wurden mit der Dichtefunktionaltheorie B3LYP und der D3BJ Dispersionskorrektur mit Dämpfungsfunktion nach Becke-Johnson optimiert. Für Au wurde der Basissatz def2-TZVP^[137-138]

genutzt. Für die leichteren Elemente C, H, P und Cl wurde hingegen der Basissatz 6-31G(d)^[139-140] verwendet. Über die Frequenzanalyse für jeden stationären Punkt konnte gezeigt werden, dass die Übergangszustände jeweils genau eine imaginäre Frequenz haben, während die anderen Strukturen keine aufweisen. Die Energien der stationären Punkte wurden mittels der Dichtefunktionaltheorie B3LYP, der Dispersionskorrektur D3BJ und dem Basissatz def2-TZVP für Au berechnet. Für C, H, Cl und P wurde der Basissatz 6-311++G(d,p)^[141-144] verwendet. Um das bei den Experimenten verwendete Lösungsmittel Chloroform zu berücksichtigen, wurden die *Single-Point*-Rechnungen mit CHCl₃ gemacht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 in einem Energiediagramm zusammengefasst. Da die bisherigen Gold(I)-katalysierten Umsetzungen der Arylhalogenacetylene, wie bereits oben beschrieben, immer zu den Kopf-Kopf-Dimerisierungsprodukten geführt haben,^[116] sollte auch hier die mögliche Dimerisierungsreaktion der Tritylchloracetylene betrachtet werden.

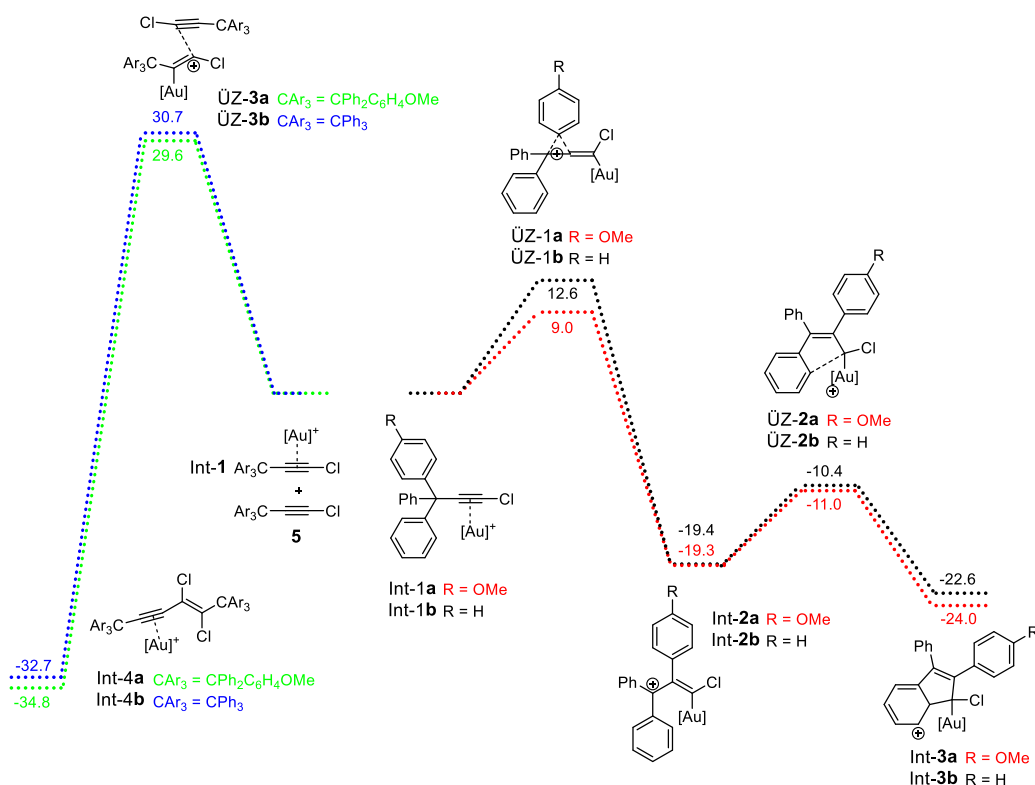


Abbildung 4.2. Berechnete freie Energien ΔG für die Gold(I)-katalysierte Dimerisierung von **5b** (blau) und **5a** (grün) sowie die Gold(I)-katalysierte 1,2-Aryl-Umlagerung von **5b** (schwarz) und **5a** (rot).^[3]

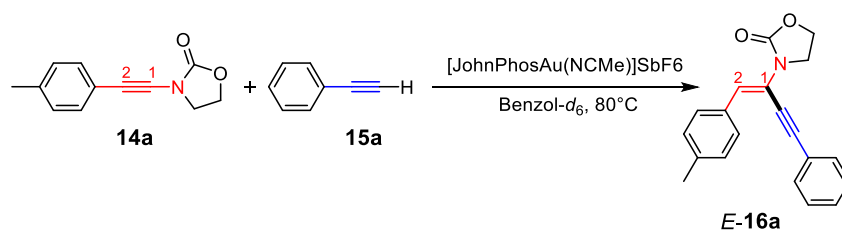
Ein Vergleich der berechneten freien Energien für die Übergangszustände der Gold(I)-katalysierten Dimerisierung (Abbildung 4.2, links) und der Cyclisierung zum Inden (Abbildung 4.2, rechts) zeigt, dass die Cyclisierung immer energetisch bevorzugt sein

sollte, was mit den experimentellen Untersuchungen übereinstimmt. So liegt die Aktivierungsbarriere für die 1,2-Aryl-Umlagerung für das unsubstituierte System **5b** etwa 18.1 kcal/mol niedriger als die Barriere für die Dimerisierungsreaktion. Die Energiedifferenz für das Methoxy-substituierte System **5a** beträgt sogar 20.6 kcal/mol. Werden nun nur die Aktivierungsbarrieren für die 1,2-Aryl-Umlagerung betrachtet, zeigt ein Vergleich der Werte für das unsubstituierte Tritylchloracetylen **5b** (Abbildung 4.2, schwarz) mit denen für das substituierte System **5a** (Abbildung 4.2, rot), dass die Aktivierungsbarriere hier stark abhängig ist von den elektronischen Eigenschaften des wandernden Rings. So setzt eine elektronenschiebende Methoxygruppe die freie Energie für den Übergangszustand **ÜZ-1** herab. **ÜZ-1a** und **ÜZ-1b** weisen eine Energiedifferenz von etwa 3.6 kcal/mol auf. Die Wahl des Substituenten am Tritylsystem spielt somit eine wichtige Rolle.

4.3 Synthese von Inenamiden ausgehend von Inamiden

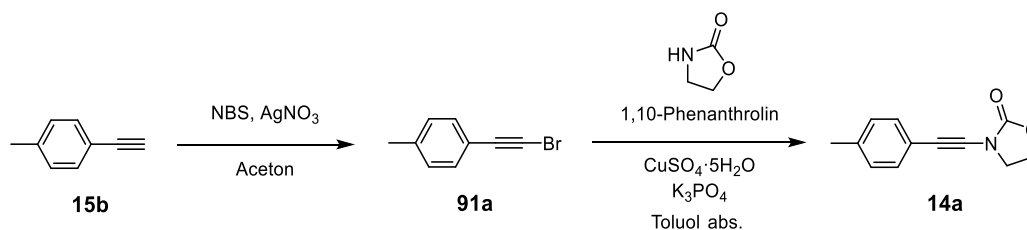
4.3.1 Erste Untersuchungen zur Hydroalkinylierung von Inamiden

Im nächsten Schritt sollte der Gold(I)-katalysierte Umsatz von Inamiden mit Alkinen untersucht werden. Da die vorangegangenen Studien zur Gold(I)-katalysierten Haloalkinylierung für die Arylalkine gute Ausbeuten lieferten, wurden hier ebenfalls zunächst Arylalkine untersucht. Hierfür wurde in einem ersten Experiment das Inamid **14a**^[145] mit dem terminalen Alkin **15a** unter Gold(I)-Katalyse umgesetzt (vgl. Schema 4.25). Das Inamid **14a** beinhaltet neben dem Arylsystem auch noch die Oxazolidinon-Einheit, welche vor allem in der Medizin von besonderer Bedeutung ist. So bilden Oxazolidinone einen wichtigen Grundbaustein für synthetische Antibiotika.^[146-147]



Schema 4.25. Erstes Experiment für die Hydroalkinylierung des Inamids **14a**.

Die Synthese von **14a**, dargestellt in Schema 4.26, erfolgte ausgehend vom entsprechenden Bromacetylen **91a**^[148] und Oxazolidinon mit 1,10-Phenanthrolin, Kupfersulfat-Pentahydrat und Kupfer(I)chlorid in trockenem Toluol entsprechend der Literaturvorschrift^[149]. Das Bromacetylen **91a** wurde dabei über die schon zuvor beschriebene Vorschrift für Bromierungen von Kreuzahler *et al.*^[26] über den Umsatz des terminalen Alkins **15b** mit NBS und Silbernitrat in Aceton erhalten. Als Nachweis für die erfolgreiche Synthese von **14a** dienten hierbei das über NMR-Spektroskopie erhaltene ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum.



Schema 4.26. Synthese des Inamids **14a**.

Die erste Gold(I)-katalysierte Umsetzung des Inamids wurde mit dem Katalysator [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ durchgeführt, da dieser auch für die Umsetzung von Halogenalkinen immer die höchsten Ausbeuten lieferte.^[3, 116-117, 119, 126, 150-151] So wurde das

Inamid **14a** in einem ersten NMR-Experiment mit Phenylacetylen (**15a**) und [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ in Benzol-*d*₆ für 24 h bei 80 °C erhitzt (vgl. Abbildung 4.3). Dabei konnten der vollständige Umsatz von **14a** und die selektive Bildung eines Produkts mit einer NMR-Ausbeute von 77% beobachtet werden. Auch das terminale Alkin **15a** wurde teilweise verbraucht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte neben der Tieffeldverschiebung der Signale der CH₂-Gruppen auch neue Signale im aromatischen Bereich (7.5-8.0 ppm). Anhand der neuen Signale und der entsprechenden Integrale konnte darauf geschlossen werden, dass es zu einer Reaktion des Inamids und des terminalen Alkins gekommen war.

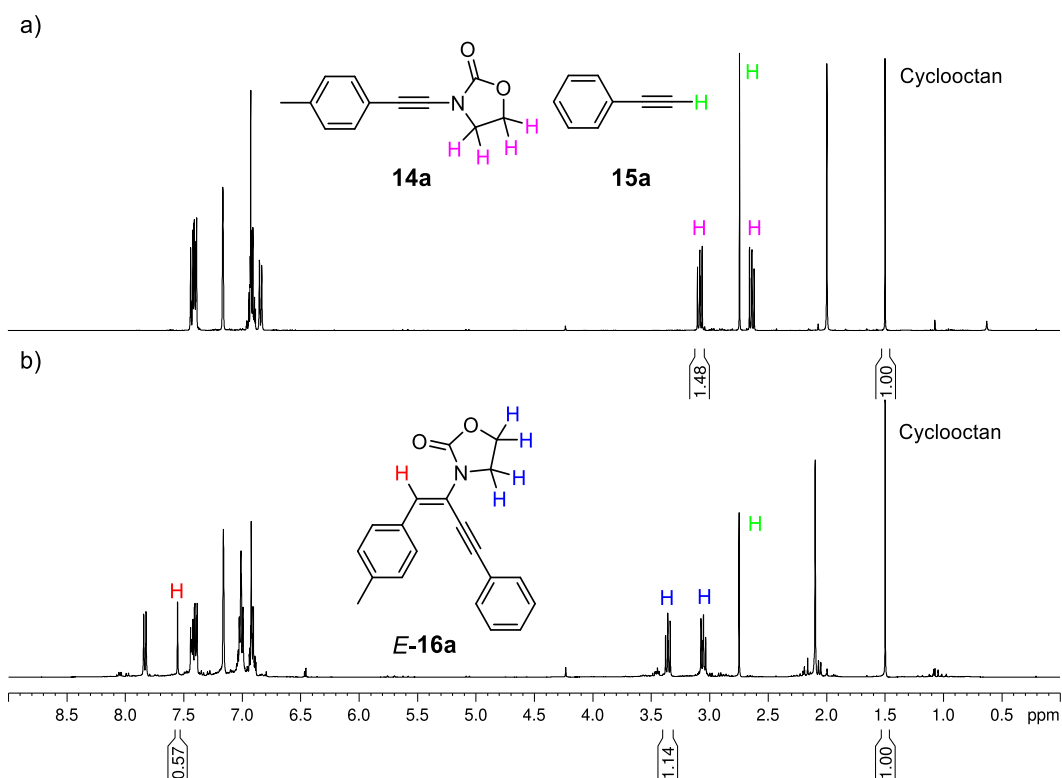
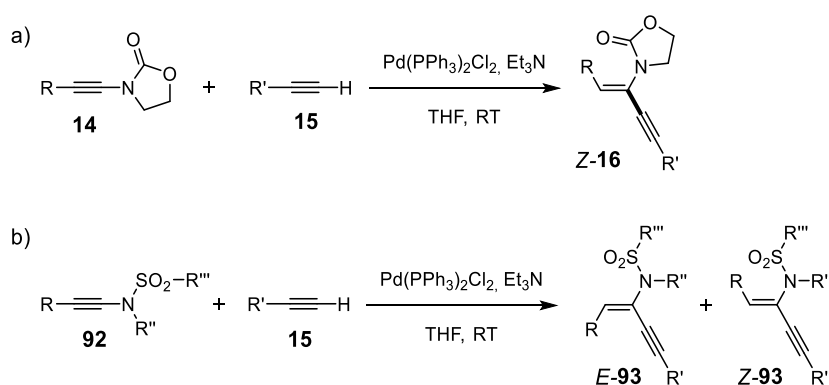


Abbildung 4.3. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **14a** (0.1 M) und **15a** (0.15 M) in Benzol-*d*₆ a) vor und b) nach Zugabe von 5 mol% [JohnphosAu(NCMe)]SbF₆ bei 80 °C nach 24 h Reaktionszeit. Cyclooctan wurde hierbei als interner Standard verwendet.^[4]

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde das Experiment präparativ wiederholt und das gebildete Produkt mit einer Ausbeute von 70% isoliert. Die anschließenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten, dass eine intermolekulare Reaktion zwischen dem Inamid und dem terminalen Alkin stattgefunden haben muss. Anhand der Verschiebung des *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatoms von **15a** im ¹³C-NMR-Spektrum konnte darauf geschlossen werden, dass es zu einer Addition des C(*sp*)-Atoms an das C1-Atom des Inamids gekommen war (für Nummerierung siehe Schema 4.25). Bei dem dabei gebildeten Produkt *E*-**16a** handelt es sich um ein Inenamid,

welches das Strukturmotiv des Enamids aufweist, eine für biologisch aktive Systeme wichtige Einheit.^[152-154] Ausgehend von dem hier verwendeten Inamid war es bisher nur über Palladium-Katalyse möglich, das Hydroalkinylierungsprodukt zu erhalten, wobei es immer zur selektiven Bildung des *cis*-Additionsprodukts **Z-16** kam (siehe Schema 4.27a).^[155] Das *trans*-Additionsprodukt konnte mit Palladium-Katalyse nur für Systeme beobachtet werden, wo Sulfonamide **92** umgesetzt wurden (vgl. Schema 4.27b).^[155-156]



Schema 4.27. a) Palladium-katalysierte Hydroalkinylierung ausgehend von Oxazolidinon-substituierten Inamiden.^[155] b) Palladium-katalysierte Hydroalkinylierung mit Sulfoninamiden.^[155-156]

Um aufzuklären, welches Stereoisomer bei der vorliegenden Gold(I)-katalysierten Hydroalkinylierungsreaktion gebildet wurde, erfolgte zunächst die Aufnahme eines NOESY-Spektrums (siehe Abbildung 4.4). Dieses zeigt eine Korrelation des Signals des olefinischen Protons mit dem Signal der Protonen am Oxazolidinon-Ring, was einen Hinweis darauf gibt, dass sich, anders als bei der Palladium-katalysierten Reaktion, selektiv das *trans*-Additionsprodukt **E-16a** gebildet hat.

Ein eindeutiger Nachweis für die Struktur des gebildeten Produkts erfolgte über Röntgenstrukturanalyse. Der Einkristall wurde dabei über Kristallisation aus DCM und *n*-Hexan erhalten. Die gemessene Festkörperstruktur, gezeigt in Abbildung 4.5, bestätigte die Annahme, dass es zur Bildung des *trans*-Additionsprodukts **E-16a** gekommen war. Zudem zeigt die Festkörperstruktur, dass der Phenylring und die Enin-Einheit in einer Ebene liegen, was sehr wahrscheinlich durch die so erhöhte Konjugation bedingt ist. Der Tolyll-Ring hingegen ist leicht aus der Ebene herausgedreht. Wird der Winkel bestimmt, mit welchem der Ring aus der Ebene der Phenyl-Enin-Einheit herausgedreht ist, wird ein Wert von 27° erhalten. Diese Verdrillung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf sterische Effekte zurückzuführen. Die Oxazolidinon-Einheit liegt im Vergleich wieder mehr in der Phenyl-Enin-Ebene, wobei das Sauerstoffatom in Richtung des olefinischen Protons zeigt.

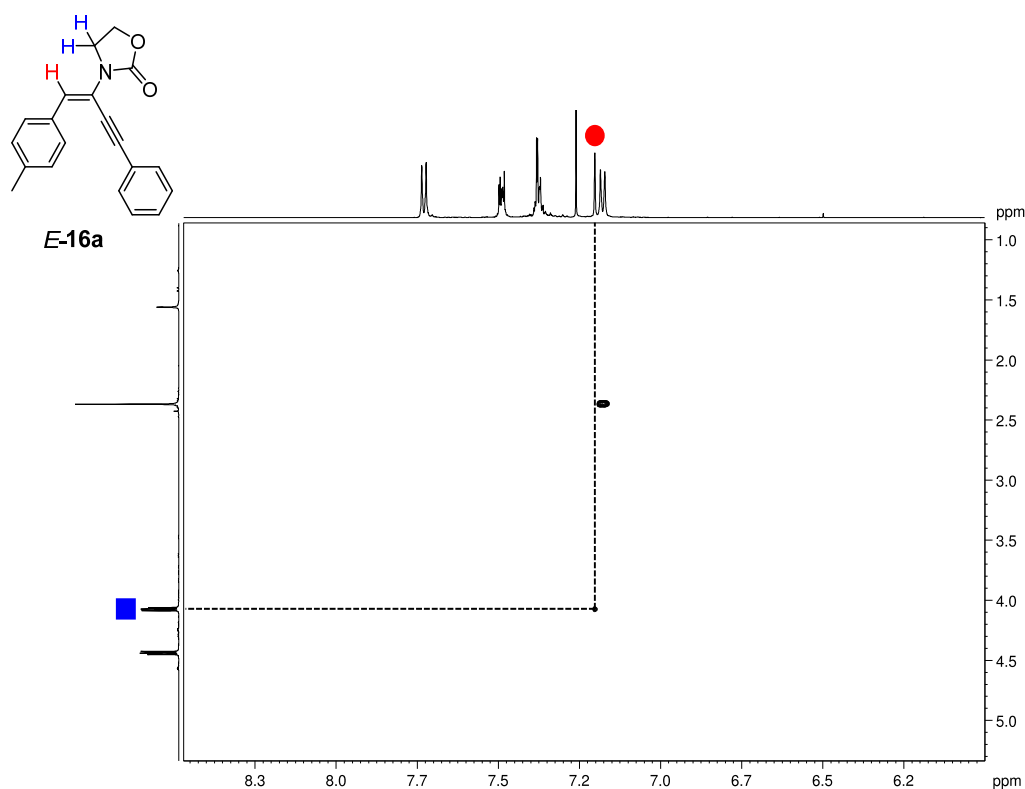


Abbildung 4.4. Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum (600 MHz) von *E-16a* in CDCl_3 . Die Korrelation zwischen dem Signal für die Protonen des Oxazolidinon-Rings (blau) und dem Signal für das olefinische Proton (rot) ist durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. [4]

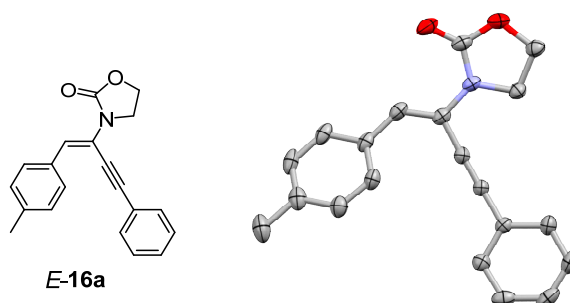
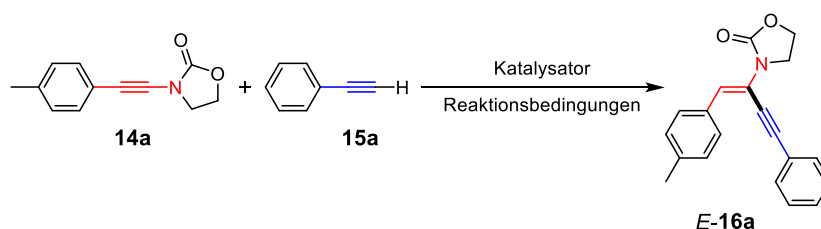


Abbildung 4.5. Kristallstruktur des Inenamids *E-16a*. [4]

4.3.2 Reaktionsoptimierung

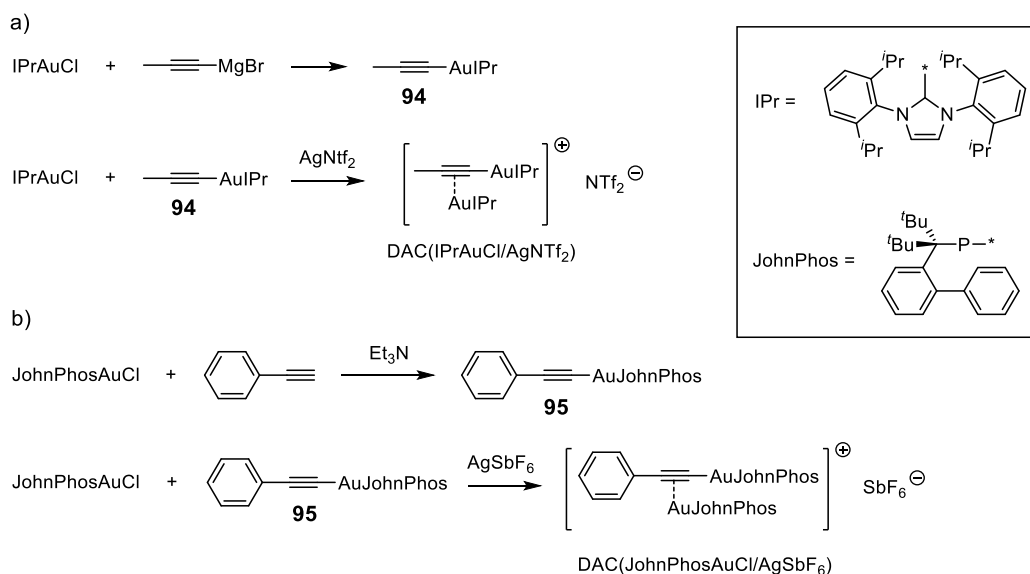
Im nächsten Schritt sollten die Reaktionsbedingungen für die Hydroalkynylierung des Inamids **14a** anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten optimiert werden (vgl. Schema 4.28 und Tabelle 4.3). Als interner Standard wurde Cyclooctan oder Hexamethylbenzol verwendet. Die Wahl des internen Standards hatte dabei keinen Einfluss auf die Ausbeute. Zudem konnte auch durch die Änderung des Lösungsmittels von Benzol auf Toluol kein Unterschied in der Ausbeute erhalten werden (59%, siehe Einträge 1–2 in Tabelle 4.3). Toluol weist jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehrere breite Signale auf, wodurch eine

Analyse der erhaltenen Spektren erschwert ist. Aus diesem Grund wurde in den folgenden NMR-Experimenten weiterhin deuteriertes Benzol als Lösungsmittel eingesetzt.



Schema 4.28. Reaktion der für die NMR-Optimierungsexperimente genutzten Testsysteme **14a** und **15a** zu dem entsprechenden Inenamid **E-16a**.

Im nächsten Schritt wurden die Katalysatoren variiert. Neben verschiedenen Phosphin-Liganden, einem Carben-Liganden und einem Phosphit-Liganden, wurden auch ein Gold(III)-Katalysator und zwei verschiedene duale Gold(I)-Katalysatoren (DACs) eingesetzt. Die Verwendung der dualen Katalysatoren ist auch für den Mechanismus von Interesse, da bei der vorliegenden Reaktion die Möglichkeit besteht, dass sich während der Reaktion ein Goldacetylid bildet, worauf in einem der folgenden Abschnitte aber noch genauer eingegangen wird. Die Bildung dieses Goldacetylids sollte durch die Verwendung eines dualen Gold(I)-Katalysators beschleunigt werden, was die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten herabsetzen sollte.^[107] Bei einem der beiden dualen Katalysatoren wurden der Carben-Ligand IPr und das Gegenion NTf_2^- verwendet (DAC(IPrAuCl/AgNTf₂), Schema 4.29a). Dieser duale Gold-Katalysator ist bereits bekannt und wurde von Hashmi *et al.*^[112] für die Gold(I)-katalysierte Kopf-Schwanz-Dimerisierung von Iodacetylenen verwendet. Für den anderen DAC hingegen wurde der Phosphin-Ligand JohnPhos und das Gegenion SbF_6^- gewählt (DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆), Schema 4.29b). Beide DACs wurden ausgehend von dem entsprechenden Goldacetylid nach der Vorschrift von Hashmi *et al.*^[107] hergestellt, gezeigt in Schema 4.29. Goldacetylid **94**^[107] wurde über die Reaktion des Gold-Chlorid-Komplexes IPrAuCl mit dem Grignard-Reagenz Propinylmagnesiumbromid hergestellt. Die Synthese von Goldacetylid **95**^[157] hingegen erfolgte über die Umsetzung von Phenylacetylen mit JohnPhosAuCl in Triethylamin. Für die Synthese des dualen Gold(I)-Komplexes wurde dann das entsprechende Goldacetylid mit einem Äquivalent des jeweiligen Gold-Chlorid-Komplexes und einem Äquivalent des Silbersalzes in Dichlormethan umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren über Celite® und dem Entfernen des Lösungsmittels, wurde jeweils der duale Katalysator erhalten. Der Nachweis für die erfolgreiche Synthese erfolgte bei beiden Katalysatoren über NMR-Spektroskopie.



Schema 4.29. Synthese der dualen Gold-Katalysatoren a) DAC(IPrAuCl/AgNTf₂) und b) DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆).

Die bei den Optimierungsexperimenten erhaltenen NMR-Ausbeuten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Ein Vergleich zeigt, dass die beste Ausbeute mit dem dualen Gold-Katalysator DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆) erhalten wird (77%, Eintrag 4), was dafürspricht, dass der Mechanismus über die Bildung eines Goldacetylids erfolgt. Um auszuschließen, dass der interne Standard die Reaktion beeinträchtigt, wurde das Experiment nochmal mit Cyclooctan anstatt Hexamethylbenzol wiederholt. Ein Vergleich beider Experimente zeigt keinen Unterschied in der Ausbeute (vgl. Eintrag 4 mit 5). Mit dem anderen dualen Katalysator DAC(IPrAuCl/AgNTf₂) (73%, Eintrag 3) und dem Katalysatorsystem JohnPhosAuCl/AgSbF₆ (71%, Eintrag 8) werden ebenfalls gute Ausbeuten erhalten.

Für JohnPhosAuCl konnte hier gezeigt werden, dass die Ausbeute stark abhängig ist von den Gegenionen. Hierbei führt der Einsatz von AgSbF₆ (71%, Eintrag 8) und AgNTf₂ (56%, Eintrag 7) zu guten bis moderaten Ausbeuten, während die Verwendung von NaBARF₂₄ nur zu einem unselektiven Umsatz führt (Eintrag 6). Es wurden auch andere Phosphin-Liganden (Eintrag 9–14) und ein Phosphit-Ligand (Eintrag 19) getestet, die aber alle zu einer Verringerung der Ausbeute führten. Auch der Einsatz eines Carben-Liganden führt zu einer Verschlechterung der Ausbeute (Eintrag 15–18). Hier lässt sich ebenfalls beobachten, dass der Einsatz von NaBARF₂₄ nur zum unselektiven Umsatz führt (Eintrag 17). Auch die Verwendung eines basischen Gegenions, was die Deprotonierung bei der Hydroalkylierung begünstigen sollte,^[125] führt zu einer geringeren Ausbeute (38%, Eintrag 18). Mit dem Gold(III)-Katalysator Dichloro(2-picolinato)gold(III) kann kein Umsatz beobachtet werden (Eintrag 20). Die Verwendung von Acetonitril anstatt Benzol verringert die Ausbeute (Eintrag 21), während die Herabsetzung der Äquivalente des

Katalysators und die Erhöhung der Äquivalente an terminalem Alkin kaum einen Einfluss haben (Eintrag 22–23).

Die höchsten Ausbeuten wurden somit mit 5 mol% von dem dualen Katalysator DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆) in Benzol bei 80 °C mit 1.5 Äquivalenten von dem terminalen Alkin erhalten, weshalb diese optimierten Bedingungen für weitere Experimente übernommen wurden.

Tabelle 4.3. ¹H-NMR-Optimierungsexperimente der Gold-katalysierten Reaktion von **14a** und **15a** zu dem Inenamid **E-16a**. Die Konzentration von **14a** war in der Regel 0.1 M und es wurden 1.5 eq von **15a** und 5 mol% vom Katalysator eingesetzt.

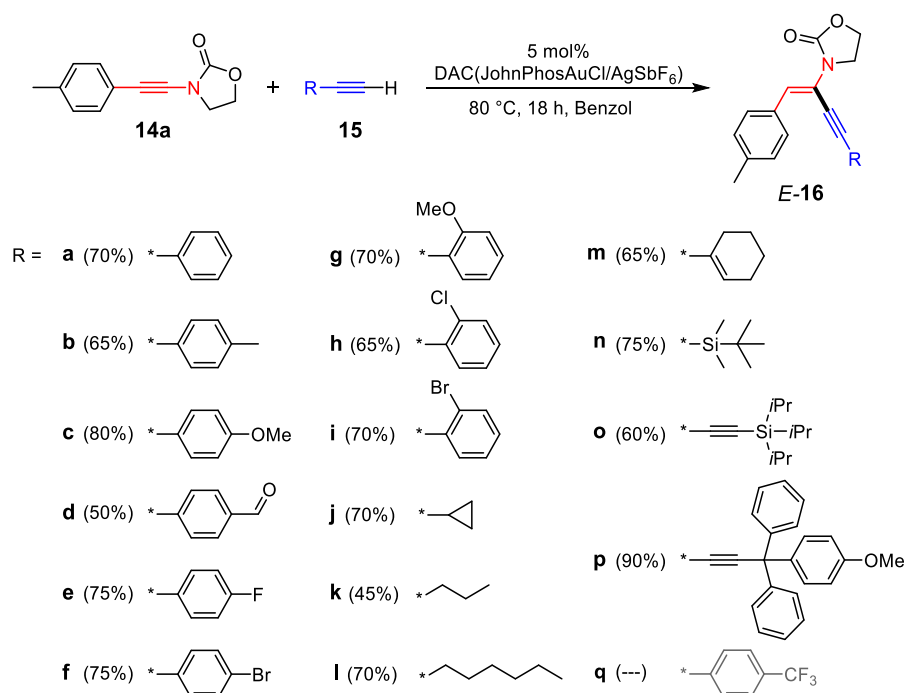
Katalysator ^a	Bedingungen	Ausbeute [%]	
1^b	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	80 °C, 7 h, Toluol- <i>d</i> ₈	59
2^b	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	80 °C, 7 h, Benzol- <i>d</i> ₆	59
3^b	DAC(IPrAuCl/AgNTf ₂)	80 °C, 14 h, Benzol- <i>d</i> ₆	73
4^b	DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	80 °C, 14 h, Benzol- <i>d</i> ₆	77
5^c	DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	80 °C, 24 h, Benzol- <i>d</i> ₆	77
6^c	JohnPhosAuCl/NaBARF ₂₄	80 °C, 18 h, Benzol- <i>d</i> ₆	---
7^c	JohnPhosAuCl/AgNTf ₂	80 °C, 24 h, Benzol- <i>d</i> ₆	56
8^c	JohnPhosAuCl/AgSbF ₆	80 °C, 18 h, Benzol- <i>d</i> ₆	71
9^c	CyJohnPhosAuCl/AgSbF ₆	80 °C, 18 h, Benzol- <i>d</i> ₆	65
10^c	BrettPhosAuNTf ₂	80 °C, 28 h, Benzol- <i>d</i> ₆	53
11^c	BrettPhosAuCl/AgSbF ₆	80 °C, 20 h, Benzol- <i>d</i> ₆	25
12^c	XPhosAuNCMeSbF ₆	80 °C, 12 h, Benzol- <i>d</i> ₆	47
13^c	<i>t</i> BuXPhosAuSbF ₆	80 °C, 20 h, Benzol- <i>d</i> ₆	55
14^c	<i>t</i> BuXPhosAuNTf ₂	80 °C, 28 h, Benzol- <i>d</i> ₆	60
15^c	IPrAuCl/AgSbF ₆	80 °C, 18 h, Benzol- <i>d</i> ₆	43
16^c	IPrAuCl/AgNTf ₂	80 °C, 20 h, Benzol- <i>d</i> ₆	53
17^c	IPrAuCl/NaBARF ₂₄	80 °C, 12 h, Benzol- <i>d</i> ₆	---
18^c	IPrAuCl/AgOTf	80 °C, 48 h, Benzol- <i>d</i> ₆	38
19^c	Chloro[tris(2,4-di- <i>tert</i> -butyl phenyl)phosphit]gold/AgSbF ₆	80 °C, 20 h, Benzol- <i>d</i> ₆	19
20^c	Dichloro(2-picolinato)gold(III)	80 °C, 18 h, Benzol- <i>d</i> ₆	---
21^c	DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	80 °C, 29 h, CD ₃ CN	51
22^{c, d}	DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	80 °C, 29 h, Benzol- <i>d</i> ₆	65
23^{b, e}	DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	80 °C, 29 h, Benzol- <i>d</i> ₆	67

^a Die Natrium- und Silbersalze wurden immer in der doppelten Menge des Katalysators eingesetzt.

^b Hexamethylbenzol wurde als interner Standard eingesetzt. ^c Cyclooctan wurde als interner Standard eingesetzt. ^d Es wurden 2.0 eq von **15a** eingesetzt. ^e Es wurden 2.5 mol% vom Katalysator eingesetzt.

4.3.3 Anwendungsbreite

Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte auch die Anwendungsbreite der Reaktion getestet werden. So wurde zum einen der Rest am Inamid variiert und zum anderen der Rest am terminalen Acetylen. Hierbei wurden für beide Systeme sowohl elektronenschiebende als auch elektronenziehende Substituenten am Aromaten getestet. Zusätzlich wurde auch der Einsatz von Alkylresten und Alkenylresten untersucht, da diese Reste bei den bisher im Arbeitskreis untersuchten Gold(I)-katalysierten Haloalkinylierungsreaktionen^[116-117] zu keinen selektiven Reaktionen geführt haben. Begonnen wurde mit den Resten am terminalen Acetylen (siehe Schema 4.30). Ein Großteil der Alkine war kommerziell erhältlich. Die Alkine **15i**^[158] und **15q**^[159] wurden ausgehend von den TMS-geschützten Alkinen über die Entschützung mit Kaliumcarbonat hergestellt. Die Synthese der Acetylene **15d**^[160] und **15f**^[161] erfolgte ausgehend von den entsprechenden Aryliodiden mit TMS-Acetylen in einer Sonogashira-Kupplung^[162]. Auch hier erfolgte anschließend eine TMS-Entschützung mit Kaliumcarbonat. Die bei der Gold(I)-katalysierten Umsetzung erhaltenen Inenamide und die zugehörigen präparativen Ausbeuten sind in Schema 4.30 zusammengefasst.



Schema 4.30. Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Hydroalkynylierung von Inamid **14a**. Die Edukte **14a** und **15** wurden dabei in einem Verhältnis von 1:1.5 eingesetzt.^[4]

Ein Vergleich zeigt, dass sowohl der Einsatz von elektronenschiebenden (*E*-**16a–c**) als auch der Einsatz von elektronenziehenden Substituenten (*E*-**16d–f**) am Aromaten zur Bildung des *trans*-Additionsprodukts in guten bis moderaten Ausbeuten führt. Die einzige

Ausnahme bildet hierbei der Einsatz des Trifluormethyl-substituierten Arylacetylens **15q**, bei welchem kein Produkt isoliert werden konnte.

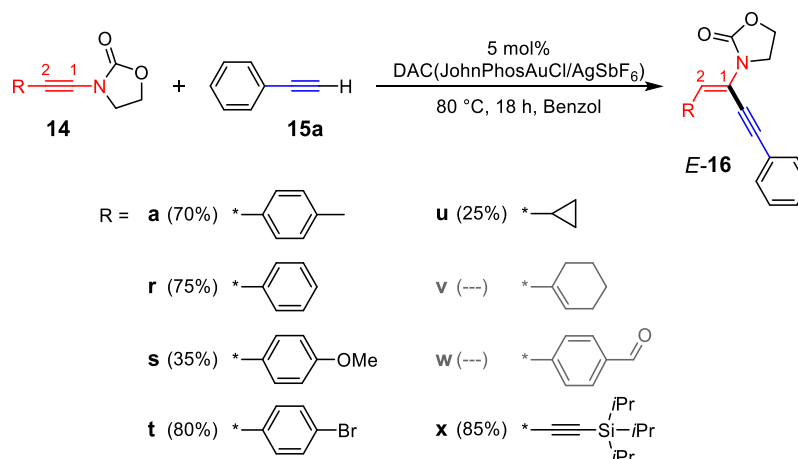
Auch die Position des Substituenten am Ring zeigt keinen großen Einfluss auf die Ausbeute. So zeigt der Vergleich von dem *para*-substituierten System *E-16c* mit dem *ortho*-substituierten System *E-16g* nur eine Senkung der Ausbeute um 10%. Besonders interessant ist hier, dass auch der Einsatz der Alkylacetylene **15j–l** zu einem selektiven Umsatz führt, wobei die entsprechenden Inenamide *E-16j–l* mit Ausbeuten bis zu 70% erhalten werden. Dabei konnten sowohl acyclische als auch cyclische Alkylreste verwendet werden. Auffällig ist hierbei, dass längeres Heizen bei der Reaktion des Cyclopropylacetylens (**15j**) mit dem Inamid **14a** zum Cyclisierungsprodukt **96** führt (siehe Schema 4.31). Nach vier Tagen bei 80 °C konnte das Naphthalin-Derivat **96** mit einer Ausbeute von 40% isoliert werden. Die Cyclisierung konnte nur für dieses System beobachtet werden, was darauf zurückzuführen ist, dass die Cyclopropylgruppe besonders gut kationische Ladungen stabilisiert.^[163]



Schema 4.31. Längeres Erhitzen der Gold-katalysierten Reaktion von **14a** mit **15j** führt zur Bildung des Cyclisierungsprodukts **96**.

Weiterhin ist für die vorliegende Hydroalkynylierung auch die Verwendung eines Silylacetylens **15n** möglich und führt mit 75% Ausbeute zur Bildung des gewünschten Produkts *E-16n*. Durch den Einsatz von terminalen Dialkinen **15o–p**, konnte sogar eine weitere Substanzklasse hergestellt werden, die 1-En-3,5-diine. Der Einsatz von TIPS-Diacetylen^[164] führte zur Bildung von *E-16o* mit einer Ausbeute von 90%. Die Umsetzung des Trityldiacetylens **31**, welches bereits bei der Gold-katalysierten Cyclisierung zu den Indenen und bei der Synthese der molekularen Feder zum Einsatz kam, lieferte hierbei mit 90% sogar die höchste Ausbeute an Additionsprodukt.

Im nächsten Schritt wurde der Arylrest am Inamid **14** variiert (siehe Schema 4.32). Die Synthese der Inamide erfolgte analog zu der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Synthese^[149] von **15a** ausgehend von den entsprechenden Bromacetylenen.



Schema 4.32. Anwendungsbreite der Gold-katalysierten Hydroalkynylierung der Inamide **14** mit dem Arylacetylen **15a**. Die Edukte **14** und **15a** wurden dabei in einem Verhältnis von 1:1.5 eingesetzt.^[4]

Ein Vergleich der Ausbeuten zeigt, dass die elektronischen Eigenschaften des Substituenten am Ring hier einen größeren Einfluss auf die Reaktion haben. Die Einführung einer elektronenschiebenden Methoxygruppe in *para*-Position führt zu einer Herabsetzung der Ausbeute auf 35% (**E-16s**). Hier war zwar ein vollständiger Umsatz des Inamids zu beobachten, allerdings ist bei der Reaktion ein Nebenprodukt entstanden, was sich aber nicht isolieren ließ (Abbildung 4.6b).

Da dem Nebenprodukt im ¹H-NMR-Spektrum aber neben einem neuen Signal für die Methoxygruppe ($\delta = 3.2$ ppm) und einem neuen Signal für die CH₂-Gruppe des Oxazolidinonrests ($\delta = 3.7$ ppm), auch ein Singulett im Bereich des olefinischen Protons ($\delta = 7.5$ ppm) zugeordnet werden kann, wurde zunächst vermutet, dass es sich hierbei ebenfalls um ein Additionsprodukt des terminalen Acetylens **15a** an das Inamid **14s** handelt. Um auszuschließen, dass es das *cis*-Additionsprodukt ist, wurde das Experiment nach der Vorschrift von Dwivedi *et al.*^[155] mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ und Triethylamin wiederholt. Hierbei wurde das *cis*-Addukt **Z-16s** erhalten (Abbildung 4.6a). Ein Vergleich des NMR-Spektrums von **Z-16s** mit dem des Nebenprodukts zeigt keine Übereinstimmung, was darauf schließen lässt, dass es sich bei dem Nebenprodukt nicht um das andere Isomer handelt (siehe Abbildung 4.6). Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass das C(sp)-Kohlenstoffatom von **15a** nicht an das C1-Atom des Inamids, sondern an das C2-Atom addiert wurde (für Nummerierung siehe Schema 4.32). Eine weitere Strukturaufklärung des Nebenprodukts erfolgte hier aber nicht, da das Nebenprodukt nicht isoliert werden konnte.

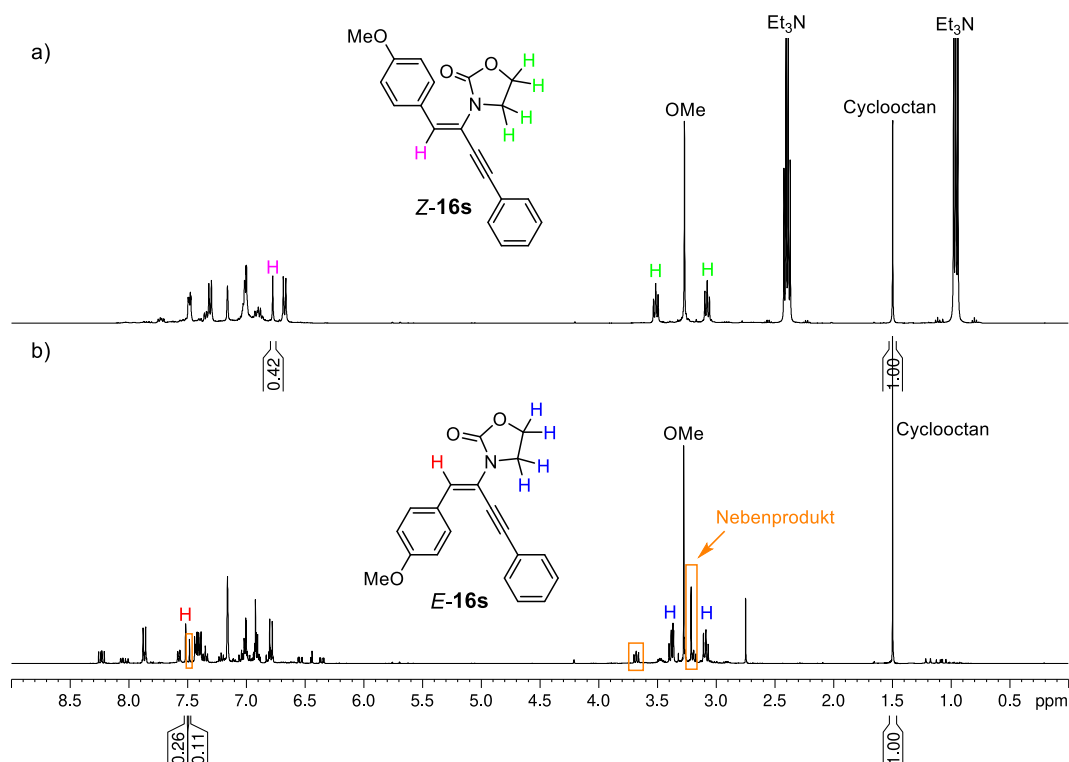
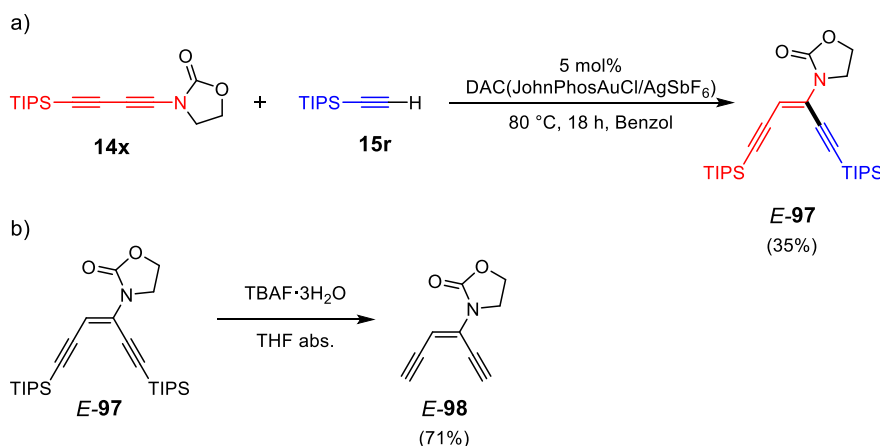


Abbildung 4.6. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **14s** (0.1 M) und **15a** (0.15 M) in $\text{Benzol-}d_6$ a) nach Zugabe von 10 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 2.5 eq Triethylamin nach 18 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und b) nach Zugabe von 5 mol% $\text{DAC}(\text{JohnPhosAuCl}/\text{AgSbF}_6)$ bei 80°C nach 18 h Reaktionszeit. In beiden Fällen wurde Cyclooctan als interner Standard verwendet.

Die weitere Betrachtung der Anwendungsbreite der Reaktion (Schema 4.32) zeigt, dass der Austausch der Methoxygruppe durch ein Wasserstoffatom oder einen elektronenziehenden Substituenten wie ein Bromatom zu einer starken Erhöhung der Ausbeute auf 75% für **E-16r** und 80% für **E-16t** führt. Ein stark elektronenziehender Rest wie beim Umsatz von **14w** hingegen führt zu einem unselektiven Umsatz und so zu keiner Isolierung des Produkts. Auch bei dem Einsatz eines Alkenyl-substituierten Inamids **14v** konnte kein Produkt isoliert werden, da hier kein Umsatz stattfand. Ein Alkyl-Substituent hingegen wurde toleriert, führte aber zu keinen hohen Ausbeuten (25%, **E-16s**). Auch hier sollte getestet werden, ob es möglich ist, Inamide mit Dialkineinheiten umzusetzen. Als erstes Testsystem wurde hier das Dialkin **14x** gewählt. Die Synthese erfolgte wieder entsprechend der Synthese der anderen Inamide, allerdings ausgehend vom bromierten 1-(Triisopropylsilyl)-1,3-butadiin.^[165] Der Gold(I)-katalysierte Umsatz mit **15a** führte dann wie erhofft zur Bildung des *trans*-Additionsprodukts. Auch hier kam es wieder zu Bildung eines Endiins (**E-16x**). Hierbei handelt es sich um ein 3-En-1,5-diin erhalten, welches

besonders interessant ist für weitere Folgereaktionen, da es als Edukt für wichtige C–C-Knüpfungsreaktionen wie die Bergman-Cyclisierung^[166-167] oder die Myers-Saito-Cyclisierung^[168-169] dienen kann. Zudem sind Endiine häufige Einheiten in Naturprodukten, die eine bemerkenswerte Antitumor-Aktivität aufweisen.^[170]

So sollte mit Hilfe der vorliegenden Reaktion ein Endiin mit zwei terminalen Alkineinheiten hergestellt werden. Die beiden terminalen Alkineinheiten könnten dann in einer Folgereaktion genutzt werden um das Endiin zum Beispiel über eine Sonogashira-Reaktion zu funktionalisieren. Es könnten Reste eingeführt werden, die zur Hemmung oder Aktivierung des Endiins für Cyclisierungsreaktionen wie der Bergman-Cyclisierung führen.^[171] Zudem bietet eine terminale Alkin-Einheit die Möglichkeit zur Bildung eines Gold-Acetylids, was eventuell für eine Gold(I)-katalysierte Bergman-Cyclisierung genutzt werden könnte.^[172]



Schema 4.33. a) Gold(I)-katalysierte Synthese des Endiins *E-97* und b) anschließende Entschützung zum terminalen Endiin *E-98*.

Eine Möglichkeit ist es hier über die Einführung von zwei Silyl-Schutzgruppen zu gehen, die dann in einer einfachen Entschützungsentfernt werden können. Dazu wurde das TIPS-geschützte Inamid **14x** mit TIPS-Acetylen (**15r**) und dem dualen Katalysator DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆) unter den Standard-Bedingungen umgesetzt. Wie erhofft bildete sich dabei das Endiin *E-97* (35%, Schema 4.33a). Die anschließende Entschützungsentfernung mit Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat in THF führte dann zur Bildung des terminalen Endiins *E-98* mit einer Ausbeute von 71%, gezeigt in Schema 4.33b.

Da die Struktur der erhaltenen Inenamide von den elektronischen Eigenschaften leicht an die in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Stilbene erinnert, wurden auch hier Schaltexperimente durchgeführt. Hierzu wurde das Inenamid *E-16r* untersucht. Die Bestrahlung der Probe in Benzol mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365\text{ nm}$ führte schon nach drei Minuten zur vollständigen Isomerisierung zum *Z*-Isomer *Z-16r* (siehe Schema 4.34a). Ein

eindeutiger Nachweis erfolgt hierbei über einen Vergleich der NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrum des über Pd-Katalyse^[155] hergestellten *Z*-Isomers des Inenamids, gezeigt in Abbildung 4.7. Hier ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Signale für die olefinischen Protonen des *E*- und des *Z*-Isomers stark unterscheiden. So liegt dieses Signal für das *E*-Isomer bei etwa $\delta = 7.6$ ppm, während das entsprechende Signal für das *Z*-Isomer bei etwa $\delta = 6.8$ ppm liegt. Die vorliegende Reaktion bietet somit den Zugang zu beiden Isomeren (*E*-**16r** und *Z*-**16r**). Eine *Z*→*E*-Isomerisierung mittels Bestrahlung war ebenfalls möglich. Dabei wurde Licht der Wellenlänge $\lambda = 295$ nm verwendet. Hier blieb jedoch auch nach längerer Bestrahlung ein Anteil des *Z*-Isomers zurück (vgl. Abbildung 7.17 im Anhang).

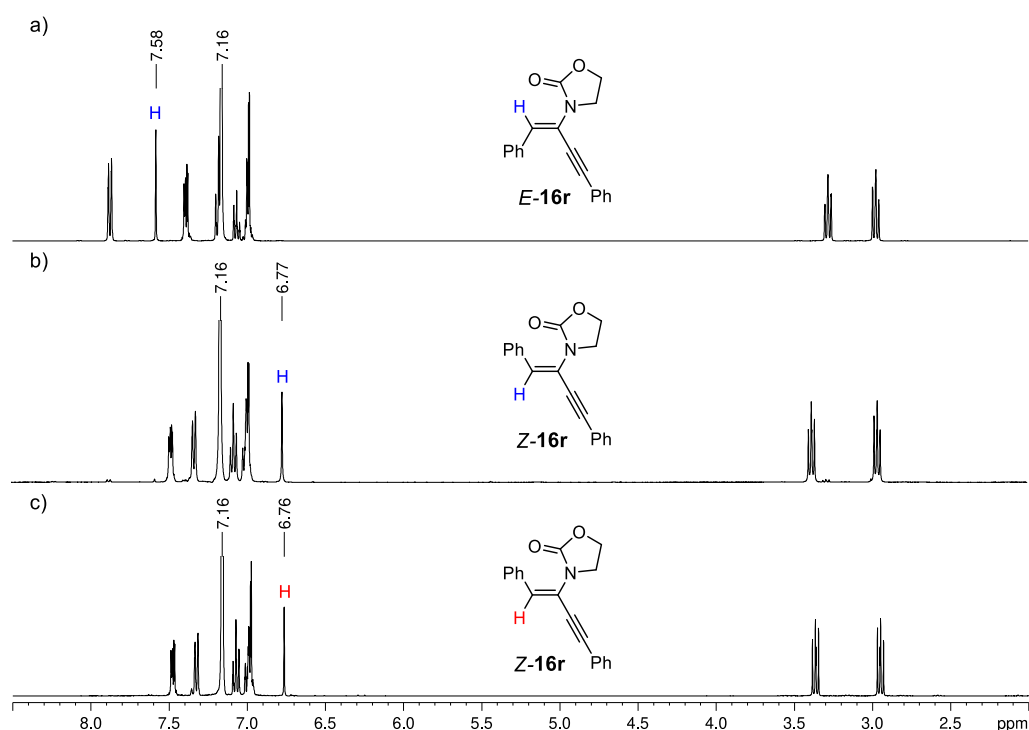
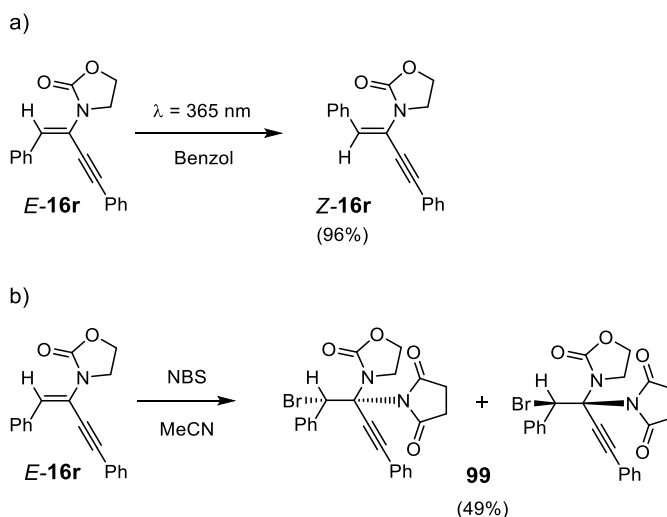


Abbildung 4.7. ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, Benzol-*d*₆) von a) *E*-**16r**, b) *E*-**16r** nach 3 min Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm und c) *Z*-**16r**.

Zusätzlich zur Isomerisierung konnte auch ein Beispiel zur Postfunktionalisierung der gebildeten Inenamide gezeigt werden. Der Umsatz mit NBS in Acetonitril führte zur Bildung der *cis*-Additionsprodukte **99**. Eine ähnliche Reaktion konnte bereits von Masson *et al.*^[173] beschrieben werden. Auch sie setzten Encarbamate mit NBS zu den entsprechenden 1,2-Bromaminalen um.

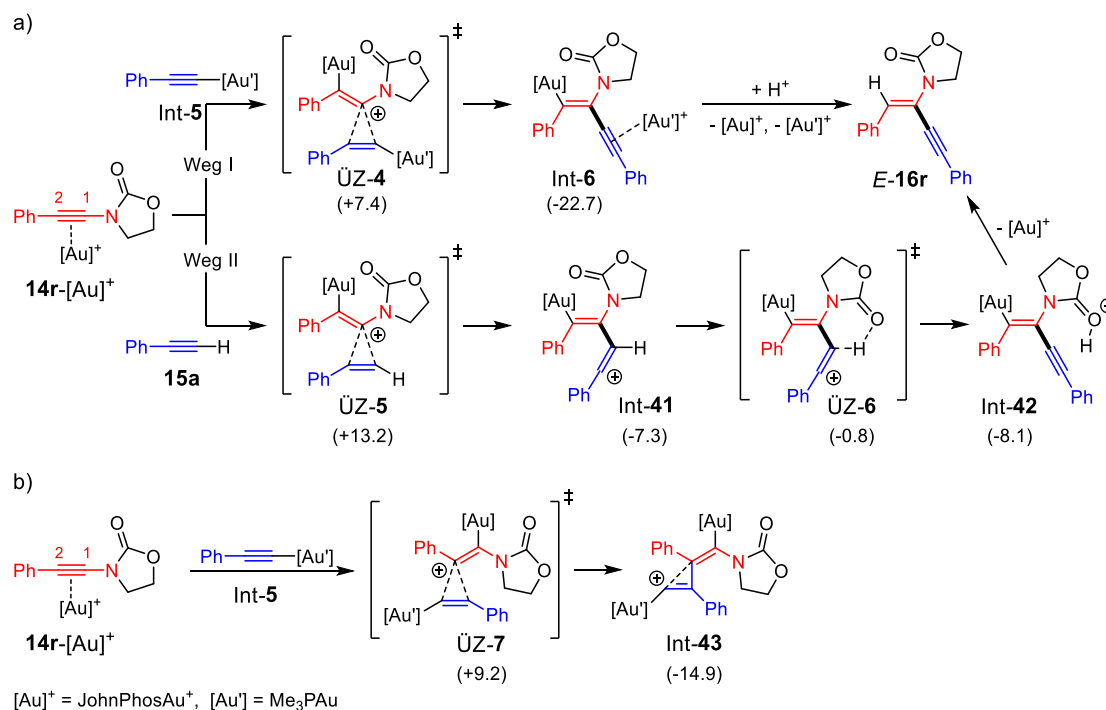


Schema 4.34. a) Isomerisierung des Inenamids *E*-**16r** durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ zu *Z*-**16r**. b) *cis*-Addition von NBS an *E*-**16r** in Acetonitril.

4.3.4 Mechanistische Untersuchungen

Im nächsten Schritt wurde der Mechanismus der Gold(I)-katalysierten Hydroalkynylierung der Inamide untersucht. Hierzu wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Als Modellsysteme wurden dabei das Inamid **14r** und das terminale Acetylen **15a** gewählt. Dabei wurden insgesamt drei verschiedene mögliche Reaktionswege miteinander verglichen, die alle zum gleichen Produkt, dem Inenamid *E*-**16r**, führen. Zum einen kann die Addition von Phenylacetylen am C1-Atom des Inamids erfolgen (Schema 4.35a), wobei zwischen dem Angriff eines Goldacetylids Int-**5** (Weg I, duale Gold(I)-Katalyse) und dem Angriff des terminalen Acetylens **15a** (Weg II, mono Gold(I)-Katalyse) unterschieden werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist die Addition von Phenylacetylen am C2-Atom des Inamids mit anschließender 1,2-Alkenyl-Umlagerung (Schema 4.35b). Um herauszufinden, welcher der vorgestellten Reaktionswege energetisch bevorzugt ist, wurden für die relevanten Intermediate Int und Übergangszustände ÜZ die freien Energien ΔG berechnet (siehe Schema 4.35, Werte in Klammern). Hierfür erfolgte zunächst die Geometrieoptimierung aller stationären Punkte mittels B3LYP-D3BJ. Für die Gold-Komplexe wurden der JohnPhos-Ligand (π -Komplex) und der PMe_3 -Ligand (σ -Komplex) gewählt. Anders als im Experiment wurde nicht für beide Systeme der JohnPhos-Ligand verwendet, da die Berechnungen von Systemen mit zwei Gold-Komplexen sehr zeitaufwendig sind. Analog zu den Rechnungen für die Gold-katalysierte Reaktion zu den Indenen, wurden auch hier für die geometrische Optimierung zwei verschiedene Basissätze verwendet. Für Au wurde def2-TZVP und für die leichten Elemente C, H, N, O und P wurde 6-31G(d) verwendet. Auch hier konnte

anhand der Frequenzanalyse für jeden stationären Punkt gezeigt werden, dass alle Übergangszustände genau eine imaginäre Frequenz haben, während die anderen Strukturen keine aufweisen. Im nächsten Schritt erfolgte die Berechnung der Energien der stationären Punkte mittels B3LYP-D3BJ(SMD). Für Au wurde wieder def2-TZVP als Basissatz genutzt, während für C, H, N, O und P diesmal 6-311++G(d,p) verwendet wurde.



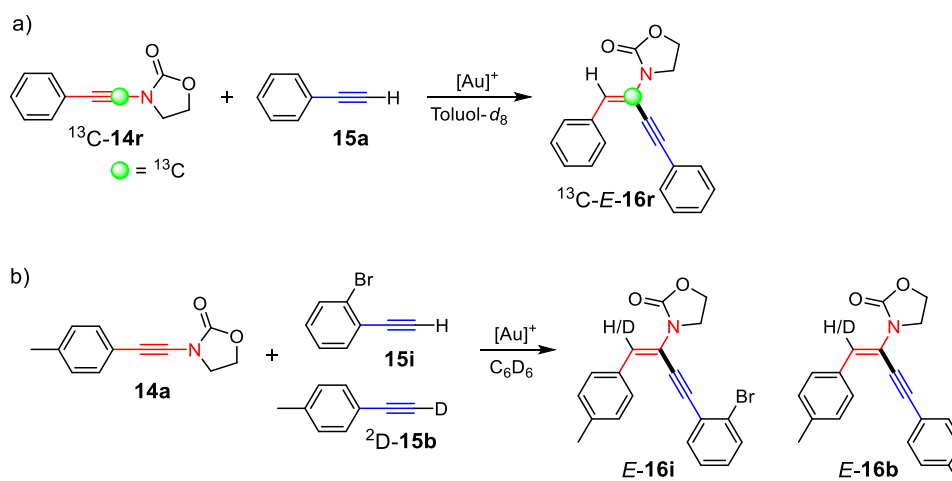
Schema 4.35. Mögliche Wege für den Mechanismus der Gold-katalysierten Addition von **15a** an den π -aktivierten Gold-Komplex **14r**-[Au]⁺. Die freien Energien (ΔG) der Übergangszustände ÜZ und Intermediate Int sind relativ zu den van der Waals Komplexen in kcal/mol angegeben (Werte in den Klammern). Die Berechnung der ΔG -Werte erfolgte mittels B3LYP-D3BJ(SMD).^[4]

Zunächst erfolgt ein Vergleich der beiden möglichen Reaktionswege für den Angriff am C1-Atom des Inamids (Schema 4.35a). Beide Wege starten mit der Bildung des π -aktivierten Gold-Komplexes **14r**-[Au]⁺. Bei Reaktionsweg I erfolgt zunächst der Angriff des Goldacetylids Int-5, was zur Bildung des π -Komplexes Int-6 führt. Durch die anschließende Dekomplexierung und Protodesaurierung wird in nur zwei Schritten das Produkt **E-16r** gebildet. Der Reaktionsweg II hingegen verläuft über mehr Stufen. Hier kommt es analog zu Reaktionsweg I im ersten Schritt zur Bildung des π -Gold-Komplexes **14r**-[Au]⁺, welcher dann aber nicht von dem Goldacetylid, sondern von dem terminalen Acetylen **15a** angegriffen wird, was zur Bildung des Vinylkations Int-41 führt. Dieses Vinylkation kann dann über Tautomerisierung stabilisiert werden. Es bildet sich das

Zwischenprodukt Int-**42**, in welchem das Proton am Carbonyl-Sauerstoffatom des Oxazolidinon-Rings gebunden ist. Durch Protodesaurierung erfolgt dann auch hier die Bildung des Produkts *E*-**16r**. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien der möglichen Reaktionswege I und II zeigt, dass in beiden Fällen die Addition des Alkins Int-**5** bzw. **15a** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Dabei beträgt die Aktivierungsenergie für die Bildung von ÜZ-**4** +7.4 kcal/mol (Weg I), während die Aktivierungsenergie für die Bildung von ÜZ-**5** +13.2 kcal/mol (WegII) beträgt. Somit sollte der Mechanismus über die duale Gold-Katalyse (Weg I) energetisch klar bevorzugt sein ($\Delta\Delta G = 5.8$ kcal/mol, vgl. ÜZ-**4** mit ÜZ-**5**).

Da bei der vorliegenden Hydroalkynylierung grundsätzlich auch ein Angriff des Goldacetylids am C1-Atom und eine anschließende Umlagerung denkbar sind, wurden auch hier für den relevanten Schritt die freien Energien berechnet (Schema 4.35b). Ein ähnlicher Mechanismus konnte bereits für die Haloalkynylierung von Arylacetylenen beobachtet werden.^[119] Ein Vergleich der Aktivierungsenergien zeigt, dass der Mechanismus über den Angriff am C1-Atom begünstigt ist. So weist der Angriff am C2-Atom eine Aktivierungsbarriere von +9.2 kcal/mol (ÜZ-**7**) auf, welche um +1.8 kcal/mol höher liegt als die Barriere für den Angriff an C1 (ÜZ-**4**).

Um den Mechanismus, der laut den quantenchemischen Rechnungen bevorzugt stattfindet, auch experimentell nachzuweisen, wurden NMR-Experimente mit ²D- und ¹³C-markierten Edukten durchgeführt (siehe Schema 4.36).



Schema 4.36. Isotopen-Markierungsexperimente, die zur Aufklärung des Mechanismus durchgeführt wurden. a) $[Au]^+ = [JohnPhosAu(NCMe)]SbF_6$ und b) $[Au]^+ = (JohnPhosAuCl/AgSbF_6)$.^[4]

Im ersten Schritt sollte nachgewiesen werden, dass der Angriff des terminalen Alkins am C1-Atom stattfindet. Dafür wurde zunächst das am C1-Atom ¹³C-markierte Inamid ¹³C-**14r**

hergestellt (vgl. Schema 4.36a). Dies erfolgte ausgehend vom ^{13}C -markierten Phenylacetylen, welches unter den Standardbedingungen bromiert wurde.^[26] Das ^{13}C -markierte Phenylbromacetylen^[174] konnte dann wieder nach der Vorschrift von Skrydstrup *et al.*^[149] mit Oxazolidinon, 1,10-Phenanthrolin, Kupfersulfat-Pentahydrat und Kaliumphosphat zum entsprechenden Inamid ^{13}C -**14r** umgesetzt werden. Schließlich konnte dann das ^{13}C -markierte Inamid ^{13}C -**14r** mit Phenylacetylen **15a** und [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ in Toluol-*d*₈ umgesetzt werden (siehe Abbildung 4.8).

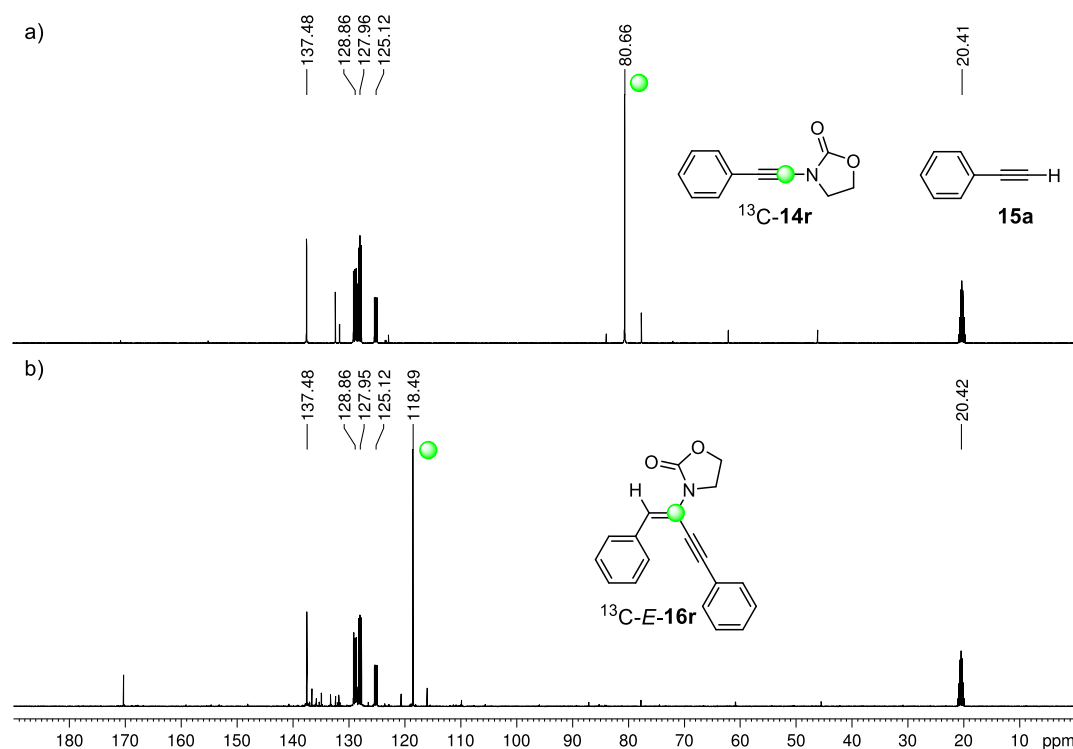


Abbildung 4.8. ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) des ^{13}C -markierten Inamids ^{13}C -**14r** (0.1 M, 1 eq) und des terminalen Acetylens **15a** (1.5 eq) in Toluol-*d*₈ vor (a) und nach (b) Zugabe von 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆ bei 100 °C nach 24 h Reaktionszeit.^[4]

Es erfolgte eine genaue Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale des Produkts ^{13}C -**E-16r** mittels 2D-NMR-Spektroskopie. Das ^{13}C -markierte Kohlenstoffatom ist auch im Produkt immer noch am Stickstoffatom gebunden, was zeigt, dass im Gegensatz zur Haloalkynylierung keine Umlagerung stattgefunden hat. Zudem ist auch der Alkynylrest an dem ^{13}C -markierten *sp*-Kohlenstoffatom gebunden, was die Vermutung bestätigt, dass der Angriff am C1-Atom erfolgt (Schema 4.35a).

Um nun im nächsten Schritt auch noch den Mechanismus über die mono Gold-Katalyse (Weg II in Schema 4.35a) auszuschließen, wurde das Inamid **14a** mit 0.5 eq des

^2D -markierten Acetylen $^2\text{D-15b}$ und 0.5 eq des unmarkierten Acetylen 15i mit JohnPhosAuCl/AgSbF₆ in Benzol zu den entsprechenden Produkten $E-16\text{b}$ und $E-16\text{i}$ umgesetzt (Schema 4.36b). Falls der Mechanismus wie in Schema 4.35a für Weg II beschrieben stattfindet, müsste das bei der Protodesaurierung übertragene Proton mit hoher Wahrscheinlichkeit intramolekular übertragen werden (ausgehend von Int-**42**, Schema 4.35a). In Produkt $E-16\text{b}$ müssten somit an olefinischer Stelle überwiegend ^2D -Atome vorliegen, während $E-16\text{i}$ hauptsächlich ^1H -Atome besitzen müsste.

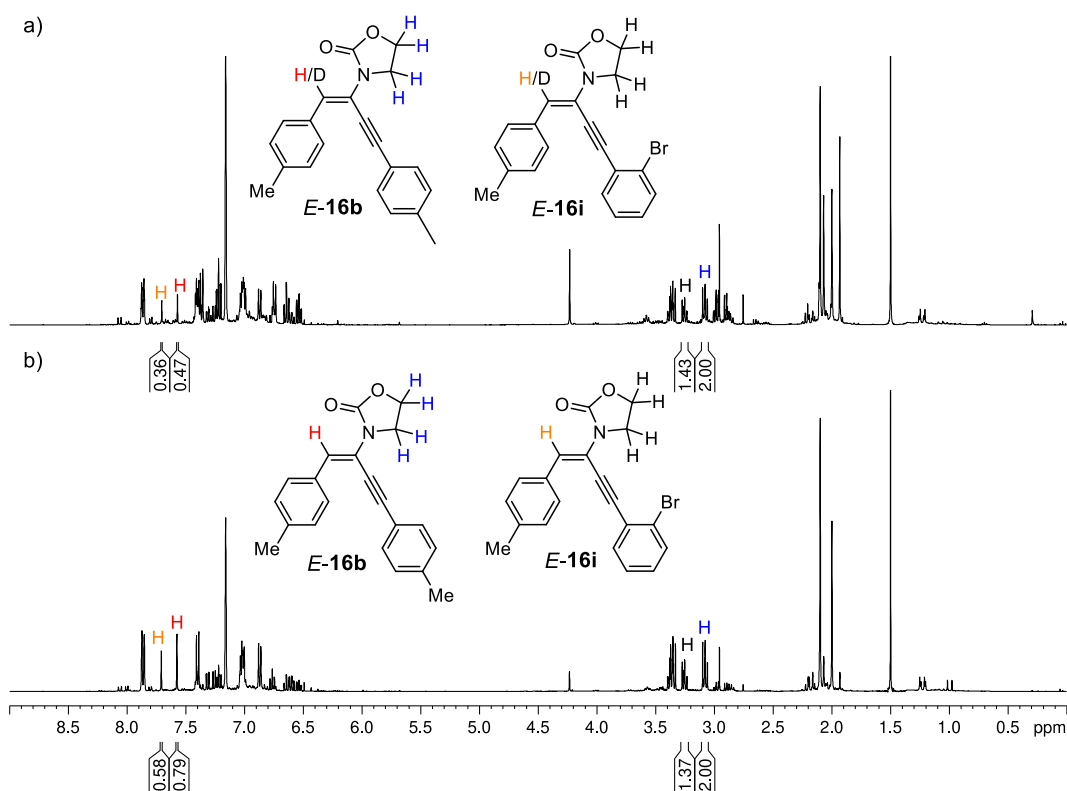
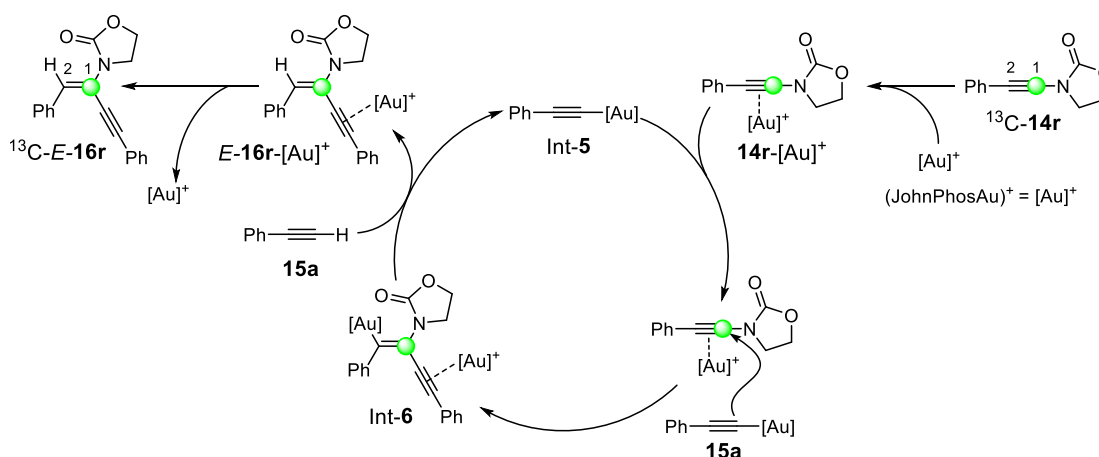


Abbildung 4.9. a) ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von 14a (0.1 M, 1 eq), 15i (0.5 eq) und $^2\text{D-15b}$ (0.5 eq) in Benzol- d_6 nach der Zugabe von 5 mol% JohnPhosAuCl und 10 mol% AgSbF₆ nach 24 h Reaktionszeit bei 80 °C. b) ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) für die gleiche Reaktion, wobei 15b nicht ^2D -markiert ist.

Ein Blick auf die bei den ^1H -NMR-Experimenten tatsächlich erhaltenen Produkte zeigt jedoch, dass beide Verbindungen sowohl ^2D - als auch ^1H -Atome an der Doppelbindung aufweisen (Abbildung 4.9, oben). Um zu berücksichtigen, dass es bei den Integralen im NMR-Spektrum immer zu gewissen Schwankungen kommen kann, wurde die Reaktion auch mit dem nichtmarkierten terminalen Acetylen 15b unter den sonst gleichen Bedingungen wiederholt (Abbildung 4.9, unten). So wird beispielsweise für das Produkt $E-16\text{i}$ für die Integrale der CH_2 -Gruppen und des olefinischen Protons kein Verhältnis von

2:1 erhalten, sondern ein Verhältnis von 2:0.85. Um diesen Fehler zu berücksichtigen, wurden zur Berechnung des Verhältnisses an deuteriertem und nicht-deuteriertem Produkt, die Integrale des Markierungsexperiments auf die des Vergleichsexperiments referenziert. Für beide Produkte wird ein Verhältnis von 41:59 für $^2\text{D}:^1\text{H}$ erhalten. Eine intramolekulare Übertragung des Protons ist somit unwahrscheinlich, was analog zu den quantenchemischen Rechnungen für den dual-katalysierten Mechanismus spricht (Schema 4.35a, Weg I).

In Anlehnung an die bei den Rechnungen und Markierungsexperimenten erhaltenen Ergebnisse kann somit beispielhaft für die Hydroalkynylierung von Inamid ^{13}C -**14r** mit Phenylacetylen (**15a**) der in Schema 4.37 gezeigte Katalysezyklus formuliert werden. Im ersten Schritt kommt es zur π -Aktivierung der Dreifachbindung des Inamids ^{13}C -**14r**, sodass der dabei gebildete π -Komplex **14r**-[Au] $^+$ von dem Goldacetylid Int-5 (σ -Aktivierung) nucleophil angegriffen werden kann. Es kommt zur Bildung von π -Komplex Int-6, welcher durch Protodesaurierung zu π -Komplex *E*-**16r**-[Au] $^+$ weiterreagiert. Phenylacetylen dient hier als Protonenquelle und wird zeitgleich zum Goldacetylid Int-5 umgesetzt, welches dann erneut im Katalysezyklus zum Einsatz kommt. Im letzten Schritt kommt es zur Dekomplexierung und es bildet sich das Produkt ^{13}C -*E*-**16r**.



Schema 4.37. Katalysezyklus für die duale Gold-katalysierte Hydroalkynylierung von Inamid ^{13}C -**14r**.^[4]

4.4 Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass der Umsatz von nichtkonjugierten Halogenacetylenen, anders als der Umsatz von konjugierten Systemen, nicht zu den Additions- oder Dimerisierungsprodukten führt, sondern ausschließlich zur Bildung der Cyclisierungsprodukte. Dabei konnten sowohl halogenierte als auch terminale

Tritylacetylene Gold-katalysiert zu den entsprechenden Indenen umgesetzt werden. Insgesamt konnten 15 verschiedene Indene mit Ausbeuten bis zu 83% generiert werden. Die Untersuchung des Mechanismus über quantenchemische Rechnungen hat gezeigt, dass es anders als bei den sonst üblichen Gold(I)-katalysierten Reaktionen von Halogenacetylenen nicht zur Bildung eines Haloniumions kommt.^[119] Stattdessen findet eine 1,2-Aryl-Umlagerung und eine anschließende Friedel-Crafts-ähnliche Cyclisierung statt. Die große Bandbreite der Reaktion und die einfache Synthese macht die vorliegende Cyclisierungsreaktion zu einem attraktiven Werkzeug für den Aufbau cyclischer Systeme. Zudem bietet der Erhalt des Halogenatoms während der Reaktion die Möglichkeit zu weiteren Funktionalisierungen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch Inamide mittels Gold(I)-Katalyse umgesetzt werden können. Dazu wurden Oxazolidinon-substituierte Inamide mit terminalen Alkinen umgesetzt, wobei es zur Hydroalkynylierungsreaktion des Inamids kam. Hydroalkynylierungen von Alkinen konnten bisher nur selten Gold-katalysiert beschrieben werden, weshalb die Reaktion besonders interessant ist. Anders als bei der analogen Palladium-katalysierten Reaktion, wurde hier stereoselektiv das entsprechende *trans*-Addukt erhalten. Mechanistische Untersuchungen über Isotopen-Markierungsexperimente und quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass die Reaktion dual katalysiert stattfindet. Ebenfalls interessant ist die Möglichkeit der Photoisomerisierung der Inenamide, die neben der Synthese der *E*-Isomere auch den Zugang zu den *Z*-Isomeren ermöglicht.

Insgesamt konnten 22 verschiedene Inenamide mit Ausbeuten bis zu 90% hergestellt werden. Dabei konnten auch Endiine generiert werden, die für weitere Umsetzungen wie die Bergman- oder Myers-Saito-Cyclisierung verwendet werden könnten. So können in einigen Arzneistoffen, die zur Krebstherapie genutzt werden, solche Endiin-Einheiten gefunden werden. Diese durchlaufen Cyclisierungsreaktionen, in denen hochreaktive 1,4-Biradikale gebildet werden, die sie zu biologisch aktiven Spezies machen.^[170]

Interessant wäre auch hier in zukünftigen Experimenten die Anwendungsbreite zu testen und die weitere Umsetzung sowie Photoisomerisierung zu untersuchen. Von besonderem Interesse ist dabei, ob eine Schaltung des *E*-Isomers des Endiins zum *Z*-Isomer möglich ist, was dazu führen würde, dass das System für weitere Cyclisierungsreaktionen deaktiviert wäre. Falls eine Rückschaltung durch Bestrahlung mit Licht möglich ist, könnte das Endiin dann gezielt wieder aktiviert werden. Zudem wäre auch die Untersuchung einer möglichen Gold(I)-katalysierten Bergman-Cyclisierung von besonderem Interesse.

5 Präparativer Teil

5.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien stammen von den Firmen *Fluka*, *Sigma-Aldrich*, *Fisher Chemicals*, *TCI Chemicals*, *ABCR*, *Appli-Chem*, *Carbolution Chemicals*, *Roth* und *Acros Organics* und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden für die Synthesen und Aufreinigungen in *p.a.*-Qualität eingesetzt und bei Bedarf nach den gängigen Verfahren getrocknet.

5.2 Verwendete Methoden

5.2.1 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM®-DC-Fertigfolien (SIL G/UV₂₄₅, oder ALOX N/UV₂₄₅ mit Fluoreszenzindikator) von der Firma *Macherey Nagel* verwendet. Für die Detektion wurde UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm eingesetzt.

5.2.2 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (40–63 µm, 230–400 mesh) der Firma *Macherey Nagel* oder basisches Aluminiumoxid (Brockmann I, 50–200 µm, 90A) der Firma *Thermo Scientific* eingesetzt. Als Träger wurde hierbei das Kieselgur-Markenprodukt Celite® von der Firma *Fluka* verwendet. Das Volumenverhältnis des verwendeten Eluentengemisches ist bei der jeweiligen Synthesevorschrift mit angegeben.

5.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte mit einem *Jasco V-550* Spektrophotometer in Dichlormethan oder Methanol. Die Extinktionskoeffizienten ϵ [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹] der Absorptionsmaxima sind jeweils als dekadischer Logarithmus angegeben.

5.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einer *BÜCHI B-540* Schmelzpunktbestimmungsapparatur in einer offenen Kapillare.

5.2.5 Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der gezeigten Kernresonanzspektren (^1H und ^{13}C) erfolgte mit Geräten der Marke *Bruker* (Typen: *Avance HD 600*, *Avance NEO 400*, *Avance DRX 500*). Als interner Standard wurde jeweils das Lösungsmittelsignal verwendet. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ ist in ppm und bezieht sich auf das Signal der Protiumverunreinigung des deuterierten Lösungsmittels (CDCl_3 , ^1H : 7.26 ppm, ^{13}C : 77.16 ppm; CD_3CN , ^1H : 1.94 ppm, ^{13}C : 118.26 ppm; C_6D_6 : ^1H : 7.16 ppm, ^{13}C : 128.06 ppm; CD_2Cl_2 , ^1H : 5.32 ppm, ^{13}C : 53.84 ppm; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: ^1H : 2.50 ppm, ^{13}C : 39.52 ppm). Die Messung der Proben erfolgte bei Raumtemperatur, falls nicht anders angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte über die Aufnahme zweidimensionaler NMR-Spektren ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY). Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgte in Hertz. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -breitbandentkoppelt.

Für die Beschreibung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

^1H -NMR:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
br s	breites Singulett
m	Multiplett

^{13}C -NMR

p	primäres Kohlenstoffatom
s	sekundäres Kohlenstoffatom
t	tertiäres Kohlenstoffatom
q	quartäres Kohlenstoffatom
d	Dublett
ar	aromatisch
alkin	alkinisch
ali	aliphatisch

5.2.6 Infrarot-Spektroskopie

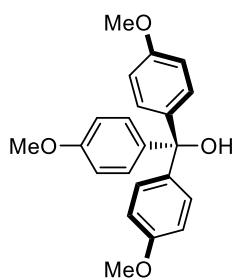
Die Infrarot-Spektren wurden mit einem *Varian 3100* FT-IR-Spektrometer (*Excalibur Series*) aufgenommen. Die Angabe der charakteristischen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ ist in cm^{-1} .

5.2.7 Massenspektrometrie

Die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit einem *Bruker BioTOF III* Flugzeit Massenspektrometer mit Elektrosprayionisation (ESI) oder einem *Thermo Fisher Scientific Exactive™ Plus Orbitrap* Massenspektrometer mit APCI aufgenommen.

5.3 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer durchgeführt. Für die Berechnungen wurden die Programmpakete *Maestro*^[175] und *Gaussian 16*^[176] verwendet. Für die Visualisierung der Strukturen wurde das Programm *GaussView 6.0.16*^[177] verwendet.

Tritylalkohol **80c****80c**

$C_{22}H_{22}O_4$
350.41 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]
4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (1 M in THF) (78c)	33.00	6.99	211.95	2.0	33.0
4,4'-Dimethoxybenzophenon (79c)	16.50	4.00	242.27	1.0	
THF abs.					30.0

Die Synthese von **80c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP1**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 8:2, R_f -Wert: 0:39).

Ausbeute: 96% (15.78 mmol, 5.53 g)

Habitus: brauner Feststoff

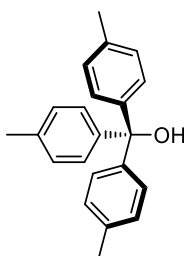
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.50–7.46 (m, 6 H, C_{ar}H), 6.98–6.94 (m, 6 H, C_{ar}H), 3.84 (s, 9 H, OCH_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

158.8 (q, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_3$), 133.6 (q, C_{ar}), 127.9 (t, C_{ar}), 114.3 (t, C_{ar}), 55.5 (p, OCH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[178]

Tritylalkohol **80d****80d**

$C_{22}H_{22}O$
302.42 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]
4-Methylphenylmagnesiumbromid (0.5 M in THF) (78d)	23.78	4.65	195.34	2.0	47.6
4,4'-Dimethylbenzophenon (79d)	11.89	2.50	210.28	1.0	
THF abs.					10.0

Die Synthese von **80d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP1**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1, R_f -Wert: 0:22).

Ausbeute: 90% (10.65 mmol, 3.22 g)

Habitus: hellgelber Feststoff

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

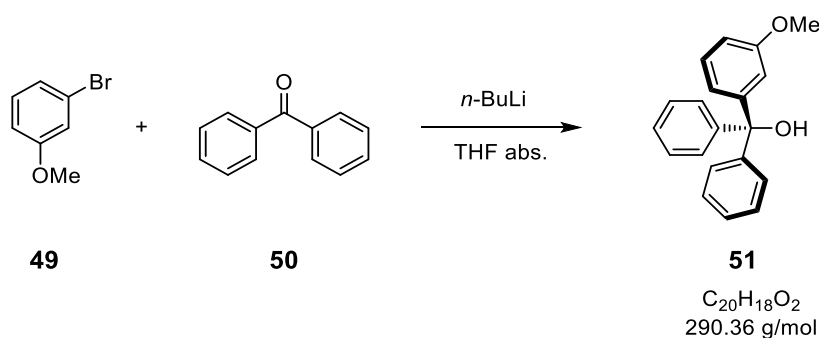
7.17–7.15 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 7.12–7.09 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 2.69 (s, 1 H, OH), 2.34 (s, 9 H, CH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

144.5 (q, $C_{ar}CH_3$), 136.9 (q, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 127.9 (t, C_{ar}), 81.8 (q, COH), 21.2 (p, CH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[128]

Tritylalkohol 51



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
3-Bromanisol (49)	26.73	5.00	187.04	1.0	3.4	1.477
Benzophenon (50)	26.73	4.87	182.22	1.0		
<i>n</i>-BuLi (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	29.40		64.06	1.1	11.8	
THF abs.					80.0	

Durchführung:

3-Bromanisol (**49**) wird in 50 mL THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu der gekühlten Lösung wird langsam *n*-BuLi zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird Benzophenon (**50**) in 30 mL THF zugegeben und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Nacht Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch mit Wasser in einen Scheidetrichter überführt, wo die Phasen separiert werden. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wird das Produkt aus *n*-Hexan/Diethylether (7:3) umkristallisiert. Das kristalline Produkt wird mit eisgekühltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 87% (23.38 mmol, 6.79 g)

Habitus: hellbrauner Feststoff

 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

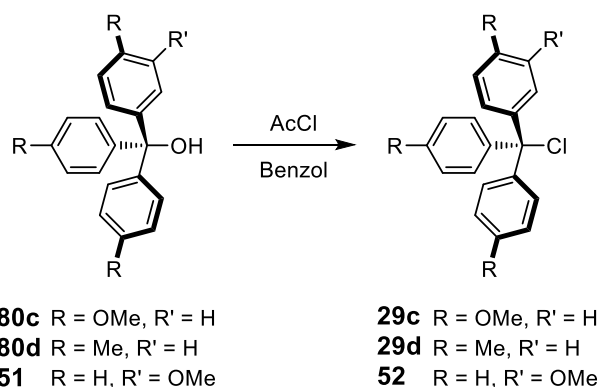
7.30–7.23 (m, 10 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.21–7.18 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.86 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.81–6.78 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 2.79 (s, 1 H, OH).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

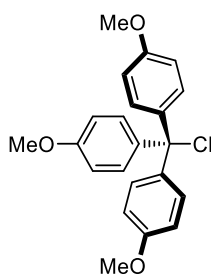
159.4 (q, C_{ar}OCH₃), 148.6 (q, C_{ar}), 146.9 (q, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.1 (t, C_{ar}), 128.0 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 120.7 (t, C_{ar}), 114.1 (t, C_{ar}), 112.6 (t, C_{ar}), 82.1 (q, COH), 55.3 (p, OCH₃).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[88]

5.4.1.2 Tritylchloride 29c–d und 52

**Allgemeine Vorschrift GP2:**

Der entsprechende Tritylalkohol wird unter Argon in Benzol gelöst und mit Acetylchlorid versetzt oder in reinem Acetylchlorid vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum vollständigen Umsatz bei 80 °C zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden das Lösungsmittel und das Acetylchlorid am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in etwa 15 mL Toluol aufgenommen und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Dieser Vorgang wird noch zweimal mit Toluol und einmal mit *n*-Hexan wiederholt. Das Produkt wird im nächsten Schritt ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Tritylchlorid **29c****29c**

$C_{22}H_{21}ClO_3$
368.86 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
80c	17.35	6.08	350.41	1.0		
Acetylchlorid	173.50	13.62	78.49	10.0	12.4	1.10
Benzol					45.0	

Die Synthese von **29c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP2**. Zudem wird das Produkt mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute: 77% (13.39 mmol, 4.94 g)

Habitus: roter Feststoff

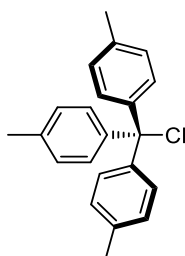
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.19–7.15 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 6.85–6.81 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 3.80 (s, 9 H, OCH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.7 (q, $C_{ar}OCH_3$), 139.8 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 113.3 (t, C_{ar}), 81.3 (q, CCl), 55.4 (p, OCH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[134]

Tritylchlorid **29d****29d**

$C_{22}H_{21}Cl$
320.86 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	V [mL]
80c	4.96	1.50	302.42	
Acetylchlorid				11

Die Synthese von **29d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP2**. Zudem wird das Produkt mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute: 62% (3.08 mmol, 930 mg)

Habitus: weißer Feststoff

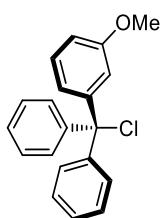
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.17–7.08 (m, 12 H, $C_{ar}H$), 2.35 (s, 9 H, CH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

142.8 (q, $C_{ar}CH_3$), 137.6 (q, C_{ar}), 129.7 (t, C_{ar}), 128.5 (t, C_{ar}), 81.8 (q, CCl), 21.2 (p, CH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[179]

Tritylchlorid 52**52**

$C_{20}H_{17}ClO$
308.81 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	V [mL]
51	7.85	2.28	290.36	
Acetylchlorid				8

Die Synthese von **52** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP2**.

Ausbeute: 97% (7.61 mmol, 2.35 g)

Habitus: hellbrauner Feststoff

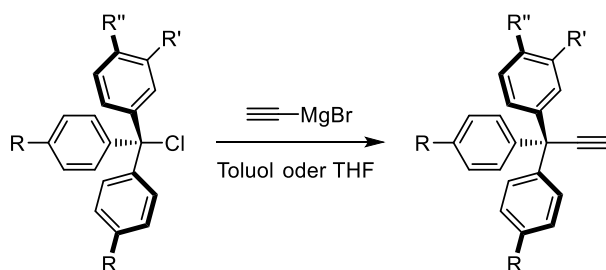
 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.30–7.21 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 7.20–7.17 (m, 1 H, $C_{ar}H$), 6.87–6.75 (m, 3 H, $C_{ar}H$), 3.72 (s, 3 H, OCH_3).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

159.2 (q, $C_{ar}OCH_3$), 146.9 (q, C_{ar}), 145.3 (q, C_{ar}), 129.8 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 127.9 (t, C_{ar}), 127.9 (t, C_{ar}), 122.4 (t, C_{ar}), 116.1 (t, C_{ar}), 113.2 (t, C_{ar}), 81.4 (q, CCl), 55.4 (p, OCH_3).

Die Synthese von **52** konnte bereits in der Literatur beschrieben werden.^[88]

5.4.1.3 Tritylacetylene **7a–d** und **100**

29 a R = H, R' = H, R'' = OMe
b R = H, R' = H, R'' = H
c R = OMe, R' = H, R'' = OMe
d R = Me, R' = H, R'' = Me

52 R = H, R' = OMe, R'' = H

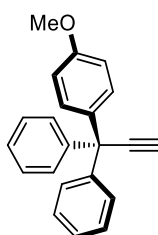
7 a R = H, R' = H, R'' = OMe
b R = H, R' = H, R'' = H
c R = OMe, R' = H, R'' = OMe
d R = Me, R' = H, R'' = Me

100 R = H, R' = OMe, R'' = H

Allgemeine Vorschrift GP3:

Zunächst wird das jeweilige Tritylchlorid **29** oder **52** (1.0 eq) in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und die Apparatur abwechselnd dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Ethynylmagnesiumbromid (2.0 eq) mittels Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach vollständigem Umsatz erfolgt bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Tritylacetylen 7a



7a

$C_{22}H_{18}O$
298.39 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
29a	8.10	2.50	308.81	1.0	
Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF)	16.20		129.24	2.0	32.4
Toluol					140.0

Die Synthese von **7a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP3**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 2:1, R_f -Wert: 0.40).

Ausbeute: 97% (7.84 mmol, 2.34 g)

Habitus: hellgelber Feststoff

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

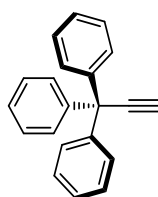
7.29–7.21 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 7.17–7.14 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 6.82–6.79 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 2.68 (s, 1 H, $C_{alkin}H$).

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.5 (q, $C_{ar}OCH_3$), 145.2 (q, C_{ar}), 137.1 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.1 (t, C_{ar}), 127.0 (t, C_{ar}), 113.5 (t, C_{ar}), 90.1 (q, C_{alkin}), 73.3 (q, C_{alkin}), 55.4 (p, OCH_3), 55.0 (q, $(Ar)_3C$).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[73]

Tritylacetylen **7b**

**7b**

$C_{21}H_{16}$
268.36 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
29b	1.79	500	278.78	1.0	
Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF)	3.58		129.24	2.0	7.2
Toluol					30.0

Die Synthese von **7b** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP3**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 2:1, R_f -Wert: 0.58).

Ausbeute: 97% (1.73 mmol, 465 mg)

Habitus: gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

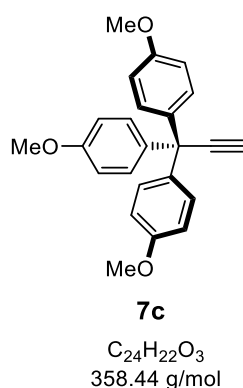
7.30–7.27 (m, 15 H, $C_{ar}H$), 2.72 (s, 1 H, $C_{alkin}H$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

144.9 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 89.9 (q, C_{alkin}), 73.6 (t, C_{alkin}), 55.6 (q, $(Ar)_3C$).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[180]

Tritylacetylen **7c**



Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
29c	8.13	3.00	368.86	1.0	
Ethynylmagnesiumbromid (0.5 m in THF)	16.26		129.24	2.0	32.5
THF					50.0

Die Synthese von **7c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP3**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 8:1, R_f -Wert: 0.18).

Ausbeute: 45% (3.65 mmol, 1.31 g)

Habitus: brauner Feststoff

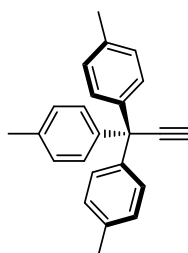
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.19–7.15 (m, 6 H, C_{ar}H), 6.83–6.80 (m, 6 H, C_{ar}H), 3.79 (s, 9 H, OCH_3), 2.67 (s, 1 H, C_{alkin}H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

158.5 (q, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_3$), 137.7 (q, C_{ar}), 130.1 (t, C_{ar}), 113.4 (t, C_{ar}), 90.5 (q, C_{alkin}), 72.9 (t, C_{alkin}), 55.4 (p, OCH_3), 53.6 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[134]

Tritylacetylen **7d****7d**

$C_{24}H_{22}$
310.44 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
29d	6.54	2.10	320.86	1.0	
Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF)	13.08		129.24	2.0	26.2
THF					21.0

Die Synthese von **7d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP3**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 50:1, R_f -Wert: 0.27).

Ausbeute: 76% (4.99 mmol, 1.55 g)

Habitus: hellgelber Feststoff

 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

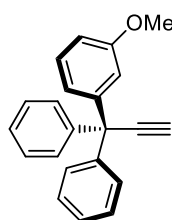
7.16–7.14 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 7.09–7.07 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 2.66 (s, 1 H, $C_{alkin}H$), 2.33 (s, 9 H, CH_3).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

142.3 (q, $C_{ar}CH_3$), 136.5 (q, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 90.3 (q, C_{alkin}), 73.1 (t, C_{alkin}), 54.6 (q, $(Ar)_3C$), 21.1 (p, CH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[134]

Tritylacetylen **100**

**100**

$C_{22}H_{18}O$
298.39 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
52	8.10	2.50	308.81	1.0	
Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF)	16.20		129.24	2.0	32.4
Toluol					80.0

Die Synthese von **100** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP3**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 2:1, R_f -Wert: 0.36).

Ausbeute: 73% (5.93 mmol, 1.77 g)

Habitus: hellgelber Feststoff

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

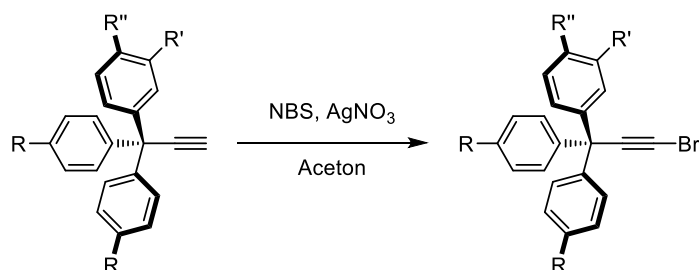
7.28–7.21 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 7.20–7.17 (m, 1 H, $C_{ar}H$), 6.86–6.85 (m, 1 H, $C_{ar}H$), 6.82–6.80 (m, 1 H, $C_{ar}H$), 6.79–6.77 (m, 1 H, $C_{ar}H$), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 2.68 (s, 1 H, $C_{alkin}H$).

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

159.5 (q, $C_{ar}OCH_3$), 146.5 (q, C_{ar}), 144.8 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 121.9 (t, C_{ar}), 115.6 (t, C_{ar}), 112.1 (t, C_{ar}), 89.8 (q, C_{alkin}), 73.6 (t, C_{alkin}), 55.6 (q, $(Ar)_3C$), 55.3 (p, OCH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[88]

5.4.1.4 Tritylbromacetylene 6a–d und 101



7 a R = H, R' = H, R'' = OMe
b R = H, R' = H, R'' = H
c R = OMe, R' = H, R'' = OMe
d R = Me, R' = H, R'' = Me

6 a R = H, R' = H, R'' = OMe
b R = H, R' = H, R'' = H
c R = OMe, R' = H, R'' = OMe
d R = Me, R' = H, R'' = Me

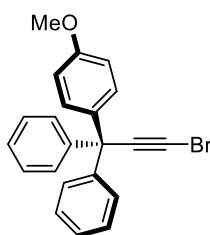
100 R = H, R' = OMe, R'' = H

101 R = H, R' = OMe, R'' = H

Allgemeine Vorschrift GP4:

Tritylacetylen **7** oder **100** (1.0 eq) wird in Aceton gelöst und Silbernitrat (0.1 eq) zugegeben. Unter Lichtausschluss erfolgt die Zugabe von NBS (1.5 eq). Das Reaktionsgemisch wird für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird erneut Silbernitrat (0.1 eq) zugegeben und das Gemisch weiter gerührt, bis ein vollständiger Umsatz zu erkennen ist. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser und Diethylether versetzt. Nach der Separation der Phasen wird die wässrige Phase viermal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Triethylbromacetylen **6a**

**6a**

$C_{22}H_{17}BrO$
377.28 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
7a	5.86	1.75	298.39	1.0	
N-Bromsuccinimid	8.79	1.56	177.98	1.5	
Silbernitrat	1.17	0.20	169.87	0.2	
Aceton					50

Die Synthese von **6a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP4**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 5:1, R_f -Wert: 0.25).

Ausbeute: 77% (4.51 mmol, 1.70 g)

Habitus: weißer Feststoff

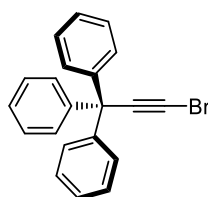
1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.34–7.24 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 7.17–7.14 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 6.87–6.84 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 3.83 (s, 3 H, OCH_3).

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.6 (q, $C_{ar}OCH_3$), 145.0 (q, C_{ar}), 136.9 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 113.5 (t, C_{ar}), 86.0 (q, C_{alkin}), 56.2 (q, $(Ar)_3C$), 55.4 (p, OCH_3), 44.1 (q, C_{alkin}).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

Tritylbromacetylen **6b****6b**

$C_{21}H_{15}Br$
347.26 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
7b	4.84	1.30	268.36	1.0	
N-Bromsuccinimid	7.26	1.29	177.98	1.5	
Silbernitrat	0.97	0.16	169.87	0.2	
Aceton					40

Die Synthese von **6b** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP4**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 9:1, R_f -Wert: 0.34).

Ausbeute: 95% (4.61 mmol, 1.60 g)

Habitus: weißer Feststoff

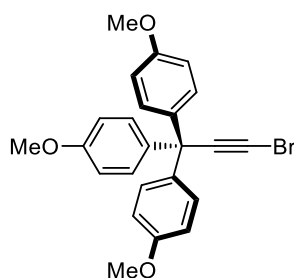
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.32–7.20 (m, 15 H, $C_{ar}H$).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

144.7 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 85.8 (q, C_{alkin}), 56.8 (q, $(Ar)_3C$), 44.4 (q, C_{alkin}).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[181]

Tribromacetylen **6c****6c**

$C_{24}H_{21}BrO_3$
437.33 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
7c	0.84	300	358.44	1.0	
N-Bromsuccinimid	1.26	224	177.98	1.5	
Silbernitrat	0.17	29	169.87	0.2	
Aceton					18

Die Synthese von **6c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP4**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 1:1, R_f -Wert: 0.37).

Ausbeute: 82% (0.69 mmol, 301 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 145 °C

 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.13–7.10 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 6.83–6.79 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 3.79 (s, 9 H, OCH_3).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.5 (q, $C_{ar}OCH_3$), 137.5 (q, C_{ar}), 130.1 (t, C_{ar}), 113.4 (t, C_{ar}), 77.4 (q, C_{alkin}), 55.4 (p, OCH_3), 54.8 (q, $(Ar)_3C$), 43.6 (q, C_{alkin}).

IR (ATR), $[cm^{-1}]$:

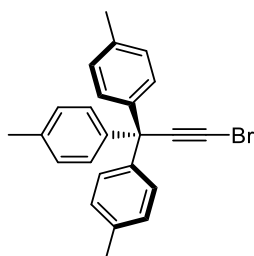
3003, 2955, 2930, 2903, 2835, 1888, 1605, 1584, 1503, 1460, 1414, 1300, 1244, 1175, 1119, 1071, 1026, 1011, 953, 941, 905, 822, 756, 735, 683, 633.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

235 (4.32), 278 (3.58).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₂₁⁷⁹BrO₃-⁷⁹Br]⁺: 357.1485; gefunden: 357.1486; berechnet für [C₂₄H₂₁⁷⁹BrO₃+Na]⁺: 459.0566; gefunden: 459.0564.

Triylbromacetylen 6d**6d**

$C_{24}H_{21}Br$
389.34 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
7d	0.87	270	310.44	1.0	
N-Bromsuccinimid	1.31	233	177.98	1.5	
Silbernitrat	0.17	24	169.87	0.2	
Aceton					20

Die Synthese von **6d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP4**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan, R_f -Wert: 0.42).

Ausbeute: 99% (0.86 mmol, 333 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 145 °C

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.11–7.08 (m, 12 H, $C_{ar}H$), 2.33 (s, 9 H, CH_3).

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

142.1 (q, $C_{ar}CH_3$), 136.6 (q, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 86.2 (q, C_{alkin}), 55.8 (q, $(Ar)_3C$), 43.8 (q, C_{alkin}), 21.1 (p, CH_3).

IR (ATR), $[cm^{-1}]$:

3026, 2918, 2861, 2733, 2205, 2116, 1653, 1576, 1508, 1447, 1406, 1377, 1314, 1283, 1182, 1117, 1071, 1020, 947, 907, 835, 810, 781, 727, 681, 638.

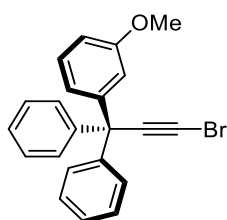
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

228 (4.35), 267 (3.02).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₂₁⁷⁹Br+H]⁺: 389.0899; gefunden: 389.0900.

Tribromacetylen 101

**101**

$C_{22}H_{17}BrO$
377.28 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [g]	M [g/mol]	eq	V [mL]
100	4.26	1.27	298.39	1.0	
N-Bromsuccinimid	6.39	1.14	177.98	1.5	
Silbernitrat	0.85	0.14	169.87	0.2	
Aceton					30

Die Synthese von **101** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP4**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 5:1, R_f -Wert: 0.23).

Ausbeute: 88% (3.76 mmol, 1.42 g)

Habitus: gelber Feststoff

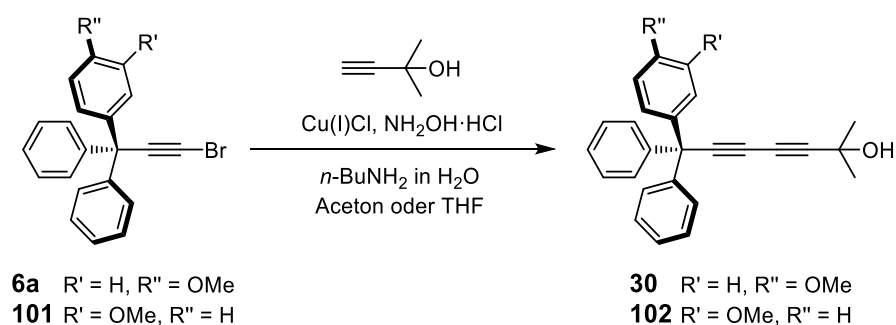
 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.31–7.20 (m, 11 H, $C_{ar}H$), 6.81–6.78 (m, 3 H, $C_{ar}H$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

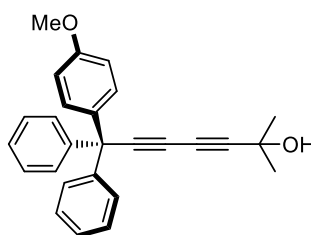
159.5 (q, $C_{ar}OCH_3$), 146.3 (q, C_{ar}), 144.6 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.2 (t, C_{ar}), 121.8 (t, C_{ar}), 115.6 (t, C_{ar}), 112.1 (t, C_{ar}), 85.7 (q, C_{alkin}), 56.8 (q, $(Ar)_3C$), 55.3 (p, OCH_3), 44.4 (q, C_{alkin}).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

5.4.1.5 Geschützte Trityldialkine **30** und **102****Allgemeine Vorschrift GP5:**

n-Butylamin in Wasser wird vorgelegt und die Lösung durch abwechselndes Evakuieren und mit Argon Spülen entgast. Die anschließende Zugabe von Kupfer(I)chlorid (0.02 eq) führt zu einer Blaufärbung der Lösung. Durch die Zugabe einer Spatelspitze Hydroxylaminhydrochlorid entfärbt sich die Lösung wieder. Bei 0 °C erfolgt die Zugabe von 2-Methyl-3-butin-2-ol (2.00 eq) und dem Triptylbromacetylen **6a** oder **101** (1.00 eq) in THF. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der wässrige Rückstand mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

Trityldialkin 30



30

$C_{27}H_{24}O_2$
380.49 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]	ρ [g/mL]
6a	1.33	500	377.28	1.00		
2-Methyl-3-butin-2-ol	2.66	224	84.12	2.00	0.3	0.860
Kupfer(I)chlorid	0.03	3	99.00	0.02		
Hydroxylaminhydrochlorid			69.49			
n-Butylamin (30 Vol.-% in Wasser)					4.7	
THF					4.7	

Die Synthese von **30** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP5**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 5:1, R_f Wert: 0.24).

Ausbeute: 95% (1.26 mmol, 480 mg)

Habitus: gelbes Öl

 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

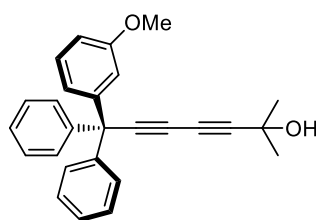
7.30–7.21 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 7.13–7.10 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 6.83–6.81 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 1.55 (s, 6 H, CH_3).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.7 (q, $C_{ar}OCH_3$), 144.7 (q, C_{ar}), 136.5 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.3 (t, C_{ar}), 127.2 (t, C_{ar}), 113.6 (t, C_{ar}), 85.8 (q, C_{alkin}), 83.0 (q, C_{alkin}), 69.1 (q, C_{alkin}), 67.5 (q, C_{alkin}), 65.8 (q, $C(CH_3)_2OH$), 55.7 (q, $(Ar)_3C$), 55.4 (p, OCH_3), 31.3 (p, CH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

Trityldialkin 102

**102**

$C_{27}H_{24}O_2$
380.49 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]	ρ [g/mL]
101	1.33	500	377.28	1.00		
2-Methyl-3-butin-2-ol	2.66	224	84.12	2.00	0.3	0.860
Kupfer(I)chlorid	0.03	3	99.00	0.02		
Hydroxylaminhydrochlorid			69.49			
n-Butylamin (30 Vol.-% in Wasser)					5.0	
Aceton					10.0	

Die Synthese von **102** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP5**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 5:1, R_f Wert: 0.23).

Ausbeute: 87% (1.16 mmol, 442 mg)

Habitus: gelbes Öl

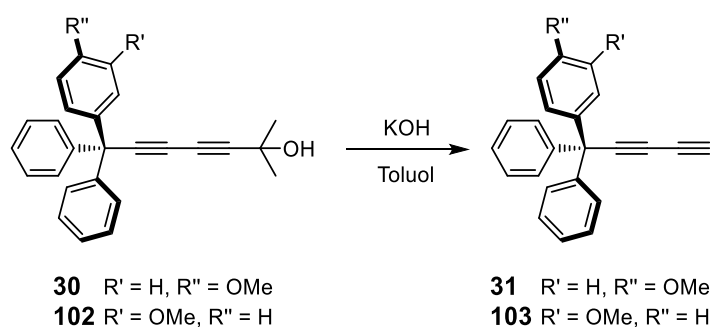
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.31–7.20 (m, 11 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.81–6.79 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 1.55 (s, 6 H, CH_3).

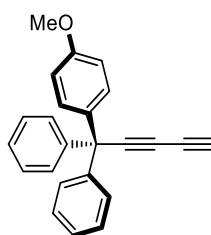
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

159.5 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 145.9 (q, C_{ar}), 144.2 (q, C_{ar}), 129.19 (t, C_{ar}), 129.15 (t, C_{ar}), 128.3 (t, C_{ar}), 127.3 (t, C_{ar}), 121.8 (t, C_{ar}), 115.7 (t, C_{ar}), 112.1 (t, C_{ar}), 85.5 (q, C_{alkin}), 83.1 (q, C_{alkin}), 69.3 (q, C_{alkin}), 67.5 (q, C_{alkin}), 65.8 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 56.4 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$), 55.4 (p, OCH_3), 31.3 (p, CH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

5.4.1.6 Dialkine **31** und **103****Allgemeine Vorschrift GP6:**

Das geschützte Dialkin **30** oder **102** (1.0 eq) wird unter Argon in Toluol gelöst und gemörsertes Kaliumhydroxid (2.2 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und über Kieselgel abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung.

Trityldialkin 31**31**

$C_{24}H_{18}O$
322.41 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
30	1.47	560	380.49	1.0	
Kaliumhydroxid	3.23	181	56.11	2.2	
Toluol					25

Die Synthese von **31** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP6**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 4:1, R_f Wert: 0.38).

Ausbeute: 84% (1.24 mmol, 400 mg)

Habitus: rosafarbener Feststoff

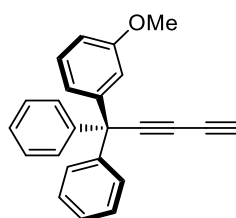
 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.31–7.21 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 7.13–7.10 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 6.84–6.82 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 2.19 (s, 1 H, $C_{alkin}H$).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.7 (q, $C_{ar}OCH_3$), 144.4 (q, C_{ar}), 136.2 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.3 (t, C_{ar}), 127.3 (t, C_{ar}), 113.6 (t, C_{ar}), 82.5 (q, C_{alkin}), 69.2 (q, C_{alkin}), 68.4 (q, C_{alkin}), 67.8 (t, C_{alkin}), 55.6 (q, $(Ar)_3C$), 55.4 (p, OCH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

Trityldialkin 103**103**

$C_{24}H_{18}O$
322.41 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
102	1.05	400	380.49	1.0	
Kaliumhydroxid	2.31	130	56.11	2.2	
Toluol					20

Die Synthese von **103** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP6**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 3:1, R_f -Wert: 0.37).

Ausbeute: 78% (0.82 mmol, 263 mg)

Habitus: rosafarbener Feststoff

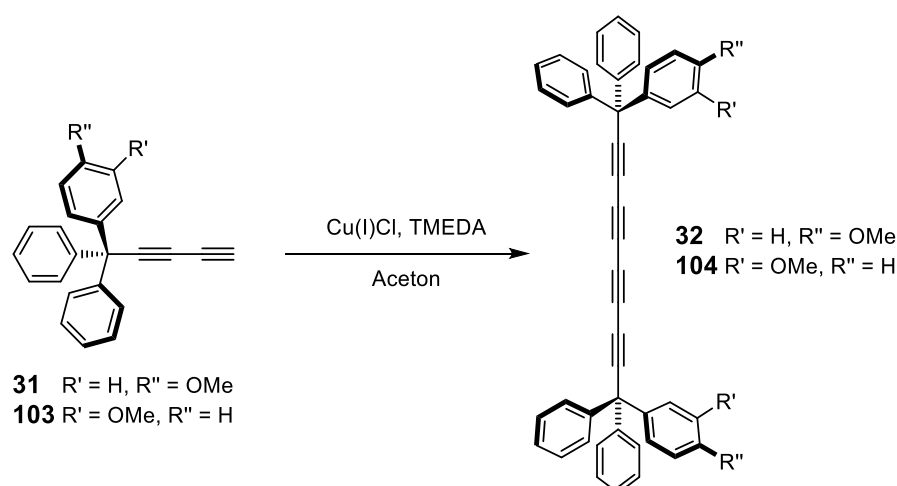
 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.34–7.23 (m, 11 H, $C_{ar}H$), 6.85–6.81 (m, 3 H, $C_{ar}H$), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 2.22 (s, 1 H, $C_{alkin}H$).

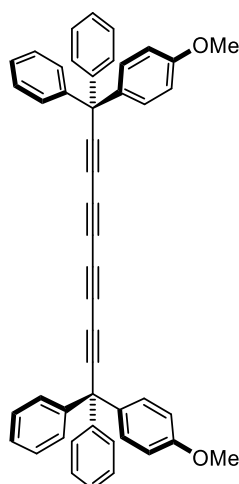
 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

159.5 (q, $C_{ar}OCH_3$), 145.7 (q, C_{ar}), 144.0 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.3 (t, C_{ar}), 127.3 (t, C_{ar}), 121.8 (t, C_{ar}), 115.6 (t, C_{ar}), 112.3 (t, C_{ar}), 82.1 (q, C_{alkin}), 69.4 (q, C_{alkin}), 68.4 (q, C_{alkin}), 67.9 (t, C_{alkin}), 56.2 (q, $(Ar)_3C$), 55.3 (p, OCH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

5.4.1.7 Tetraalkine **32** und **104****Allgemeine Vorschrift GP7:**

Kupfer(I)chlorid (1.0 eq) und TMEDA (2.0 eq) werden in Aceton vorgelegt und für eine Stunde im offenen Kolben gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags, wird die Lösung zu dem Diin **31** oder **103** (1.0 eq), gelöst in Aceton, gegeben und das Reaktionsgemisch für vier Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die organische Phase wird nacheinander mit gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird die wässrige Phase mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Tetraalkin **32****32**
 $C_{48}H_{34}O_2$
 642.80 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
31	3.63	1.17	322.41	1.0		
Kupfer(I)chlorid	3.63	0.36	98.99	1.0		
TMEDA	7.26	0.84	116.24	2.0	1.1	0.770
Aceton					95.0	

Die Synthese von **32** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP7**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan 2:1, R_f Wert: 0.28).

Ausbeute: 68% (2.48 mmol, 800 mg)

Habitus: weißer Feststoff

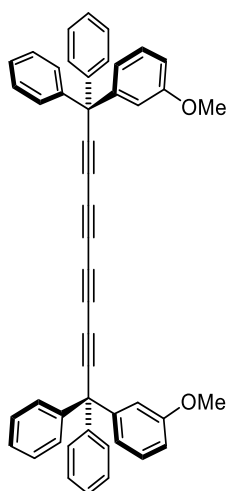
 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.32–7.24 (m, 12 H, $C_{ar}H$), 7.21–7.18 (m, 8 H, $C_{ar}H$), 7.11–7.07 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 6.85–6.81 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 3.80 (s, 6 H, OCH_3).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.8 (q, $C_{ar}OCH_3$), 144.1 (q, C_{ar}), 135.9 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 113.7 (t, C_{ar}), 84.5 (q, C_{alkin}), 70.0 (q, C_{alkin}), 63.8 (q, C_{alkin}), 62.4 (q, C_{alkin}), 56.0 (q, $(Ar)_3C$), 55.4 (p, OCH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

Tetraalkin 104**104**

$C_{48}H_{34}O_2$
642.80 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
103	3.26	1.05	322.41	1.0		
Kupfer(I)chlorid	3.26	0.32	98.99	1.0		
TMEDA	6.52	0.76	116.24	2.0	1.0	0.770
Aceton					80.0	

Die Synthese von **104** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP7**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 19:1, R_f Wert: 0.35).

Ausbeute: 62% (1.63 mmol, 1.05 g)

Habitus: weißer Feststoff

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

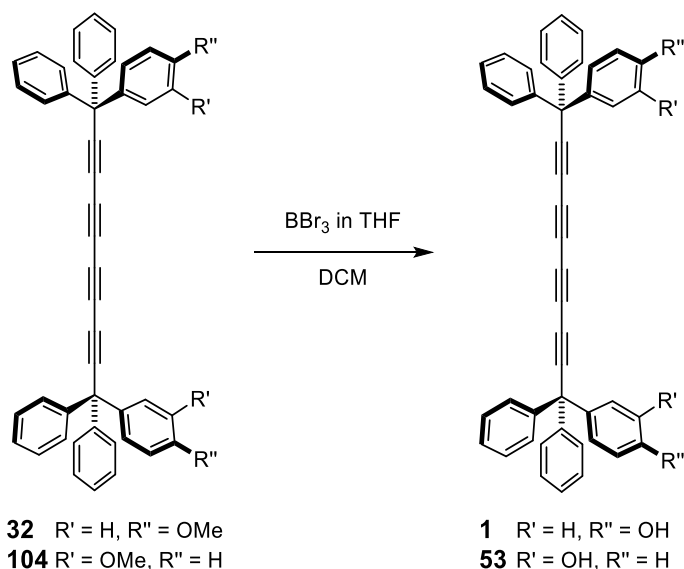
7.32–7.26 (m, 12 H, $C_{ar}H$), 7.24–7.18 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 6.83–6.80 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 6.78–6.75 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 3.73 (s, 6 H, OCH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

159.6 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 145.3 (q, C_{ar}), 143.7 (q, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 121.8 (t, C_{ar}), 115.5 (t, C_{ar}), 112.5 (t, C_{ar}), 84.2 (q, C_{alkin}), 70.2 (q, C_{alkin}), 63.8 (q, C_{alkin}), 62.4 (q, C_{alkin}), 56.7 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$), 55.4 (p, OCH_3).

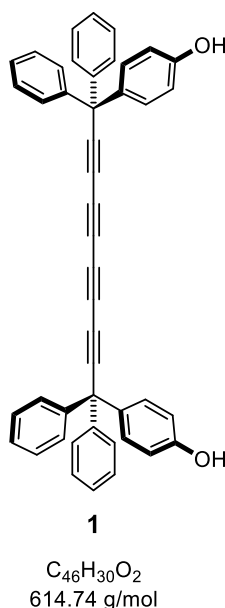
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

5.4.1.8 Molekulare Federn 1 und 53

**Allgemeine Vorschrift GP8:**

Das entsprechende Tetraalkin **32** oder **104** (1.0 eq) wird unter Argon in DCM gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Bortribromid in THF (3.0 eq) wird bei dieser Temperatur langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird erst für weitere drei Stunden bei 0 °C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz erfolgt die Zugabe von Eis und Wasser. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit DCM gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, erfolgt die säulenchromatographische Aufreinigung.

Molekulare Feder 1



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]
32	1.68	1.08	642.80	1.0	
Bortribromid (1.0 M in THF)	5.04		250.52	3.0	5.0
Dichlormethan					96.0

Die Synthese von **1** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP8**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 3:1, R_f Wert: 0.27).

Ausbeute: 87% (1.46 mmol, 900 mg)

Habitus: brauner Feststoff

 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

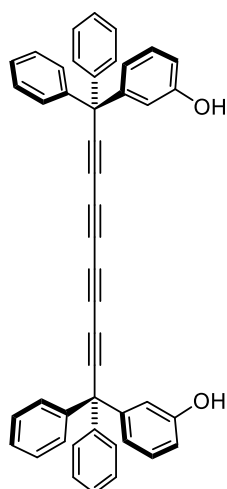
7.33–7.25 (m, 12 H, $C_{ar}H$), 7.23–7.18 (m, 8 H, $C_{ar}H$), 7.07–7.03 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 6.78–6.74 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 4.99 (br s, 2 H, OH).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

154.8 (q, $C_{ar}OH$), 144.0 (q, C_{ar}), 136.1 (q, C_{ar}), 130.6 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 115.2 (t, C_{ar}), 84.4 (q, C_{alkin}), 70.0 (q, C_{alkin}), 63.8 (q, C_{alkin}), 62.4 (q, C_{alkin}), 56.0 (q, $(Ar)_3C$).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

Molekulare Feder 53

**53**
 $C_{46}H_{30}O_2$
 614.74 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
104	0.70	450	642.80	1.0	
Bortribromid (1.0 m in THF)	2.10		250.52	3.0	2.1
Dichlormethan					40.0

Die Synthese von **53** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP8**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 3:1, R_f Wert: 0.21).

Ausbeute: 51% (0.36 mmol, 223 mg)

Habitus: brauner Feststoff

 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.32–7.27 (m, 12 H, C_{ar}H), 7.20–7.18 (m, 10 H, C_{ar}H), 6.77–6.75 (m, 4 H, C_{ar}H), 6.67–6.66 (m, 2 H, C_{ar}H), 4.70 (s, 2 H, OH).

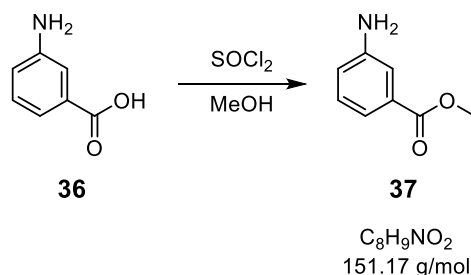
 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

155.5 (q, C_{ar}OH), 145.6 (q, C_{ar}), 143.5 (q, C_{ar}), 129.6 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 121.9 (t, C_{ar}), 116.4 (t, C_{ar}), 114.5 (t, C_{ar}), 84.1 (q, C_{alkin}), 70.2 (q, C_{alkin}), 63.9 (q, C_{alkin}), 62.4 (q, C_{alkin}), 56.5 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[26]

5.4.1.9 Brücken

3-Aminobenzoesäuremethylester (37)



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
36	36.46	5.00	137.14	1.0		
Thionylchlorid	481.27	57.26	118.97	13.2	35	1.640
Methanol					150	

Durchführung:

3-Aminobenzoesäure (**36**) wird in Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Das Thionylchlorid wird über einen Tropftrichter 90 Minuten zur Reaktionslösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgenommen. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 94% (34.20 mmol, 5.17 g)

Habitus: hellbraunes Öl

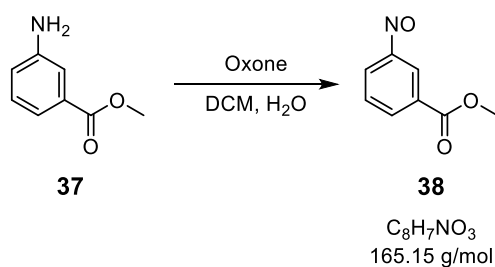
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]:

7.44–7.41 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.36–7.35 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.23–7.19 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.88–6.85 (m, 1 H, C_{ar}H), 3.88 (s, 3 H, OCH₃), 3.76 (br s, 2 H, NH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ [ppm]:

167.4 (q, C=O), 146.4 (q, C_{ar}), 131.3 (q, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 120.0 (t, C_{ar}), 119.6 (t, C_{ar}), 116.0 (t, C_{ar}), 52.2 (p, OCH₃).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[75]

3-Nitrosobenzoessäuremethylester (38)**Chemikalien:**

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]
37	16.54	2.50	151.17	1.0	
Oxone	138.94	21.14	152.16	8.4	
Wasser					50
Dichlormethan					250

Durchführung:

3-Aminobenzoessäuremethylester (**37**) wird in Dichlormethan gelöst. Anschließend wird Oxone in Wasser gelöst und zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Für die Aufarbeitung werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung, gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 78% (12.84 mmol, 2.12 g)

Habitus: hellbrauner Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

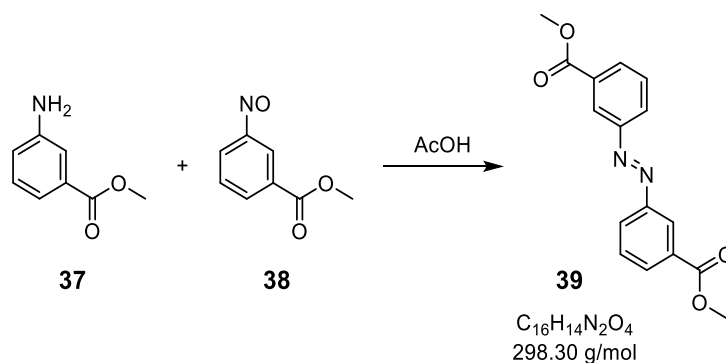
8.61 (m, 1 H, C_{ar}H), 8.41–8.38 (m, 1 H, C_{ar}H), 8.02–8.00 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.73–7.69 (m, 1 H, C_{ar}H), 4.01 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

165.9 (q, C=O), 165.0 (q, C_{ar}NO), 135.8 (t, C_{ar}), 131.9 (q, C_{ar}), 129.7 (t, C_{ar}), 123.9 (t, C_{ar}), 122.6 (t, C_{ar}), 52.8 (p, OCH₃).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[75]

Azodibenzoat 39



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]
37	3.03	0.46	151.17	1.0	
38	6.05	1.00	165.15	2.0	
Essigsäure					25

Durchführung:

3-Aminobenzoessäuremethylester (**37**) wird im Ultraschallbad in Essigsäure gelöst. Nach der Zugabe von 3-Nitrosobenzoessäuremethylester (**38**) wird das Reaktionsgemisch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird aus DCM umkristallisiert.

Ausbeute: 88% (2.68 mmol, 800 mg)

Habitus: oranger Feststoff

Smp.: 165 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

8.60–8.59 (m, 2 H, C_{ar}H), 8.19–8.13 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.64–7.60 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.98 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

166.6 (q, C=O), 152.5 (q, C_{ar}), 132.2 (t, C_{ar}), 131.5 (q, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 127.3 (t, C_{ar}), 124.3 (t, C_{ar}), 52.6 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3021, 2965, 1724, 1427, 1294, 1269, 1204, 1150, 1097, 1070, 968, 912, 816, 795, 756, 681.

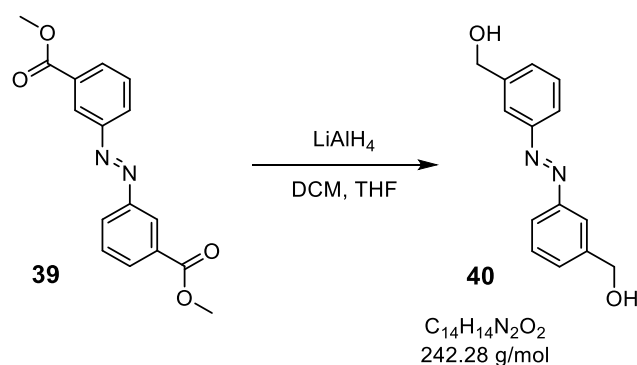
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

229 (4.50), 317 (4.32), 439 (2.83).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₆H₁₄N₂O₄+H]⁺: 299.1026; gefunden: 299.1027; berechnet für [C₁₆H₁₄N₂O₄+Na]⁺: 321.0846; gefunden: 321.0844.

Diol 40



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
39	1.84	550	298.30	1.0	
LiAlH₄ (2.4 M in THF)	13.06		152.16	7.1	5.4
Dichlormethan					90.0
THF					38.0

Durchführung:

Azodiester **39** wird in Dichlormethan gelöst und bei 0 °C die LiAlH_4 -Lösung in THF über 90 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für weitere vier Stunden bei 0 °C gerührt. Für die Aufarbeitung wird Wasser zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat, wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 92% (1.70 mmol, 412 mg)

Habitus: oranger Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO), δ[ppm]:

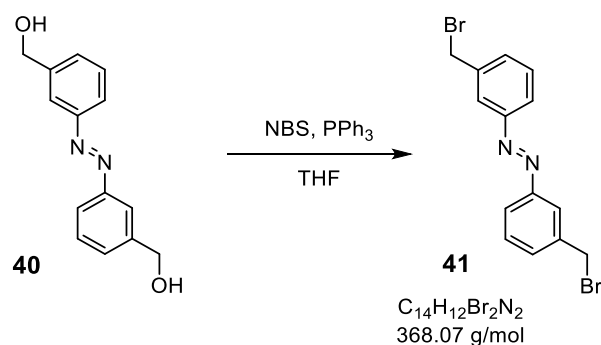
7.86–7.85 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.80–7.77 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.58–7.50 (m, 4 H, C_{ar}H), 5.38–5.36 (m, 2 H, OH), 4.63–4.62 (m, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, (CD₃)₂SO), δ[ppm]:

151.9 (q, C_{ar}), 144.2 (q, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 121.7 (t, C_{ar}), 119.5 (t, C_{ar}), 62.4 (s, CH₂).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[76]

Dibromid 41



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]
40	1.03	0.25	242.28	1.0	
N-Bromsuccinimid	5.87	1.04	177.98	5.7	
Triphenylphosphin	5.77	1.51	262.29	5.6	
THF					150

Durchführung:

Diol **40** wird unter Argon in THF gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. N-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin werden zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1, R_f -Wert: 0.30).

Ausbeute: 87% (0.90 mmol, 0.33 g)

Habitus: oranger Feststoff

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

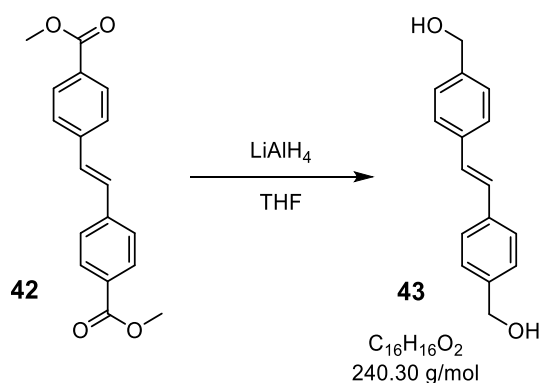
7.96–7.95 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.89–7.85 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.54–7.49 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 4.59 (s, 4 H, CH_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

152.9 (q, C_{ar}), 139.1 (q, C_{ar}), 131.8 (t, C_{ar}), 129.8 (t, C_{ar}), 123.6 (t, C_{ar}), 123.1 (t, C_{ar}), 32.9 (s, CH_2).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[74]

Diol 43



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
42	0.34	100	296.32	1.0	
LiAlH₄ (2.4 M in THF)	0.75		152.16	2.2	0.3
THF					13.0

Durchführung:

Die LiAlH₄-Lösung wird in 3 mL THF vorgelegt und bei 0 °C der Diester **42** in 10 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für weitere fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Für die Aufarbeitung werden nacheinander 60 µL Wasser, 120 µL 1 N Natronlauge und wieder 60 µL Wasser zugegeben. Die Suspension wird filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 88% (0.30 mmol, 73 mg)

Habitus: gelber Feststoff

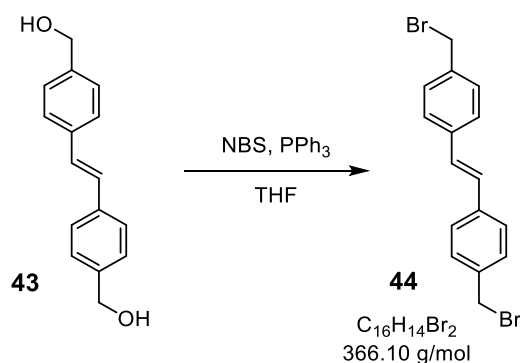
¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO), δ[ppm]:

7.56–7.54 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.32–7.30 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.21 (s, 2 H, C=CH), 5.18 (t, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2 H, OH), 4.50 (d, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, (CD₃)₂SO), δ[ppm]:

142.0 (q, C_{ar}), 135.6 (q, C_{ar}), 127.7 (t, C=C), 126.8 (t, C_{ar}), 126.2 (t, C_{ar}), 62.7 (s, CH₂).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[78]

Dibromid 44**Chemikalien:**

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
43	0.39	93	240.30	1.0	
N-Bromsuccinimid	0.86	153	177.98	2.2	
Triphenylphosphin	0.86	226	262.29	2.2	
THF					5

Durchführung:

Diol **43** wird unter Argon in THF gelöst. *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin werden zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Für die Aufarbeitung werden nacheinander Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R_f -Wert: 0.59).

Ausbeute: 51% (0.20 mmol, 73 mg)

Habitus: weißer Feststoff

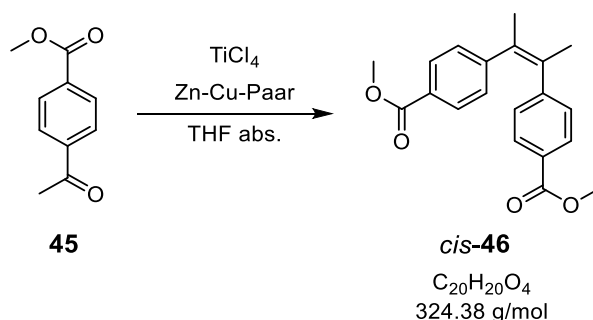
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.50–7.48 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.40–7.38 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.10 (s, 2 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4.52 (s, 4 H, CH_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

137.5 (q, C_{ar}), 137.4 (q, C_{ar}), 129.6 (t, C_{ar}), 128.8 (t, $\text{C}=\text{C}$), 127.1 (t, C_{ar}), 33.6 (s, CH_2).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[78]

Diester *cis*-46

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
45	6.17	2.00	178.19	1.0		
Zink-Kupfer-Paar		3.32				
Titantetrachlorid	24.68	4.68	189.68	4.0	2.7	1.730
THF abs.					60.0	

Durchführung:

Das Zink-Kupfer-Paar wird unter Argon in trockenem THF vorgelegt und bei 0 °C Titantetrachlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wird Methyl-4-acetylbenzoat (**45**) in wenig trockenem THF zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird gesättigte wässrige Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 5:1, R_f -Wert: 0.22).

Ausbeute: 36% (2.22 mmol, 720 mg)

Habitus: gelber Feststoff

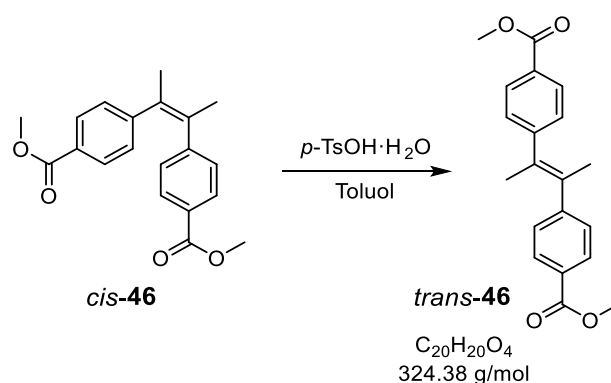
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]:

7.75–7.73 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.01–6.99 (m, 4 H, C_{ar}H), 3.85 (s, 6 H, OCH₃), 2.18 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ [ppm]:

167.1 (q, C=O), 149.3 (q, C_{ar}), 133.7 (q, C=C), 129.2 (t, C_{ar}), 127.7 (q, C_{ar}), 52.1 (p, OCH₃), 21.4 (p, CH₃).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[81]

Diester *trans*-46

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
<i>cis</i> -46	1.74	565	324.38	1.0	
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat	3.48	662	190.22	2.0	
Toluol					15

Durchführung:

Das Dimethylstilben *cis*-46 wird unter Argon in Toluol vorgelegt und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für vier Tage zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 5:1, R_f -Wert: 0.27).

Ausbeute: 22% (0.39 mmol, 125 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

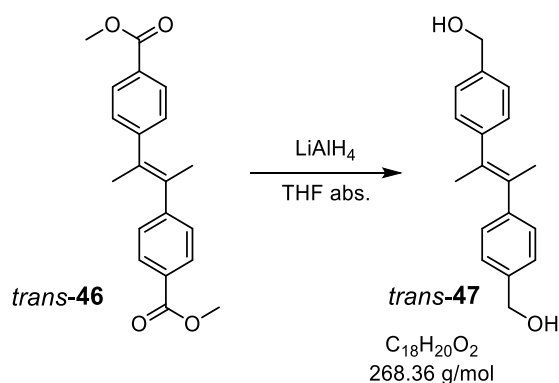
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

8.07–8.05 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.35–7.33 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 3.94 (s, 6 H, OCH_3), 1.87 (s, 6 H, CH_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

167.2 (q, $\text{C}=\text{O}$), 149.1 (q, C_{ar}), 133.4 (q, $\text{C}=\text{C}$), 129.8 (t, C_{ar}), 128.5 (q, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 52.3 (p, OCH_3), 22.3 (p, CH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[81]

Diol *trans*-47**Chemikalien:**

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
<i>trans</i> -46	1.85	600	324.38	1.0	
LiAlH ₄ (2.4 M in THF)	4.07		152.16	2.2	1.7
THF abs.					75.0

Durchführung:

Die LiAlH₄-Lösung wird in 17 mL trockenem THF vorgelegt und bei 0 °C der Diester *trans*-46 in 58 mL trockenem THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Wasser erfolgt die Separation der Phasen. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 97% (1.79 mmol, 480 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 118 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.39–7.37 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.29–7.27 (m, 4 H, C_{ar}H), 4.72 (s, 4 H, CH₂), 1.88 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

144.1 (q, C_{ar}), 139.0 (q, C_{ar}), 133.0 (q, C=C), 128.7 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 65.5 (s, CH₂), 22.6 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

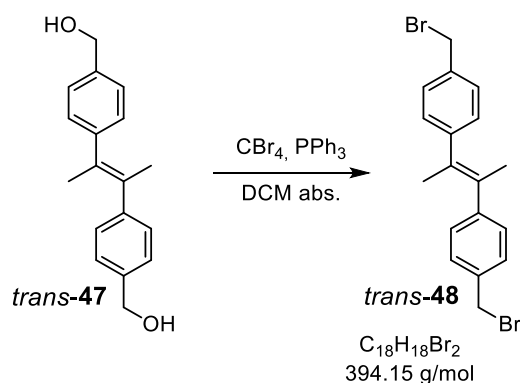
3265, 2981, 2851, 1611, 1512, 1408, 1215, 1086, 999, 845, 820, 721, 656.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.04), 251 (4.14).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₈H₂₀O₂+Na]⁺: 291.1356; gefunden: 291.1361.

Dibromid *trans*-48**Chemikalien:**

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
<i>trans</i> -47	0.75	200	268.36	1.0	
Tetrabrommethan	1.95	647	331.63	2.6	
Triphenylphosphin	1.80	472	262.29	2.4	
DCM abs.					10.0

Durchführung:

Diol *trans*-47 wird in trockenem DCM gelöst und bei 0 °C Tetrabrommethan und Triphenylphosphin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Wasser werden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R_F-Wert: 0.64).

Ausbeute: 84% (0.63 mmol, 250 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 153 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.41–7.39 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.25–7.23 (m, 4 H, C_{ar}H), 4.54 (s, 4 H, CH₂), 1.86 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

144.7 (q, C_{ar}), 135.9 (q, C_{ar}), 133.0 (q, C=C), 129.1 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 33.8 (s, CH₂), 22.5 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

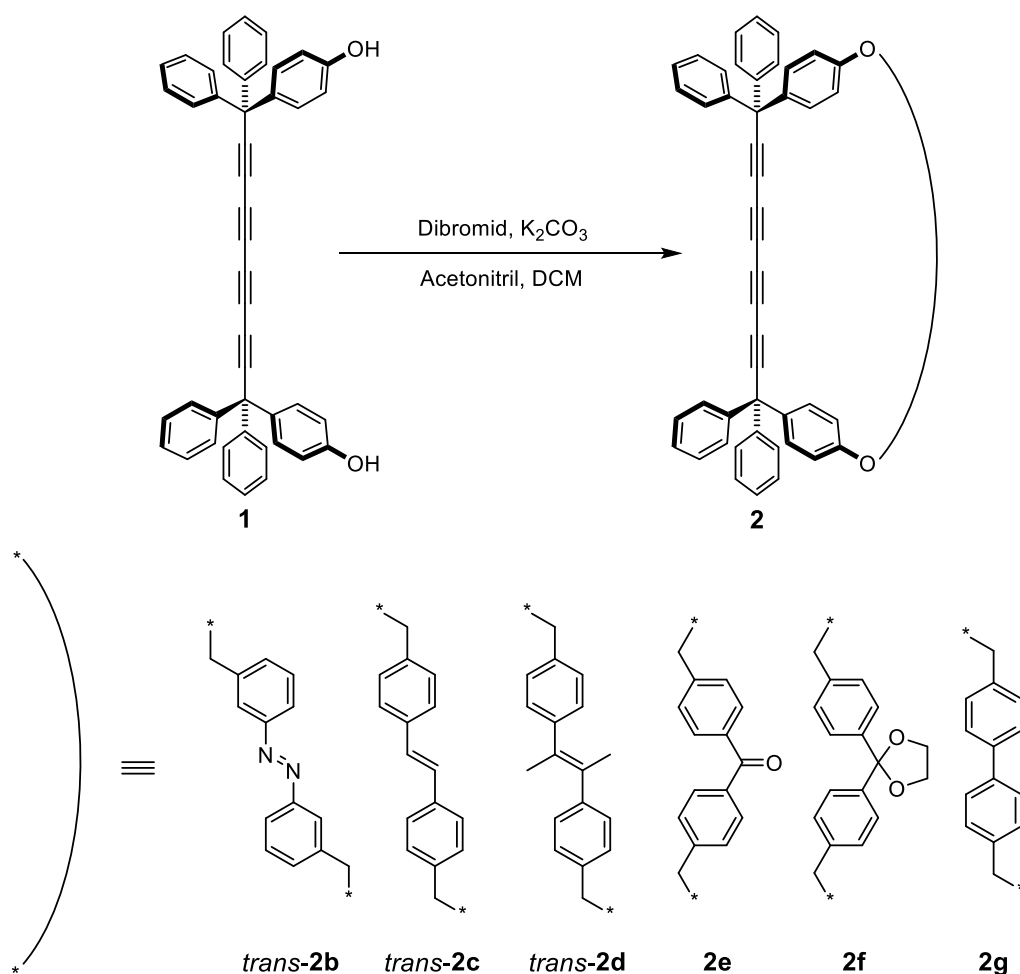
2990, 2936, 2914, 1917, 1607, 1508, 1406, 1223, 1198, 1088, 1016, 831, 733, 669.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

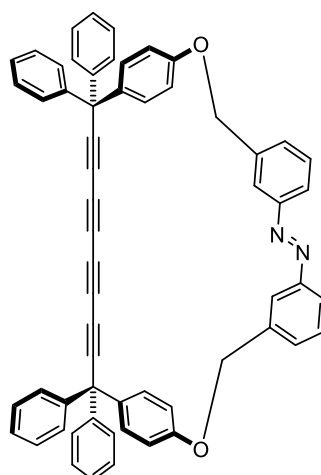
226 (4.15), 264 (4.24).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₈H₁₈⁷⁹Br₂+H]⁺: 392.9848; gefunden: 392.9843.

5.4.1.10 *para*-Substituierte Makrocyclen 2**Allgemeine Vorschrift GP9:**

Diol **1** (1.0 eq) wird unter Argon in Acetonitril gelöst. K_2CO_3 (10.0 eq) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt. Das entsprechende Dibromid (1.0 eq) wird in Dichlormethan und Acetonitril gelöst und über zwei Stunden zum siedenden Reaktionsgemisch getropft. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan und Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Nach der Separation der Phasen wird die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Makrocyclus *trans*-2b*trans*-2b

$C_{60}H_{40}N_2O_2$
820.99 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 1	0.16	100	614.74	1.0	
Dibromid 41	0.16	59	368.07	1.0	
K₂CO₃	1.60	221	138.21	10.0	
Acetonitril					128+32
Dichlormethan					12

Die Synthese von *trans*-2b erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, R_f -Wert: 0.46).

Ausbeute: 25% (0.04 mmol, 32 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 364 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

8.04–8.03 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.91–7.89 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.56–7.49 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.30–7.24 (m, 12 H, C_{ar}H), 7.19–7.17 (m, 8 H, C_{ar}H), 7.03–6.99 (m, 4 H, C_{ar}H), 6.85–6.81 (m, 4 H, C_{ar}H), 5.28 (s, 4 H, CH₂).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

157.4 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_2$), 152.8 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{N}$), 143.6 (q, C_{ar}), 139.1 (q, C_{ar}), 136.8 (q, C_{ar}), 130.4 (t, C_{ar}), 129.9 (t, C_{ar}), 129.8 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 122.9 (t, C_{ar}), 121.7 (t, C_{ar}), 115.1 (t, C_{ar}), 87.2 (q, C_{alkin}), 70.4 (q, C_{alkin}), 69.8 (s, CH_2), 64.6 (q, C_{alkin}), 64.5 (q, C_{alkin}), 56.2 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

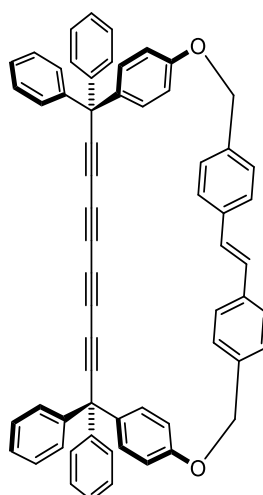
3059, 2884, 2214, 1607, 1506, 1447, 1260, 1225, 1175, 1034, 1015, 889, 826, 799, 754, 694.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

234 (4.99), 253 (5.03), 323 (4.21), 447 (2.56).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$: 821.3163; gefunden: 821.3166.

Makrocyclus *trans-2c**trans-2c*

$C_{62}H_{42}O_2$
819.02 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 1	0.08	50	614.74	1.0	
Dibromid 44	0.08	29	366.10	1.0	
K₂CO₃	0.80	111	138.21	10.0	
Acetonitril					64+16
Dichlormethan					6

Die Synthese von *trans-2c* erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, R_F-Wert: 0.48).

Ausbeute: 50% (0.04 mmol, 35 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 355 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.51–7.49 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.32–7.22 (m, 16 H, C_{ar}H), 7.18–7.15 (m, 8 H, C_{ar}H), 7.12 (s, 2 H, C=CH), 6.86–6.82 (m, 4 H, C_{ar}H), 6.67–6.63 (m, 4 H, C_{ar}H), 5.24 (s, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

156.9 (q, C_{ar}OCH₂), 143.7 (q, C_{ar}), 137.1 (q, C_{ar}), 136.6 (q, C_{ar}), 136.5 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C=C), 128.3 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 127.2 (t, C_{ar}), 127.0 (t, C_{ar}), 115.4 (t, C_{ar}), 84.7 (q, C_{alkin}), 69.8 (s, CH₂), 69.6 (q, C_{alkin}), 63.7 (q, C_{alkin}), 62.7 (q, C_{alkin}), 55.9 (q, (Ar)₃C).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3026, 2214, 1605, 1506, 1491, 1447, 1227, 1177, 1011, 826, 806, 752, 698, 633.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

235 (4.98), 253 (5.02), 320 (4.23).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₆₂H₄₂O₂+H]⁺: 819.3258; gefunden: 819.3260; berechnet für [C₆₂H₄₂O₂+Na]⁺: 841.3077; gefunden: 841.3081.

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

157.2 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_2$), 144.2 (q, C_{ar}), 143.8 (q, C_{ar}), 136.7 (q, C_{ar}), 135.7 (q, C_{ar}), 133.1 (q, $\text{C}=\text{C}$), 130.5 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 128.6 (t, C_{ar}), 127.7 (t, C_{ar}), 127.2 (t, C_{ar}), 116.0 (t, C_{ar}), 84.8 (q, C_{alkin}), 70.2 (q, C_{alkin}), 70.1 (s, CH_2), 63.7 (q, C_{alkin}), 62.4 (q, C_{alkin}), 56.3 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$), 22.5 (p, CH_3).

IR (ATR), $[\text{cm}^{-1}]$:

3057, 2924, 2857, 2214, 1603, 1504, 1447, 1256, 1225, 1177, 1032, 1015, 822, 746, 696.

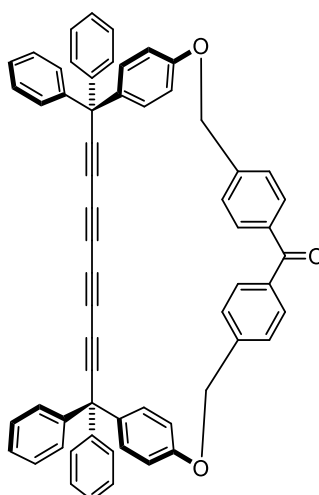
UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

227 (4.81), 251 (4.88), 319 (2.82), 343 (2.66), 370 (2.11).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{O}_2+\text{H}]^+$: 847.3571; gefunden: 847.3561; berechnet für $[\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{O}_2+\text{Na}]^+$: 869.3390; gefunden: 869.3382.

Makrocyclus 2e



2e

$C_{61}H_{40}O_3$
820.99 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 1	0.21	130	614.74	1.0	
Dibromid 33	0.21	77	368.07	1.0	
K ₂ CO ₃	2.11	292	138.21	10.0	
Acetonitril					183+33
Dichlormethan					17

Die Synthese von **2e** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:4, R_F-Wert: 0.29).

Ausbeute: 14% (0.03 mmol, 27 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 333 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.90–7.87 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.45–7.43 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.30–7.18 (m, 20 H, C_{ar}H), 6.97–6.93 (m, 4 H, C_{ar}H), 6.78–6.74 (m, 4 H, C_{ar}H), 5.31 (s, 4 H, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

195.2 (q, $\text{C}=\text{O}$), 157.1 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_2$), 143.4 (q, C_{ar}), 142.5 (q, C_{ar}), 137.2 (q, C_{ar}), 136.6 (q, C_{ar}), 130.9 (t, C_{ar}), 130.5 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 126.4 (t, C_{ar}), 115.0 (t, C_{ar}), 87.1 (q, C_{alkin}), 70.2 (q, C_{alkin}), 69.1 (s, CH_2), 64.6 (q, C_{alkin}), 64.3 (q, C_{alkin}), 56.1 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

3057, 2932, 2361, 2212, 2162, 1655, 1605, 1504, 1491, 1447, 1277, 1225, 1177, 1034, 1015, 928, 824, 746, 696.

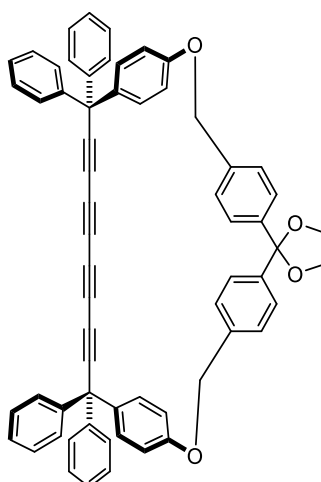
UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

227 (5.35), 253 (5.49), 318 (3.63), 343 (2.53), 369 (3.21).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{61}\text{H}_{40}\text{O}_3+\text{H}]^+$: 821.3050; gefunden: 821.3052; berechnet für $[\text{C}_{61}\text{H}_{40}\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 843.2870; gefunden: 843.2871.

Makrocyclus 2f

**2f**

$C_{63}H_{44}O_4$
865.04 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 1	0.16	100	614.74	1.0	
Dibromid 34	0.16	67	412.12	1.0	
K_2CO_3	1.60	221	138.21	10.0	
Acetonitril					144+25
Dichlormethan					14

Die Synthese von **2f** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1 mit 1 Vol.-% Triethylamin, R_f -Wert: 0.36).

Ausbeute: 13% (0.02 mmol, 16 mg)

Habitus: oranges Öl

 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

7.48–7.46 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 7.32–7.22 (m, 24 H, $C_{ar}H$), 7.06–7.02 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 6.88–6.85 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 5.26 (s, 4 H, CH_2), 4.00 (s, 4 H, OCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

158.5 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_2$), 143.7 (q, C_{ar}), 141.4 (q, C_{ar}), 138.4 (q, C_{ar}), 137.2 (q, C_{ar}), 130.7 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 127.7 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 126.2 (t, C_{ar}), 115.2 (t, C_{ar}), 109.6 (q, $\text{C}(\text{OR})_2$), 87.8 (q, C_{alkin}), 70.7 (q, C_{alkin}), 70.0 (s, ArOCH_2), 65.4 (s, OCH_2), 64.7 (q, C_{alkin}), 64.5 (q, C_{alkin}), 56.5 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

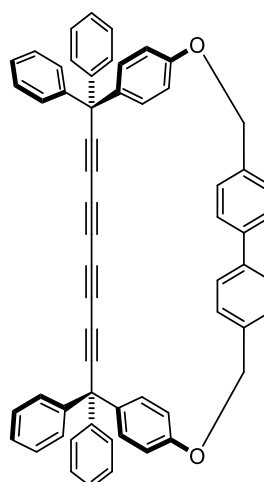
3057, 2924, 2359, 2210, 1603, 1504, 1491, 1447, 1261, 1225, 1177, 1079, 1016, 822, 748, 696.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

228 (4.95), 253 (4.95).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{63}\text{H}_{44}\text{O}_4+\text{H}]^+$: 865.3312; gefunden: 865.3308; berechnet für $[\text{C}_{63}\text{H}_{44}\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 887.3132; gefunden: 887.3129; berechnet für $[\text{C}_{63}\text{H}_{44}\text{O}_4+\text{K}]^+$: 903.2871; gefunden: 903.2870.

Makrocyclus 2g**2g**

$C_{60}H_{40}O_2$
792.98 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 1	0.25	154	614.74	1.0	
Dibromid 35	0.25	85	340.06	1.0	
K₂CO₃	2.50	346	138.21	10.0	
Acetonitril					218+39
Dichlormethan					20

Die Synthese von **2g** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 3:2, R_f -Wert: 0.41).

Ausbeute: 16% (0.04 mmol, 31 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 346 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.69–7.67 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.41–7.40 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.30–7.24 (m, 12 H, C_{ar}H), 7.19–7.17 (m, 8 H, C_{ar}H), 6.89–6.87 (m, 4 H, C_{ar}H), 6.73–6.70 (m, 4 H, C_{ar}H), 5.29 (s, 4 H, CH₂).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

157.1 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_2$), 143.5 (q, C_{ar}), 139.3 (q, C_{ar}), 136.93 (q, C_{ar}), 136.86 (q, C_{ar}), 130.4 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 127.2 (t, C_{ar}), 127.0 (t, C_{ar}), 115.2 (t, C_{ar}), 86.9 (q, C_{alkin}), 69.9 (q, C_{alkin}), 69.6 (s, CH_2), 64.4 (q, C_{alkin}), 64.3 (q, C_{alkin}), 56.1 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

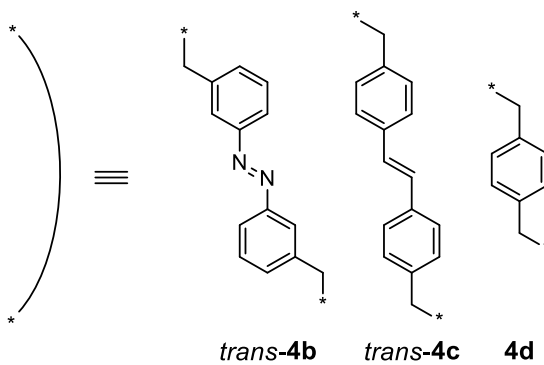
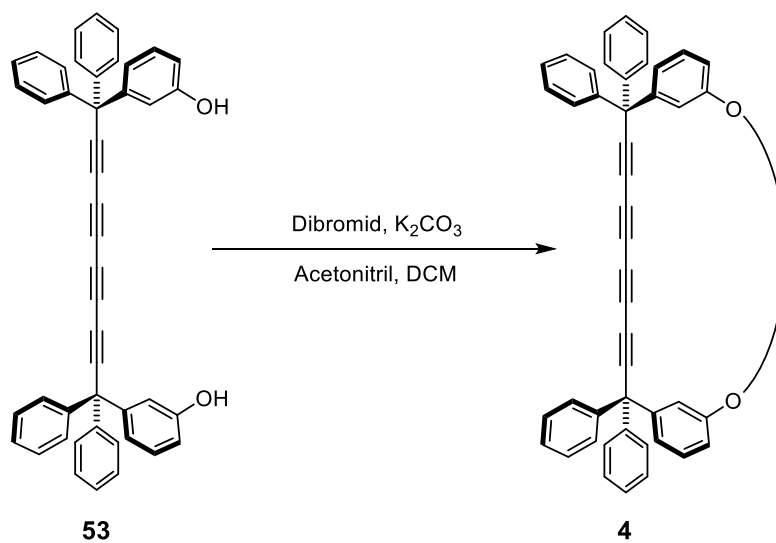
3028, 2934, 2886, 2214, 1603, 1504, 1491, 1449, 1256, 1217, 1175, 999, 829, 804, 752, 698.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

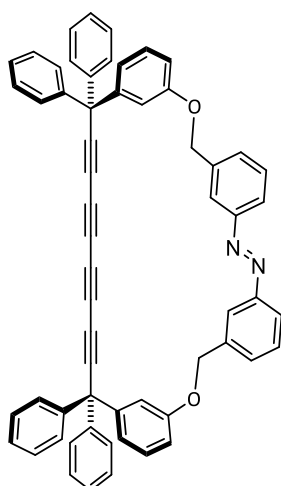
227 (4.98), 252 (5.16), 320 (3.00), 344 (2.84), 369 (2.44).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{O}_2+\text{H}]^+$: 793.3101; gefunden: 793.3096; berechnet für $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{O}_2+\text{Na}]^+$: 815.2921; gefunden: 815.2917.

5.4.1.11 *meta*-Substituierte Makrocyclen 4

Die Synthese der *meta*-substituierten Makrocyclen erfolgt ebenfalls entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**.

Makrocyclus *trans*-4b*trans*-4b

C₆₀H₄₀N₂O₂
820.99 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 53	0.13	80	614.74	1.0	
Dibromid 41	0.13	48	368.07	1.0	
K₂CO₃	1.30	180	138.21	10.0	
Acetonitril					102+26
Dichlormethan					10

Die Synthese von *trans*-4b erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, R_F-Wert: 0.56).

Ausbeute: 62% (0.08 mmol, 62 mg)

Habitus: oranger Feststoff

Smp.: 318 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

8.06 (s, 2 H, C_{ar}H), 7.90–7.89 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.59–7.53 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.41–7.40 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.31–7.25 (m, 12 H, C_{ar}H), 7.20–7.18 (m, 8 H, C_{ar}H), 7.17–7.15 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.98–6.96 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.29–6.27 (m, 2 H, C_{ar}H), 5.17 (s, 4 H, CH₂).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

158.9 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_2$), 153.1 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{N}$), 145.7 (q, C_{ar}), 143.6 (q, C_{ar}), 138.3 (q, C_{ar}), 129.7 (t, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 122.4 (t, C_{ar}), 122.0 (t, C_{ar}), 121.6 (t, C_{ar}), 115.8 (t, C_{ar}), 114.5 (t, C_{ar}), 84.1 (q, C_{alkin}), 70.3 (q, C_{alkin}), 69.6 (s, CH_2), 64.0 (q, C_{alkin}), 62.5 (q, C_{alkin}), 56.8 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

IR (ATR), $[\text{cm}^{-1}]$:

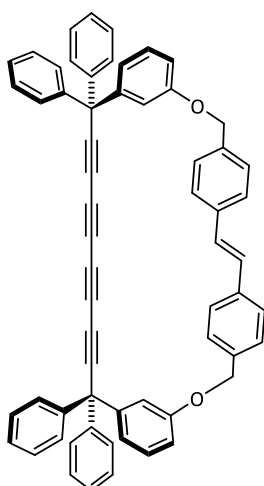
3021, 2889, 2361, 2199, 1593, 1489, 1435, 1252, 1171, 1078, 883, 783, 745, 692.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

226 (4.90), 236 (4.90), 251 (5.05), 265 (5.11), 320 (4.15), 443 (2.88).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$: 821.3163; gefunden: 821.3160.

Makrocyclus *trans*-4c*trans*-4c

$C_{62}H_{42}O_2$
819.02 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 53	0.20	120	614.74	1.0	
Dibromid 44	0.20	73	366.10	1.0	
K₂CO₃	2.00	276	138.21	10.0	
Acetonitril					160+40
Dichlormethan					15

Die Synthese von *trans*-4c erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, R_f -Wert: 0.44).

Ausbeute: 45% (0.09 mmol, 70 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 297 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.51–7.49 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.31–7.25 (m, 16 H, C_{ar}H), 7.16–7.13 (m, 8 H, C_{ar}H), 7.11 (s, 2 H, C=CH), 7.09–7.05 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.95–6.92 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.88–6.87 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.11–6.09 (m, 2 H, C_{ar}H), 5.12 (s, 4 H, CH₂).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

158.4 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_2$), 145.0 (q, C_{ar}), 143.7 (q, C_{ar}), 137.2 (q, C_{ar}), 136.4 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 129.1 (t, $\text{C}=\text{CH}$), 128.9 (t, C_{ar}), 128.3 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 127.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 121.2 (t, C_{ar}), 117.6 (t, C_{ar}), 115.8 (t, C_{ar}), 84.6 (q, C_{alkin}), 70.5 (s, CH_2), 69.6 (q, C_{alkin}), 63.9 (q, C_{alkin}), 63.0 (q, C_{alkin}), 56.8 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

IR (ATR), $[\text{cm}^{-1}]$:

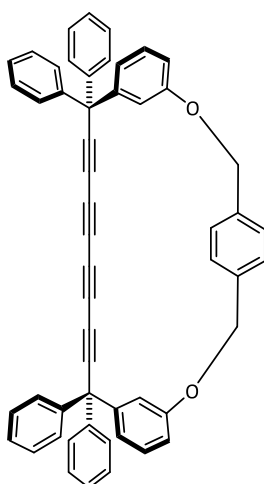
3026, 2345, 2214, 1595, 1489, 1447, 1420, 1236, 1038, 959, 829, 783, 745, 696, 637.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

226 (4.86), 235 (4.84), 252 (4.97), 264 (5.02), 305 (4.17), 319 (4.17).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{O}_2+\text{H}]^+$: 819.3258; gefunden: 819.3259; berechnet für $[\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{O}_2+\text{Na}]^+$: 841.3077; gefunden: 841.3079.

Makrocyclus 4d**4d**

$C_{54}H_{36}O_2$
716.88 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Diol 53	0.08	50	614.74	1.0	
α,α'-Dibrom-<i>p</i>-xylol	0.08	21	263.96	1.0	
K₂CO₃	0.80	111	138.21	10.0	
Acetonitril					64+16
Dichlormethan					6

Die Synthese von **4d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP9**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, R_f -Wert: 0.45).

Ausbeute: 25% (0.02 mmol, 16 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 182 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm]:

7.55–7.54 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.48 (s, 4 H, C_{ar}H), 7.32–7.25 (m, 10 H, C_{ar}H), 7.20–7.18 (m, 10 H, C_{ar}H), 7.14–7.10 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.92–6.89 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.29–6.27 (m, 2 H, C_{ar}H), 5.13 (s, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

159.2 (q, C_{ar}OCH₂), 145.8 (q, C_{ar}), 143.2 (q, C_{ar}), 137.1 (q, C_{ar}), 129.13 (t, C_{ar}), 129.05 (t, C_{ar}), 128.6 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 121.6 (t, C_{ar}), 116.2 (t, C_{ar}), 115.7 (t, C_{ar}), 89.4 (q, C_{alkin}), 71.0 (q, C_{alkin}), 70.6 (s, CH₂), 65.4 (q, C_{alkin}), 65.2 (q, C_{alkin}), 57.2 (q, (Ar)₃C).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3024, 2361, 2218, 1591, 1485, 1447, 1265, 1221, 1161, 1032, 993, 785, 752, 694, 637.

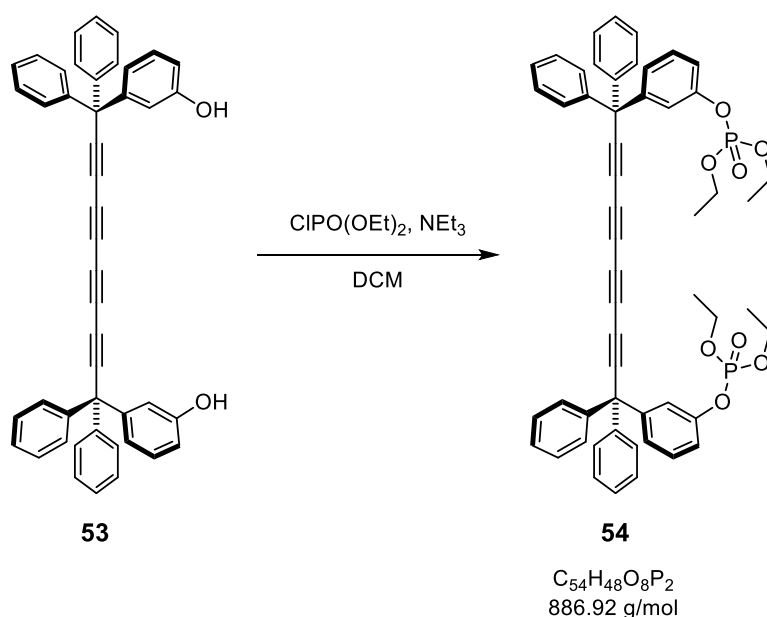
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.72), 252 (4.75), 266 (4.80), 318 (3.07), 336 (2.99), 368 (2.62).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₅₄H₃₆O₂+H]⁺: 717.2788; gefunden: 717.2780; berechnet für [C₅₄H₃₆O₂+Na]⁺: 739.2608; gefunden: 739.2599.

5.4.1.12 Phosphorsäureester 54



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
Diol 53	0.07	40	614.74	1.0		
Diethylchlorphosphat	0.31	53	172.55	4.4	0.04	1.194
Triethylamin	0.42	42	101.19	6.0	0.06	0.726
Dichlormethan					8.00	

Durchführung:

Das Diol **53** wird unter Argon in DCM gelöst und über eine Spritze Diethylchlorphosphat zugetropft. Nach der Zugabe von Triethylamin wird das Reaktionsgemisch für eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem vollständigen Umsatz wird Wasser zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:4, R_f -Wert: 0.24).

Ausbeute: 57% (0.04 mmol, 38 mg)

Habitus: braunes Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.33–7.28 (m, 12 H, C_{ar}H), 7.24–7.13 (m, 12 H, C_{ar}H), 7.03–7.01 (m, 4 H, C_{ar}H), 4.21–4.07 (m, 8 H, CH₂), 1.31–1.26 (m, 12 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

150.8 (d, $J_{P,C} = 7.0$ Hz, t, C_{ar}O), 145.7 (q, C_{ar}), 143.2 (q, C_{ar}), 129.6 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.5 (t, C_{ar}), 127.7 (t, C_{ar}), 125.8 (t, C_{ar}), 121.0 (d, $J_{P,C} = 5.4$ Hz, t, C_{ar}), 119.2 (d, $J_{P,C} = 4.5$ Hz, t, C_{ar}), 83.7 (q, C_{alkin}), 70.4 (q, C_{alkin}), 64.7 (d, $J_{P,C} = 6.0$ Hz, s, CH₂), 63.9 (q, C_{alkin}), 62.3 (q, C_{alkin}), 56.5 (q, (Ar)₃C), 16.2 (d, $J_{P,C} = 6.8$ Hz, s, CH₂).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃), δ[ppm]: -6.56.

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3059, 2982, 2909, 2216, 1736, 1597, 1481, 1447, 1273, 1227, 1024, 978, 891, 791, 748, 694, 638.

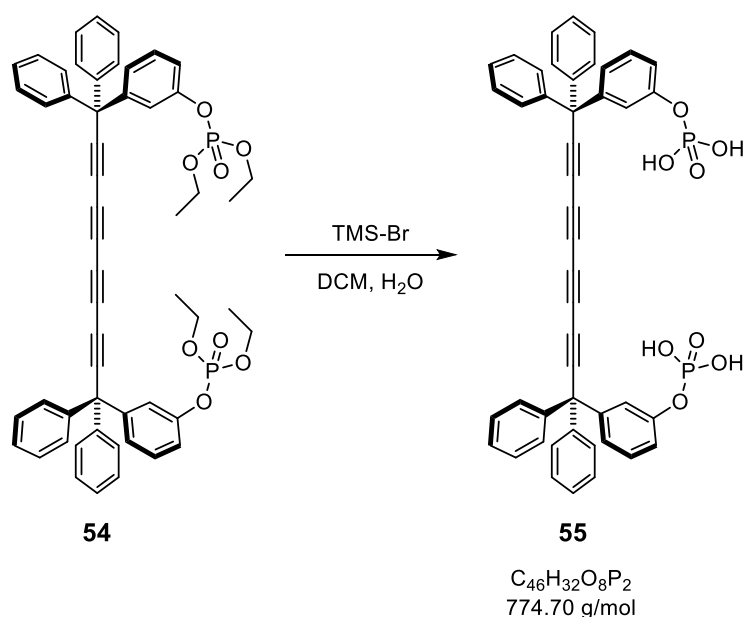
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (4.73), 237 (4.75), 251 (4.99), 265 (5.01), 306 (3.34), 324 (3.38), 341 (3.19).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₅₄H₄₈O₈P₂+H]⁺: 887.2897; gefunden: 887.2905; berechnet für [[C₅₄H₄₈O₈P₂+Na]⁺: 909.2717; gefunden: 909.2727.

5.4.1.13 Phosphorsäure 55



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
Phosphorsäureester 54	0.04	38	886.92	1.0		
Trimethylsilylbromid	0.80	122	153.09	20.0	0.1	1.160
Dichlormethan					3.5	
Wasser					4.3	

Durchführung:

Der Phosphorsäureester **54** wird unter Argon in 1 mL DCM gelöst. Das Trimethylsilylbromid wird ebenfalls in 2.5 mL DCM gelöst und zum Phosphorsäureester zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird Wasser zugegeben. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25% (0.01 mmol, 10 mg)

Habitus: hellbrauner Feststoff

Smp.: 188 °C

¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD), δ[ppm]:

7.35–7.29 (m, 14 H, C_{ar}H), 7.20–7.16 (m, 10 H, C_{ar}H), 7.03–6.99 (m, 4 H, C_{ar}H).

^{13}C -NMR (151 MHz, CD_3OD), δ [ppm]:

152.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.7$ Hz, t, C_{arO}), 146.8 (q, C_{ar}), 144.5 (q, C_{ar}), 130.4 (t, C_{ar}), 130.0 (t, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 126.4 (t, C_{ar}), 122.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.4$ Hz, t, C_{ar}), 120.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.1$ Hz, t, C_{ar}), 85.2 (q, C_{alkin}), 71.0 (q, C_{alkin}), 64.2 (q, C_{alkin}), 62.7 (q, C_{alkin}), 57.7 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$).

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: -5.31.

IR (ATR), $[\text{cm}^{-1}]$:

3059, 3030, 2218, 1597, 1584, 1481, 1447, 1219, 1007, 988, 743, 694, 638.

UV/VIS in MeOH, λ [nm] ($\log \epsilon$):

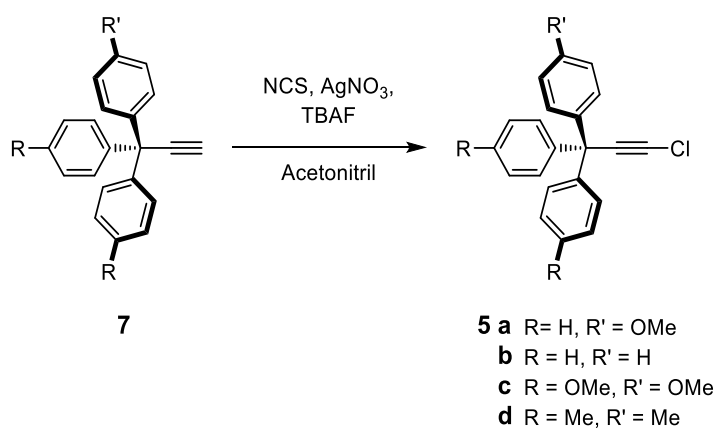
249 (5.16), 259 (5.16).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2+\text{H}]^+$: 775.1645; gefunden 775.1637; berechnet für $[\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2+\text{Na}]^+$: 797.1465; gefunden: 797.1451.

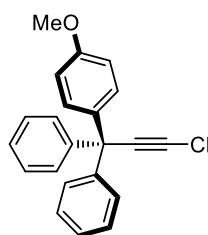
5.4.2 Indene

5.4.2.1 Tritylchloracetylene 5



Allgemeine Vorschrift GP10:

Tritylacetylen **7** (1.0 eq) wird unter Argon in Acetonitril gelöst und anschließend NCS (2.0 eq), Silbernitrat (0.3 eq) und TBAF (0.6 eq) zugegeben. Nach einer halben Stunde erfolgt erneut die Zugabe von NCS (2.0 eq), Silbernitrat (0.3 eq) und TBAF (0.6 eq). Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Tritylchloracetylen **5a****5a**

$C_{22}H_{17}ClO$
332.83 g/mol

Chemikalien:

	n	M	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
7a	1.64	490	298.39	1.0		
N-Chlorsuccinimid	6.56	876	133.53	4.0		
Silbernitrat	0.98	166	169.87	0.6		
Tetrabutylammoniumfluorid (in Wasser)	1.97	515	261.47	1.2	0.5	0.953
Acetonitril					15.0	

Die Synthese von **5a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP10**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95:5, R_f -Wert: 0.55).

Ausbeute: 98% (1.61 mmol, 535 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 123 °C

 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.31–7.21 (m, 10 H, $C_{ar}H$), 7.13–7.10 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 6.84–6.81 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 3.80 (s, 3 H, OCH_3).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.6 (q, $C_{ar}OCH_3$), 145.1 (q, C_{ar}), 137.0 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 113.5 (t, C_{ar}), 75.4 (q, C_{alkin}), 62.9 (q, C_{alkin}), 55.41 (p, OCH_3), 55.36 (q, $(Ar)_3C$).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

2832, 2550, 2056, 1813, 1773, 1605, 1584, 1508, 1487, 1462, 1443, 1292, 1250, 1177, 1119, 1069, 1030, 1001, 893, 835, 827, 799, 787, 760, 741, 721, 698, 658, 640.

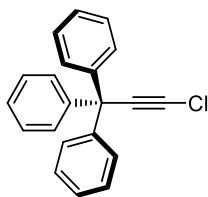
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

228 (4.08), 277 (3.20).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₂H₁₇³⁵ClO+H]⁺: 333.1041; gefunden: 333.1040.

Tritylchloracetylen **5b**

**5b**

$C_{21}H_{15}Cl$
302.80 g/mol

Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
7b	1.12	300	268.36	1.0	
N-Chlorsuccinimid	4.48	598	133.53	4.0	
Silbernitrat	0.67	114	169.87	0.6	
Tetrabutylammoniumfluorid	1.34	350	261.47	1.2	
Acetonitril					9

Die Synthese von **5b** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP10**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan, R_f -Wert: 0.49).

Ausbeute: 73% (0.82 mmol, 248 mg)

Habitus: weißer Feststoff

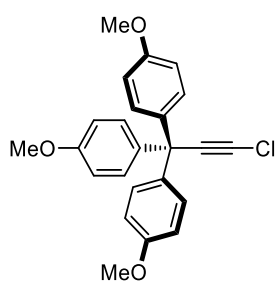
1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.31–7.21 (m, 15 H, $C_{ar}H$).

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

144.8 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 75.2 (q, C_{alkin}), 63.2 (q, C_{alkin}), 56.0 (q, $(Ar)_3C$).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[181]

Tritylchloracetylen **5c****5c**

$C_{24}H_{21}ClO_3$
392.88 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
7c	0.59	210	358.44	1.0	
N-Chlorsuccinimid	2.36	315	133.53	4.0	
Silbernitrat	0.35	59	169.87	0.6	
Tetrabutylammoniumfluorid	0.71	186	261.47	1.2	
Acetonitril					12

Die Synthese von **5c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP10**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95:5, R_f -Wert: 0.22).

Ausbeute: 97% (0.57 mmol, 223 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 134 °C

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.13–7.09 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 6.83–6.79 (m, 6 H, $C_{ar}H$), 3.79 (s, 9 H, OCH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

158.5 (q, $C_{ar}OCH_3$), 137.6 (q, C_{ar}), 130.1 (t, C_{ar}), 113.4 (t, C_{ar}), 75.7 (q, C_{alkin}), 62.5 (q, C_{alkin}), 55.4 (p, OCH_3), 54.0 (q, $(Ar)_3C$).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

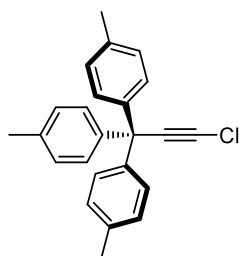
2951, 2930, 2905, 2835, 2550, 2492, 2228, 1892, 1607, 1584, 1505, 1460, 1414, 1300, 1244, 1175, 1115, 1026, 955, 903, 826, 806, 773, 727, 712, 633, 604.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

235 (4.24), 277 (3.51).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₂₁³⁵ClO₃+Na]⁺: 415.1071; gefunden: 415.1073; berechnet für [C₂₄H₂₁³⁵ClO₃-OCH₃]⁺: 357.1485; gefunden: 357.1487.

Tritylchloracetylen **5d****5d**

$C_{24}H_{21}Cl$
344.88 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V	ρ
	[mmol]	[g]	[g/mol]		[mL]	[g/mL]
7d	1.93	0.60	310.44	1.0		
N-Chlorsuccinimid	7.72	1.03	133.53	4.0		
Silbernitrat	1.16	0.20	169.87	0.6		
Tetrabutylammoniumfluorid (in Wasser)	2.32	0.61	261.47	1.2	0.6	0.953
Acetonitril					23.0	

Die Synthese von **5d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP10**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan, R_f -Wert: 0.21).

Ausbeute: 87% (1.68 mmol, 0.58 g)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 96 °C

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.11–7.07 (m, 12 H, $C_{ar}H$), 2.33 (s, 9 H, CH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

142.2 (q, C_{ar}), 136.6 (q, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 75.5 (q, C_{alkin}), 62.6 (q, C_{alkin}), 55.0 (q, $(Ar)_3C$), 21.1 (p, CH_3).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3025, 2922, 2228, 1912, 1800, 1506, 1449, 1406, 1377, 1314, 1285, 1215, 1119, 1036, 1020, 991, 907, 847, 812, 783, 762, 719, 708, 640.

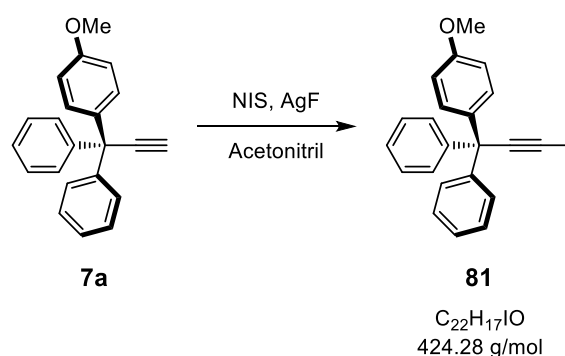
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

228 (4.31), 267 (3.15).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₂₁³⁵Cl+H]⁺: 345.1405; gefunden: 345.1404; berechnet für [C₂₄H₂₁³⁵Cl-³⁵Cl]⁺: 309.1638; gefunden: 309.1640.

5.4.2.2 Trityliodacetylen 81



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
7a	1.01	300	298.39	1.0	
N-Iodsuccinimid	1.11	250	224.98	1.1	
Silber(I)fluorid	1.11	141	126.87	1.1	
Acetonitril					10

Durchführung:

Tritylacetylen **7a** und Silberfluorid werden unter Argon in Acetonitril gelöst. Unter Lichtausschluss wird NIS zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird die Suspension über Silikagel abfiltriert. Dabei wird mehrmals mit Ethylacetat nachgespült. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wird der Rückstand in Diethylether aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95:5, $R_f = 0.46$).

Ausbeute: 71% (0.72 mmol, 306 mg)

Habitus: brauner Feststoff

Smp.: 99 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.31–7.21 (m, 10 H, C_{ar}H), 7.14–7.11 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.84–6.81 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.80 (s, 3 H, OCH₃).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

158.6 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 145.2 (q, C_{ar}), 137.0 (q, C_{ar}), 130.3 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 113.5 (t, C_{ar}), 100.2 (q, C_{alkin}), 57.1 (q, $(\text{Ar})_3\text{C}$), 55.4 (p, OCH_3), -0.1 (q, C_{alkin}).

IR (ATR), $[\text{cm}^{-1}]$:

3061, 2930, 2834, 2128, 1603, 1584, 1487, 1462, 1445, 1290, 1248, 1179, 1150, 1117, 1094, 1080, 1030, 1001, 945, 916, 882, 849, 827, 793, 777, 754, 737, 696, 660, 642, 631, 611.

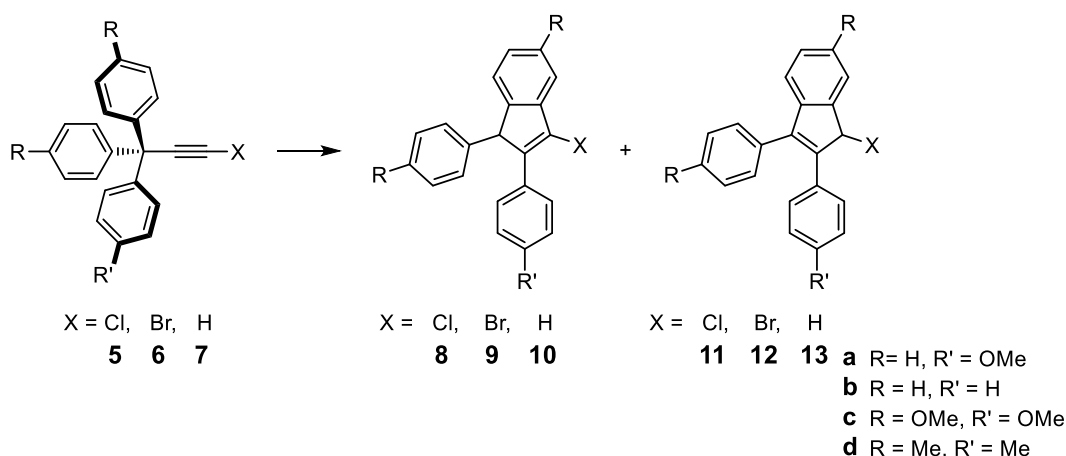
UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

228 (4.11), 277 (3.28).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{IO}-\text{I}+\text{H}]^+$: 298.1352; gefunden: 298.1354.

5.4.2.3 Indene 8–13

**Allgemeine Vorschrift GP11:**

Das jeweilige Tritylacetylen (**5–7**, 1.0 eq) wird unter Argon in CDCl_3 oder 1,2-Dibromethan gelöst und mit dem entsprechenden Gold-Katalysator (0.05 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum vollständigen Umsatz bei Raumtemperatur oder 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

159.1 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 145.8 (q, CCl), 142.1 (q, C_{ar}), 141.9 (q, CPhOCH_3), 139.3 (q, C_{ar}), 130.2 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 128.1 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 127.3 (q, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 126.6 (t, C_{ar}), 126.2 (q, C_{ar}), 123.7 (t, C_{ar}), 119.3 (t, C_{ar}), 113.8 (t, C_{ar}), 56.8 (t, CHPh), 55.3 (p, OCH_3).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

2926, 2835, 1603, 1576, 1562, 1506, 1495, 1439, 1418, 1343, 1300, 1267, 1248, 1177, 1074, 1047, 1026, 970, 914, 874, 839, 829, 808, 779, 762, 752, 735, 696, 644, 619, 610.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

226 (3.93), 312 (4.10).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}+\text{H}]^+$: 333.1041; gefunden: 333.1037; berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}-^{35}\text{Cl}]^+$: 297.1274; gefunden: 297.1276.

Isomer 11a

R_f -Wert: (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.41.

Ausbeute: 15% (0.06 mmol, 19 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 169 °C

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

7.66–7.63 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.44–7.41 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.40–7.36 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.34–7.29 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.22–7.20 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.19–7.16 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.82–6.79 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 5.80 (s, 1 H, CHCl), 3.79 (s, 3 H, OCH_3).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

159.1 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 144.1 (q, C_{ar}), 143.2 (q, C_{ar}), 141.6 (q, CPhOCH_3), 139.7 (q, CPh), 134.6 (q, C_{ar}), 130.7 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.1 (t, C_{ar}), 126.5 (t, C_{ar}), 126.0 (q, C_{ar}), 124.6 (t, C_{ar}), 120.9 (t, C_{ar}), 113.8 (t, C_{ar}), 60.4 (t, CHCl), 55.3 (p, OCH_3).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

3077, 3042, 2999, 2940, 2843, 1599, 1514, 1454, 1441, 1416, 1337, 1298, 1285, 1252, 1206, 1182, 1167, 1113, 1072, 1049, 1026, 936, 914, 887, 868, 833, 814, 783, 768, 750, 737, 719, 694, 654, 637, 627, 615, 602.

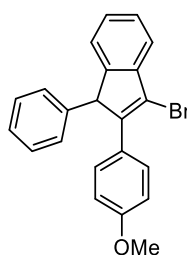
UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

251 (4.03), 307 (3.62), 339 (3.61).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}+\text{Na}]^+$: 355.0860; gefunden: 355.0859; berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}-^{35}\text{Cl}]^+$: 297.1274; gefunden: 297.1274.

Inden 9a

**9a**

$C_{22}H_{17}BrO$
377.28 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
6a	0.40	151	377.28	1.00	
IPrAuCl	0.02	12	621.01	0.05	
NaBARF₂₄	0.04	35	886.20	0.10	
CDCl₃					4

Die Synthese von **9a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei Raumtemperatur. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1, *R_f*-Wert: 0.47).

Ausbeute: 70% (0.28 mmol, 106 mg)

Habitus: farbloses Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.59–7.56 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.51–7.49 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.39–7.35 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.21–7.11 (m, 5 H, C_{ar}H), 7.07–7.05 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.86–6.82 (m, 2 H, C_{ar}H), 4.99 (s, 1 H, CHPh), 3.77 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

159.2 (q, C_{ar}OCH₃), 146.1 (q, C=C), 145.8 (q, C=C), 143.3 (q, C=C), 139.1 (q, C=C), 130.3 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.6 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 126.8 (q, C=C), 126.6 (t, C_{ar}), 123.7 (t, C_{ar}), 120.6 (t, C_{ar}), 117.3 (q, C=C), 113.8 (t, C_{ar}), 58.1 (t, CHPh), 55.3 (p, OCH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

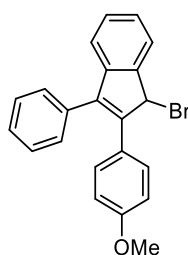
3059, 3025, 2957, 2930, 2905, 2835, 1601, 1505, 1493, 1441, 1246, 1177, 1042, 1026, 941, 835, 779, 752, 729, 696, 683, 617, 604.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

227(4.25), 310 (4.35).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₂H₁₇⁷⁹BrO-⁷⁹Br]⁺: 297.1274; gefunden: 297.1274.

Inden 12a**12a**

$C_{22}H_{17}BrO$
377.28 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
6a	0.40	151	377.28	1.00	
Dichloro(2-picolinato)gold(III)	0.02	8	389.97	0.05	
CDCl₃					0.8

Die Synthese von **12a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1, R_f -Wert: 0.26).

Ausbeute: 73% (0.29 mmol, 111 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 158 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.65–7.63 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.44–7.35 (m, 5 H, C_{ar}H), 7.32–7.27 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.20–7.15 (m, 3 H, C_{ar}H), 6.82–6.78 (m, 2 H, C_{ar}H), 5.96 (s, 1 H, CHBr), 3.79 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

159.2 (q, C_{ar}OCH₃), 143.9 (q, C_{ar}), 143.7 (q, C_{ar}), 142.0 (q, C=C), 139.3 (q, C=C), 134.7 (q, C_{ar}), 130.6 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 128.1 (t, C_{ar}), 126.6 (t, C_{ar}), 126.3 (q, C_{ar}), 125.1 (t, C_{ar}), 121.0 (t, C_{ar}), 113.8 (t, C_{ar}), 55.3 (p, OCH₃), 49.9 (t, CHBr).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3026, 2999, 2839, 1599, 1512, 1487, 1460, 1441, 1418, 1298, 1250, 1179, 1152, 1115, 1072, 1047, 1026, 883, 868, 831, 814, 783, 770, 750, 737, 706, 696, 648, 637, 611.

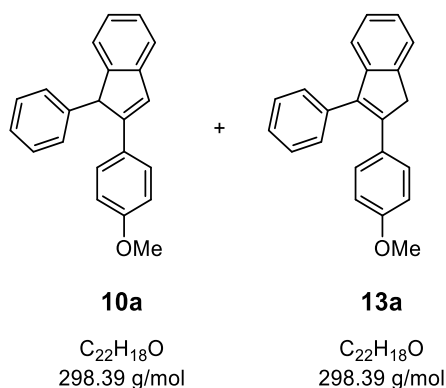
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

255 (4.39), 304 (3.94), 347 (3.81).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₂H₁₇⁷⁹BrO-⁷⁹Br]⁺: 297.1274; gefunden: 297.1276.

Indene 10a und 13a



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
7a	0.40	119	298.39	1.00	
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆	0.02	15	772.17	0.05	
CDCl₃					0.8

Die Synthese **10a** und **13a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C.

Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 4:1).

Isomer **10a**

R_f -Wert: (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.49.

Ausbeute: 65% (0.26 mmol, 78 mg)

Habitus: weißer Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.45–7.43 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.39–7.37 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.24–7.21 (m, 4 H, C_{ar}H + C_{ali}H), 7.17–7.14 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.09–7.06 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.80–6.79 (m, 2 H, C_{ar}H) 4.93 (s, 1 H, CHPh), 3.76 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

159.1 (q, C_{ar}OCH₃), 149.7 (q, C=C), 149.0 (q, C_{ar}), 143.7 (q, C_{ar}), 140.4 (q, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.0 (t, C_{ar}), 128.0 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 126.8 (t, C_{ar}), 126.3 (t, C=C), 125.2 (t, C_{ar}), 123.9 (t, C_{ar}), 120.8 (t, C_{ar}), 114.1 (t, C_{ar}), 56.4 (t, CHPh), 55.3 (p, OCH₃).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[C_{22}H_{18}O+H]^+$: 299.1430; gefunden: 299.1426.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[182]

Isomer 13a

R_f -Wert: (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.54.

Ausbeute: 25% (0.10 mmol, 31 mg)

Habitus: oranger Feststoff

 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.53–7.51 (m, 1 H, $C_{ar}H$), 7.46–7.35 (m, 5 H, $C_{ar}H$), 7.28–7.18 (m, 5 H, $C_{ar}H$), 6.78–6.74 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 3.90 (s, 2 H, CH_2), 3.78 (s, 3 H, OCH_3).

 ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

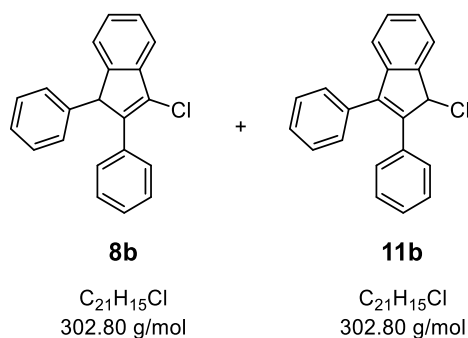
158.7 (q, $C_{ar}OCH_3$), 147.3 (q, C_{ar}), 142.3 (q, $C=C$), 140.9 (q, $C=C$), 138.5 (q, $C=C$), 136.5 (q, C_{ar}), 129.6 (t, C_{ar}), 129.3 (q, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C_{ar}), 126.6 (t, C_{ar}), 124.9 (t, C_{ar}), 123.6 (t, C_{ar}), 120.2 (t, C_{ar}), 113.8 (t, C_{ar}), 55.3 (p, OCH_3), 41.3 (s, CH_2).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[C_{22}H_{18}O+H]^+$: 299.1430; gefunden: 299.1425.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[182]

Indene 8b und 11b



Chemikalien:

	n [mmol]	m [mg]	M [g/mol]	eq	V [mL]
5b	0.40	121	302.80	1.00	
IPrAuCl	0.02	12	621.01	0.05	
AgSbF₆	0.04	14	343.62	0.10	
CDCl₃					0.8

Die Synthese von **8b** und **11b** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei Raumtemperatur. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 4:1).

Isomer **8b**

R_f -Wert: (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.58.

Ausbeute: 13% (0.05 mmol, 14 mg)

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.66–7.64 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.56–7.55 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.40–7.37 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.33–7.30 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.24–7.18 (m, 5 H, C_{ar}H), 7.16–7.13 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.10–7.08 (m, 2 H, C_{ar}H), 5.08 (s, 1 H, CHPh).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

146.0 (q, C=C), 142.4 (q, C=C), 141.9 (q, C=C), 139.0 (q, C=C), 133.6 (q, C=C), 128.92 (t, C_{ar}), 128.86 (t, C_{ar}), 128.8 (q, C=C), 128.4 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.8 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ar}), 127.0 (t, C_{ar}), 123.8 (t, C_{ar}), 119.6 (t, C_{ar}), 56.9 (t, CHPh).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3059, 3025, 2928, 1601, 1578, 1590, 1491, 1458, 1443, 1343, 1296, 1263, 1177, 1152, 1099, 1072, 1026, 1003, 968, 939, 912, 870, 831, 824, 795, 733, 691, 671, 621, 611.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

231 (4.03), 303 nm (4.15).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₁H₁₅³⁵Cl-³⁵Cl]⁺: 267.1168; gefunden: 267.1168.

Isomer 11b

R_F-Wert: (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.52.

Ausbeute: 28% (0.11 mmol, 32 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 163 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.68–7.65 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.43–7.31 (m, 7 H, C_{ar}H), 7.27–7.21 (m, 6 H, C_{ar}H), 5.83 (s, 1 H, CHCl).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

143.9 (q, C=C), 143.5 (q, C=C), 142.0 (q, C=C), 141.2 (q, C=C), 134.3 (q, C=C), 133.6 (q, C=C), 129.5 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.3 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.7 (t, C_{ar}), 126.9 (t, C_{ar}), 124.6 (t, C_{ar}), 121.2 (t, C_{ar}), 60.3 (t, CHCl).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3059, 3025, 2928, 1605, 1497, 1485, 1458, 1441, 1356, 1341, 1292, 1202, 1177, 1152, 1082, 1072, 1047, 1028, 1003, 984, 941, 918, 887, 870, 845, 795, 764, 754, 725, 714, 691, 669, 644, 621.

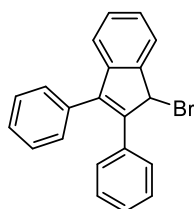
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

247 (4.38), 309 (3.86), 326 (3.84).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}]^+$: 267.1168; gefunden: 267.1168.

Inden 12b

**12b**

$C_{21}H_{15}Br$
347.26 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
6b	0.40	139	347.26	1.00	
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	0.02	15	772.17	0.05	
1,2-Dibromethan					0.8

Die Synthese von **12b** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 20:1, *R_f*-Wert: 0.49).

Ausbeute: 53% (0.21 mmol, 72 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 158 °C

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN), δ[ppm]:

7.68–7.65 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.45–7.40 (m, 3 H, C_{ar}H), 7.37–7.32 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.31–7.22 (m, 5 H, C_{ar}H), 7.19–7.16 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.22 (s, 1 H, CHBr).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₃CN), δ[ppm]:

145.0 (q, C=C), 144.2 (q, C=C), 144.0 (q, C=C), 141.3 (q, C=C), 135.2 (q, C=C), 135.0 (q, C=C), 130.3 (t, C_{ar}), 130.03 (t, C_{ar}), 129.97 (t, C_{ar}), 129.8 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 127.9 (t, C_{ar}), 126.1 (q, C_{ar}), 122.0 (t, C_{ar}), 51.2 (t, CHBr).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3057, 3023, 2920, 1603, 1485, 1458, 1441, 1356, 1167, 1121, 1028, 939, 916, 883, 868, 785, 766, 752, 710, 691, 664, 635, 613, 606.

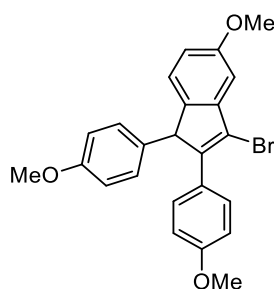
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

249 (4.40), 301 (3.86), 331 (3.75).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₁H₁₅⁷⁹Br-⁷⁹Br]⁺: 267.1168; gefunden: 267.1169.

Inden 9c

**9c**

$C_{24}H_{21}BrO_3$
437.33 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
6c	0.40	175	437.33	1.00	
Dichloro(2-picolinato)gold(III)	0.02	8	389.97	0.05	
CDCl₃					0.8

Die Synthese von **9c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:2, R_f -Wert: 0.33).

Ausbeute: 15% (0.06 mmol, 28 mg)

Habitus: oranger Feststoff

Smp.: 131 °C

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN), δ[ppm]:

7.62–7.58 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.04–7.02 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.98–6.94 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.91–6.87 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.78–6.76 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.74–6.70 (m, 2 H, C_{ar}H), 5.07 (s, 1 H, CHAr), 3.84 (s, 3 H, OCH₃), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.67 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN), δ[ppm]:

160.8 (q, C_{ar}OCH₃), 160.4 (q, C_{ar}OCH₃), 159.6 (q, C_{ar}OCH₃), 149.0 (q, C=C), 145.2 (q, C=C), 139.8 (q, C=C), 132.2 (q, C=C), 131.4 (t, C_{ar}), 129.9 (t, C_{ar}), 127.6 (q, C=C), 125.2 (t, C_{ar}), 116.8 (q, C=C), 115.0 (t, C_{ar}), 114.6 (t, C_{ar}), 113.5 (t, C_{ar}), 106.4 (t, C_{ar}), 56.9 (t, CHAr), 56.2 (p, OCH₃), 55.9 (p, OCH₃), 55.8 (p, OCH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

2992, 2926, 2832, 1601, 1506, 1474, 1460, 1433, 1418, 1339, 1300, 1281, 1244, 1202, 1163, 1109, 1030, 957, 864, 839, 812, 802, 777, 762, 741, 718, 675, 642.

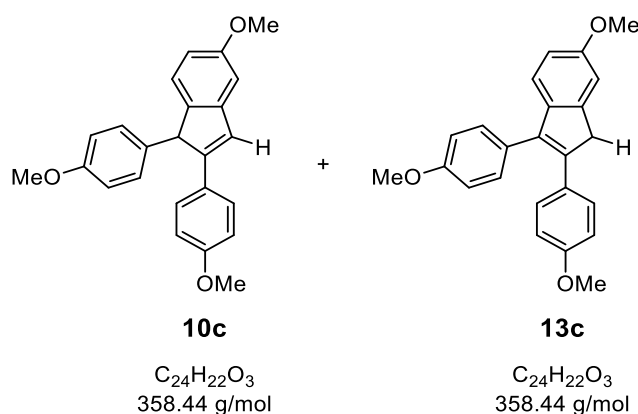
UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

227 (4.08), 321 (4.13).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₂₁⁷⁹BrO₃+H]⁺: 437.0747; gefunden: 437.0746; berechnet für [C₂₄H₂₁⁷⁹BrO₃-⁷⁹Br]⁺: 357.1485; gefunden: 357.1489.

Indene 10c und 13c



Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
7c	0.40	104	258.44	1.00	
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF ₆	0.02	15	772.17	0.05	
CDCl₃					0.8

Die Synthese von **10c** und **13c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C.

Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:2).

Isomer **10c**

R_F-Wert: (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.17.

Ausbeute: 65% (0.26 mmol, 93 mg)

Habitus: weißer Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂), δ[ppm]:

7.46–7.42 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.16 (m, 1 H, C_{ali}H), 7.04–7.00 (m, 3 H, C_{ar}H), 6.94–6.93 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.82–6.78 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.78–6.74 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.63–6.61 (m, 1 H, C_{ar}H), 4.87 (s, 1 H, CHPhOCH₃), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.72 (s, 3 H, OCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

159.7 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 159.6 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 158.8 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 151.6 (q, C_{ali}), 145.3 (q, C_{ar}), 142.0 (q, C_{ar}), 132.9 (q, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.3 (t, C_{ar}), 128.2 (q, C_{ar}), 126.1 (t, C_{ali}), 124.3 (t, C_{ar}), 114.5 (t, C_{ar}), 114.2 (t, C_{ar}), 110.9 (t, C_{ar}), 106.7 (t, C_{ar}), 55.8 (p, OCH_3), 55.6 (p, OCH_3), 55.5 (p, OCH_3), 55.0 (t, CHPhOCH_3).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3+\text{H}]^+$: 359.1642; gefunden: 359.1639.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[182]

Isomer 13c

R_f -Wert: (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.23.

Ausbeute: 30% (0.12 mmol, 42 mg)

Habitus: weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN), δ [ppm]:

7.25–7.22 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.22–7.18 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.13–7.12 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.02–6.97 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.83–6.82 (m, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.78–6.74 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 3.82 (s, 2 H, CH_2), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 3.74 (s, 3 H, OCH_3).

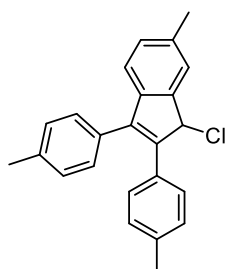
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN), δ [ppm]:

160.0 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 159.5 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 159.1 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 145.2 (q, C_{ar}), 141.2 (q, C_{ar}), 139.5 (q, $\text{C}=\text{C}$), 138.2 (q, $\text{C}=\text{C}$), 131.4 (t, C_{ar}), 130.4 (q, $\text{C}=\text{C}$), 130.2 (t, C_{ar}), 129.5 (q, $\text{C}=\text{C}$), 121.0 (t, C_{ar}), 115.2 (t, C_{ar}), 114.5 (t, C_{ar}), 112.9 (t, C_{ar}), 111.1 (t, C_{ar}), 56.1 (p, OCH_3), 55.9 (p, OCH_3), 55.8 (p, OCH_3), 41.7 (s, CH_2).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3+\text{H}]^+$: 359.1642; gefunden: 359.1633.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[182]

Inden 11d**11d**

$C_{24}H_{21}Cl$
344.88 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
5d	0.40	138	344.88	1.00	
Dichloro(2-picolinato)gold(III)	0.02	8	389.97	0.05	
$CDCl_3$					0.8

Die Synthese von **11d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 4:1, R_f -Wert: 0.32).

Ausbeute: 60% (0.24 mmol, 84 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 147 °C

 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

7.47–7.46 (m, 1 H, $C_{ar}H$), 7.23 (m, 4 H, $C_{ar}H$), 7.16–7.13 (m, 3 H, $C_{ar}H$), 7.09–7.06 (m, 3 H, $C_{ar}H$), 5.80 (s, 1 H, $CHCl$), 2.43 (s, 3 H, CH_3), 2.40 (s, 3 H, CH_3), 2.32 (s, 3 H, CH_3).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

143.9 (q, $C=C$), 141.7 (q, $C=C$), 141.1 (q, $C=C$), 140.7 (q, $C=C$), 138.3 (q, C_{ar}), 137.8 (q, C_{ar}), 137.1 (q, C_{ar}), 131.8 (q, $C=C$), 131.3 (q, $C=C$), 129.9 (t, C_{ar}), 129.8 (t, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 125.7 (t, C_{ar}), 120.9 (t, C_{ar}), 60.9 (t, $CHCl$), 21.6 (p, CH_3), 21.5 (p, CH_3), 21.3 (p, CH_3).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

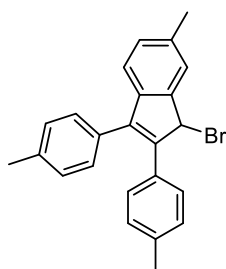
3021, 2916, 2859, 2733, 1516, 1503, 1478, 1445, 1348, 1175, 1130, 1018, 932, 856, 835, 820, 797, 777, 764, 741, 723, 712, 675, 631.

UV/VIS CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

252 (4.55), 306 (4.10), 337 (4.01).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₂₁³⁵Cl+H]⁺: 345.1405; gefunden: 345.1397; berechnet für [C₂₄H₂₁³⁵Cl-³⁵Cl]⁺: 309.1638; gefunden: 309.1645.

Inden 12d**12d**

$C_{24}H_{21}Br$
389.34 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
6d	0.40	156	389.34	1.00	
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆	0.02	15	772.17	0.05	
1,2-Dibromethan					0.8

Die Synthese von **12d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 30:1, R_f -Wert: 0.41).

Das Inden **12d** wurde als inseparables Gemisch mit **11d** erhalten.

Ausbeute: 12d: 48% (0.19 mmol, 74 mg)

11d: 10% (0.04 mmol, 14 mg)

Gemisch **12d** und **11d**:

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 142 °C

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3021, 2916, 2731, 1701, 1607, 1516, 1503, 1478, 1182, 1121, 1036, 1018, 856, 816, 766, 754, 735, 721, 706, 677, 664, 638.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

256 (4.49), 305 (4.02), 341 (3.86).

^1H und ^{13}C -NMR-Signale für Inden **12d**, die den Spektren für das Gemisch aus **12d** und **11d** entnommen wurden:

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

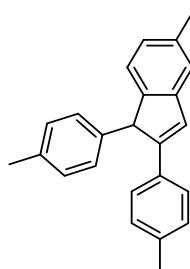
7.47 (br s, 1 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.22 (br s, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.16–7.05 (m, 6 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 5.97 (s, 1 H, CHBr), 2.43 (s, 3 H, CH_3), 2.39 (s, 3 H, CH_3), 2.32 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2), δ [ppm]:

144.4 (q, $\text{C}=\text{C}$), 141.4 (q, $\text{C}=\text{C}$), 141.4 (q, $\text{C}=\text{C}$), 140.3 (q, $\text{C}=\text{C}$), 138.3 (q, C_{ar}), 137.8 (q, C_{ar}), 137.1 (q, C_{ar}), 131.9 (q, $\text{C}=\text{C}$), 131.6 (q, $\text{C}=\text{C}$), 129.8 (t, C_{ar}), 129.7 (t, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 126.2 (t, C_{ar}), 121.1 (t, C_{ar}), 50.7 (t, CHBr), 21.6 (p, CH_3), 21.5 (p, CH_3), 21.3 (p, CH_3).

HRMS (APCI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}^{79}\text{Br}+\text{H}]^+$: 389.0899; gefunden: 389.0905.

Inden 10d**10d**

$C_{24}H_{22}$
310.44 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
7d	0.36	112	310.44	1.00	
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF₆	0.02	15	772.17	0.05	
CDCl₃					0.8

Die Synthese von **10d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 98:2, R_f -Wert: 0.21).

Ausbeute: 83% (0.30 mmol, 93 mg)

Habitus: oranger Feststoff

Smp.: 173 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.40–7.39 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.25–7.20 (m, 2 H, C_{ar}H + C_{ali}H), 7.06–7.04 (m, 3 H, C_{ar}H), 7.03–7.00 (m, 4 H, C_{ar}H), 6.91–6.89 (m, 1 H, C_{ar}H), 4.89 (s, 1 H, CHAR), 2.36 (s, 3 H, CH₃), 2.28 (s, 3 H, CH₃), 2.25 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

150.4 (q, C=C), 146.7 (q, C=C), 143.7 (q, C=C), 137.5 (q, C_{ar}), 137.2 (q, C_{ar}), 136.6 (q, C_{ar}), 136.1 (q, C_{ar}), 132.6 (q, C_{ar}), 129.7 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 127.8 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C_{ali}), 126.7 (t, C_{ar}), 126.2 (t, C_{ar}), 123.5 (t, C_{ar}), 121.7 (t, C_{ar}), 55.6 (t, CHAR), 21.6 (p, CH₃), 21.3 (p, CH₃), 21.2 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

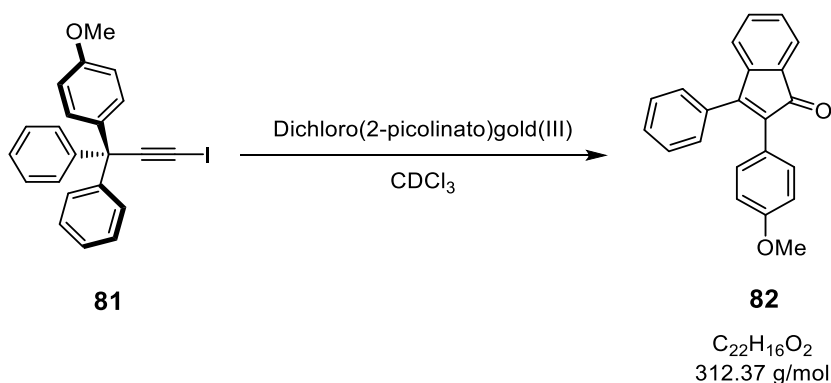
3026, 2916, 2868, 1607, 1510, 1470, 1449, 1377, 1188, 1109, 1036, 1020, 895, 856, 843, 812, 799, 783, 729, 716, 650.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

227 (4.08), 321 (4.13).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₂₂+H]⁺: 311.1794; gefunden: 311.1793.

Indenon **82**

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
81	0.20	85	424.28	1.00	
Dichloro(2-picolinato)gold(III)	0.01	4	389.97	0.05	
CDCl₃					2

Die Synthese von **82** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei 65 °C. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1 zu 1:1, R_f -Wert: 0.21 (2:1)).

Ausbeute: 40% (0.08 mmol, 24 mg)

Habitus: roter Feststoff

Smp.: 158 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.57–7.55 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.45–7.25 (m, 7 H, C_{ar}H), 7.25–7.21 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.12–7.10 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.82–6.78 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.79 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

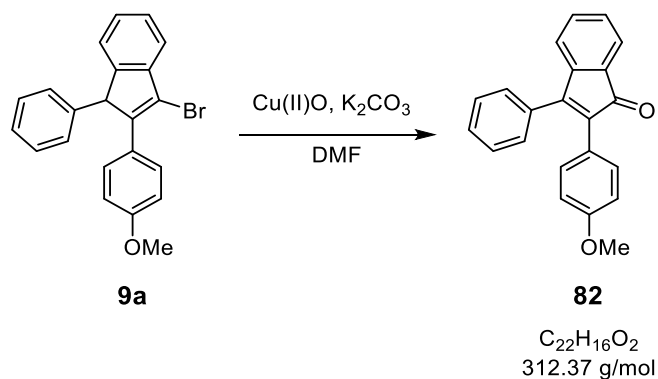
197.2 (q, C=O), 159.4 (q, C=C), 154.0 (q, C=C), 145.7 (q, C=C), 133.6 (t, C_{ar}), 133.2 (q, C=C), 132.1 (q, C=C), 131.4 (t, C_{ar}), 130.9 (q, C=C), 129.3 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 123.2 (q, C=C), 123.0 (t, C_{ar}), 121.1 (t, C_{ar}), 113.8 (t, C_{ar}), 55.3 (p, OCH₃).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2+\text{H}]^+$: 313.1223; gefunden: 313.1232; berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2+\text{Na}]^+$: 335.1043; gefunden: 335.1046.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[183]

Indenon 82



Chemikalien:

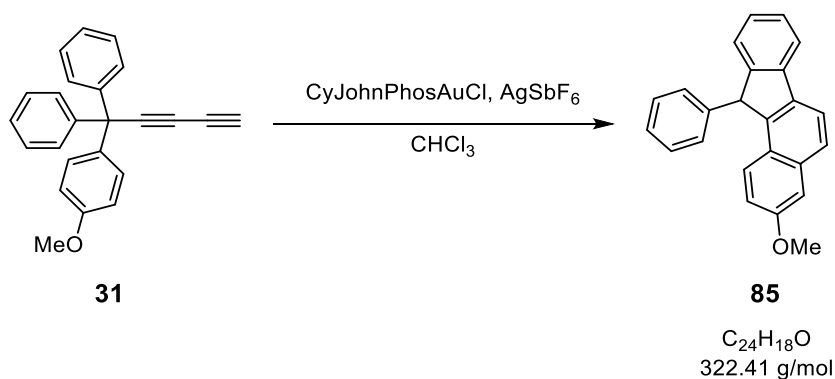
	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inden 9a	0.11	40	377.28	1.0	
Kupfer(II)oxid	0.11	9	79.55	1.0	
Kaliumcarbonat	0.11	15	138.21	1.0	
Dimethylformamid					0.5

Durchführung:

Das Inden **9a** wird in DMF gelöst. Nach der Zugabe von Kaliumcarbonat und Kupfer(II)oxid wird das Reaktionsgemisch für sechs Stunden im offenen Kolben gerührt. Nach dem vollständigen Umsatz wird Wasser zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt dann säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, R_f -Wert: 0.11).

Ausbeute: 55% (0.06 mmol, 19 mg)

Für Analytik siehe vorherige Synthese.

Benzo[a]fluoren 85**Chemikalien:**

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Trityldialkin 31	0.40	129	322.41	1.00	
CyJohnPhosAuCl	0.02	12	582.90	0.05	
AgSbF₆	0.04	14	343.62	0.10	
CHCl₃					0.8

Die Synthese von **85** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP11** bei Raumtemperatur. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 12:1, R_F-Wert: 0.41).

Ausbeute: 40% (0.16 mmol, 50 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 171 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

7.95–7.93 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.85–7.79 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.58–7.56 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.38–7.30 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.25–7.18 (m, 5 H, C_{ar}H), 7.12–7.10 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.00–6.98 (m, 1 H, C_{ar}H), 5.31 (s, 1 H, CHPh), 3.90 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃), δ[ppm]:

157.3 (q, C_{ar}OCH₃), 148.9 (q, C_{ar}), 143.1 (q, C_{ar}), 142.0 (q, C_{ar}), 141.3 (q, C_{ar}), 137.5 (q, C_{ar}), 134.9 (q, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 127.8 (t, C_{ar}), 127.3 (t, C_{ar}), 126.9 (t, C_{ar}), 126.7 (t, C_{ar}), 126.3 (t, C_{ar}), 126.0 (q, C_{ar}), 125.0 (t, C_{ar}), 119.4 (t, C_{ar}), 119.23 (t, C_{ar}), 119.16 (t, C_{ar}), 107.3 (t, C_{ar}), 55.4 (p, OCH₃), 54.2 (t, CHPh).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3059, 2953, 2835, 1622, 1591, 1479, 1248, 1167, 1022, 860, 843, 773, 752, 725, 698, 611.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

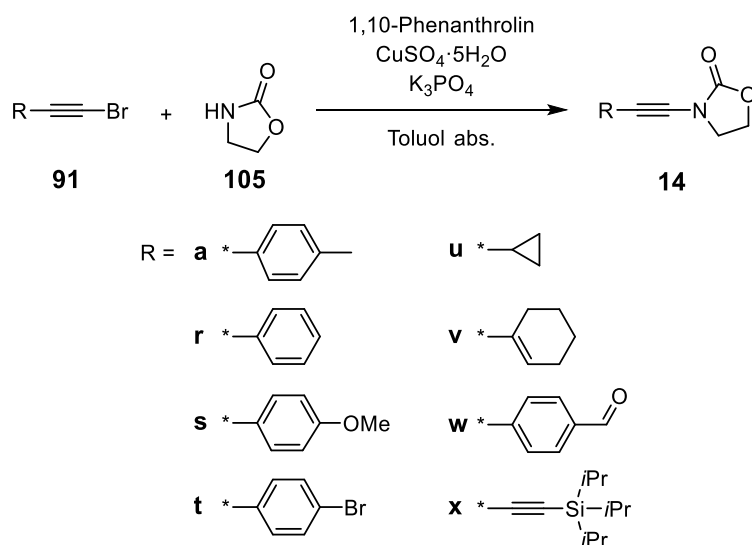
225 (4.73), 237 (4.75), 251 (4.99), 265 (5.01), 306 (3.34), 324 (3.38), 341 (3.19).

HRMS (ESI):

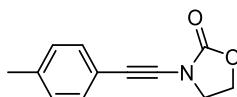
m/z = berechnet für [C₂₄H₁₈O+H]⁺: 323.1430; gefunden: 323.1430.

5.4.3 Inenamide

5.4.3.1 Inamide 14

**Allgemeine Vorschrift GP12:**

Oxazolidinon **105** (1.0 eq), 1,10-Phenanthrolin (0.2 eq), Kupfersulfat-Pentahydrat (0.1 eq) und wasserfreies Kaliumphosphat (2.0 eq) werden unter Argon in trockenem Toluol vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe des Bromids **91** (1.1 eq) in trockenem Toluol. Das Reaktionsgemisch wird für eine Nacht bei 60 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat über Kieselgel abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Inamid 14a**14a**

$C_{12}H_{11}NO_2$
201.23 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91a	2.15	420	195.06	1.1	
Oxazolidinon	1.95	170	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.39	70	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.20	50	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	3.90	828	212.27	2.0	
Toluol abs.					4

Die Synthese von **14a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1, R_f -Wert: 0.28).

Ausbeute: 31% (0.60 mmol, 120 mg)

Habitus: gelber Feststoff

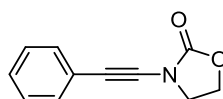
 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.35–7.32 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 7.12–7.10 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 4.50–4.46 (m, 2 H, CH_2), 4.02–3.98 (m, 2 H, CH_2), 2.34 (s, 3 H, CH_3).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

156.1 (q, C=O), 138.6 (q, C_{ar}), 131.8 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 119.1 (q, C_{ar}), 78.4 (q, C_{alkin}), 71.4 (q, C_{alkin}), 63.1 (s, CH_2), 47.2 (s, CH_2), 21.6 (p, CH_3).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[145]

Inamid 14r**14r**

$C_{11}H_9NO_2$
187.20 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91r	3.31	600	181.03	1.1	
Oxazolidinon	3.00	261	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.60	108	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.30	75	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	6.00	1273	212.27	2.0	
Toluol abs.					9

Die Synthese von **14r** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1, R_f -Wert: 0.45).

Ausbeute: 54% (1.61 mmol, 301 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

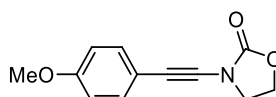
 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.46–7.42 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 7.32–7.29 (m, 3 H, $C_{ar}H$), 4.51–4.47 (m, 2 H, CH_2), 4.03–3.99 (m, 2 H, CH_2).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

156.0 (q, $C=O$), 131.7 (t, C_{ar}), 128.44 (t, C_{ar}), 128.35 (t, C_{ar}), 122.3 (q, C_{ar}), 79.1 (q, C_{alkin}), 71.4 (q, C_{alkin}), 63.2 (s, CH_2), 47.2 (s, CH_2).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[145]

Inamid 14s**14s**

$C_{12}H_{11}NO_3$
217.22 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91s	4.12	870	211.06	1.1	
Oxazolidinon	3.75	327	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.75	135	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.38	95	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	7.50	1592	212.27	2.0	
Toluol abs.					8

Die Synthese von **14s** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1, R_f -Wert: 0.33).

Ausbeute: 34% (1.29 mmol, 280 mg)

Habitus: gelber Feststoff

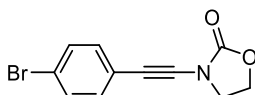
 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.40–7.37 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 6.85–6.81 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 4.49–4.45 (m, 2 H, CH_2), 4.01–3.97 (m, 2 H, CH_2), 3.81 (s, 3 H, OCH_3).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

159.9 (q, C_{ar}), 156.2 (q, $C=O$), 133.6 (t, C_{ar}), 114.2 (q, C_{ar}), 114.1 (t, C_{ar}), 77.7 (q, C_{alkin}), 71.1 (q, C_{alkin}), 63.1 (s, CH_2), 55.4 (s, OCH_3), 47.3 (p, CH_2).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[145]

Inamid 14t**14t**

$C_{11}H_8BrNO_2$
266.09 g/mol

Chemikalien:

	m	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91t	1.09	284	259.93	1.1	
Oxazolidinon	0.99	86	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.20	36	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.10	25	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	1.98	420	212.27	2.0	
Toluol abs.					3

Die Synthese von **14t** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R_f -Wert: 0.23).

Ausbeute: 23% (0.23 mmol, 61 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

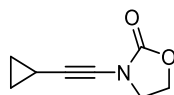
 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

7.46–7.42 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 7.31–7.28 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 4.52–4.48 (m, 2 H, CH_2), 4.03–3.99 (m, 2 H, CH_2).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

155.9 (q, $C=O$), 133.1 (t, C_{ar}), 131.7 (t, C_{ar}), 122.6 (q, C_{ar}), 121.3 (q, C_{ar}), 80.1 (q, C_{alkin}), 70.5 (q, C_{alkin}), 63.2 (s, CH_2), 47.1 (p, CH_2).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[145]

Inamid 14u**14u**

$C_8H_9NO_2$
151.17 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91u	0.83	120	145.00	1.1	
Oxazolidinon	0.75	65	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.15	27	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.08	20	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	1.50	318	212.27	2.0	
Toluol abs.					2

Die Synthese von **14u** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:2, R_f -Wert: 0.52).

Ausbeute: 47% (0.35 mmol, 53 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

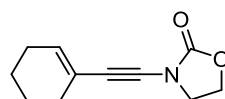
 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

4.41–4.37 (m, 2 H, CH_2 (Oxazolidinon)), 3.87–3.83 (m, 2 H, CH_2 (Oxazolidinon)), 1.37–1.31 (m, 1 H, CH), 0.83–0.78 (m, 2 H, CH_2), 0.73–0.69 (m, 2 H, CH_2).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

156.9 (q, C=O), 75.3 (q, C_{alkin}), 65.7 (q, C_{alkin}), 62.9 (s, CH_2 (Oxazolidinon)), 47.2 (s, CH_2 (Oxazolidinon)), 8.8 (t, CH_2), -0.8 (s, CH).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[184]

Inamid 14v**14v**

$C_{11}H_{13}NO_2$
191.23 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91v	2.43	450	185.06	1.1	
Oxazolidinon	2.21	192	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.44	79	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.22	55	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	4.42	938	212.27	2.0	
Toluol abs.					5

Die Synthese von **14v** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.29).

Ausbeute: 37% (0.82 mmol, 0.248 g)

Habitus: gelber Feststoff

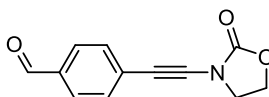
 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

6.13–6.11 (m, 1 H, C=CH), 4.45–4.41 (m, 2 H, CH_2 (Oxazolidinon)), 3.93–3.89 (m, 2 H, CH_2 (Oxazolidinon)), 2.15–2.06 (m, 4 H, CH_2), 1.66–1.54 (m, 4H, CH_2).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

156.2 (q, C=O), 135.6 (t, C=CH), 119.6 (q, C=CH), 76.6 (q, C_{alkin}), 72.9 (q, C_{alkin}), 63.0 (s, CH_2 (Oxazolidinon)), 47.3 (s, CH_2 (Oxazolidinon)), 29.5 (s, CH_2), 25.8 (s, CH_2), 22.4 (s, CH_2), 21.6 (s, CH_2).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[185]

Inamid 14w**14w**

$C_{12}H_9NO_3$
215.21 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91w	1.67	350	209.04	1.1	
Oxazolidinon	1.52	132	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.30	54	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.15	37	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	3.04	645	212.27	2.0	
Toluol abs.					3

Die Synthese von **14w** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.14).

Ausbeute: 17% (0.26 mmol, 55 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

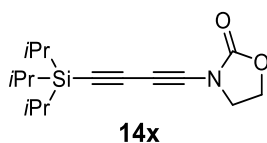
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

9.99 (s, 1 H, CHO), 7.83–7.81 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 7.58–7.56 (m, 2 H, $C_{ar}H$), 4.55–4.51 (m, 2 H, CH_2), 4.07–4.03 (m, 2 H, CH_2).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ [ppm]:

191.5 (s, CHO), 155.6 (q, $\text{C}=\text{O}$), 135.3 (q, C_{ar}), 131.6 (t, C_{ar}), 129.7 (t, C_{ar}), 128.9 (q, C_{ar}), 83.2 (q, C_{alkin}), 71.4 (q, C_{alkin}), 63.3 (s, CH_2), 47.0 (s, CH_2).

Die Struktur ist bereits literaturbekannt.^[186]

Inamid 14x**14x**

$C_{16}H_{25}NO_2Si$
291.47 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Bromacetylen 91x	3.15	900	285.30	1.1	
Oxazolidinon	2.86	249	87.08	1.0	
1,10-Phenanthrolin	0.57	103	180.21	0.2	
Kupfersulfat-Pentahydrat	0.29	62	249.38	0.1	
Kaliumphosphat	5.72	1214	212.27	2.0	
Toluol abs.					5

Die Synthese von **14x** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP12**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.39).

Ausbeute: 26% (0.75 mmol, 220 mg)

Habitus: hellbraunes Öl

 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

4.48–4.44 (m, 2 H, CH_2), 3.98–3.94 (m, 2 H, CH_2), 1.08 (br s, 21 H, *iPr*).

 ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]:

155.9 (q, C=O), 88.5 (q, C_{alkin}), 88.1 (q, C_{alkin}), 64.6 (q, C_{alkin}), 63.4 (s, CH_2), 59.7 (q, C_{alkin}), 46.7 (s, CH_2), 18.7 (p, *iPr*), 11.4 (t, *iPr*).

IR (ATR), $[cm^{-1}]$:

2941, 2864, 2361, 2234, 1765, 1477, 1412, 1202, 1124, 1034, 881, 745, 665.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

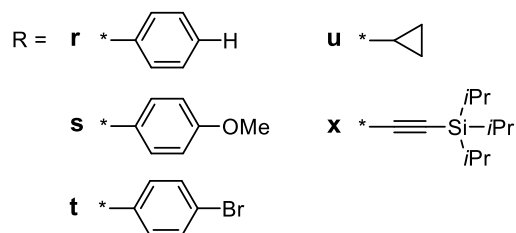
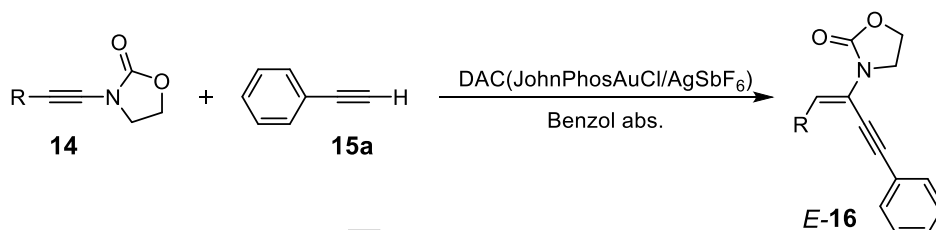
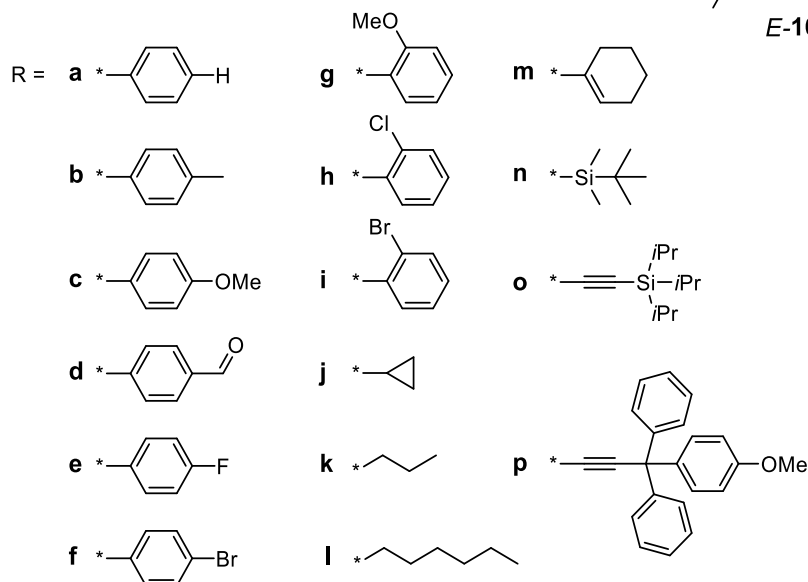
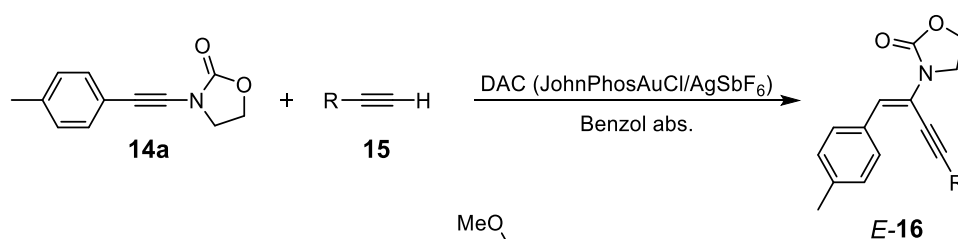
225 (3.96), 254 (3.46), 267 (3.51), 283 (3.35).

HRMS (ESI):

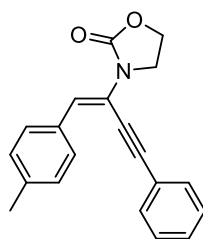
m/z = berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}+\text{H}]^+$: 292.1727; gefunden: 292.1730; berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}+\text{Na}]^+$: 314.1547; gefunden: 314.1551; berechnet für $[(\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si})_2+\text{Na}]^+$: 605.3201; gefunden: 605.3205.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[187]

5.4.3.2 Inenamide E-16

**Allgemeine Vorschrift GP13:**

Inamid **14** (1.0 eq) wird unter Argon in trockenem Benzol (0.1 M) gelöst und mit dem terminalen Alkin **15** (1.5 eq) und dem DAC (0.05 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum vollständigen Umsatz bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Inenamid E-16a**E-16a**

$C_{20}H_{17}NO_2$
303.36 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15a	0.30	31	102.14	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16a** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.32).

Ausbeute: 70% (0.14 mmol, 42 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 114 °C

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.84–7.83 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.59 (s, 1 H, C=CH), 7.43–7.41 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.03–6.97 (m, 5 H, C_{ar}H), 3.29–3.27 (m, 2 H, CH₂), 3.01–2.98 (m, 2 H, CH₂), 2.09 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.9 (q, C=O), 138.0 (q, C_{ar}CH₃), 133.1 (q, C_{ar}), 131.8 (t, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 127.1 (t, C=CH), 122.9 (q, C_{ar}), 117.7 (q, C=CH), 95.9 (q, C_{alkin}), 85.1 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂), 45.4 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

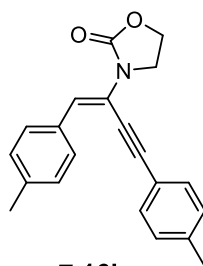
3062, 2980, 2914, 2202, 1755, 1727, 1479, 1405, 1283, 1209, 1120, 869, 751, 688.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.30), 228 (4.26), 322 (4.42).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₁₇NO₂+H]⁺: 304.1332; gefunden: 304.1332; berechnet für [C₂₀H₁₇NO₂+Na]⁺: 326.1151; gefunden: 326.1151; berechnet für [(C₂₀H₁₇NO₂)₂+Na]⁺: 629.2411; gefunden: 629.2416.

Inenamid E-16b**E-16b**

$C_{21}H_{19}NO_2$
317.39 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15b	0.30	35	116.16	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16b** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.38).

Ausbeute: 65% (0.13 mmol, 42 mg)

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.88–7.85 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.59 (s, 1 H, C=CH), 7.41–7.38 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.03–7.00 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.88–6.85 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.32–3.28 (m, 2 H, CH₂), 3.06–3.02 (m, 2 H, CH₂), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 1.99 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.9 (q, C=O), 139.4 (q, C_{ar}CH₃), 137.9 (q, C_{ar}CH₃), 133.2 (q, C_{ar}), 131.8 (t, C_{ar}), 129.6 (t, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 126.8 (t, C=CH), 120.0 (q, C_{ar}), 117.8 (q, C=CH), 96.3 (q, C_{alkin}), 84.5 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂), 45.4 (s, CH₂), 21.4 (p, CH₃), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

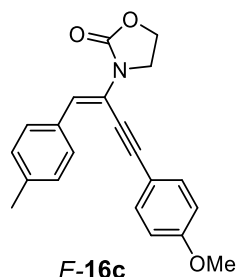
3024, 2981, 2915, 2198, 1754, 1733, 1396, 1217, 1118, 812.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (3.58), 257 (3.27), 323 (3.38).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₁H₁₉NO₂+H]⁺: 318.1489; gefunden: 318.1494; berechnet für [C₂₁H₁₉NO₂+Na]⁺: 340.1308; gefunden: 340.1312; berechnet für [(C₂₁H₁₉NO₂)₂+Na]⁺: 657.2724; gefunden: 657.2729.

Inenamid E-16c**E-16c**

$C_{21}H_{19}NO_3$
333.39 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15c	0.30	40	132.16	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16c** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.25).

Ausbeute: 80% (0.16 mmol, 53 mg)

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.90–7.87 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.57 (s, 1 H, C=CH), 7.42–7.38 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.05–7.01 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.66–6.62 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.32–3.28 (m, 2 H, CH₂), 3.18 (s, 3 H, OCH₃), 3.07–3.03 (m, 2 H, CH₂), 2.11 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

160.7 (q, C_{ar}OCH₃), 154.9 (q, C=O), 137.8 (q, C_{ar}CH₃), 133.4 (t, C_{ar}), 133.3 (q, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 126.4 (t, C=CH), 118.0 (q, C=CH), 114.9 (q, C_{ar}), 114.6 (t, C_{ar}), 96.3 (q, C_{alkin}), 83.9 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂), 54.8 (p, OCH₃), 45.4 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

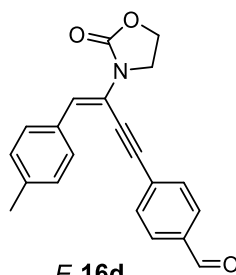
2979, 2915, 2838, 2196, 1745, 1567, 1399, 1246, 1170, 1027, 830, 680.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (3.87), 265 (3.83), 329 (3.91).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₁H₁₉NO₃+H]⁺: 334.1438; gefunden: 334.1437; berechnet für [C₂₁H₁₉NO₃+Na]⁺: 356.1257; gefunden: 356.1256; berechnet für [(C₂₁H₁₉NO₃)₂+Na]⁺: 689.2622; gefunden: 689.2622.

Inenamid E-16d**E-16d**

$C_{21}H_{17}NO_3$
331.37 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15d	0.30	39	130.15	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16d** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.21).

Ausbeute: 50% (0.10 mmol, 34 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 114 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

9.53 (s, 1 H, CHO), 7.77–7.74 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.41–7.38 (m, 3 H, C_{ar}H, C=CH), 7.31–7.28 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.05–7.01 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.33–3.29 (m, 2 H, CH₂), 2.93–2.89 (m, 2 H, CH₂), 2.12 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

190.3 (t, CHO), 154.8 (q, C=O), 138.4 (q, C_{ar}CH₃), 136.4 (q, C_{ar}), 132.8 (q, C_{ar}), 132.0 (t, C_{ar}), 129.6 (t, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 128.2 (q, C_{ar}), 127.9 (t, C=CH), 117.4 (q, C=CH), 95.0 (q, C_{alkin}), 88.2 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂), 45.3 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

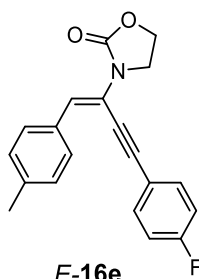
2982, 2917, 2850, 2203, 1732, 1693, 1406, 1281, 1206, 821, 747.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (4.13), 281 (4.41), 355 (4.12).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₁H₁₇NO₃+H]⁺: 332.1281; gefunden: 332.1280; berechnet für [C₂₁H₁₇NO₃+Na]⁺: 354.1101; gefunden: 354.1097; berechnet für [(C₂₁H₁₇NO₃)₂+Na]⁺: 685.2309; gefunden: 685.2305.

Inenamid E-16e**E-16e**

$C_{20}H_{16}FNO_2$
321.35 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15e	0.30	36	120.13	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16e** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: 1. *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.31; 2. *n*-Hexan/Diethylether 1:3, R_f -Wert: 0.30).

Ausbeute: 75% (0.15 mmol, 48 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 130 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.81–7.78 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.45 (s, 1 H, C=CH), 7.20–7.18 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.04–7.00 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.65–6.59 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.32–3.28 (m, 2 H, CH₂), 2.97–2.93 (m, 2 H, CH₂), 2.11 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

163.2 (d, $J_{C,F}$ = 250.6 Hz, q, C_{ar}F), 154.8 (q, C=O), 138.1 (q, C_{ar}CH₃), 133.8 (d, $J_{C,F}$ = 8.4 Hz, t, C_{ar}), 133.0 (q, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 127.0 (t, C=CH), 118.9 (d, $J_{C,F}$ = 3.1 Hz, q, C_{ar}), 117.6 (q, C=CH), 116.1 (d, $J_{C,F}$ = 22.2 Hz, t, C_{ar}), 94.8 (q, C_{alkin}), 84.6 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂), 45.3 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

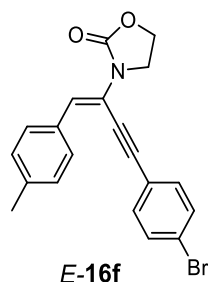
3091, 3021, 2918, 2858, 2205, 1752, 1730, 1503, 1412, 1216, 1120, 834.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.16), 257 (4.18), 321 (4.26).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₁₆FNO₂+H]⁺: 322.1238; gefunden: 322.1236; berechnet für [C₂₀H₁₆FNO₂+Na]⁺: 344.1057; gefunden: 344.1057; berechnet für [(C₂₀H₁₆FNO₂)₂+Na]⁺: 665.2222; gefunden: 665.2230.

Inenamid E-16f**E-16f**

$C_{20}H_{16}BrNO_2$
382.26 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15f	0.30	54	181.03	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16f** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.31).

Ausbeute: 75% (0.15 mmol, 57 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 139 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.78–7.75 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.45 (s, 1 H, C=CH), 7.12–7.09 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.04–7.00 (m, 4 H, C_{ar}H), 3.31–3.27 (m, 2 H, CH₂), 2.94–2.90 (m, 2 H, CH₂), 2.11 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.8 (q, C=O), 138.2 (q, C_{ar}CH₃), 133.1 (t, C_{ar}), 132.9 (q, C_{ar}), 132.1 (t, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 127.4 (t, C=CH), 123.6 (q, C_{ar}), 121.6 (q, C_{ar}), 117.5 (q, C=CH), 94.8 (q, C_{alkin}), 86.0 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂), 45.3 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

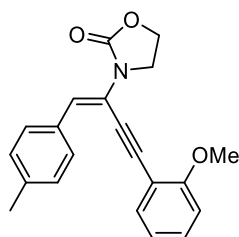
2980, 2915, 2199, 1747, 1485, 1408, 1106, 1032, 824, 806.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (4.15), 263 (4.32), 326 (4.21).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₁₆⁷⁹BrNO₂+H]⁺: 382.0437; gefunden: 382.0438; berechnet für [C₂₀H₁₆⁷⁹BrNO₂+Na]⁺: 404.0257; gefunden: 404.0256; berechnet für [(C₂₀H₁₆⁷⁹BrNO₂)₂+Na]⁺: 785.0621; gefunden: 785.0632.

Inenamid E-16g**E-16g**

$C_{21}H_{19}NO_3$
333.39 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15g	0.30	40	132.16	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16g** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.36).

Ausbeute: 70% (0.14 mmol, 48 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 113 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

8.04–8.01 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.73 (s, 1 H, C=CH), 7.44–7.42 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.06–7.03 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.03–6.98 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.74–6.70 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.43–6.40 (m, 1 H, C_{ar}H), 3.32–3.28 (m, 5 H, CH₂, OCH₃), 3.23–3.19 (m, 2 H, CH₂), 2.13 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

160.8 (q, C_{ar}OCH₃), 155.0 (q, C=O), 137.7 (q, C_{ar}CH₃), 133.5 (t, C_{ar}), 133.3 (q, C_{ar}), 130.5 (t, C_{ar}), 129.33 (t, C_{ar}), 129.31 (t, C_{ar}), 126.6 (t, C=CH), 120.8 (t, C_{ar}), 117.8 (q, C=CH), 112.5 (q, C_{ar}), 111.0 (t, C_{ar}), 93.5 (q, C_{alkin}), 89.0 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂), 55.3 (p, OCH₃), 45.6 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

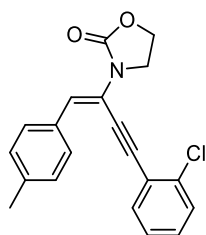
2973, 2908, 2839, 2200, 1740, 1401, 1253, 1105, 1016, 754, 707.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

228 (4.44), 335 (4.52).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₁H₁₉NO₃+H]⁺: 334.1438; gefunden: 334.1437; berechnet für [C₂₁H₁₉NO₃+Na]⁺: 356.1257; gefunden: 356.1258; berechnet für [(C₂₁H₁₉NO₃)₂+Na]⁺: 689.2622; gefunden: 689.2630.

Inenamid E-16h**E-16h**

C₂₀H₁₆ClNO₂
337.80 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15h	0.30	41	136.58	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16h** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: 1. *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_F-Wert: 0.30; 2. *n*-Hexan/Diethylether 1:3, R_F-Wert: 0.26).

Ausbeute: 65% (0.13 mmol, 44 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 98 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.89–7.85 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.72 (s, 1 H, C=CH), 7.32–7.29 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.07–6.99 (m, 3 H, C_{ar}H), 6.72–6.64 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.31–3.27 (m, 2 H, CH₂), 3.20–3.16 (m, 2 H, CH₂), 2.10 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.9 (q, C=O), 138.2 (q, C_{ar}CH₃), 135.9 (q, C_{ar}), 133.7 (t, C_{ar}), 132.9 (q, C_{ar}), 130.0 (t, C_{ar}), 129.6 (t, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 127.7 (t, C=CH), 126.8 (t, C_{ar}), 123.0 (q, C_{ar}), 117.4 (q, C=CH), 92.6 (q, C_{alkin}), 90.0 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂), 45.6 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

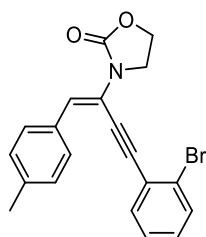
2980, 2912, 2857, 2199, 1724, 1474, 1215, 1122, 872, 748.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (4.15), 243 (4.13), 259 (4.16), 330 (4.19).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₁₆³⁵CINO₂+H]⁺: 338.0942; gefunden: 338.0946; berechnet für [C₂₀H₁₆³⁵CINO₂+Na]⁺: 360.0762; gefunden: 360.0765; berechnet für [(C₂₀H₁₆³⁵CINO₂)₂+Na]⁺: 697.1631; gefunden: 697.1636.

Inenamid E-16i**E-16i**

$C_{20}H_{18}BrNO_2$
382.26 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15i	0.30	54	181.03	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16i** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.31).

Ausbeute: 70% (0.14 mmol, 52 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 113 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.88–7.85 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.74 (s, 1 H, C=CH), 7.31–7.29 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.27–7.24 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.04–7.01 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.76–6.72 (m, 1 H, C_{ar}H), 6.60–6.56 (m, 1 H, C_{ar}H), 3.35–3.31 (m, 2 H, CH₂), 3.24–3.20 (m, 2 H, CH₂), 2.10 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

155.0 (q, C=O), 138.1 (q, C_{ar}CH₃), 134.0 (t, C_{ar}), 132.9 (q, C_{ar}), 132.8 (t, C_{ar}), 130.1 (t, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 127.8 (t, C=CH), 127.3 (t, C_{ar}), 125.3 (q, C_{ar}), 125.2 (q, C_{ar}), 117.4 (q, C=CH), 94.2 (q, C_{alkin}), 89.3 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂), 45.8 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

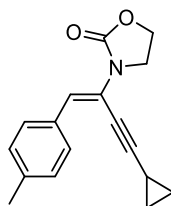
2981, 2912, 2857, 2199, 1726, 1470, 1404, 1215, 1119, 1044, 746.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.34), 244 (4.30), 258 (4.32), 332 (4.33).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₁₆⁷⁹BrNO₂+H]⁺: 382.0437; gefunden: 382.0438; berechnet für [C₂₀H₁₆⁷⁹BrNO₂+Na]⁺: 404.0257; gefunden: 404.0257; berechnet für [(C₂₀H₁₆⁷⁹BrNO₂)₂+Na]⁺: 785.0621; gefunden: 785.0628.

Inenamid E-16j**E-16j**

$C_{17}H_{17}NO_2$
267.33 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15j	0.30	20	66.10	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16j** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.35).

Ausbeute: 70% (0.14 mmol, 37 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 112 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.79–7.76 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.45 (s, 1 H, C=CH), 7.03–7.00 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.26–3.22 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.97–2.93 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 1.00–0.96 (m, 1 H, CH), 0.66–0.62 (m, 2 H, CH₂), 0.44–0.39 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.9 (q, C=O), 137.6 (q, C_{ar}CH₃), 133.3 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 126.1 (t, C=CH), 117.9 (q, C=CH), 100.4 (q, C_{alkin}), 71.3 (q, C_{alkin}), 60.6 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 45.4 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 21.3 (p, CH₃), 8.6 (s, CH₂), 0.7 (t, CH).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

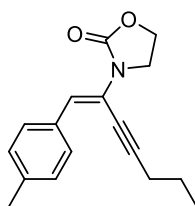
2996, 2979, 2910, 2212, 1732, 1484, 1403, 1276, 1214, 1039, 813, 751, 705.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (3.70), 305 (3.86).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₇H₁₇NO₂+H]⁺: 268.1332; gefunden: 268.1334; berechnet für [C₁₇H₁₇NO₂+Na]⁺: 290.1151; gefunden: 290.1155; berechnet für [(C₁₇H₁₇NO₂)₂+Na]⁺: 557.2411; gefunden: 557.2416.

Inenamid E-16k**E-16k**

C₁₇H₁₉NO₂
269.34 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15k	0.30	20	68.12	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16k** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_F-Wert: 0.36).

Ausbeute: 45% (0.09 mmol, 23 mg)

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.83–7.80 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.48 (s, 1 H, C=CH), 7.06–7.03 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.30–3.26 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 3.04–3.00 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.12 (s, 3 H, C_{ar}CH₃), 2.07 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2 H, CH₂), 1.41–1.32 (m, 2 H, CH₂), 0.84 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.9 (q, C=O), 137.6 (q, C_{ar}CH₃), 133.3 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 126.0 (t, C=CH), 118.0 (q, C=CH), 97.3 (q, C_{alkin}), 76.4 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 45.5 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 22.0 (s, CH₂), 21.7 (s, CH₂), 21.3 (p, C_{ar}CH₃), 13.7 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

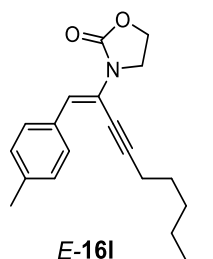
2964, 2930, 2874, 2213, 1747, 1400, 1220, 1036, 755.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (3.63), 251 (3.32), 268 (3.35), 294 (3.38).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₇H₁₉NO₂+H]⁺: 270.1489; gefunden: 270.1484; berechnet für [C₁₇H₁₉NO₂+Na]⁺: 292.1308; gefunden: 292.1307; berechnet für [(C₁₇H₁₉NO₂)₂+Na]⁺: 561.2724; gefunden: 561.2732.

Inenamid E-16I**E-16I**

$C_{20}H_{25}NO_2$
311.43 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15I	0.30	33	110.20	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16I** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.37).

Ausbeute: 70% (0.14 mmol, 45 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 48 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.83–7.81 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.47 (s, 1 H, C=CH), 7.07–7.05 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.30–3.26 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 3.05–3.01 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.16–2.12 (m, 5 H, C_{ar}CH₃, CH₂) 1.44–1.36 (m, 2 H, CH₂), 1.30–1.12 (m, 6 H, CH₂), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.9 (q, C=O), 137.6 (q, C_{ar}CH₃), 133.3 (q, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 126.0 (t, C=CH), 118.0 (q, C=CH), 97.5 (q, C_{alkin}), 76.3 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 45.5 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 31.7 (s, CH₂), 29.0 (s, CH₂), 28.5 (s, CH₂), 22.9 (s, CH₂), 21.3 (p, C_{ar}CH₃), 19.8 (s, CH₂), 14.3 (p, CH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

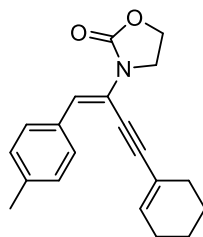
2953, 2920, 2857, 2222, 1749, 1730, 1399, 1277, 1219, 1134, 1037, 706.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.07), 301 (4.26).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₂₅NO₂+H]⁺: 312.1958; gefunden: 312.1962; berechnet für [C₂₀H₂₅NO₂+Na]⁺: 334.1777; gefunden: 334.1779.

Inenamid E-16m**E-16m**

$C_{20}H_{21}NO_2$
307.29 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15m	0.30	32	106.17	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16m** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.34).

Ausbeute: 65% (0.13 mmol, 39 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 120 °C

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.85–7.84 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.53 (s, 1 H, C=CHAr), 7.03–7.02 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.17–6.15 (m, 1 H, C=CH), 3.29–3.26 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 3.05–3.02 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.15–2.12 (m, 2 H, CH₂), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 1.85–1.82 (m, 2 H, CH₂), 1.42–1.38 (m, 2 H, CH₂), 1.33–1.29 (m, 2H, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6), δ [ppm]:

154.9 (q, C=O), 137.7 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 136.5 (t, C=CH), 133.3 (q, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 126.1 (t, C=CHAr), 120.9 (q, C=CH), 118.0 (q, C=CHAr), 98.1 (q, C_{alkin}), 82.7 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH_2 (Oxazolidinon)), 45.5 (s, CH_2 (Oxazolidinon)), 28.9 (s, CH_2), 25.9 (s, CH_2), 22.4 (s, CH_2), 21.6 (s, CH_2), 21.3 (p, CH_3).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

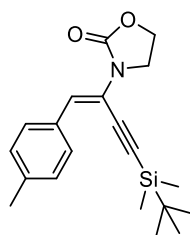
3020, 2927, 2860, 2187, 1727, 1404, 1280, 1218, 1045, 752.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

240 (4.13), 323 (4.21).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2+\text{H}]^+$: 308.1645; gefunden: 308.1646; berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2+\text{Na}]^+$: 330.1464; gefunden: 330.1466.

Inenamid E-16n**E-16n**

C₂₀H₂₇NO₂Si
341.53 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15n	0.80	112	140.30	4.00	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16n** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_F-Wert: 0.48).

Ausbeute: 75% (0.15 mmol, 51 mg)

Habitus: weißer Feststoff

Smp.: 88 °C

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.85–7.84 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.62 (s, 1 H, C=CH), 7.04–7.03 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.23–3.21 (m, 2 H, CH₂), 3.08–3.06 (m, 2 H, CH₂), 2.10 (s, 3 H, ArCH₃), 1.00 (s, 9 H, *t*Bu), 0.17 (m, 6 H, SiCH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.8 (q, C=O), 138.1 (q, C_{ar}CH₃), 132.8 (q, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.0 (t, C=CH), 117.4 (q, C=CH), 101.0 (q, C_{alkin}), 100.8 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂), 45.5 (s, CH₂), 26.3 (p, *t*Bu), 21.3 (p, ArCH₃), 16.9 (q, *t*Bu), -4.7 (p, SiCH₃).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

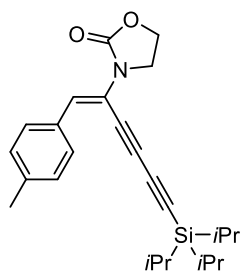
2926, 2853, 2149, 1751, 1595, 1477, 1396, 1283, 1206, 1117, 976, 843, 781, 746, 677.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

227 (4.19), 329 (4.46).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₂₇NO₂Si+H]⁺: 342.1884; gefunden: 342.1888; berechnet für [C₂₀H₂₇NO₂Si+Na]⁺: 364.1703; gefunden: 364.1708; berechnet für [(C₂₀H₂₇NO₂Si)₂+Na⁺]: 705.3514; gefunden: 705.3520.

Inenamid E-16o**E-16o**

$C_{25}H_{33}NO_2Si$
407.63 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15o	0.30	62	206.40	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16o** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.32).

Ausbeute: 60% (0.12 mmol, 48 mg)

Habitus: gelber Feststoff

Smp.: 77 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.71–7.69 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.68 (s, 1 H, C=CH), 6.90–6.88 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.17–3.13 (m, 2 H, CH₂), 2.80–2.76 (m, 2 H, CH₂), 2.01 (s, 3 H, CH₃), 1.11–1.05 (m, 21 H, *i*Pr).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.9 (q, C=O), 138.8 (q, C_{ar}CH₃), 132.2 (q, C_{ar}), 131.9 (t, C=CH), 129.5 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 116.1 (q, C=CH), 91.7 (q, C_{alkin}), 89.9 (q, C_{alkin}), 81.3 (q, C_{alkin}), 71.2 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂), 45.0 (s, CH₂), 21.3 (p, CH₃), 18.7 (p, *i*Pr), 11.6 (t, *i*Pr).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

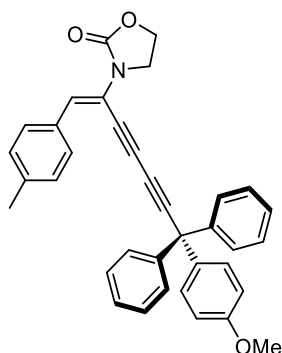
2945, 2866, 2183, 2093, 1748, 1474, 1404, 1277, 1223, 1096, 880, 810, 745, 677.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.05), 327 (4.06).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₅H₃₃NO₂Si+H]⁺: 408.2353; gefunden: 408.2350; berechnet für [C₂₅H₃₃NO₂Si+Na]⁺: 430.2173; gefunden: 430.2170; berechnet für [(C₂₅H₃₃NO₂Si)₂+Na⁺]: 837.4453; gefunden: 837.4459.

Inenamid *E*-16p*E*-16p

C₃₆H₂₉NO₃
523.63 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15p	0.30	97	322.41	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von *E*-16p erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f-Wert: 0.33).

Ausbeute: 90% (0.18 mmol, 96 mg)

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.77–7.75 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.68 (s, 1 H, C=CH), 7.43–7.41 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.28–7.26 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.10–7.07 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.03–7.01 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.92–6.91 (m, 2 H, C_{ar}H), 6.67–6.65 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.24 (s, 3 H, OCH₃), 3.20–3.17 (m, 2 H, CH₂), 2.86–2.83 (m, 2 H, CH₂), 2.02 (s, 3 H, CH₃).

^{13}C -NMR (151 MHz, C_6D_6), δ [ppm]:

159.3 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), 155.0 (q, $\text{C}=\text{O}$), 144.9 (q, C_{ar}), 138.7 (q, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 136.4 (q, C_{ar}), 132.3 (q, C_{ar}), 131.3 (t, $\text{C}=\text{CH}$), 130.7 (t, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.61 (t, C_{ar}), 128.59 (t, C_{ar}), 127.5 (t, C_{ar}), 116.4 (q, $\text{C}=\text{CH}$), 114.0 (t, C_{ar}), 92.7 (q, C_{alkin}), 81.0 (q, C_{alkin}), 73.4 (q, C_{alkin}), 69.6 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH_2), 56.7 (q, $\text{C}(\text{Ar})_3$), 54.8 (p, OCH_3), 45.1 (s, CH_2), 21.3 (p, CH_3).

IR (ATR), [cm^{-1}]:

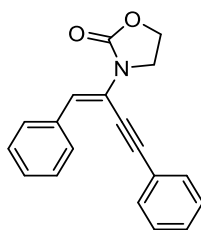
3032, 2914, 2222, 1753, 1605, 1506, 1477, 1398, 1250, 1032, 826, 752, 698, 677.

UV/VIS in CH_2Cl_2 , λ [nm] ($\log \epsilon$):

229 (4.63), 329 (4.46).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{NO}_3+\text{H}]^+$: 524.2220; gefunden: 524.2215; berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{NO}_3+\text{Na}]^+$: 546.2040; gefunden: 546.2036.

Inenamid E-16r**E-16r**

$C_{19}H_{15}NO_2$
289.33 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14r	0.20	37	187.20	1.00	
Acetylen 15a	0.30	31	102.14	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16r** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.26).

Ausbeute: 75% (0.15 mmol, 44 mg)

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.88–7.87 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.58 (s, 1 H, C=CH), 7.40–7.37 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.19–7.18 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.08–7.05 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.00–6.97 (m, 3 H, C_{ar}H), 3.28–3.25 (m, 2 H, CH₂), 2.98–2.95 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.8 (q, C=O), 135.9 (q, C_{ar}), 131.8 (t, C_{ar}), 129.2 (t, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 128.6 (t, C_{ar}), 128.1 (t, C_{ar}), 126.5 (t, C=CH), 122.8 (q, C_{ar}), 118.5 (q, C=CH), 95.9 (q, C_{alkin}), 84.8 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂), 45.3 (s, CH₂).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

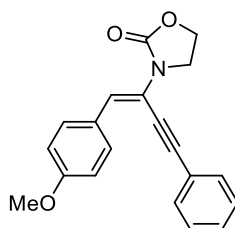
3054, 2971, 2911, 2200, 1735, 1416, 1285, 1215, 1116, 744, 689.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.22), 257 (4.15), 318 (4.30).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₉H₁₅NO₂+H]⁺: 290.1176; gefunden: 290.1176; berechnet für [C₁₉H₁₅NO₂+Na]⁺: 312.0995; gefunden: 312.0996.

Inenamid E-16s**E-16s**

$C_{20}H_{17}NO_3$
319.36 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14s	0.20	43	217.22	1.00	
Acetylen 15a	0.30	31	102.14	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16s** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.23).

Ausbeute: 35% (0.07 mmol, 23 mg)

Habitus: hellbraunes Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.89–7.85 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.55 (s, 1 H, C=CH), 7.44–7.40 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.03–6.96 (m, 3 H, C_{ar}H), 6.81–6.77 (m, 2 H, C_{ar}H), 3.34–3.30 (m, 2 H, CH₂), 3.26 (s, 3 H, OCH₃), 3.06–3.02 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

160.1 (q, C_{ar}OCH₃), 155.1 (q, C=O), 131.8 (t, C_{ar}), 130.6 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 128.2 (q, C_{ar}), 127.5 (t, C=CH), 123.0 (q, C_{ar}), 116.4 (q, C=CH), 114.2 (t, C_{ar}), 95.8 (q, C_{alkin}), 85.2 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂), 54.8 (p, OCH₃), 45.4 (s, CH₂).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

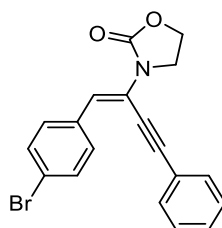
2980, 2918, 2840, 2198, 1747, 1684, 1598, 1392, 1246, 1167, 1024, 757, 689.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.10), 257 (3.98).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₀H₁₇NO₃+H]⁺: 320.1281; gefunden: 320.1284; berechnet für [C₂₀H₁₇NO₃+Na]⁺: 342.1101; gefunden: 342.1103; berechnet für [(C₂₀H₁₇NO₃)₂+Na]⁺: 661.2309; gefunden: 661.2314.

Inenamid E-16t**E-16t**

$C_{19}H_{14}BrNO_2$
368.23 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14t	0.20	53	266.09	1.00	
Acetylen 15a	0.30	31	102.14	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16t** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.31).

Ausbeute: 80% (0.16 mmol, 58 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 132 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.52–7.48 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.46 (s, 1 H, C=CH), 7.35–7.31 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.27–7.24 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.01–6.98 (m, 3 H, C_{ar}H), 3.29–3.25 (m, 2 H, CH₂), 2.97–2.93 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

154.7 (q, C=O), 134.8 (q, C_{ar}), 131.7 (t, C_{ar}), 130.5 (t, C_{ar}), 129.4 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 124.4 (t, C=CH), 122.4 (q, C_{ar}), 121.9 (q, C_{ar}), 119.0 (q, C=CH), 96.5 (q, C_{alkin}), 84.3 (q, C_{alkin}), 60.7 (s, CH₂), 45.3 (s, CH₂).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3054, 2988, 2917, 2201, 1717, 1476, 1398, 1218, 1115, 847, 752, 687.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

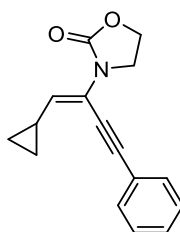
226 (4.17) 261 (4.09), 322 (4.30).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₉H₁₄⁷⁹BrNO₂+H]⁺: 368.0281; gefunden: 368.0279; berechnet für

[C₁₉H₁₄⁷⁹BrNO₂+Na]⁺: 390.0100; gefunden: 390.0097; berechnet für

[(C₁₉H₁₄⁷⁹BrNO₂)₂+Na⁺]: 757.0308; gefunden: 757.0309.

Inenamid E-16u**E-16u**

$C_{16}H_{15}NO_2$
253.30 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14u	0.20	30	151.17	1.00	
Acetylen 15a	0.30	31	102.14	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16u** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_f -Wert: 0.32).

Ausbeute: 25% (0.05 mmol, 12 mg)

Habitus: farbloses Öl

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.43–7.40 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.03–6.99 (m, 3 H, C_{ar}H), 6.03 (d, ³J_{H,H} = 10.3 Hz, 1 H, C=CH), 3.31–3.26 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 3.03–2.98 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.09–2.00 (m, 1 H, CH), 0.68–0.63 (m, 2 H, CH₂), 0.42–0.38 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

155.2 (q, C=O), 134.9 (t, C=CH), 131.8 (t, C_{ar}), 128.9 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 123.2 (q, C_{ar}), 117.4 (q, C=CH), 94.0 (q, C_{alkin}), 83.8 (q, C_{alkin}), 60.8 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 45.5 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 12.9 (t, CH), 8.1 (s, CH₂).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

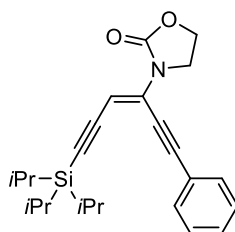
3063, 3001, 2915, 2200, 1744, 1406, 1226, 1100, 936, 754, 691.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.17) 261 (4.09), 322 (4.30).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₆H₁₅NO₂+H]⁺: 254.1176; gefunden: 254.1171; berechnet für [C₁₆H₁₅NO₂+Na]⁺: 276.0995; gefunden: 276.0992; berechnet für [(C₁₆H₁₅NO₂)₂+Na]⁺: 529.2098; gefunden: 529.2101.

Endiin **E-16x****E-16x**

C₂₄H₃₁NO₂Si
393.60 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14x	0.20	58	291.47	1.00	
Acetylen 15a	0.30	31	102.14	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-16x** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R_f-Wert: 0.19).

Ausbeute: 85% (0.17 mmol, 67 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 146 °C

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.58–7.56 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.07–7.00 (m, 3 H, C_{ar}H), 6.89 (s, 1 H, C=CH), 3.05–3.02 (m, 2 H, CH₂), 2.71–2.69 (m, 2 H, CH₂), 1.21–1.20 (m, 18 H, CH₃), 1.18–1.13 (m, 3 H, CH).

¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

153.9 (q, C=O), 132.1 (t, C_{ar}), 130.1 (q, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 128.6 (t, C_{ar}), 122.7 (q, C=CH), 105.0 (q, C_{alkin}), 102.9 (t, C=CH), 99.1 (q, C_{alkin}), 97.2 (q, C_{alkin}), 83.8 (q, C_{alkin}), 60.6 (s, CH₂), 45.2 (s, CH₂), 19.0 (p, *i*Pr), 11.8 (t, *i*Pr).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

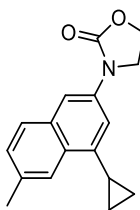
2941, 2864, 2210, 2122, 1736, 1560, 1477, 1406, 1281, 1283, 1132, 1042, 991, 881, 822, 758, 748, 677, 662.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

226 (4.12), 258 (4.21), 318 (4.25).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₄H₃₁NO₂Si+H]⁺: 394.2197; gefunden: 394.2196; berechnet für [C₂₄H₃₁NO₂Si+Na]⁺: 416.2016; gefunden: 416.2011; berechnet für [(C₂₄H₃₁NO₂Si)₂+H]⁺: 787.4321; gefunden: 787.4316; berechnet für [(C₂₄H₃₁NO₂Si)₂+Na]⁺: 809.4140; gefunden: 809.4142.

Cyclisierungsprodukt **96****96**

$C_{17}H_{17}NO_2$
267.33 g/mol

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14a	0.20	40	201.23	1.00	
Acetylen 15j	0.30	20	66.10	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Inamid **14a** wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13** unter Argon in trockenem Benzol gelöst. Das terminale Alkin **15j** und der DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆) werden zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Tage bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die säulenchromatographische Aufreinigung (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, *R_f*-Wert: 0.25).

Ausbeute: 40% (0.08 mmol, 21 mg)

Habitus: hellgelber Feststoff

Smp.: 137 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

8.17–8.16 (m, 1 H, C_{ar}H), 8.09–8.08 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.67–7.65 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.40 (m, 1 H, C_{ar}H), 7.24–7.22 (m, 1 H, C_{ar}H), 3.33–3.29 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.77–2.73 (m, 2 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.40 (s, 3 H, CH₃), 2.20–2.13 (m, 1 H, CH), 0.84–0.80 (m, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

155.0 (q, C=O), 140.1 (q, C_{ar}CH₃), 136.2 (q, C_{ar}), 134.5 (q, C_{ar}), 132.8 (q, C_{ar}), 131.1 (q, C_{ar}), 128.8 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 124.0 (t, C_{ar}), 116.7 (t, C_{ar}), 112.9 (t, C_{ar}), 60.5 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 44.4 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 22.1 (p, CH₃), 14.0 (t, CH), 7.0 (s, CH₂).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

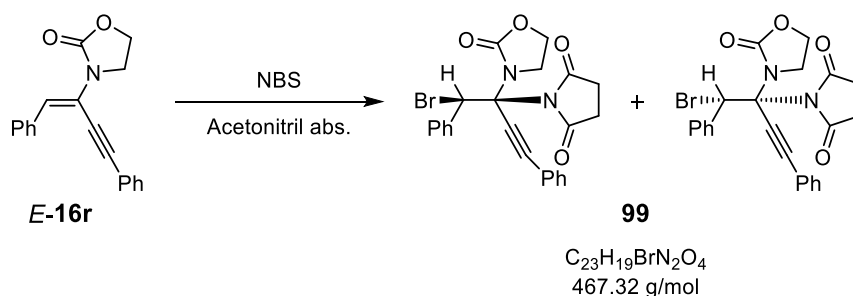
2997, 2980, 2961, 2856, 1733, 1604, 1408, 1219, 1116, 870, 750.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (3.92), 248 (4.09), 286 (3.23), 295 (3.16), 322 (2.52), 337 (2.49).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₁₇H₁₇NO₂+H]⁺: 268.1332; gefunden: 268.1337; berechnet für [C₁₇H₁₇NO₂+Na]⁺: 290.1151; gefunden: 290.1155; berechnet für [(C₁₇H₁₇NO₂)₂+Na]⁺: 557.2411; gefunden: 557.2411.

Additionsprodukt 99**Chemikalien:**

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inenamid E-16r	0.07	20	289.33	1.0	
N-Bromsuccinimid	0.07	12	177.98	1.0	
Acetonitril abs.					0.4

Inenamid *E-16r* wird unter Argon in trockenem Acetonitril gelöst. NBS wird zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem vollständigem Umsatz werden DCM und Na₂S₂O₃ zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die säulenchromatographische Aufreinigung (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2, R_F-Wert: 0.15).

Ausbeute: 49% (0.034 mmol, 16 mg)

Habitus: farbloses Öl

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.79–7.78 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.77 (s, 1 H, CBrH), 7.65–7.62 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.04–7.01 (m, 3 H, C_{ar}H), 6.93–6.89 (m, 3 H, C_{ar}H), 3.83–3.79 (m, 1 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 3.32–3.28 (m, 1 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 3.00–2.96 (m, 1 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 2.21–2.17 (m, 1 H, CH₂ (Oxazolidinon)), 1.82–1.71 (m, 4 H, CH₂ (Succinimid)).

¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

175.4 (q, C=O (Succinimid)), 154.8 (q, C=O (Oxazolidinon)), 137.3 (q, C_{ar}), 132.1 (t, C_{ar}), 130.7 (t, C_{ar}), 129.8 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.2 (t, C_{ar}), 121.9 (q, C_{ar}), 90.1 (q, C_{alkin}), 82.8 (q, C_{alkin}), 75.8 (q, CNN), 61.8 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 52.3 (s, CHBr), 47.2 (s, CH₂ (Oxazolidinon)), 28.1 (s, CH₂ (Succinimid)).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

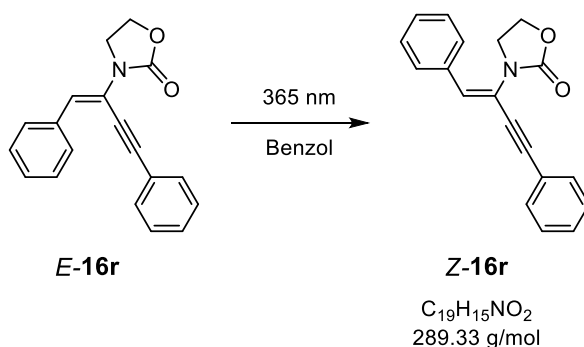
3028, 2918, 2241, 1747, 1716, 1491, 1404, 1313, 1251, 1166, 1080, 1035, 912.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

244 (4.28).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₃H₁₉⁷⁹BrN₂O₄+Na]⁺: 489.0420; gefunden: 489.0415.

Inenamid Z-16r

Das Inenamid **E-16r** wird in Benzol gelöst und für drei Minuten mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ bestrahlt, um das Produkt **Z-16r** zu erhalten.

Ausbeute: 96%

 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6), δ [ppm]:

7.49–7.46 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.33–7.32 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.08–7.06 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.01–6.97 (m, 4 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.76 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 3.38–3.35 (m, 2 H, CH_2), 2.96–2.93 (m, 2 H, CH_2).

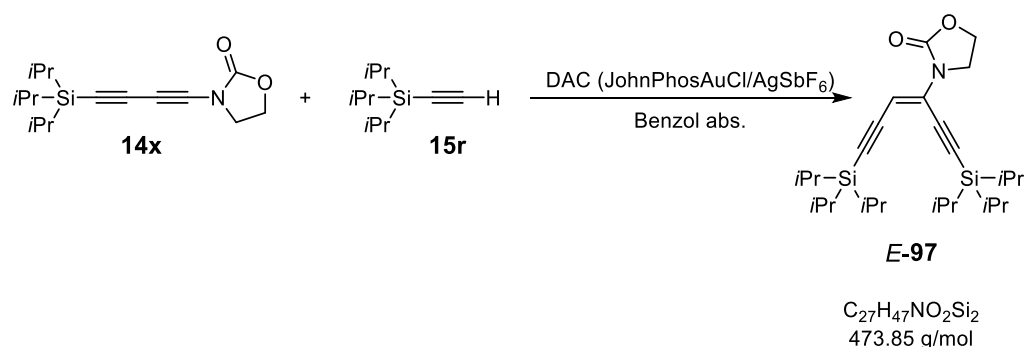
 $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6), δ [ppm]:

155.6 (q, $\text{C}=\text{O}$), 135.0 (q, C_{ar}), 134.7 (t, $\text{C}=\text{CH}$), 132.1 (t, C_{ar}), 129.3 (t, C_{ar}), 129.0 (t, C_{ar}), 128.82 (t, C_{ar}), 128.75 (t, C_{ar}), 128.7 (t, C_{ar}), 123.0 (q, C_{ar}), 118.9 (q, $\text{C}=\text{CH}$), 91.0 (q, C_{alkin}), 86.8 (q, C_{alkin}), 61.9 (s, CH_2), 45.0 (s, CH_2).

HRMS (ESI):

$m/z =$ berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2+\text{H}]^+$: 290.1176; gefunden: 290.1178; berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2+\text{Na}]^+$: 312.0995; gefunden: 312.0996.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den Daten in der Literatur überein.^[155]

Endiin **E-97**

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Inamid 14x	0.20	58	291.47	1.00	
Acetylen 15r	0.30	55	182.38	1.50	
DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF ₆)	0.01	13	1327.63	0.05	
Benzol abs.					2

Die Synthese von **E-97** erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift **GP13**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R_F-Wert: 0.58).

Ausbeute: 35% (0.07 mmol, 32 mg)

Habitus: gelbes Öl

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

7.08 (s, 1 H, C=CH), 3.01–2.98 (m, 2 H, CH₂), 2.93–2.90 (m, 2 H, CH₂), 1.24–1.17 (m, 42 H, *i*Pr).

¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

153.9 (q, C=O), 129.0 (q, C=CH), 104.6 (t, C_{alkin}), 103.7 (t, C=CH), 100.2 (t, C_{alkin}), 99.91 (q, C_{alkin}), 99.90 (q, C_{alkin}), 60.4 (s, CH₂), 45.7 (s, CH₂), 19.1 (p, *i*Pr), 19.0 (p, *i*Pr), 11.8 (t, *i*Pr), 11.6 (t, *i*Pr).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

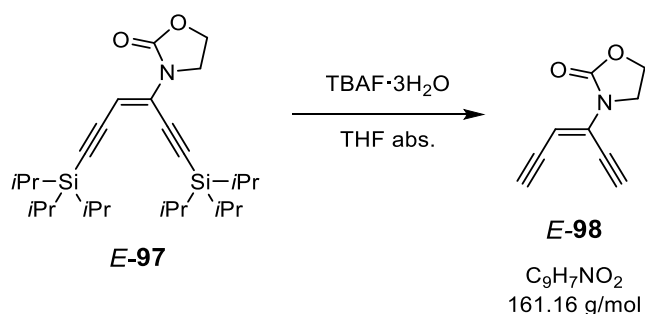
2941, 2864, 2365, 2124, 1751, 1458, 1396, 1281, 1209, 1138, 995, 955, 881, 820, 752, 723, 660.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

225 (3.89), 304 (4.14).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₂₇H₄₇NO₂Si₂+H]⁺: 474.3218; gefunden: 474.3220; berechnet für [C₂₇H₄₇NO₂Si₂+Na]⁺: 496.3038; gefunden: 496.3040; berechnet für [(C₂₇H₄₇NO₂Si₂)₂+Na]⁺: 969.6183; gefunden: 969.61676.

Endiin *E-98*

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
Endiin <i>E-97</i>	0.07	35	473.85	1.0	
Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat	0.21	66	315.51	3.0	
THF abs.					1

Endiin *E-97* wird unter Argon in trockenem THF vorgelegt und bei 0 °C TBAF zugegeben. Die Reaktionslösung wird für zehn Minuten bis zum vollständigen Umsatz bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1, *R_F*-Wert: 0.34).

Ausbeute: 71% (0.05 mmol, 8 mg)

Habitus: hellbrauner Feststoff

Smp.: 322 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

6.85–6.84 (m, 1 H, C=CH), 3.06–3.05 (m, 1 H, C_{alkin}H), 2.98–2.94 (m, 2 H, CH₂), 2.81 (s, 1 H, C_{alkin}H), 2.58–2.54 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆), δ[ppm]:

153.8 (q, C=O), 129.7 (q, C=CH), 103.0 (t, C=CH), 85.2 (t, C_{alkin}), 85.1 (t, C_{alkin}), 80.8 (q, C_{alkin}), 76.8 (q, C_{alkin}), 60.6 (s, CH₂), 45.1 (s, CH₂).

IR (ATR), [cm⁻¹]:

3264, 3225, 2361, 3244, 1734, 1576, 1476, 1406, 1288, 1219, 1207, 1134, 818, 750, 656.

UV/VIS in CH₂Cl₂, λ[nm] (log ε):

280 (4.07).

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für [C₉H₇NO₂+H]⁺: 162.0550; gefunden: 162.0549; berechnet für [C₉H₇NO₂+Na]⁺: 184.0369; gefunden: 184.0367; berechnet für [(C₉H₇NO₂)₂+Na]⁺: 345.0846; gefunden: 345.0836.

DAC(JohnPhosAuCl/AgSbF₆)

Chemikalien:

	n	m	M	eq	V
	[mmol]	[mg]	[g/mol]		[mL]
JohnPhosAuCl	0.16	85	530.82	1.0	
95	0.16	96	596.50	1.0	
AgSbF ₆	0.16	55	343.62	1.0	
DCM					4.2

Das Goldacetylid **95** wird in DCM vorgelegt. Anschließend werden JohnPhosAuCl und AgSbF₆ zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren über Celite® wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 88% (0.14 mmol, 181 mg)

Habitus: hellgrauer Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂), δ[ppm]:

7.92–7.86 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.60–7.54 (m, 4 H, C_{ar}H), 7.48–7.44 (m, 5 H, C_{ar}H), 7.39–7.30 (m, 6 H, C_{ar}H), 7.29–7.24 (m, 2 H, C_{ar}H), 7.14–7.11 (m, 4 H, C_{ar}H), 1.42 (d, J_{H,P} = 15.68 Hz, 36 H, tBu).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂), δ[ppm]:

149.7 (d, J_{P,C} = 13.6 Hz, q, C_{ar}), 143.1 (d, J_{P,C} = 6.6 Hz, q, C_{ar}), 134.30 (t, C_{ar}), 133.6 (d, J_{P,C} = 7.7 Hz, t, C_{ar}), 133.1 (t, C_{ar}), 131.5 (t, C_{ar}), 130.5 (t, C_{ar}), 129.7 (t, C_{ar}), 129.5 (t, C_{ar}), 129.1 (t, C_{ar}), 128.4 (t, C_{ar}), 127.9 (d, J_{P,C} = 7.0 Hz, t, C_{ar}), 125.5 (d, J_{P,C} = 45.1 Hz, q, C_{ar}), 121.3 (q, C_{ar}), 38.3 (d, J_{P,C} = 24.1 Hz, q, tBu), 31.2 (d, J_{P,C} = 7.1 Hz, p, tBu).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂), δ[ppm]: 62.6.

HRMS (ESI):

m/z = berechnet für $[\text{C}_{48}\text{H}_{59}\text{Au}_2\text{P}_2]^+$: 1091.3418; gefunden: 1091.3416; berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{AuP}+\text{H}]^+$: 597.1980; gefunden: 597.1978; berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{AuP}+\text{Na}]^+$: 619.1800; gefunden: 619.1798; berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{AuP}]^+$: 495.1511; gefunden: 495.1503.

6 Literatur

- [1] H. Siera, S. Mehrparvar, J. Fax, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202301465; *Angew. Chem.* **2023**, e202301465.
- [2] H. Siera, in *Masterarbeit: Aufbau konjugierter Systeme aus Chlor- und Bromacetylenen*, Universität Duisburg-Essen, **2019**.
- [3] H. Siera, N. Semleit, M. Kreuzahler, C. Wölper, G. Haberhauer, *Synthesis* **2021**, *53*, 1457–1470.
- [4] H. Siera, M. Kreuzahler, C. Wölper, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200591.
- [5] F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski, in *Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis*, John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim, **2008**.
- [6] A. K. Yudin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 30–49.
- [7] A. T. Frank, N. S. Farina, N. Sawwan, O. R. Wauchope, M. Qi, E. M. Brzostowska, W. Chan, F. W. Grasso, P. Haberfield, A. Greer, *Mol. Divers.* **2007**, *11*, 115–118.
- [8] K. Miki, K. Ohe, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2529–2575.
- [9] Y. Gao, R. R. Tykwinski, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 3616–3630.
- [10] G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 35–48.
- [11] G. Haberhauer, R. Gleiter, S. Fabig, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5077–5083.
- [12] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 967–971.
- [13] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- [14] W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Compt. Rend.* **1955**, *241*, 1055–1057.
- [15] P. Fritsch, *Liebigs Ann.* **1894**, *279*, 319–323.
- [16] W. P. Buttenberg, *Liebigs Ann.* **1894**, *279*, 324–337.
- [17] H. Wiechell, *Liebigs Ann.* **1894**, *279*, 337–344.
- [18] W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3263–3264.
- [19] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4175–4206.
- [20] S. Eisler, A. D. Slepko, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666–2676.
- [21] W. A. Chalifoux, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7915–7919; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8056–8060.
- [22] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1–PR33.

- [23] A. Lucotti, M. Tommasini, D. Fazzi, M. Del Zoppo, W. A. Chalifoux, M. J. Ferguson, G. Zerbi, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4239–4244.
- [24] A. Lucotti, M. Tommasini, W. A. Chalifoux, D. Fazzi, G. Zerbi, R. R. Tykwinski, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 95–101.
- [25] A. Adam, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12190–12197.
- [26] M. Kreuzahler, A. Adam, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12689–12693.
- [27] S. Eisler, R. McDonald, G. R. Loppnow, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6917–6928.
- [28] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72–191; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72–196.
- [29] S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081–10206.
- [30] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, Q.-W. Zhang, X. Ma, H. Tian, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7543–7588.
- [31] A. Adam, G. Haberhauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9708–9713.
- [32] H. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 224–235; *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248–258.
- [33] A. R. Dias, M. E. Minas Da Piedade, J. A. Martinho Simões, J. A. Simoni, C. Teixeira, H. P. Diogo, Y. Meng-Yan, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 439–447.
- [34] G. S. Hartley, *Nat. Chem.* **1937**, *140*, 281–281.
- [35] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481–493.
- [36] E. Merino, M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090.
- [37] H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9821–9827.
- [38] A. A. Beharry, L. Wong, V. Tropepe, G. A. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1325–1327; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1361–1363.
- [39] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422–4437.
- [40] S. Samanta, A. A. Beharry, O. Sadovski, T. M. McCormick, A. Babalhavaeji, V. Tropepe, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9777–9784.
- [41] G. A. Woolley, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 486–493.
- [42] M. Volgraf, P. Gorostiza, R. Numano, R. H. Kramer, E. Y. Isacoff, D. Trauner, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 47–52.
- [43] M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat. Neurosci.* **2004**, *7*, 1381–1386.

- [44] A. Adam, S. Mehrparvar, G. Haberhauer, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1534–1544.
- [45] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399–1420; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425–1576.
- [46] R. Stoermer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 4865–4871.
- [47] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [48] G. Likhtenshtein, in *Stilbenes: Applications in Chemistry, Life Sciences and Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [49] A. Smakula, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *25B*, 90–98.
- [50] C. O. Parker, P. E. Spoerri, *Nature* **1950**, *166*, 603–603.
- [51] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 4128–4131.
- [52] J. D. Fulton, J. D. Dunitz, *Nature* **1947**, *160*, 161–162.
- [53] J. W. Steed, J. L. Atwood, in *Supramolecular Chemistry, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Chichester, **2009**.
- [54] I. Ugur, M. Schroft, A. Marion, M. Glaser, I. Antes, *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, 197.
- [55] N. Geue, R. E. P. Winpenny, P. E. Barran, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8–27.
- [56] R. E. Schirmer, J. H. Noggle, J. P. Davis, P. A. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3266–3273.
- [57] H. Friebolin, in *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, Wiley-VCH-Verlag, **2013**.
- [58] C. P. Butts, C. R. Jones, E. C. Towers, J. L. Flynn, L. Appleby, N. J. Barron, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 177–184.
- [59] D. Neuhaus, M. P. Williamson, in *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, 2nd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [60] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- [61] S. Niekamp, J. Sung, W. Huynh, G. Bhabha, R. D. Vale, N. Stuurman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 4275–4284.
- [62] M. F. Peter, C. Gebhardt, R. Mächtel, G. G. M. Muñoz, J. Glaenger, A. Narducci, G. H. Thomas, T. Cordes, G. Hagelueken, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4396.
- [63] D. T. Petasis, in *EPR Spectroscopy*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2022**.
- [64] G. Jeschke, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 927–932.
- [65] H.-J. Steinhoff, *Biol. Chem.* **2004**, *385*, 913–920.
- [66] W. Hoppe, *Isr. J. Chem.* **1972**, *10*, 321–333.

- [67] R. S. Mathew-Fenn, R. Das, J. A. Silverman, P. A. Walker, P. A. B. Harbury, *PLOS ONE* **2008**, *3*, e3229.
- [68] T. Zettl, R. S. Mathew, S. Seifert, S. Doniach, P. A. B. Harbury, J. Lipfert, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5353–5357.
- [69] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [70] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [71] B. Miehlisch, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [72] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [73] P. D. Jones, T. E. Glass, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11057–11065.
- [74] B. Jusselme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297–5306.
- [75] C. Burkhardt, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1308–1317.
- [76] L. Đorđević, L. Casimiro, N. Demitri, M. Baroncini, S. Silvi, F. Arcudi, A. Credi, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 313–320; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 317–324.
- [77] R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801–811; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 863–874.
- [78] Y. Xu, M. D. Smith, J. A. Krause, L. S. Shimizu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4874–4877.
- [79] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 281–286.
- [80] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405–411.
- [81] Y. Li, D. Song, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1821–1830.
- [82] R. Bigler, K. A. Mack, J. Shen, P. Tosatti, C. Han, S. Bachmann, H. Zhang, M. Scalone, A. Pfaltz, S. E. Denmark, S. Hildbrand, F. Gosselin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2844–2849; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 2866–2871.
- [83] C. Lu, C. Wu, D. Ghoreishi, W. Chen, L. Wang, W. Damm, G. A. Ross, M. K. Dahlgren, E. Russell, C. D. Von Bargen, R. Abel, R. A. Friesner, E. D. Harder, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4291–4300.
- [84] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [85] G. R. Newkome, A. Nayak, F. Fronczek, T. Kawato, H. C. R. Taylor, L. Meade, W. Mattice, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4472–4477.
- [86] W. L. Mattice, G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4477–4480.
- [87] H.-G. Kilian, *Phys. Bl.* **1979**, *35*, 642–654.

- [88] P. Commins, J. E. Nuñez, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8355–8363.
- [89] L. Y. Chan, L. Cheong, S. Kim, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2186–2189.
- [90] F. Octa-Smolín, F. van der Vight, R. Yadav, J. Bhangu, K. Soloviova, C. Wölper, C. G. Daniliuc, C. A. Strassert, H. Somnitz, G. Jansen, J. Niemeyer, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14568–14587.
- [91] J. Fax, in *Masterarbeit: Synthese und Untersuchung von substituierten Polyalkin-Systemen*, Universität Duisburg-Essen, **2023**.
- [92] U. T. Bhalerao, M. Sridhar, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4341–4342.
- [93] X. Li, V. Ramamurthy, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5235–5238.
- [94] K. Feng, R.-Y. Zhang, L.-Z. Wu, B. Tu, M.-L. Peng, L.-P. Zhang, D. Zhao, C.-H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14685–14690.
- [95] R. S. Murthy, M. Bio, Y. You, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1041–1044.
- [96] R. Lechner, S. Kümmel, B. König, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1367–1377.
- [97] A. Stephen, K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51–65.
- [98] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028–9072.
- [99] A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864–876.
- [100] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232–5241; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360–5369.
- [101] W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5697–5705.
- [102] R. BabaAhmadi, P. Ghanbari, N. A. Rajabi, A. S. K. Hashmi, B. F. Yates, A. Ariaifard, *Organometallics* **2015**, *34*, 3186–3195.
- [103] M. Kumar, J. Jasinski, G. B. Hammond, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3113–3119.
- [104] P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4517–4526.
- [105] Y. Odabachian, X. F. Le Goff, F. Gagosz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8966–8970.
- [106] A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, *31*, 644–661.
- [107] A. S. K. Hashmi, T. Lauterbach, P. Nösel, M. H. Vilhelmsen, M. Rudolph, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1058–1065.
- [108] M. Raducan, M. Moreno, C. Bour, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 52–54.
- [109] S. Hummel, S. F. Kirsch, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 847–859.

- [110] P. Nösel, T. Lauterbach, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8634–8641.
- [111] A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wieteck, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4456–4460; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4532–4536.
- [112] S. Mader, L. Molinari, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3910–3913.
- [113] J. P. Brand, J. Waser, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4165–4179.
- [114] W. Wu, H. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2483–2504.
- [115] H. Jiang, C. Zhu, W. Wu, in *Haloalkyne Chemistry*, Springer, Heidelberg, **2016**.
- [116] M. Kreuzahler, A. Daniels, C. Wölper, G. Haberhauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1337–1348.
- [117] M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9433–9437; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9519–9524.
- [118] S. Fabig, A. Janiszewski, M. Floß, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7878–7885.
- [119] M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17739–17749; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 17892–17902.
- [120] F. Straus, *Liebigs Ann.* **1905**, *342*, 190–265.
- [121] S. Sun, J. Kroll, Y. Luo, L. Zhang, *Synlett* **2012**, *23*, 54–56.
- [122] N. Endo, M. Kanaura, M. P. Schramm, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514–2521.
- [123] N. Endo, M. Kanaura, M. P. Schramm, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4754–4757.
- [124] M. Kanaura, N. Endo, M. P. Schramm, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4970–4975.
- [125] P. D. García-Fernández, J. Iglesias-Sigüenza, P. S. Rivero-Jerez, E. Díez, E. Gómez-Bengoa, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16082–16089.
- [126] M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 8210–8224.
- [127] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677–1693.
- [128] T. Sakata, S. Maruyama, A. Ueda, H. Otsuka, Y. Miyahara, *Langmuir* **2007**, *23*, 2269–2272.
- [129] N. Gulia, B. Pigulski, M. Charewicz, S. Szafert, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2746–2749.

- [130] A. Janiszewski, J. Fax, G. Haberhauer, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1010–1021.
- [131] H. Kim, I. Yang, S.-Y. Ryu, D. H. Won, A. G. Giri, W. Wang, H. Choi, J. Chin, D. Hahn, E. Kim, C. Han, J. Lee, S.-J. Nam, W.-K. Ho, H. Kang, *J. Nat. Prod.* **2015**, *78*, 363–367.
- [132] J. H. Ahn, M. S. Shin, S. H. Jung, S. K. Kang, K. R. Kim, S. D. Rhee, W. H. Jung, S. D. Yang, S. J. Kim, J. R. Woo, J. H. Lee, H. G. Cheon, S. S. Kim, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 4781–4784.
- [133] J. Bucher, T. Wurm, S. Taschinski, E. Sachs, D. Ascough, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 225–233.
- [134] P. Nösel, S. Moghimi, C. Hendrich, M. Haupt, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3755–3760.
- [135] W. S. Johnson, H. A. P. DeJongh, C. E. Coverdale, J. W. Scott, U. Burckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4523–4524.
- [136] R. Tedesco, M. K. Youngman, S. R. Wilson, J. A. Katzenellenbogen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 1281–1284.
- [137] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [138] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [139] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [140] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [141] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [142] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [143] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.
- [144] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [145] H. Singh, T. Sahoo, C. Sen, S. M. Galani, S. C. Ghosh, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1691–1698.
- [146] N. Pandit, R. K. Singla, B. Shrivastava, *Int. J. Med. Chem.* **2012**, 159285.
- [147] B. Das, A. V. S. Rajarao, S. Rudra, A. Yadav, A. Ray, M. Pandya, A. Rattan, A. Mehta, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 6424–6428.
- [148] Y. Zhao, J. Jin, P. W. H. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1313–1321.
- [149] K. Dooleweerd, H. Birkedal, T. Ruhland, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9447–9450.
- [150] N. Semleit, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6629–6634.

- [151] N. Semleit, G. Haberhauer, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9635–9639.
- [152] R. R. Cesati III, G. Dwyer, R. C. Jones, M. P. Hayes, P. Yalamanchili, D. S. Casebier, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5617–5620.
- [153] K. C. Nicolaou, D. W. Kim, R. Baati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3701–3704; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3853–3856.
- [154] A. Fürstner, T. Dierkes, O. R. Thiel, G. Blanda, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5286–5298.
- [155] V. Dwivedi, M. Hari Babu, R. Kant, M. Sridhar Reddy, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14996–14999.
- [156] G. Liu, W. Kong, J. Che, G. Zhu, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3314–3318.
- [157] G. F. Manbeck, M. C. Kohler, M. R. Porter, R. A. Stockland Jr, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12595–12606.
- [158] F. Rami, F. Bächtle, B. Plietker, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 1492–1497.
- [159] L. F. Tietze, C. A. Vock, I. K. Krimmelbein, J. M. Wiegand, L. Nacke, T. Ramachandar, K. M. D. Islam, C. Gatz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3670–3679.
- [160] P. Wautelet, J. Le Moigne, V. Videva, P. Turek, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8025–8036.
- [161] J. Li, P. Huang, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 426–431.
- [162] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [163] R. Gleiter, G. Haberhauer, in *Aromaticity and Other Conjugation Effects*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [164] B. C. Doak, M. J. Scanlon, J. S. Simpson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 537–539.
- [165] A. S. Dillon, B. L. Flynn, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2987–2990.
- [166] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660–661.
- [167] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31.
- [168] A. G. Myers, E. Y. Kuo, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057–8059.
- [169] R. Nagata, H. Yamanaka, E. Okazaki, I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4995–4998.
- [170] S. G. Van Lanen, B. Shen, *Curr. Top. Med. Chem.* **2008**, *8*, 448–459.
- [171] A. Basak, S. Mandal, S. S. Bag, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4077–4094.
- [172] G. dos Passos Gomes, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3406–3416.
- [173] A. Alix, C. Lalli, P. Retailleau, G. Masson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10389–10392.

- [174] M. E. de Orbe, M. Zanini, O. Quinonero, A. M. Echavarren, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7817–7822.
- [175] Schrödinger Release 2021-4: Maestro and MacroModel, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2021**.
- [176] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr.; , J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, Revision A.03, Wallingford CT, **2016**.
- [177] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView 6*, Shawnee Mission KS, **2016**.
- [178] K. Tóth, G. Höfner, K. T. Wanner, *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, *26*, 3668–3687.
- [179] M. Horn, C. Metz, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 6476–6485.
- [180] M. M. Hansmann, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15620–15623.
- [181] L. Catalano, S. Perez-Estrada, H.-H. Wang, A. J. L. Ayitou, S. I. Khan, G. Terraneo, P. Metrangolo, S. Brown, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 843–848.
- [182] J. Jongcharoenkamol, P. Chuathong, Y. Amako, M. Kono, K. Poonswat, S. Ruchirawat, P. Ploypradith, *J. Org. Chem* **2018**, *83*, 13184–13210.
- [183] J. Song, H. Sun, W. Sun, Y. Fan, C. Li, H. Wang, K. Xiao, Y. Qian, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5521–5527.
- [184] B. Peng, X. Huang, L.-G. Xie, N. Maulide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8718–8721; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8862–8866.
- [185] X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4974–4976.
- [186] M. P. Gogoi, R. Vanjari, B. Prabagar, S. Yang, S. Dutta, R. K. Mallick, V. Gandon, A. K. Sahoo, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7521–7524.
- [187] R. Kawakami, S. Usui, N. Tada, A. Itoh, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 450–453.

7 Anhang

7.1 Ergänzende Tabellen und Abbildungen

Tabelle 7.1. Chemische Verschiebung δ der alkinischen Kohlenstoffe C1–4 für das Diol **1** und die Makrocyclen **2** im ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

	$\delta(\text{C1})$	$\delta(\text{C2})$	$\delta(\text{C3})$	$\delta(\text{C4})$
1	84.44	70.02	63.78	62.40
<i>trans</i> - 2a ^[26]	84.85	69.68	63.77	62.81
<i>cis</i> - 2a ^[26]	89.28	71.40	66.02	65.61
<i>trans</i> - 2b	87.19	70.41	64.63	64.50
<i>cis</i> - 2b	89.33	71.03	66.12	65.56
<i>trans</i> - 2c	84.75	69.62	63.66	62.69
<i>cis</i> - 2c	88.36	70.86	65.33	65.08
<i>trans</i> - 2d	84.38	69.94	63.56	62.19
<i>cis</i> - 2d	89.68	71.45	66.28	65.81
2e	87.09	70.18	64.56	64.28
2f	87.47	70.47	64.72	64.63
2g	86.87	69.85	64.44	64.32

Tabelle 7.2. Chemische Verschiebung δ der alkinischen Kohlenstoffatome C1 für das Diol **1** und die Makrocyclen **2** im ^{13}C -NMR-Spektrum bei verschiedenen Temperaturen.

	$\delta(\text{C1})$				
	$-90\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$+25\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$-55\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$	$+25\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$	$+50\text{ }^\circ\text{C}^{\text{b}}$
1	83.23	84.83	83.66	84.44	84.68
<i>trans</i> - 2a	83.35	85.06	84.04	84.85	85.08
<i>cis</i> - 2a	88.25	89.98	88.38	89.28	-- ^c
<i>trans</i> - 2b	85.04	87.35	86.07	87.19	87.53
<i>cis</i> - 2b	86.51	89.67	87.76	89.33	-- ^c
<i>trans</i> - 2c	83.07	84.87	83.98	84.75	84.98
<i>cis</i> - 2c	86.80	88.69	87.48	88.36	88.65
2g	85.17	86.91	86.06	86.87	87.10

^a CD_2Cl_2 wurde als Lösungsmittel verwendet. ^b CDCl_3 wurde als Lösungsmittel verwendet. ^c Bei dieser Temperatur kommt es zur *cis*→*trans*-Isomerisierung.

Tabelle 7.3. Chemische Verschiebung δ der alkinischen Kohlenstoffe C1–4 für den Phosphorsäureester **54** und die Phosphorsäure **55** im ^{13}C -NMR-Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

n	$\delta(\text{Cn})$ [ppm]							
	MeOD		DMSO- d_6		CDCl ₃ + MeOD		CDCl ₃ + Trioctylamin	
	54	55	54	55	54	55	54	55
1	85.07	85.20	84.15	84.38	83.58	83.91	83.73	84.59
2	71.02	70.98	69.49	69.46	70.25	70.27	70.40	70.11
3	62.69	62.71	61.99	62.07	62.13	62.28	62.31	62.53
4	64.30	64.24	63.32	63.34	63.74	63.74	63.9	63.70

Tabelle 7.4. Chemische Verschiebung δ der alkinischen Kohlenstoffe C1–4 für das Diol **53** und die Makrocyclen **4** im ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl₃ bei Raumtemperatur.

	$\delta(\text{C1})$	$\delta(\text{C2})$	$\delta(\text{C3})$	$\delta(\text{C4})$
53	84.07	70.24	63.85	62.39
<i>trans</i> - 4a ^[26]	84.16	69.53	63.77	62.60
<i>cis</i> - 4a ^[26]	84.72	70.27	63.98	62.81
<i>trans</i> - 4b	84.08	70.25	64.03	62.51
<i>cis</i> - 4b	85.16	70.17	64.08	62.95
<i>trans</i> - 4c	84.55	69.62	63.90	63.03
<i>cis</i> - 4c	84.37	70.40	63.98	62.67
4d	89.39	71.00	65.40	65.17

Tabelle 7.5. Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta(\text{Cn})$ von **4** relativ zu **53**. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 25 °C in CDCl₃ aufgenommen.

	$\Delta\delta(\text{C1})$	$\Delta\delta(\text{C2})$	$\Delta\delta(\text{C3})$	$\Delta\delta(\text{C4})$
<i>trans</i> - 4a ^[26]	+0.09	-0.71	-0.08	+0.21
<i>cis</i> - 4a ^[26]	+0.65	+0.03	+0.13	+0.42
<i>trans</i> - 4b	+0.01	+0.01	+0.18	+0.12
<i>cis</i> - 4b	+1.09	-0.07	+0.23	+0.56
<i>trans</i> - 4c	+0.48	-0.62	+0.05	+0.64
<i>cis</i> - 4c	+0.30	+0.16	+0.13	+0.28
4d	+5.32	+0.76	+1.55	+2.78

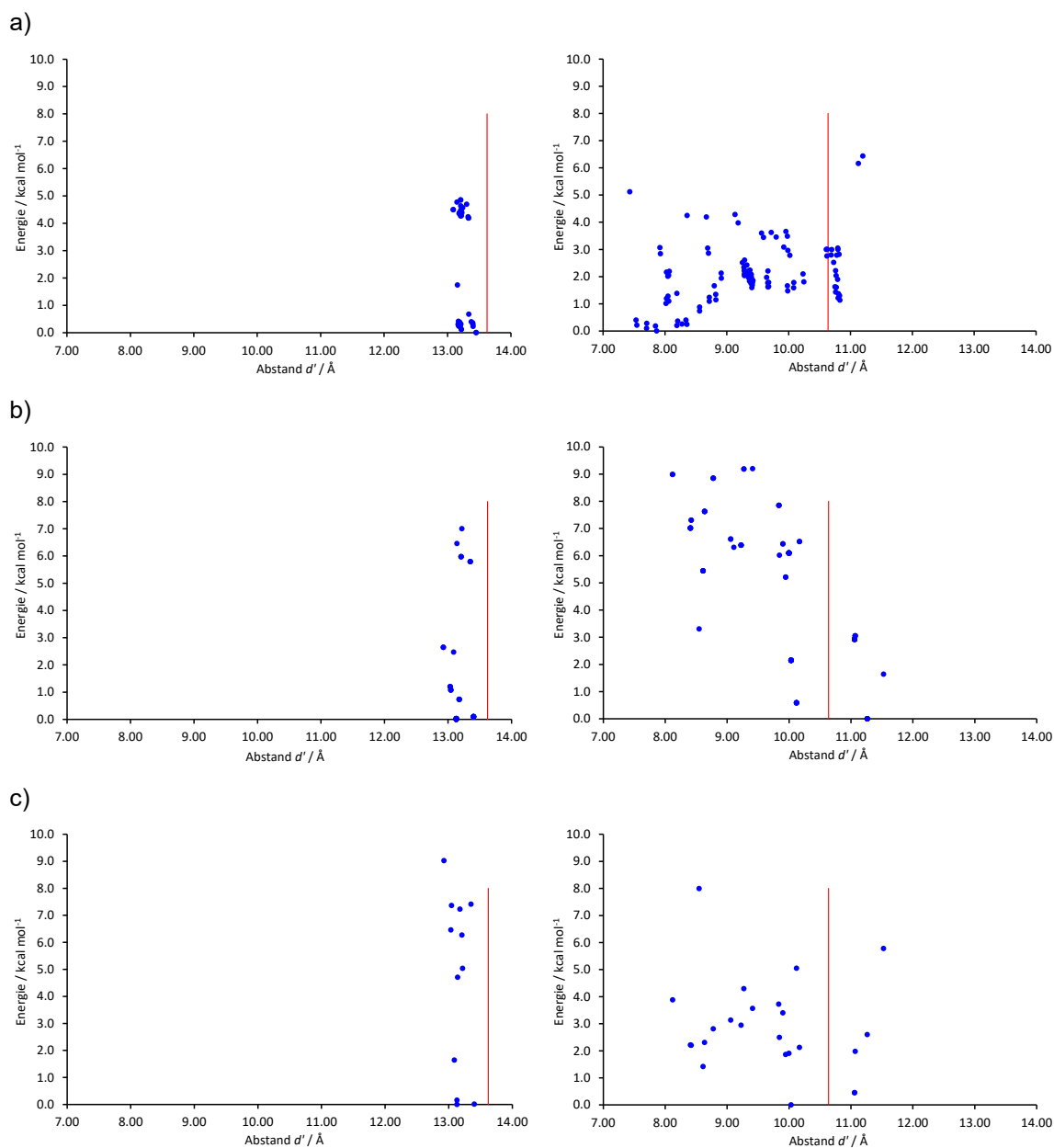


Abbildung 7.1. Auftragung der berechneten Energien der Konformere von *trans*-2a (links) und *cis*-2a (rechts) als Funktion des Abstands d' . Die Berechnungen erfolgten mittels a) OPLS4, b) B3LYP-D3BJ/3-21G* und c) B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP//B3LYP-D3BJ/3-21G*. Für einen besseren Vergleich wurde der über ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmte Wert für den Abstand d' jeweils als rote Linie eingezeichnet.^[1]

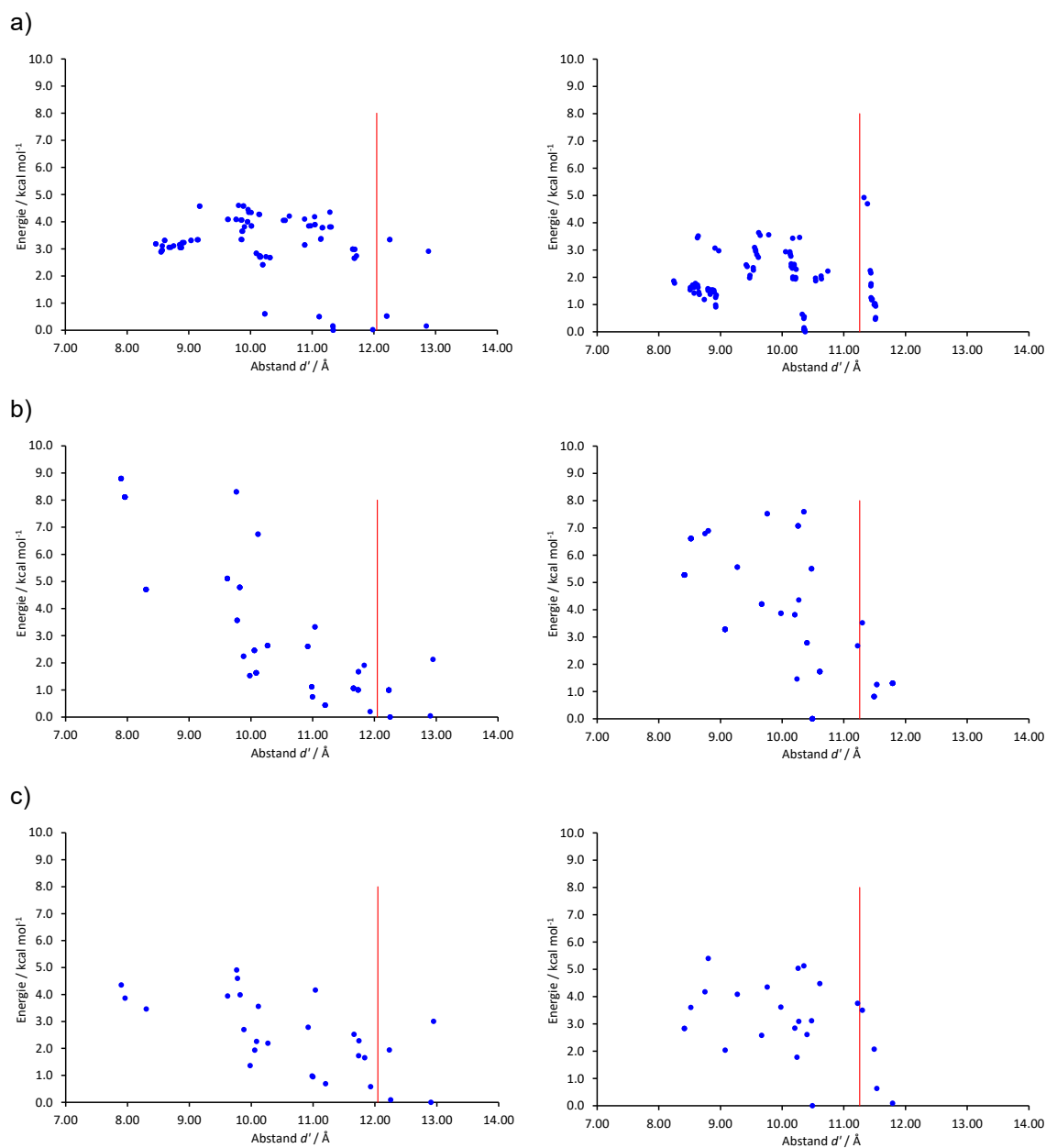


Abbildung 7.2. Auftragung der berechneten Energien der Konformere von *trans-2b* (links) und *cis-2c* (rechts) als Funktion des Abstands d' . Die Berechnungen erfolgten mittels a) OPLS4, b) B3LYP-D3BJ/3-21G* und c) B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP//B3LYP-D3BJ/3-21G*. Für einen besseren Vergleich wurde der über ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmte Wert für den Abstand d' jeweils als rote Linie eingezeichnet.^[1]

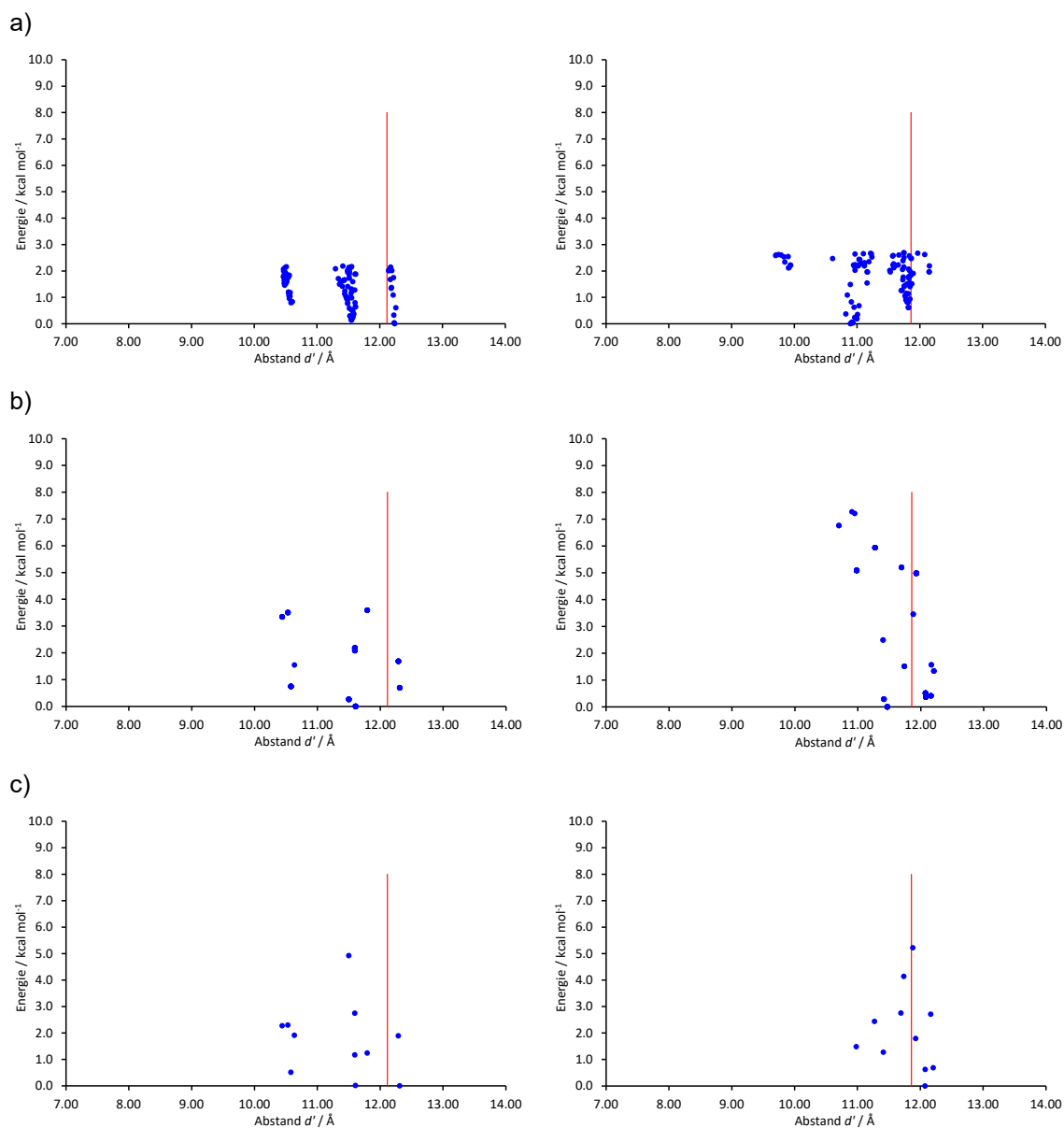


Abbildung 7.3. Auftragung der berechneten Energien der Konformere von **2e** (links) und **2f** (rechts) als Funktion des Abstands d' . Die Berechnungen erfolgten mittels a) OPLS4, b) B3LYP-D3BJ/3-21G* und c) B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP//B3LYP-D3BJ/3-21G*. Für einen besseren Vergleich wurde der über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Wert für den Abstand d' jeweils als rote Linie eingezeichnet.^[1]

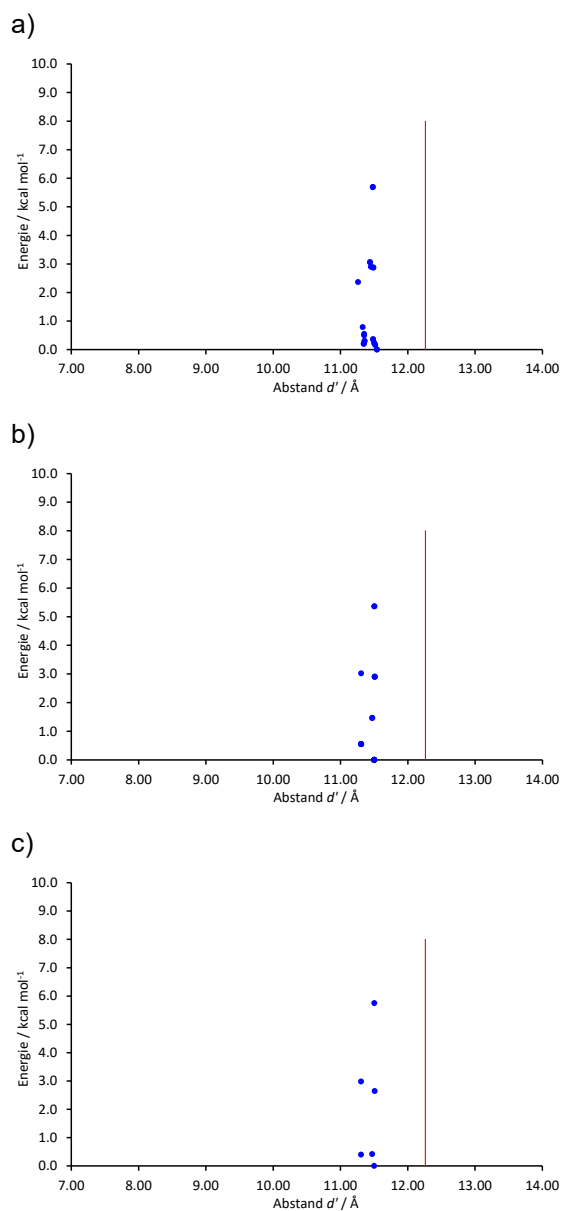


Abbildung 7.4. Auftragung der berechneten Energien der Konformere von **2g** als Funktion des Abstands d' . Die Berechnungen erfolgten mittels a) OPLS4, b) B3LYP-D3BJ/3-21G* und c) B3LYP-D3BJ(SMD)/TZVP//B3LYP-D3BJ/3-21G*. Für einen besseren Vergleich wurde der über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Wert für den Abstand d' jeweils als rote Linie eingezeichnet.^[1]

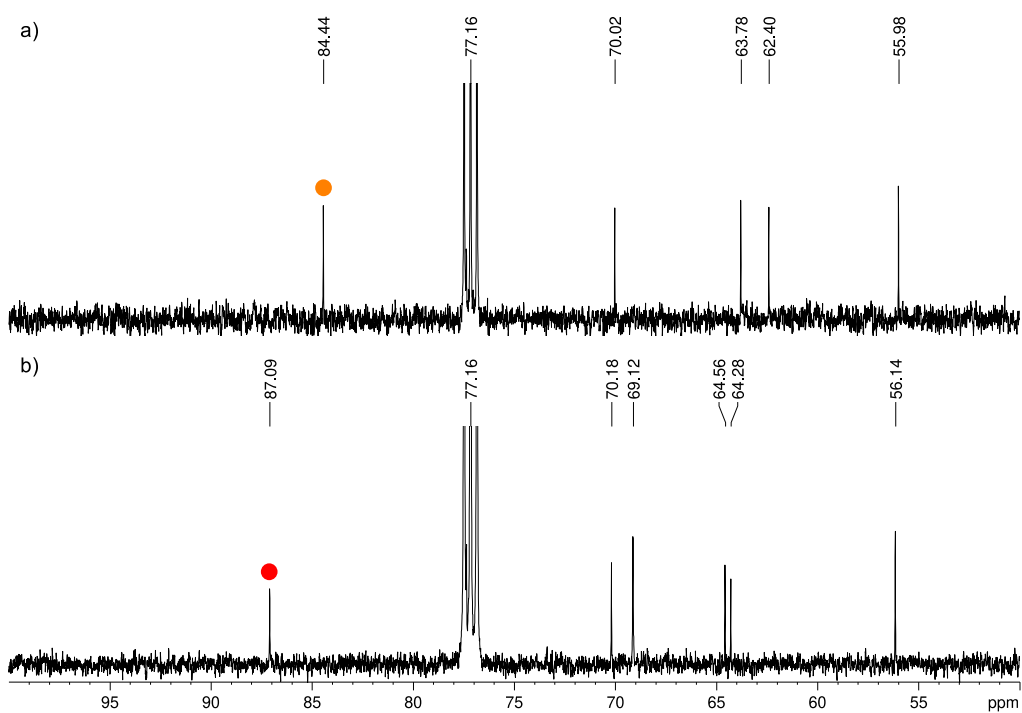


Abbildung 7.5. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von: a) Diol **1** und b) Makrocyclus **2e**. Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**1**) und rot (**2e**) markiert.

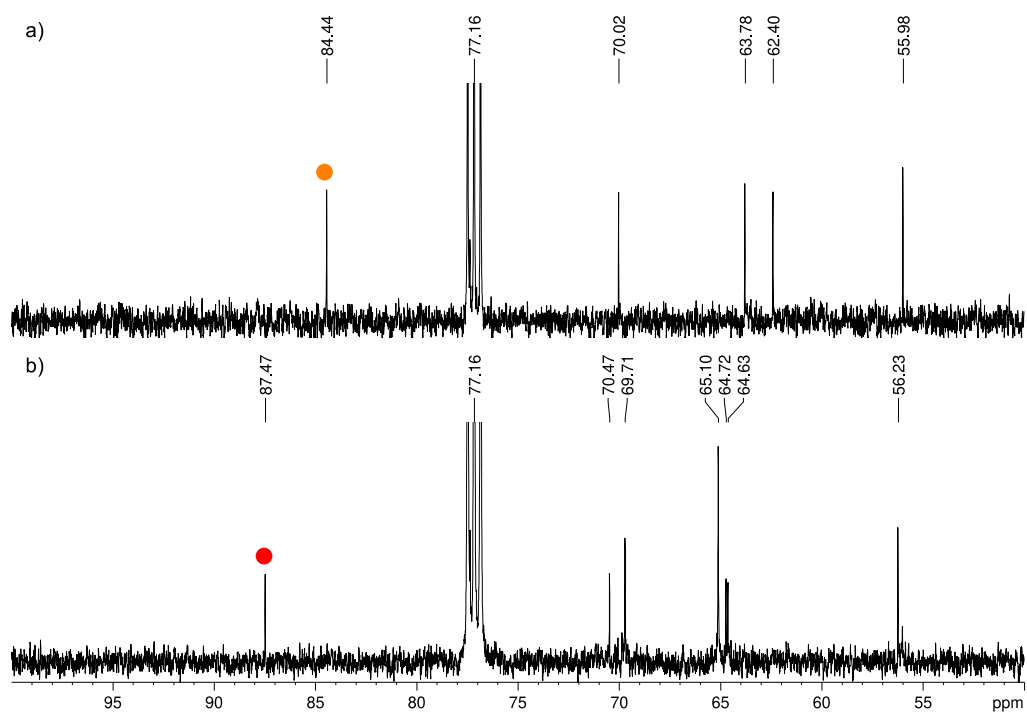


Abbildung 7.6. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von: a) Diol **1** und b) Makrocyclus **2f**. Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**1**) und rot (**2f**) markiert.

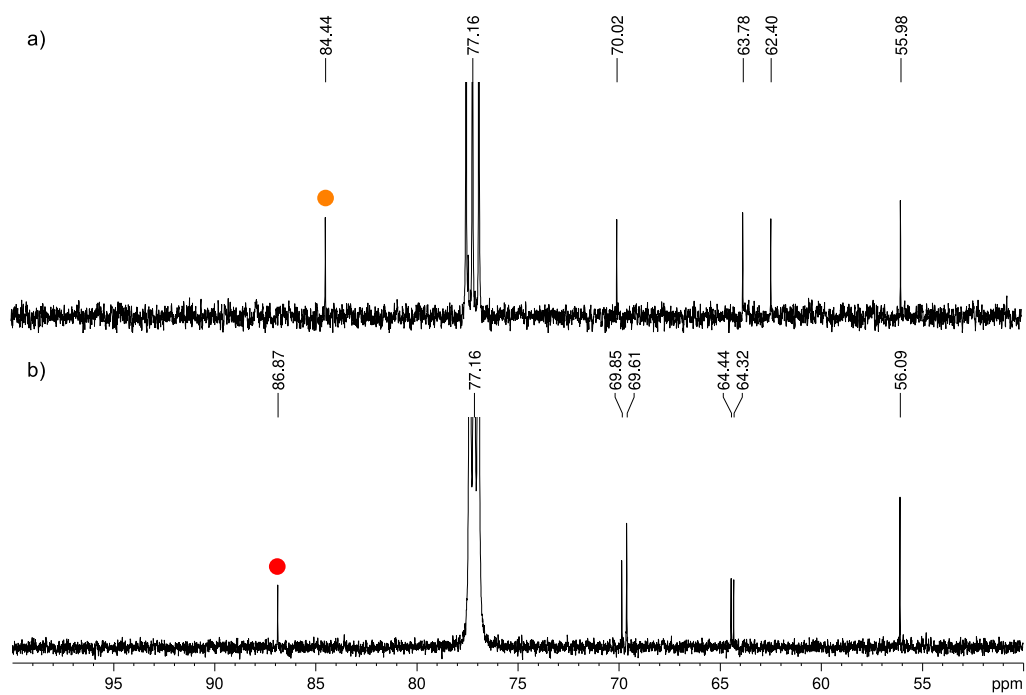


Abbildung 7.7. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25°C) von: a) Diol **1** (101 MHz) und b) Makrocyclus **2g** (151 MHz). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**1**) und rot (**2g**) markiert

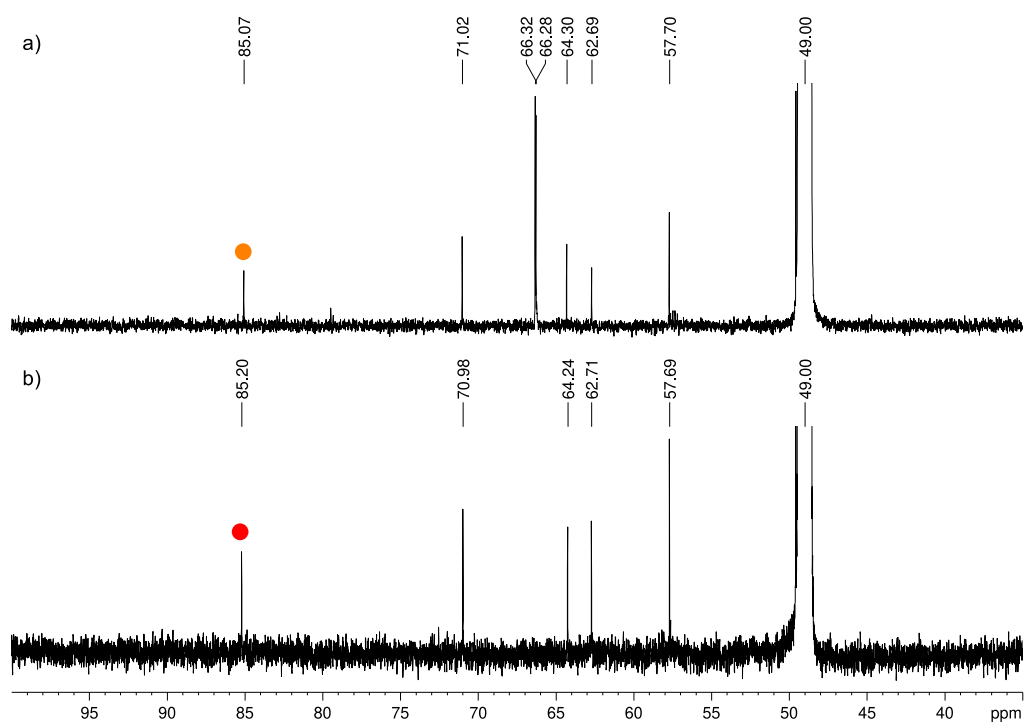


Abbildung 7.8. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (151 MHz, MeOD, 25 °C) von: a) Ester **54** und b) Säure **55**. Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**54**) und rot (**55**) markiert.

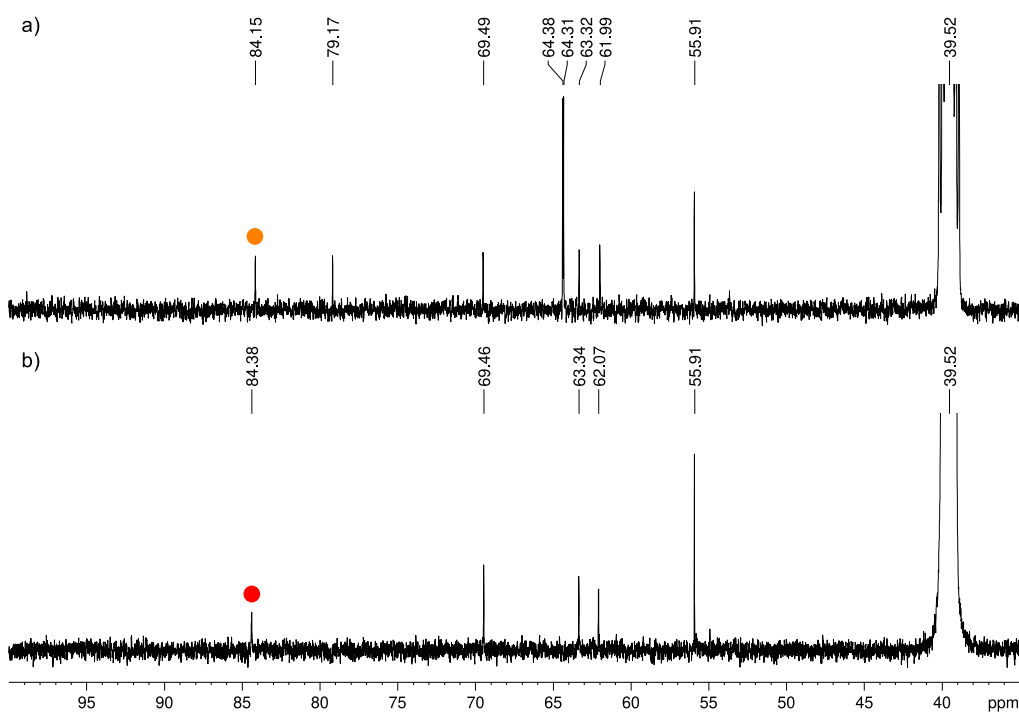


Abbildung 7.9. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (DMSO-d_6 , 25°C) von: a) Ester **54** (101 MHz) und b) Säure **55** (151 MHz). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**54**) und rot (**55**) markiert.

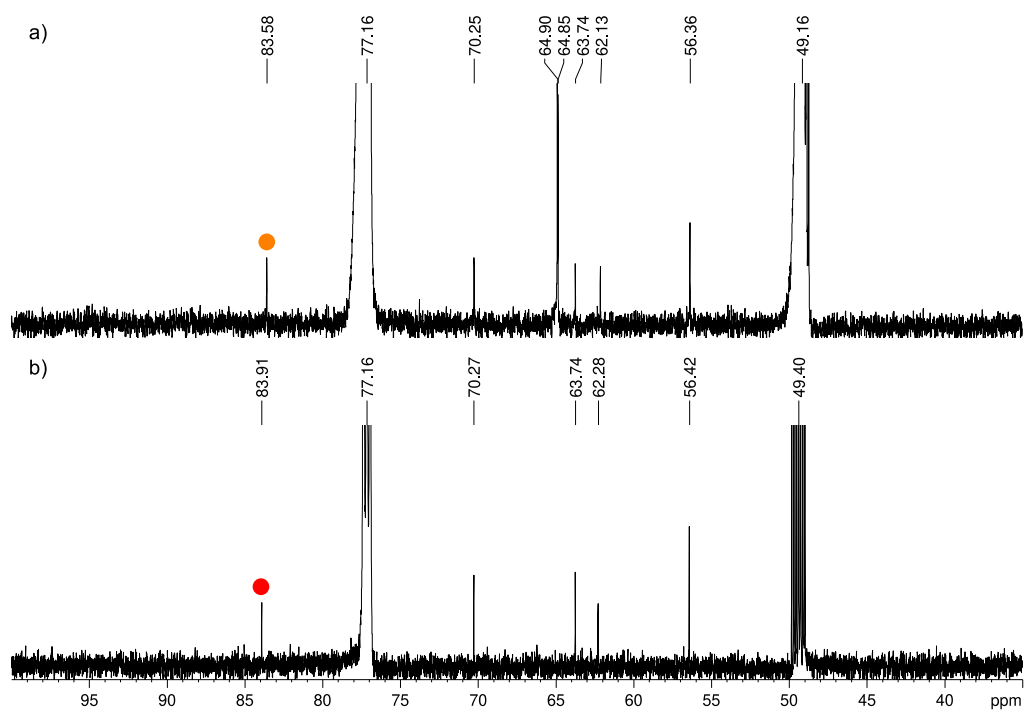


Abbildung 7.10. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (151 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{MeOD}$, 25 °C) von: a) Ester **54** und b) Säure **55**. Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**54**) und rot (**55**) markiert.

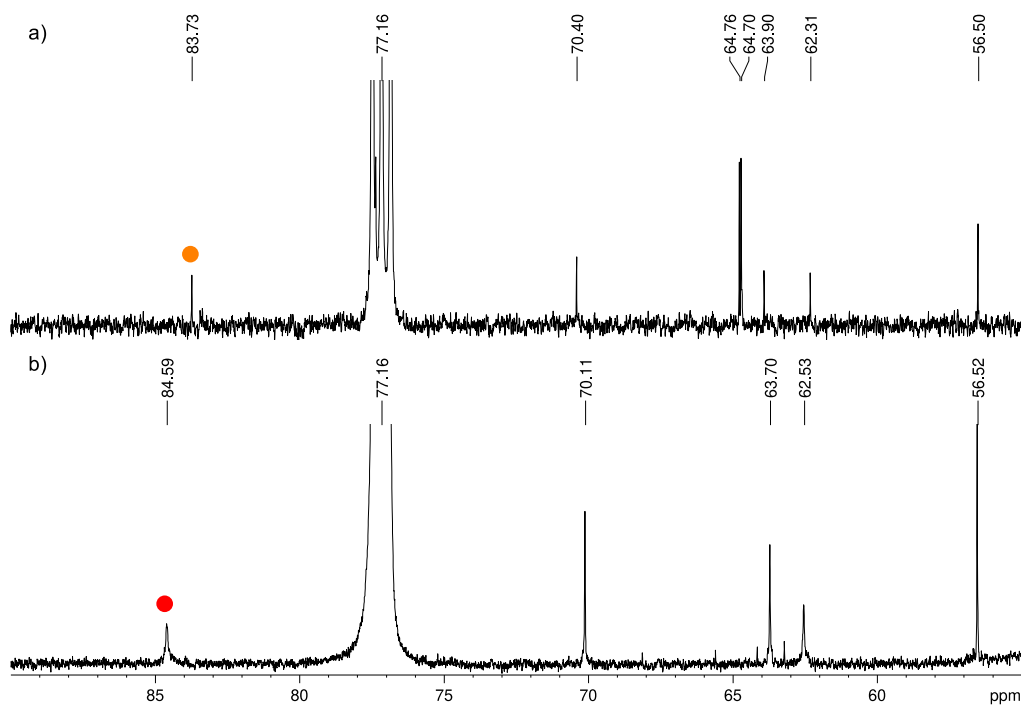


Abbildung 7.11. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 + Trioctylamin, 25 °C) von: a) Ester **54** (101 MHz) und b) Säure **55** (151 MHz). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**54**) und rot (**55**) markiert.

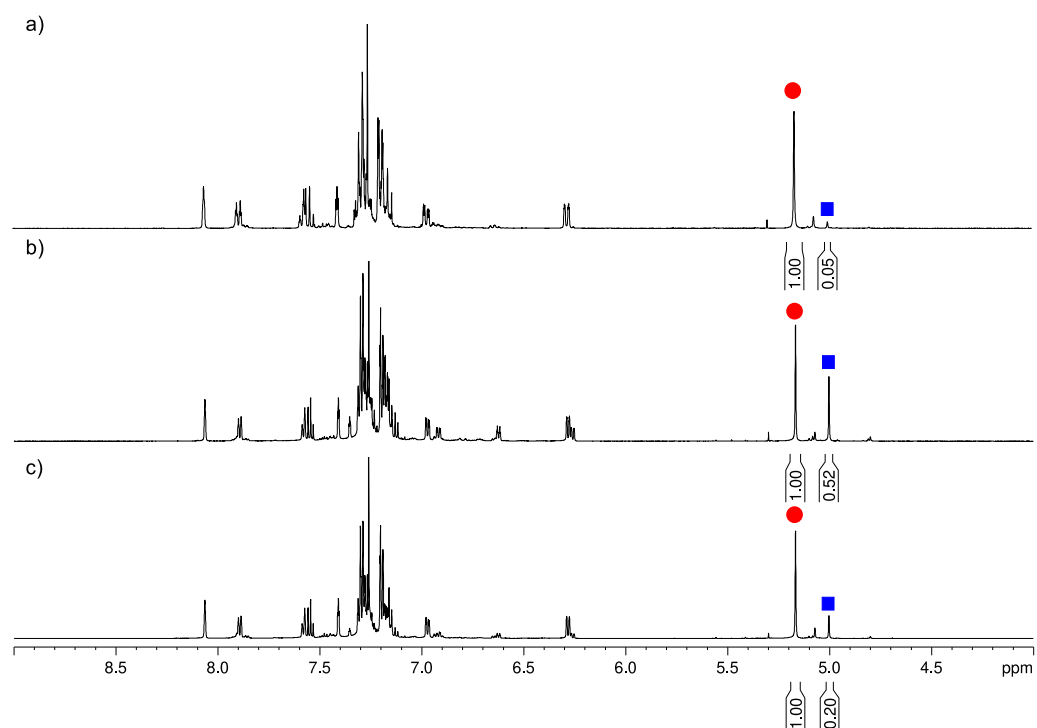


Abbildung 7.12. Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) von Azobenzol *trans-4b*: a) nach Synthese (400 MHz), b) nach Bestrahlung (150 s) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365\text{ nm}$ (600 MHz) und c) nach anschließender Bestrahlung (120 s) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 405\text{ nm}$ (600 MHz). Die Signale der CH_2 -Gruppen sind dabei in rot (*trans-4b*) und blau (*cis-4b*) markiert.

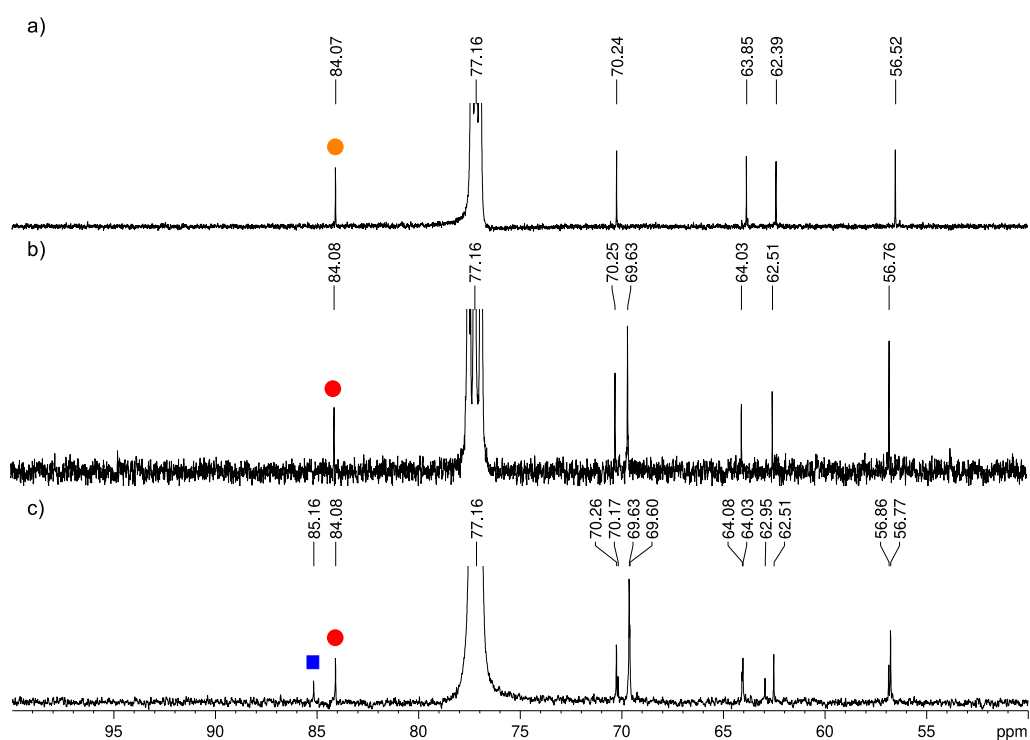


Abbildung 7.13. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25 °C) von: a) Diol **53** (151 MHz), b) Azobenzol *trans*-**4b** (101 MHz) nach Synthese und c) Azobenzol *trans*-**4b** (151 MHz) nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ (150 s). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**53**), rot (*trans*-**4b**) und blau (*cis*-**4b**) markiert.

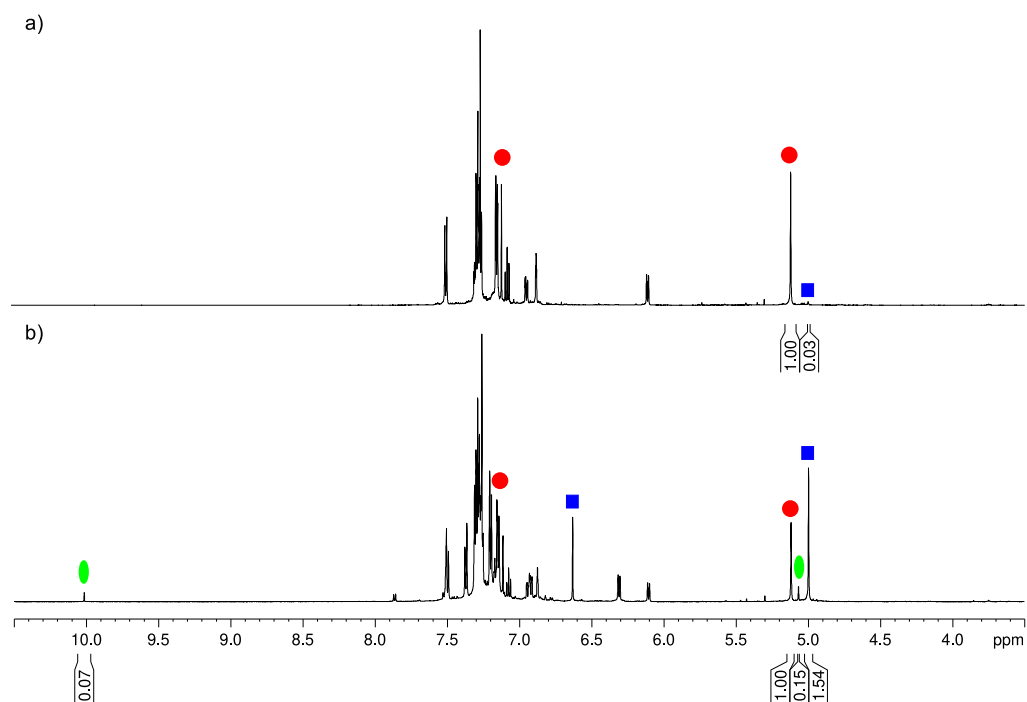


Abbildung 7.14. Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Stilben *trans-4c*: a) nach Synthese und b) nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ (60 s). Die Signale der CH_2 -Gruppen sind dabei in rot (*trans-4c*) und blau (*cis-4c*) markiert. Die Signale des dabei gebildeten Nebenprodukts **58** sind in grün markiert.

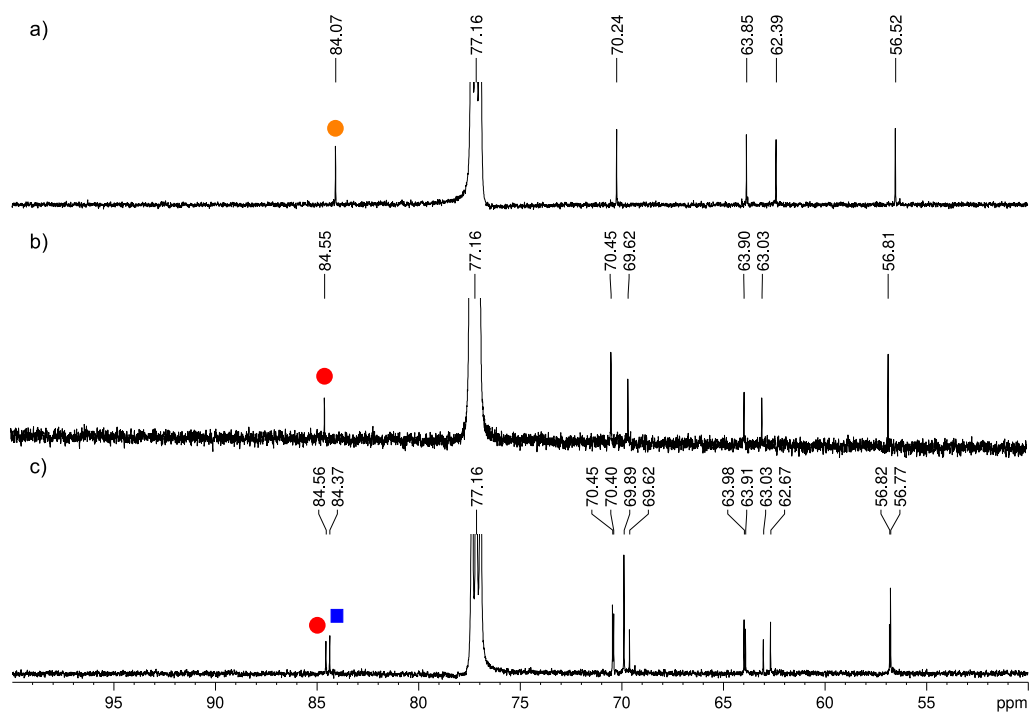


Abbildung 7.15. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von: a) Diol **53**, b) Stilben *trans-4c* nach Synthese und c) Stilben *trans-4c* nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (60 s). Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**53**), rot (*trans-4c*) und blau (*cis-4c*) markiert.

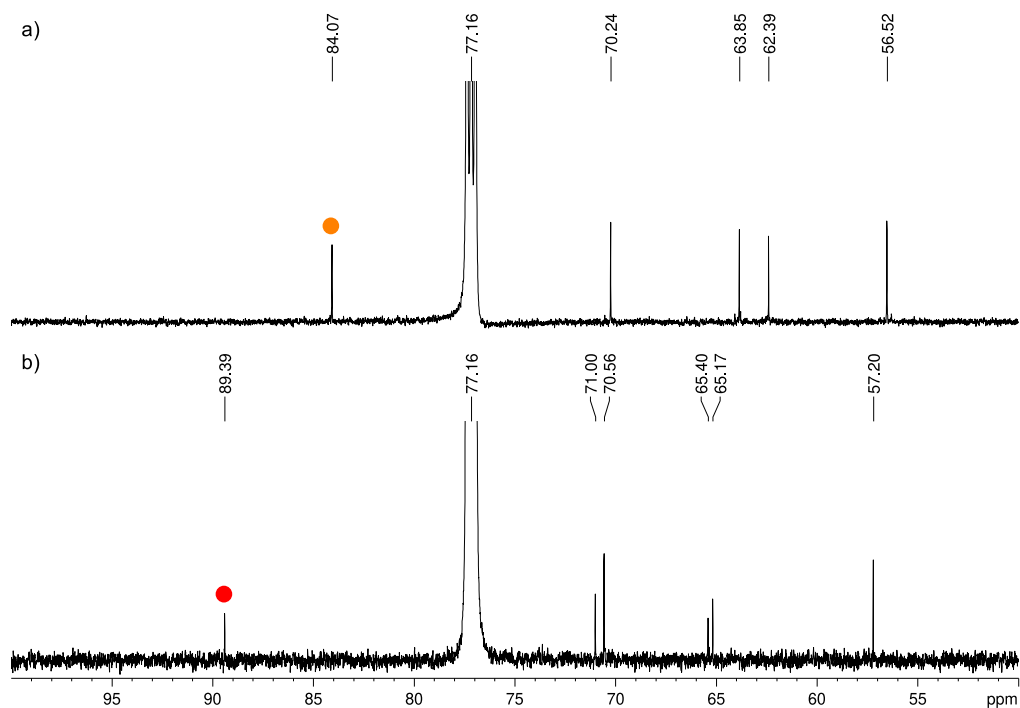


Abbildung 7.16. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von: a) Diol **53** und b) Makrocyclus **4d**. Die Signale der C1-Atome sind dabei in orange (**53**) und rot (**4d**) markiert.

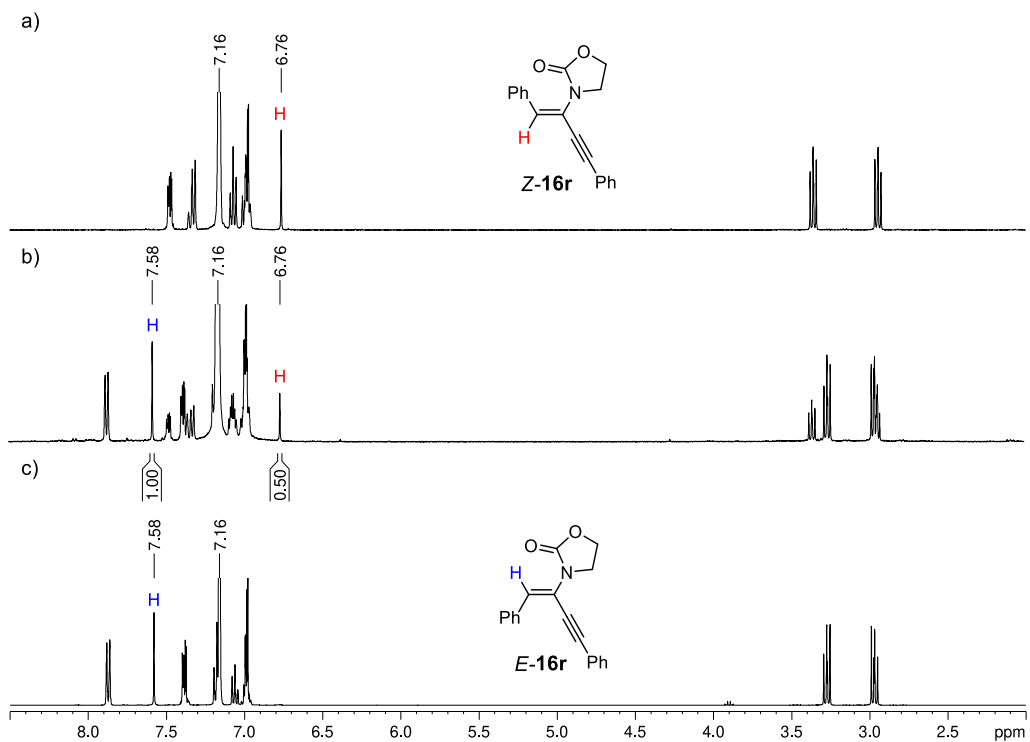


Abbildung 7.17. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, Benzol- d_6) von a) **Z-16r**, b) **Z-16r** nach 3.5 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 295$ nm, c) **E-16r**.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

vgl.	vergleiche
et al.	<i>et alii</i> (und andere)
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
NOE	<i>Nuclear Overhauser Effect</i> , Kern-Overhauser-Effekt
SAXS	<i>Small-Angle X-ray Scattering</i> , Kleinwinkel-Röntgenstreuung
ESR	Elektronenspinresonanz
ESI	Elektronensprayionisation
TOF	<i>Turnover Frequency</i> , Wechselzahl
h	Stunden
d	Tage
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
ESI	Elektronensprayionisation
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
Smp.	Schmelzpunkt
UV/VIS	Ultraviolett/sichtbar
IR	Infrarot
R_f	<i>ratio of front</i> (Laufhöhe)
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernresonanzspektroskopie)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy</i>
IPr	1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
DAC	<i>Dual Activation Catalyst</i>
ppm	<i>parts per million</i>
abs.	absolut
eq	Äquivalente
DNA	Desoxyribonukleinsäure
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid

DCM	Dichlormethan
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
EDB	1,2-Dibromethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	Dimethylformamid
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
λ	Wellenlänge
ϵ	Extinktionskoeffizient
R^2	Bestimmtheitsmaß
β	Biegung
d, e, l	Abstand im ungebogenen Zustand
d', e', l'	Abstand im gebogenen Zustand
$\Delta\delta$	Änderung der chemischen Verschiebung
N_j/N_i	Wahrscheinlichkeitsverteilung in einem System mit den Zuständen i & j
G	Gibbs-Energie
R	ideale Gaskonstante
T	Temperatur
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster Single-Double and perturbative Triple</i>
SMD	<i>Solvation Model based on Density</i>
def2-TZVP	<i>second-generation default Tripel-Zeta Valence Polarized</i>
AK	Arbeitskreis

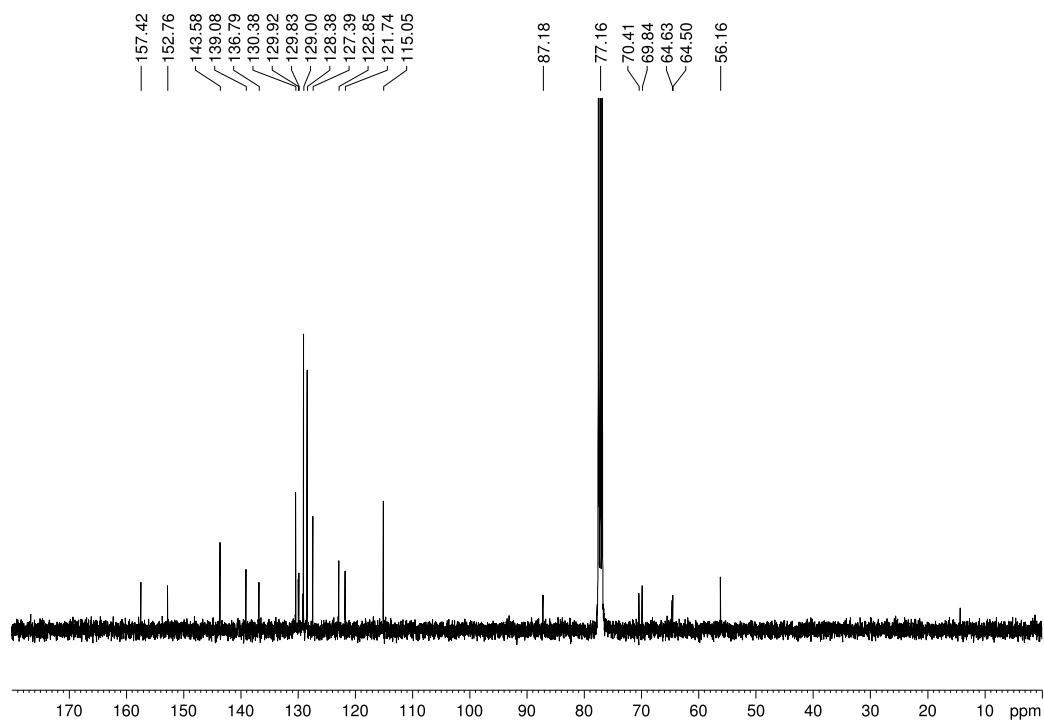
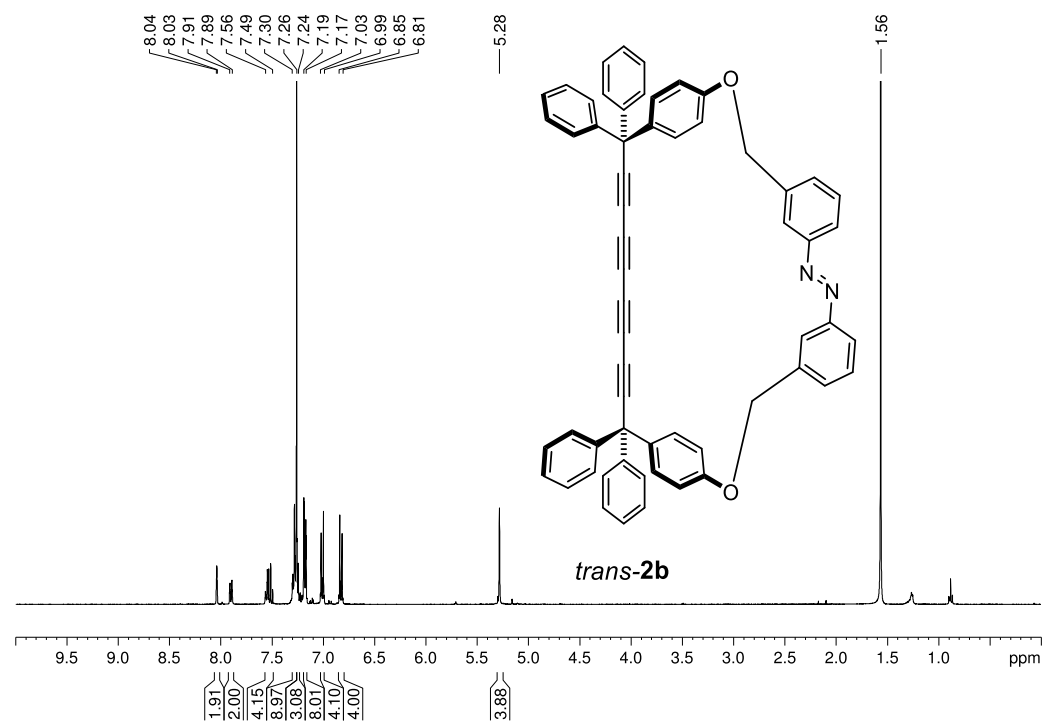
7.3 Kristallstrukturdaten

Die Kristallstrukturdaten von **8a**^[3], **11a**^[3] und **E-16a**^[4] sind in der *Supporting Information* der jeweiligen Publikation zu finden.

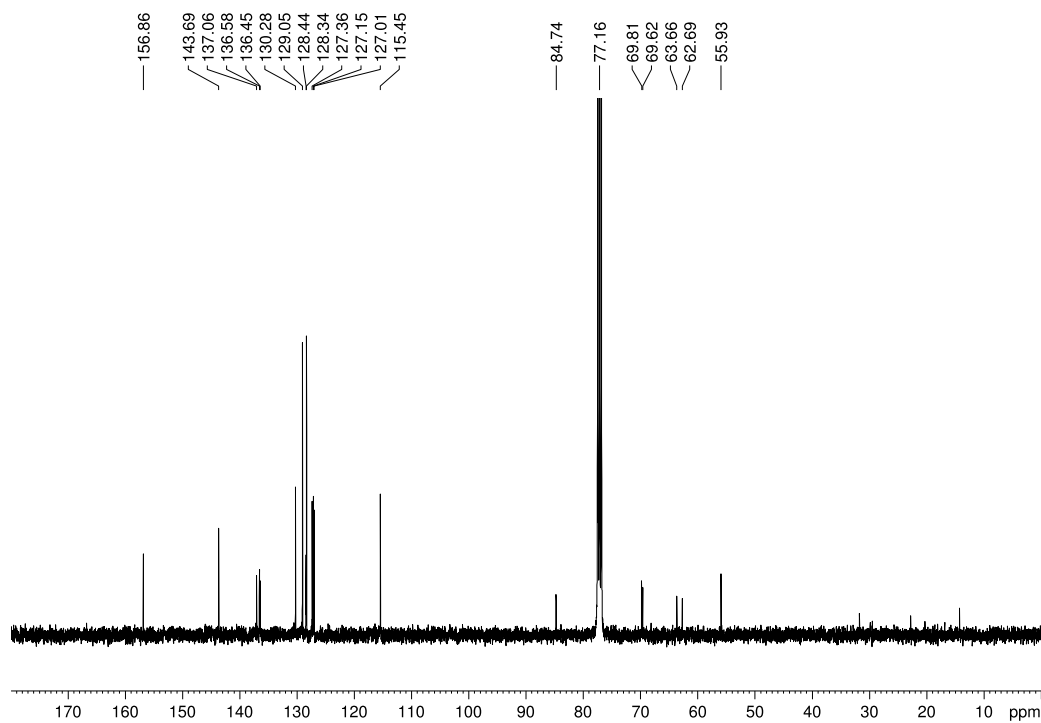
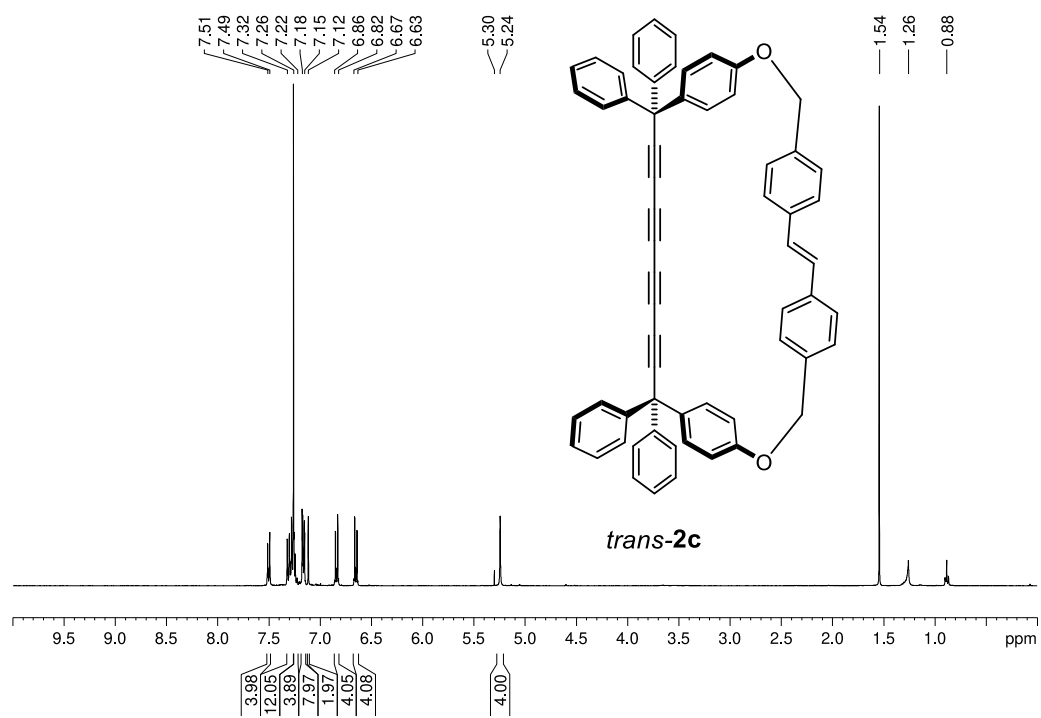
7.4 Ausgewählte NMR-Spektren

Im Folgenden werden nur ausgewählte NMR-Spektren gezeigt. Die NMR-Spektren der anderen Verbindungen sind in der *Supporting Information* der jeweiligen Publikation zu finden.^[1, 3-4]

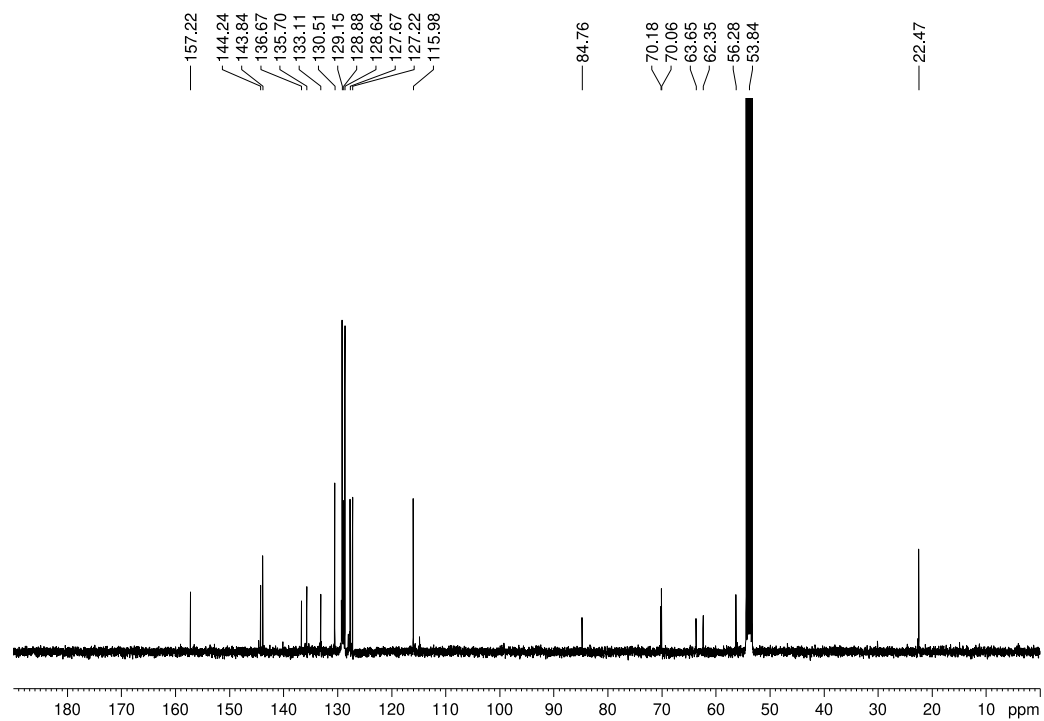
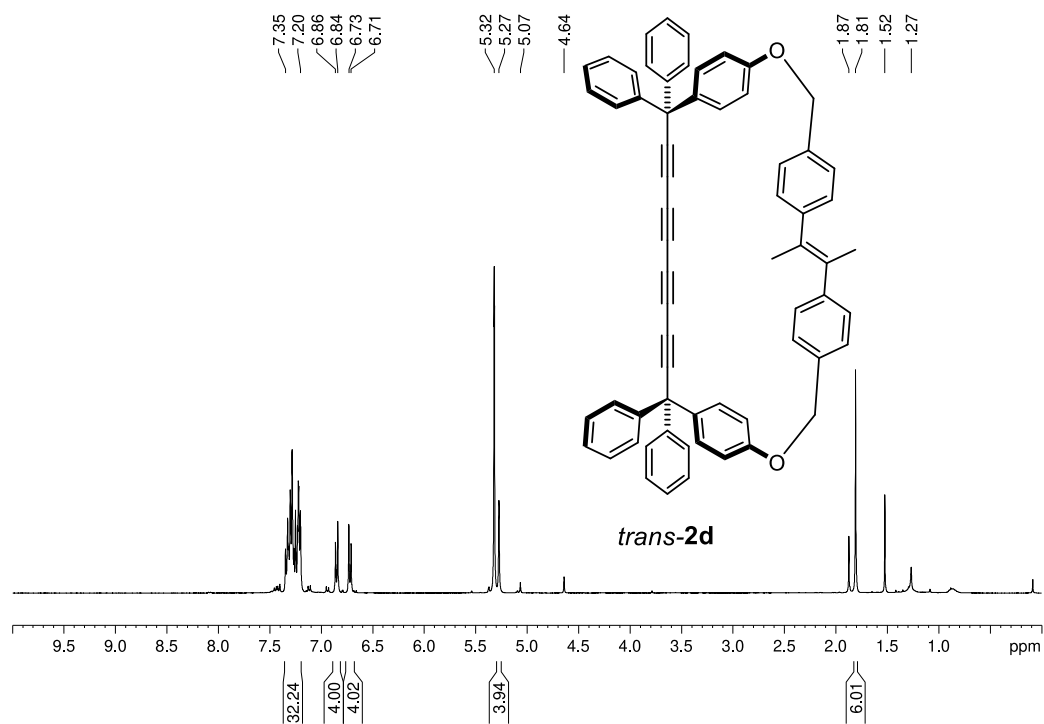
¹H-NMR- (400 MHz, CDCl₃) und ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von *trans-2b*.



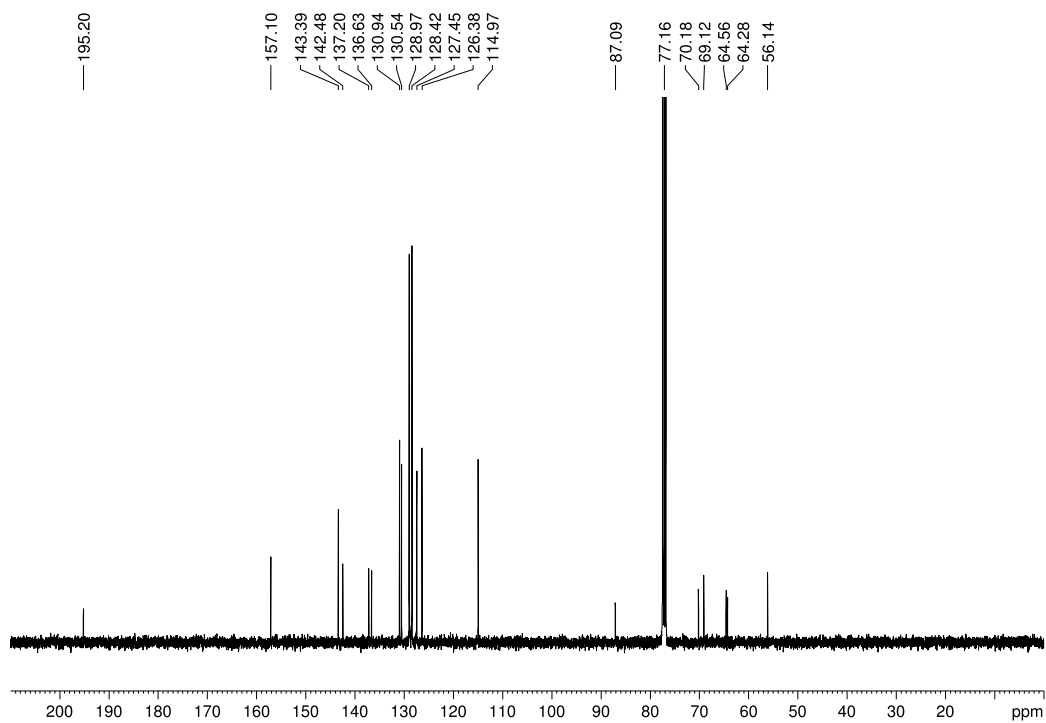
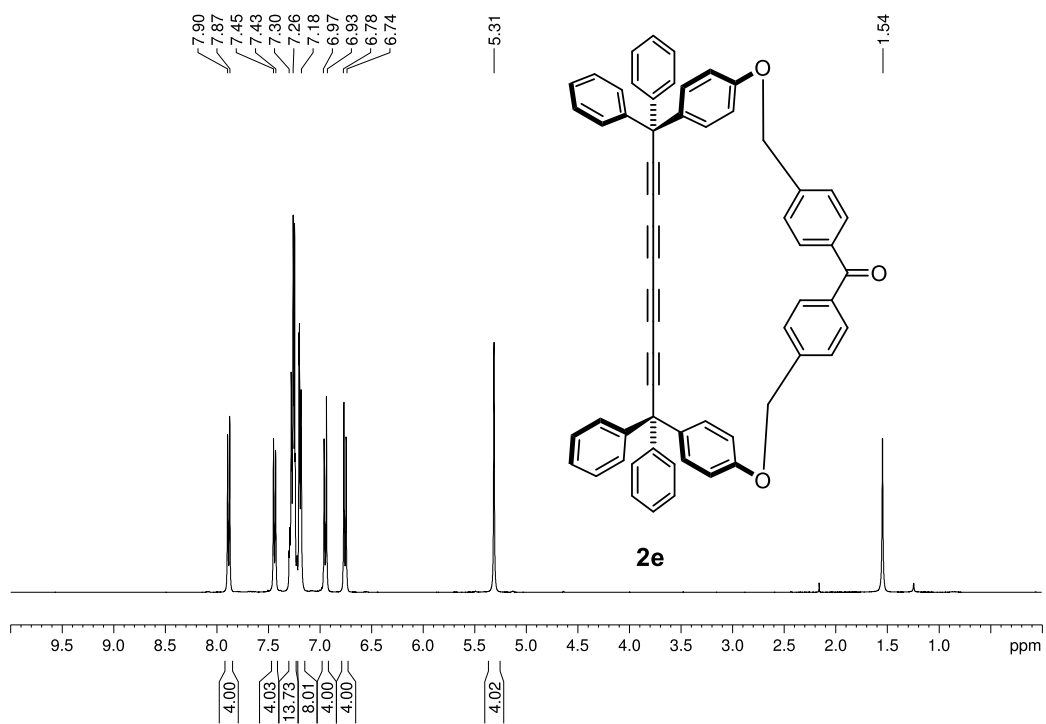
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von *trans-2c*.



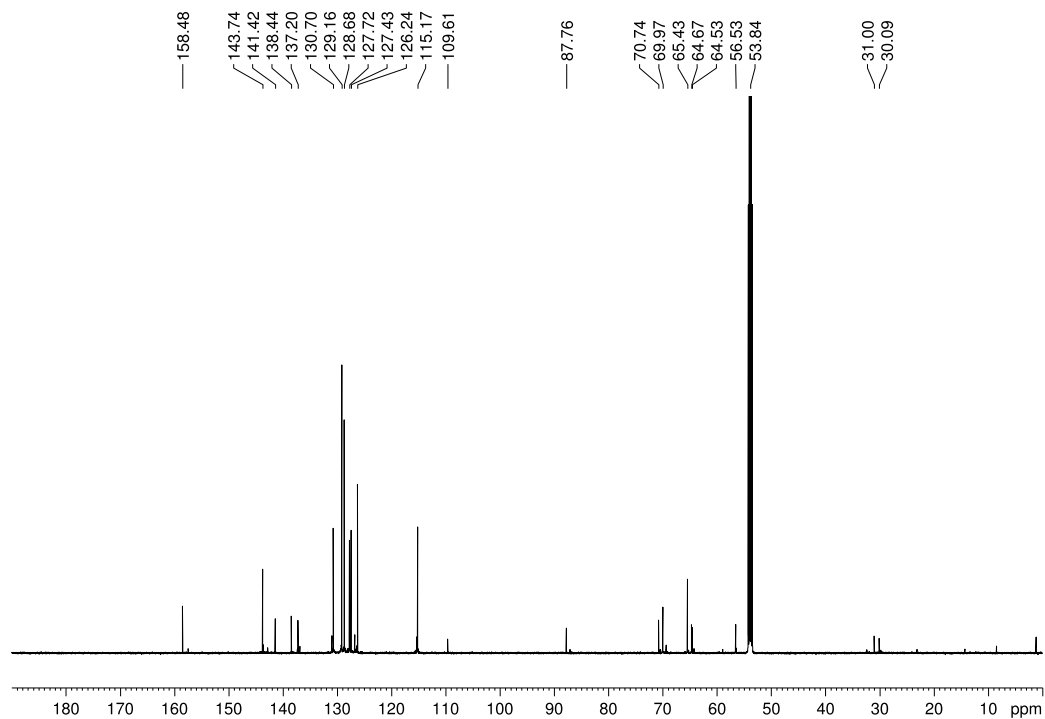
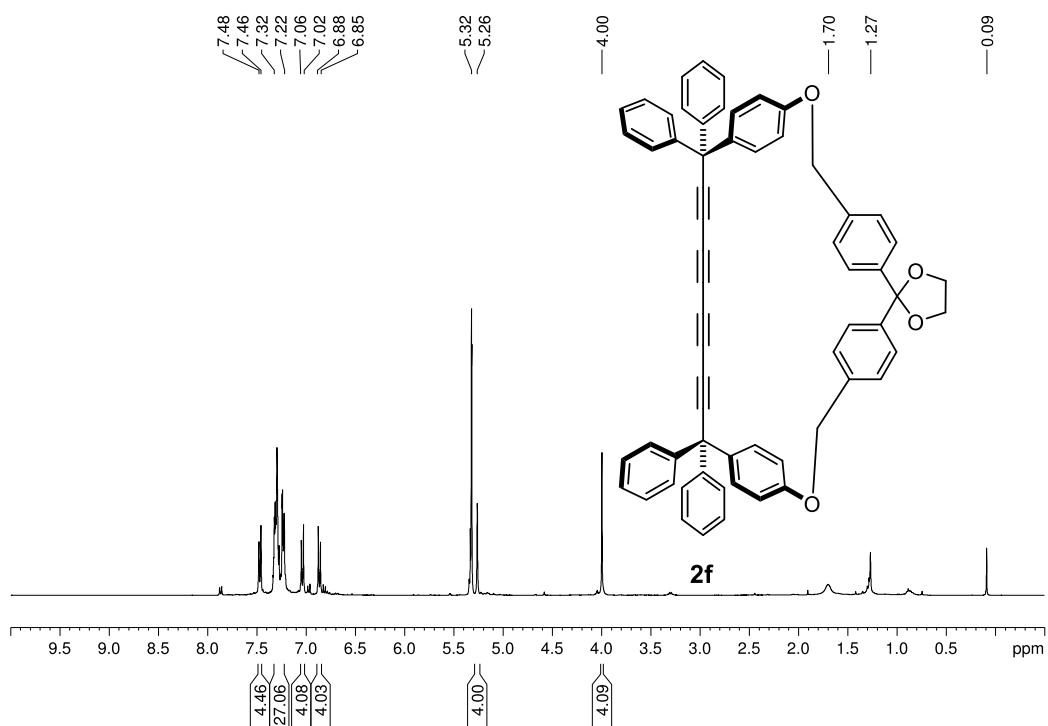
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CD_2Cl_2) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) von *trans*-**2d**.



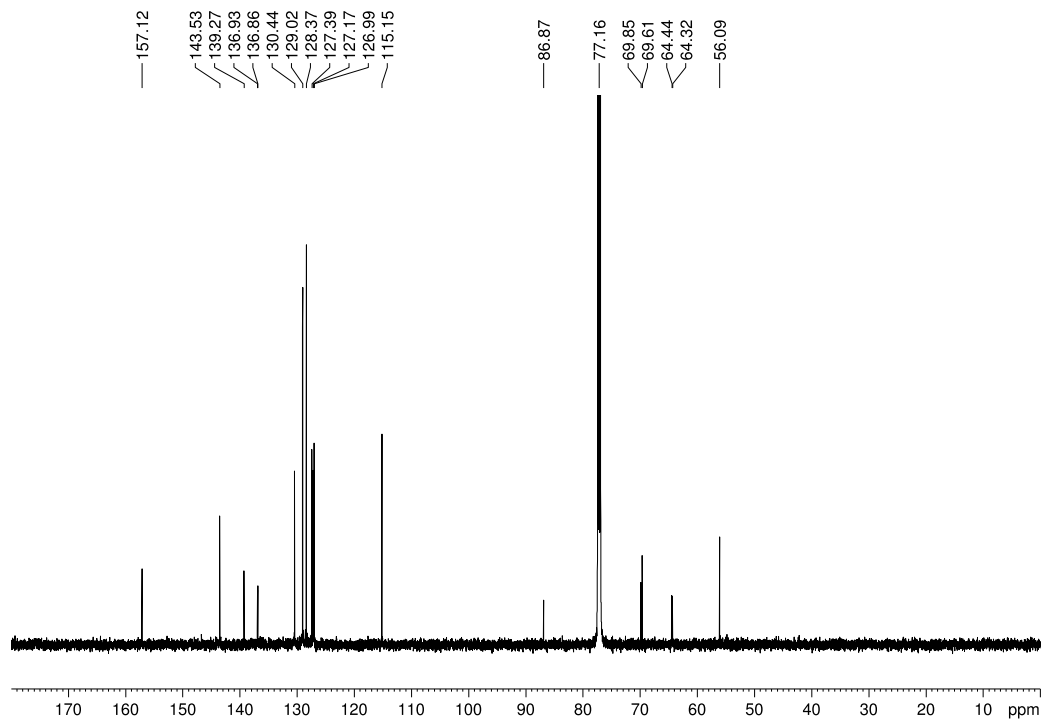
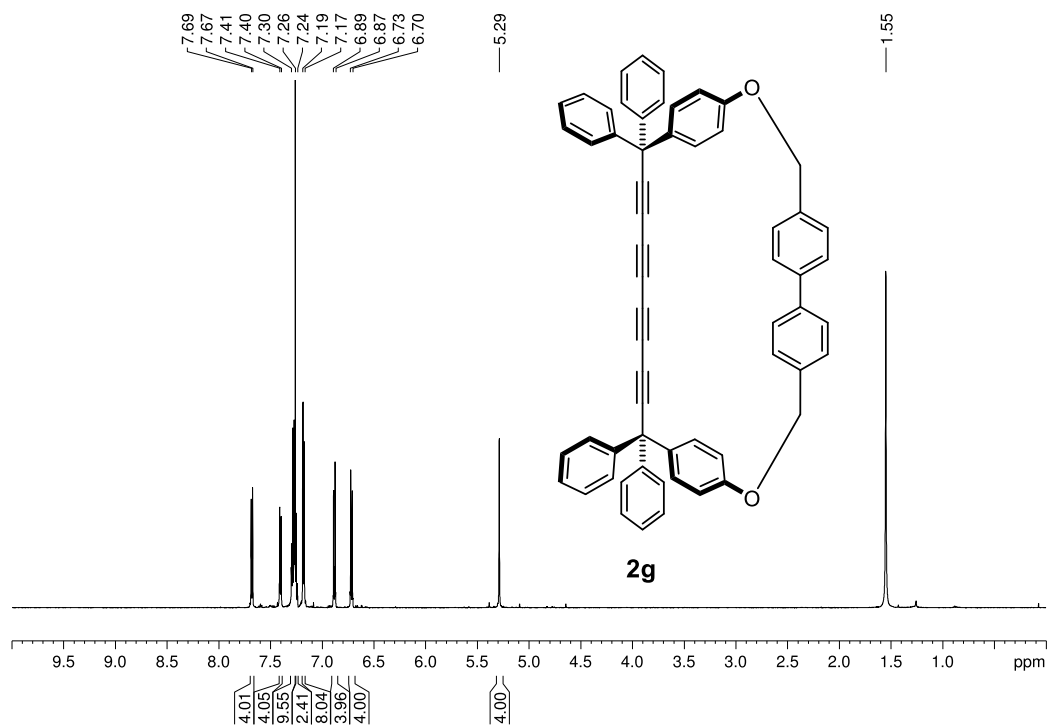
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **2e**.



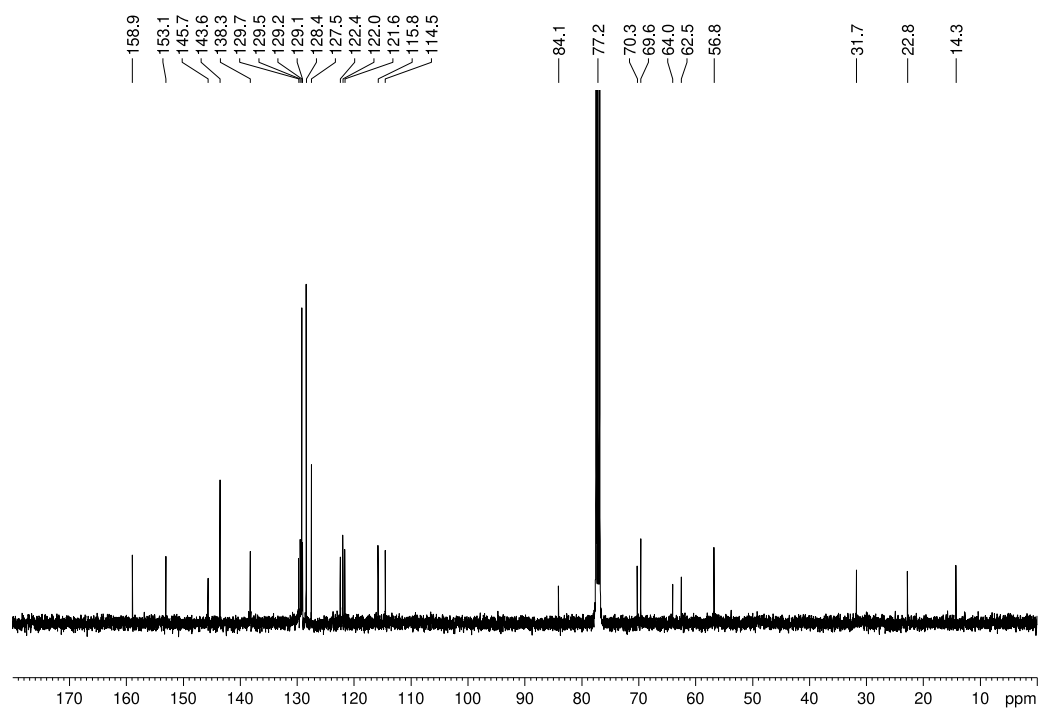
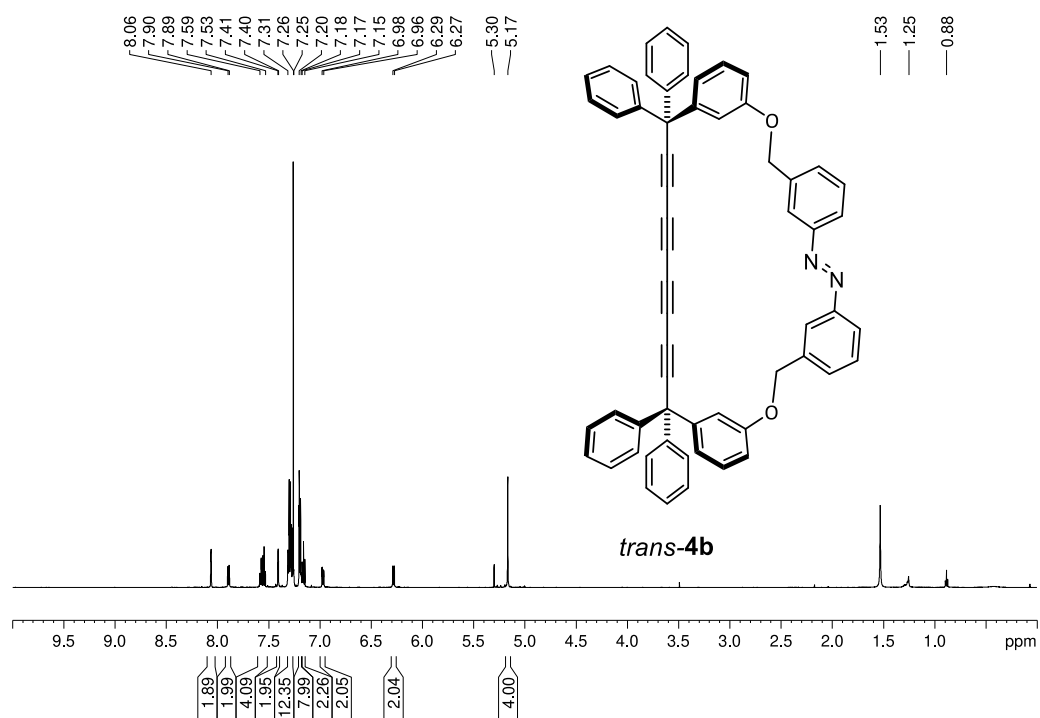
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CD_2Cl_2) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CD_2Cl_2) von **2f**.



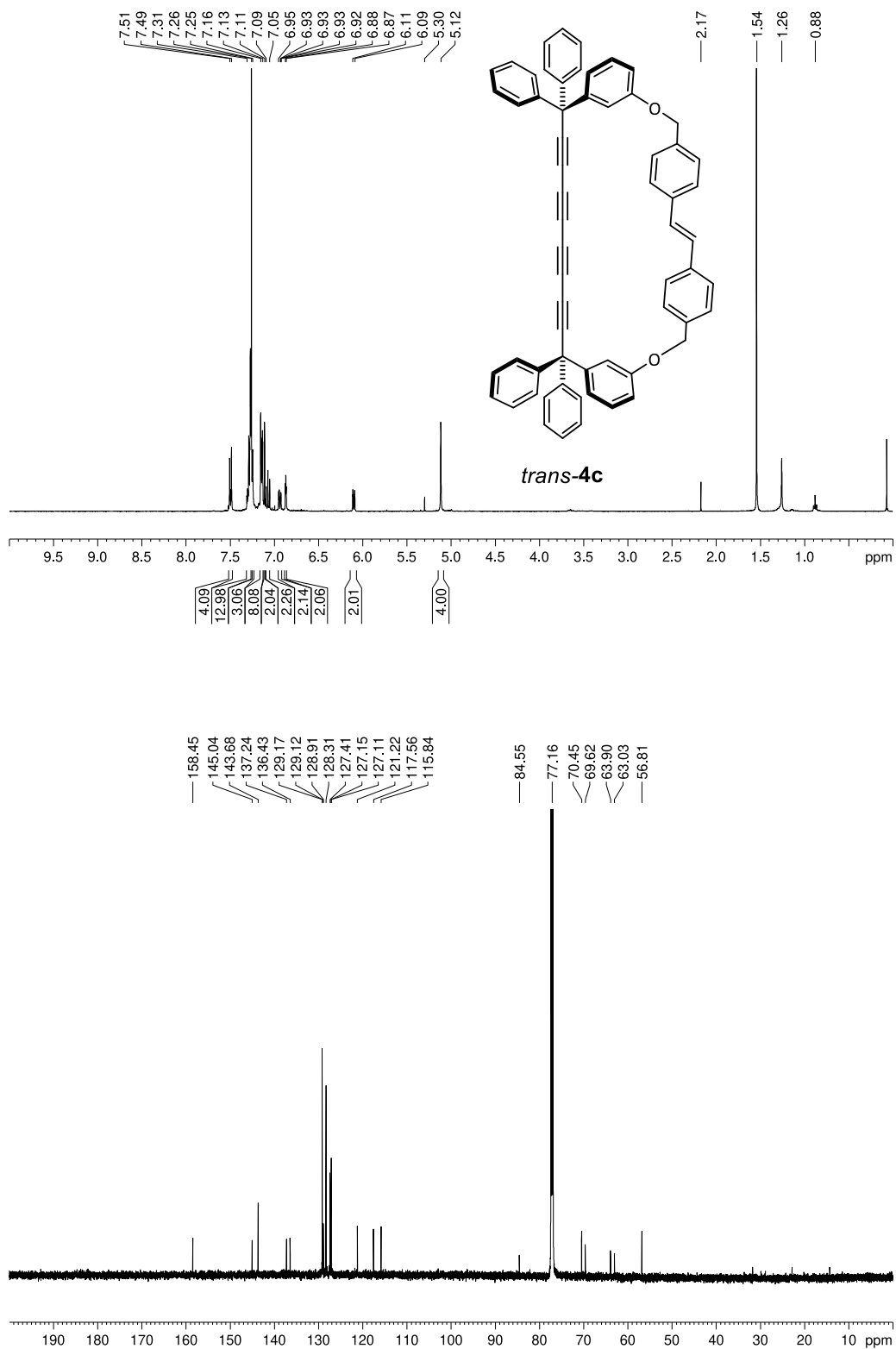
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **2g**.



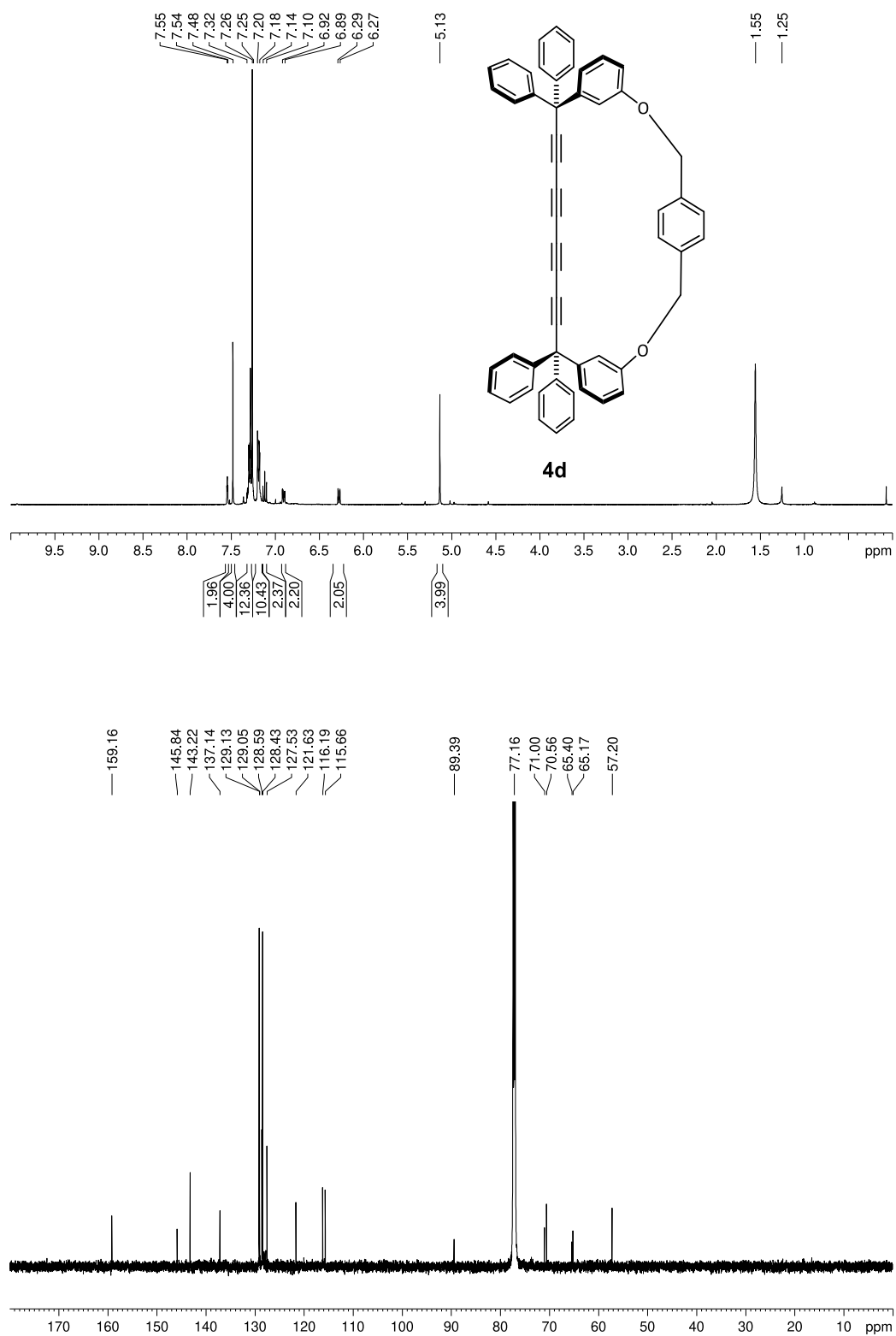
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von *trans-4b*.



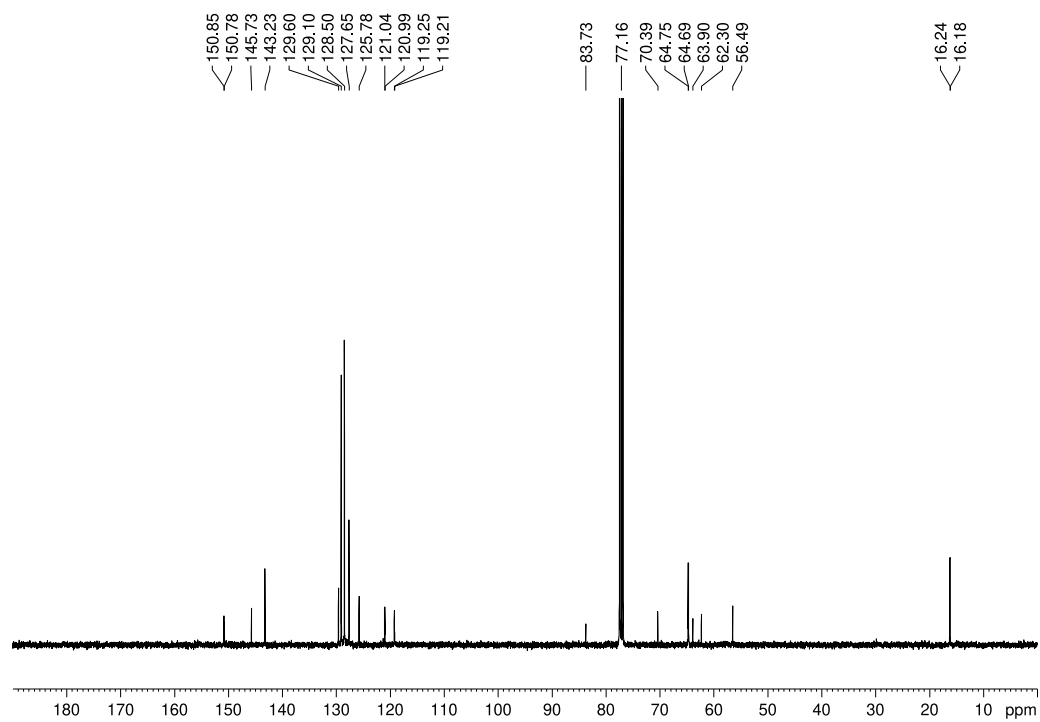
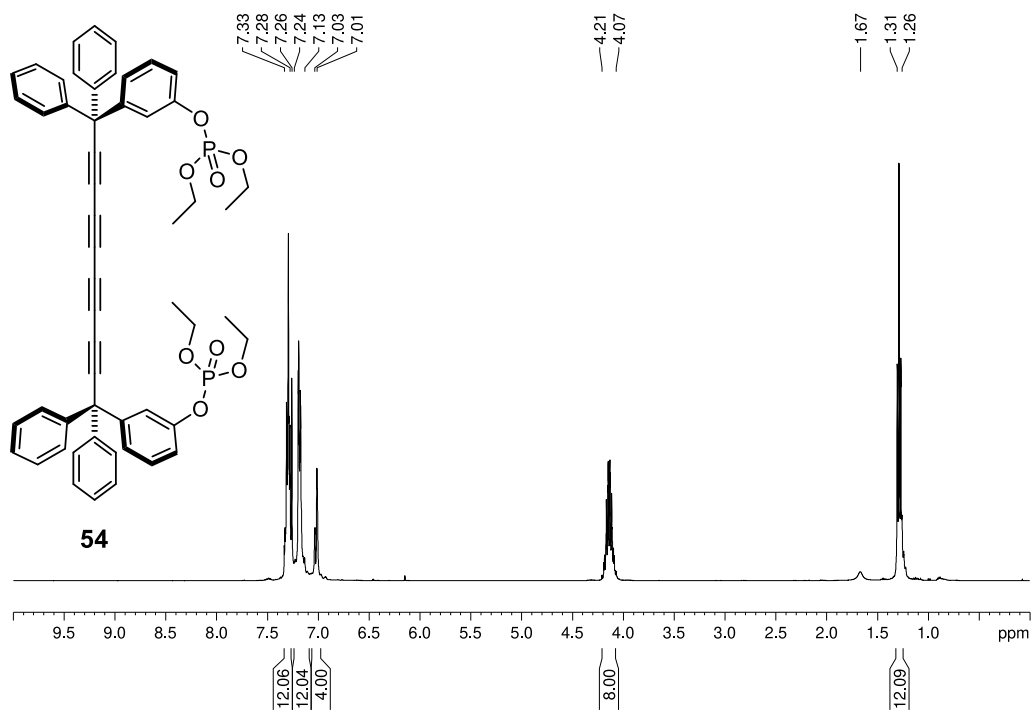
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von *trans-4c*.

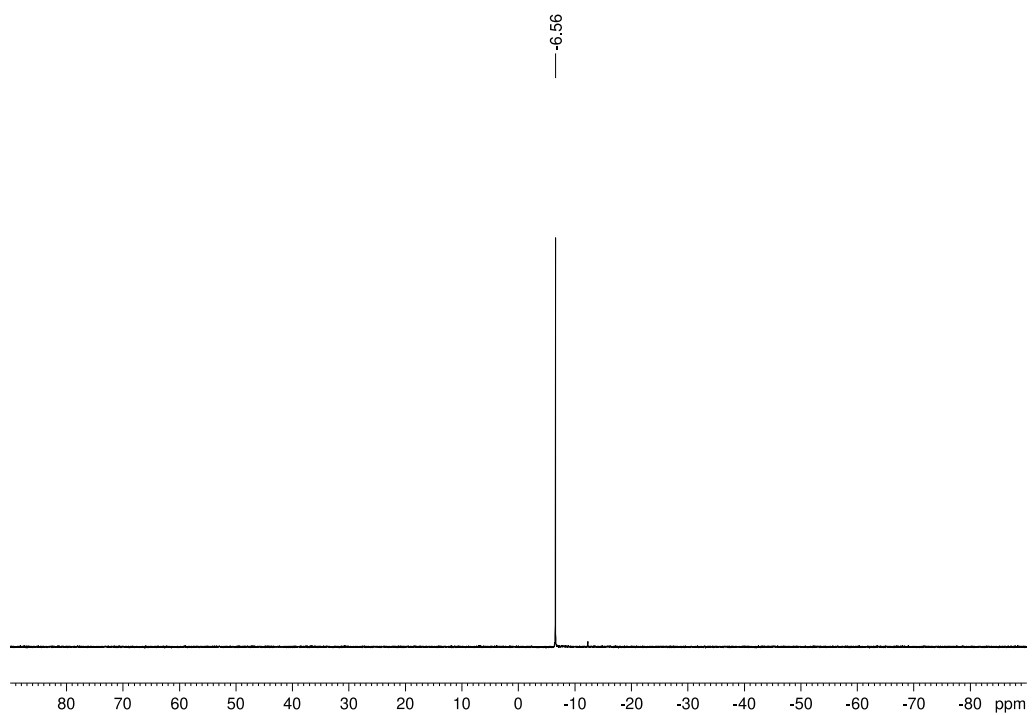


$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **4d**.

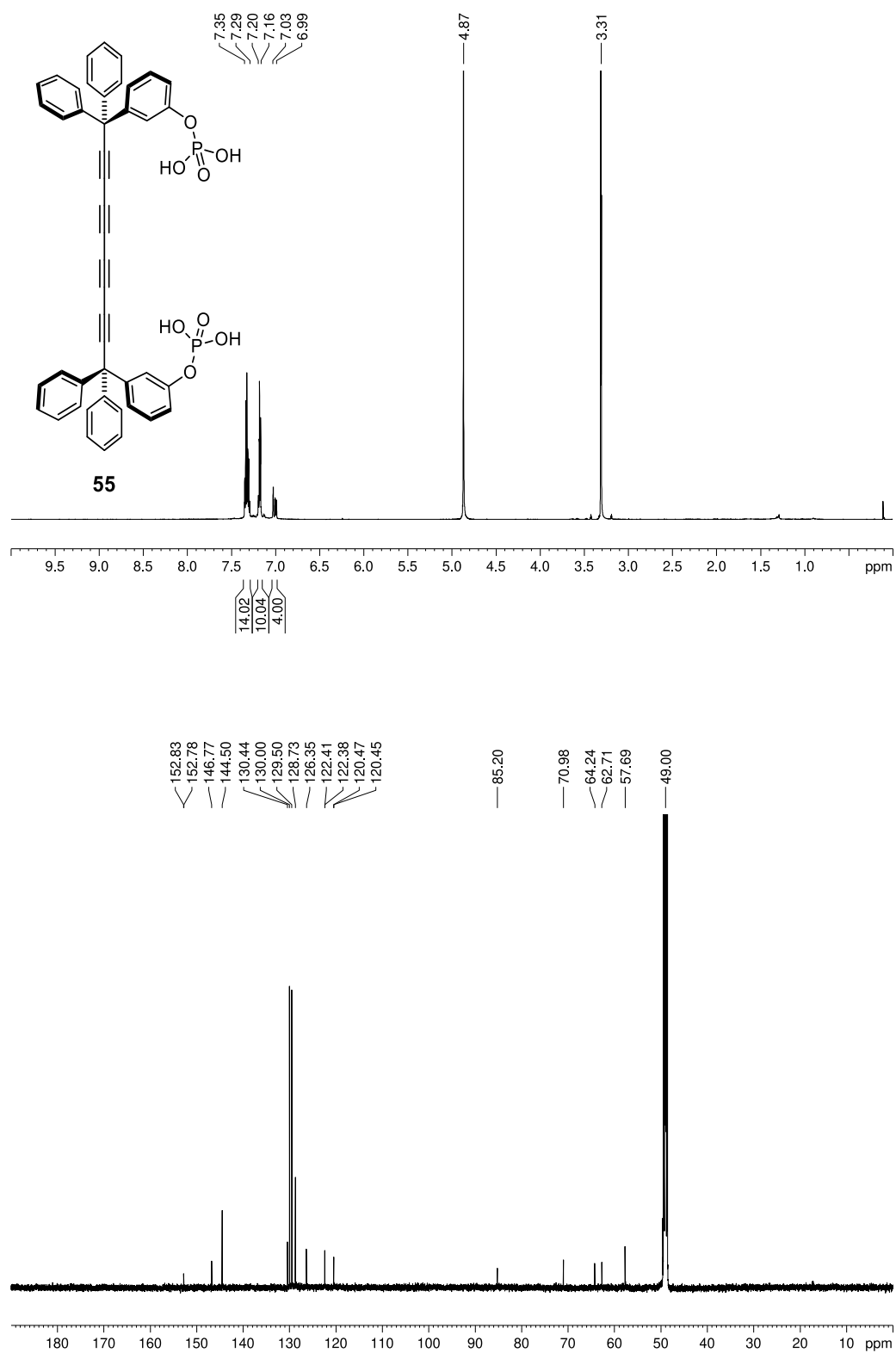


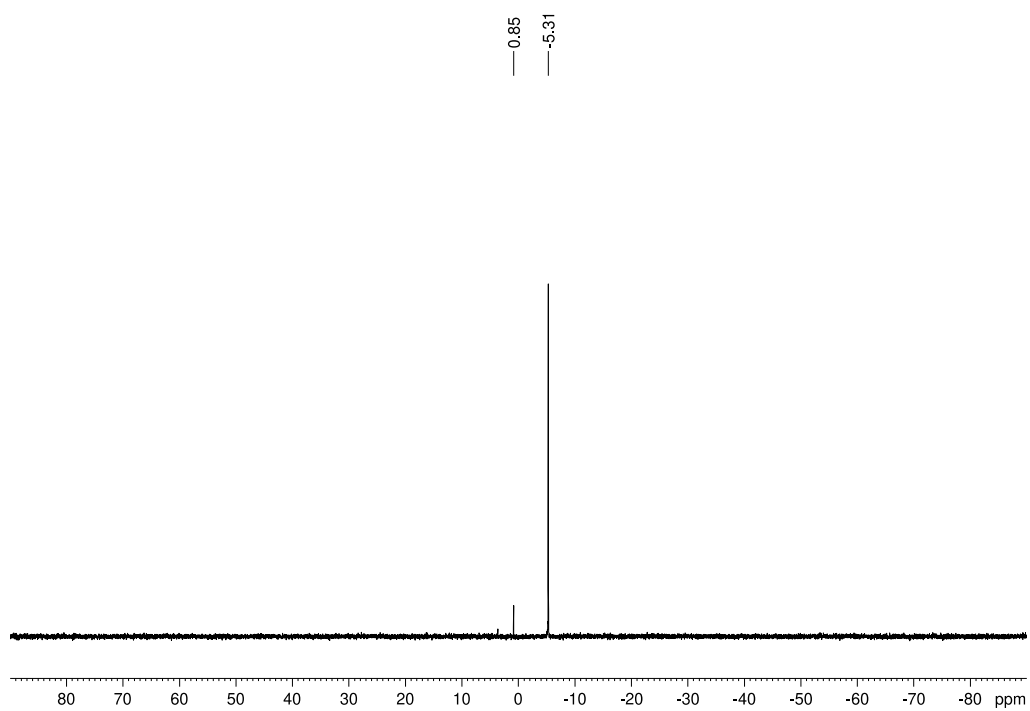
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3), $^{13}\text{C-NMR}$ - (101 MHz, CDCl_3) und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (162 MHz, CDCl_3) von **54**.



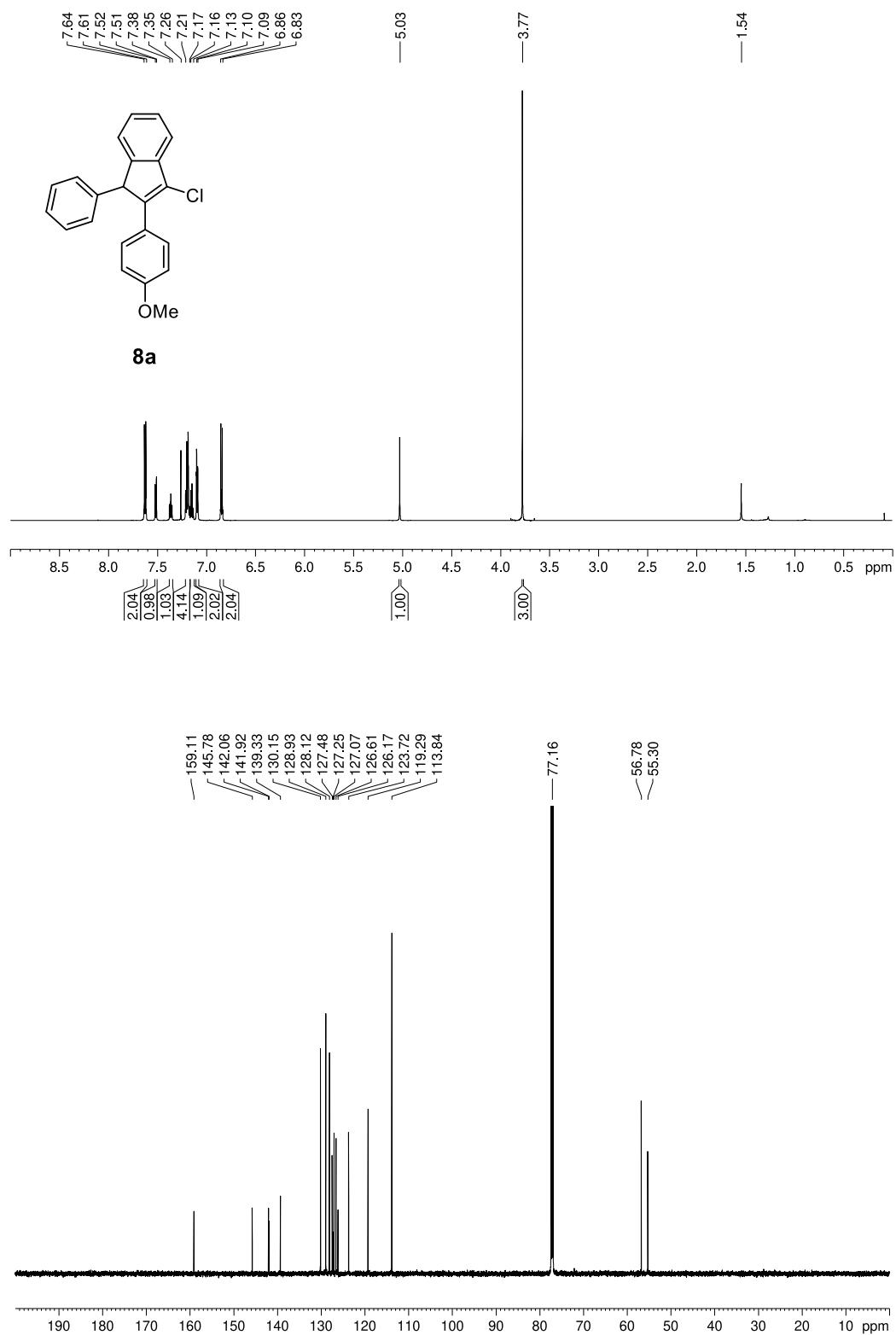


$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, CD_3OD), $^{13}\text{C-NMR}$ - (151 MHz, CD_3OD) und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (162 MHz, CD_3OD) von **55**.

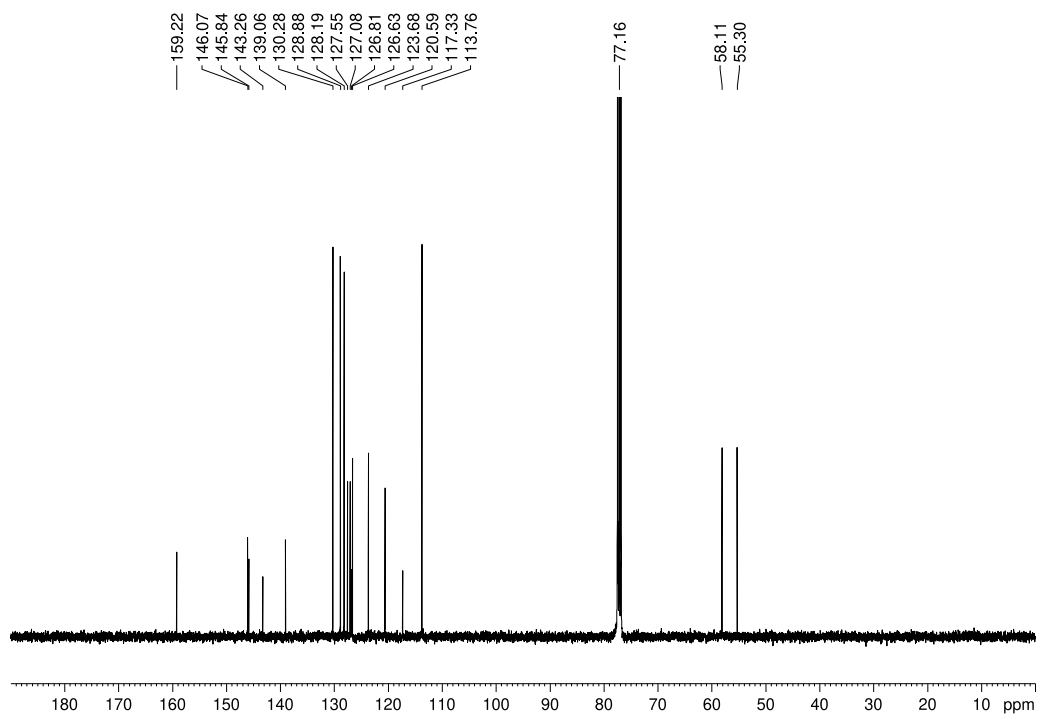
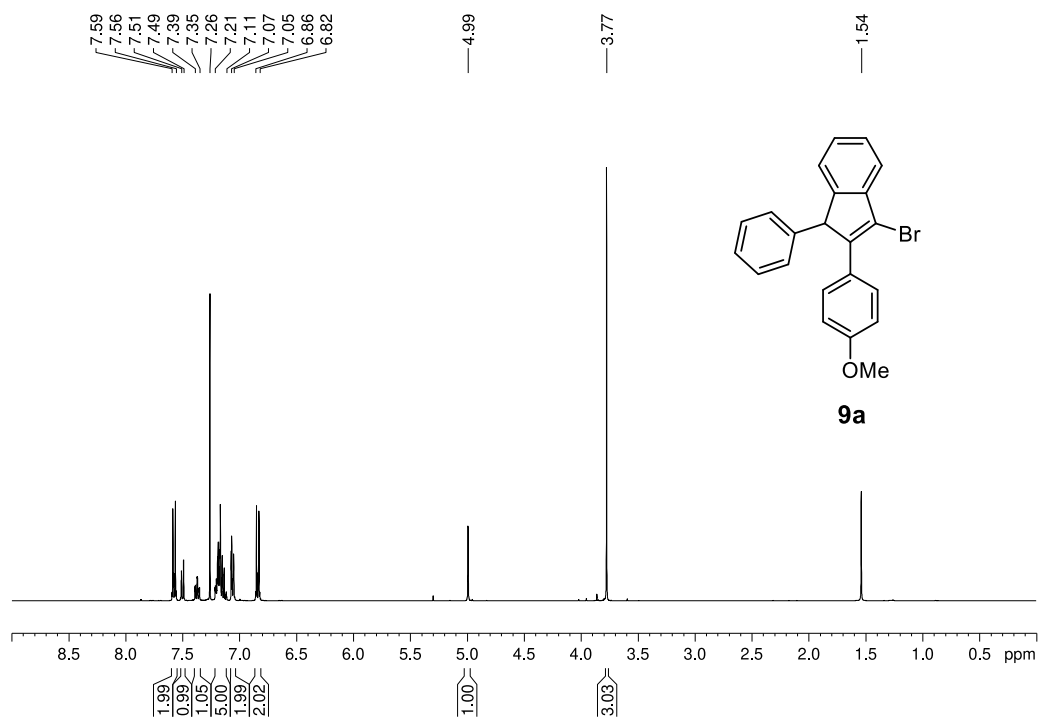




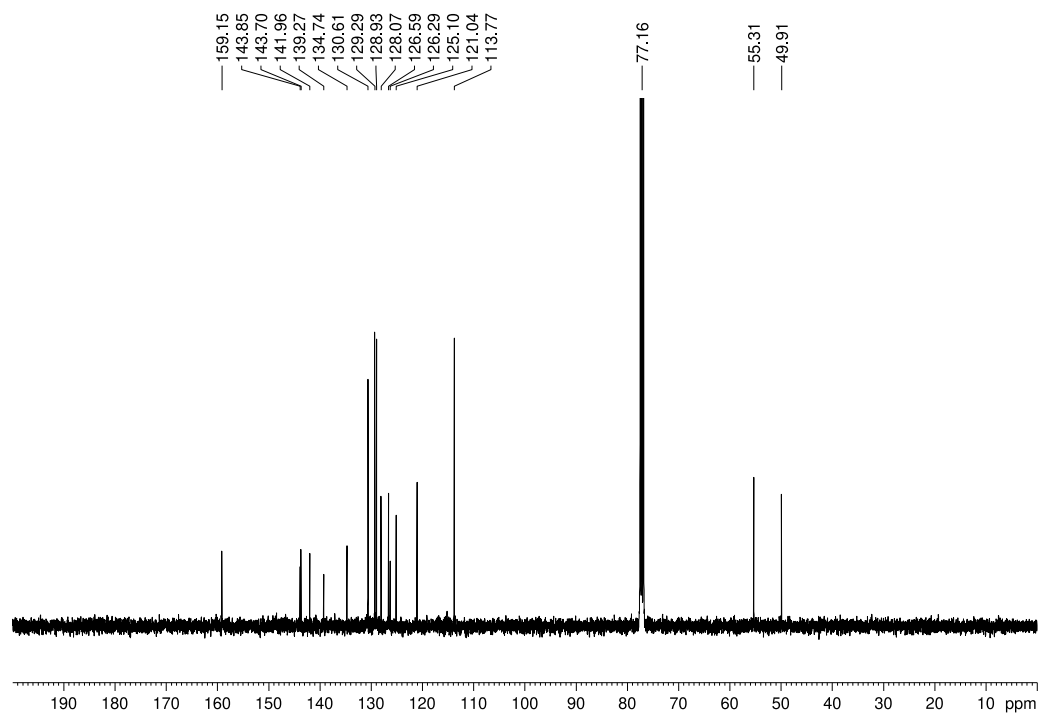
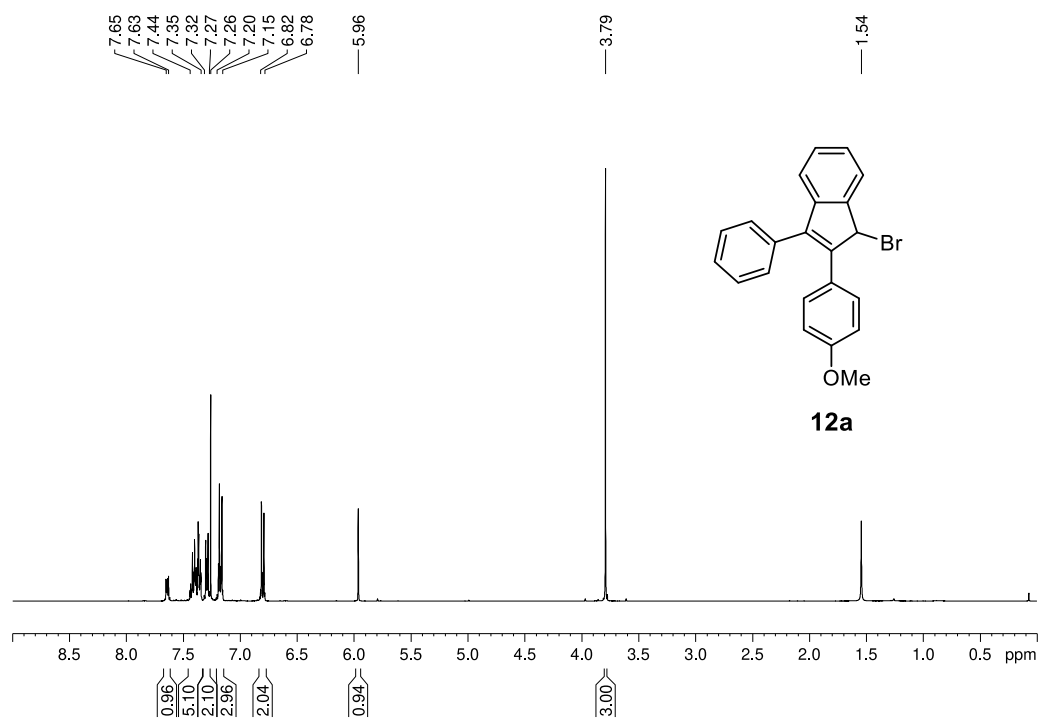
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **8a**.



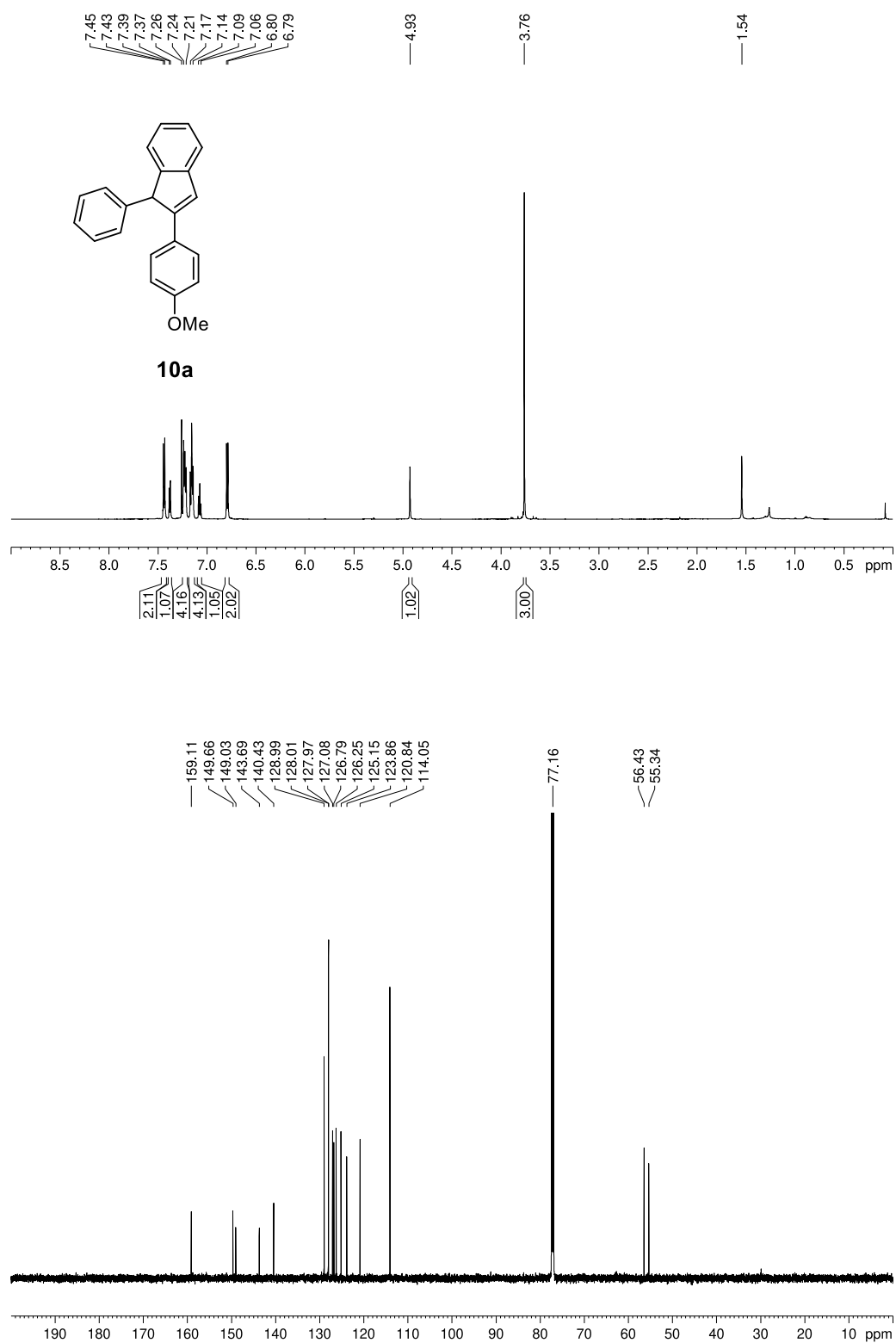
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **9a**.



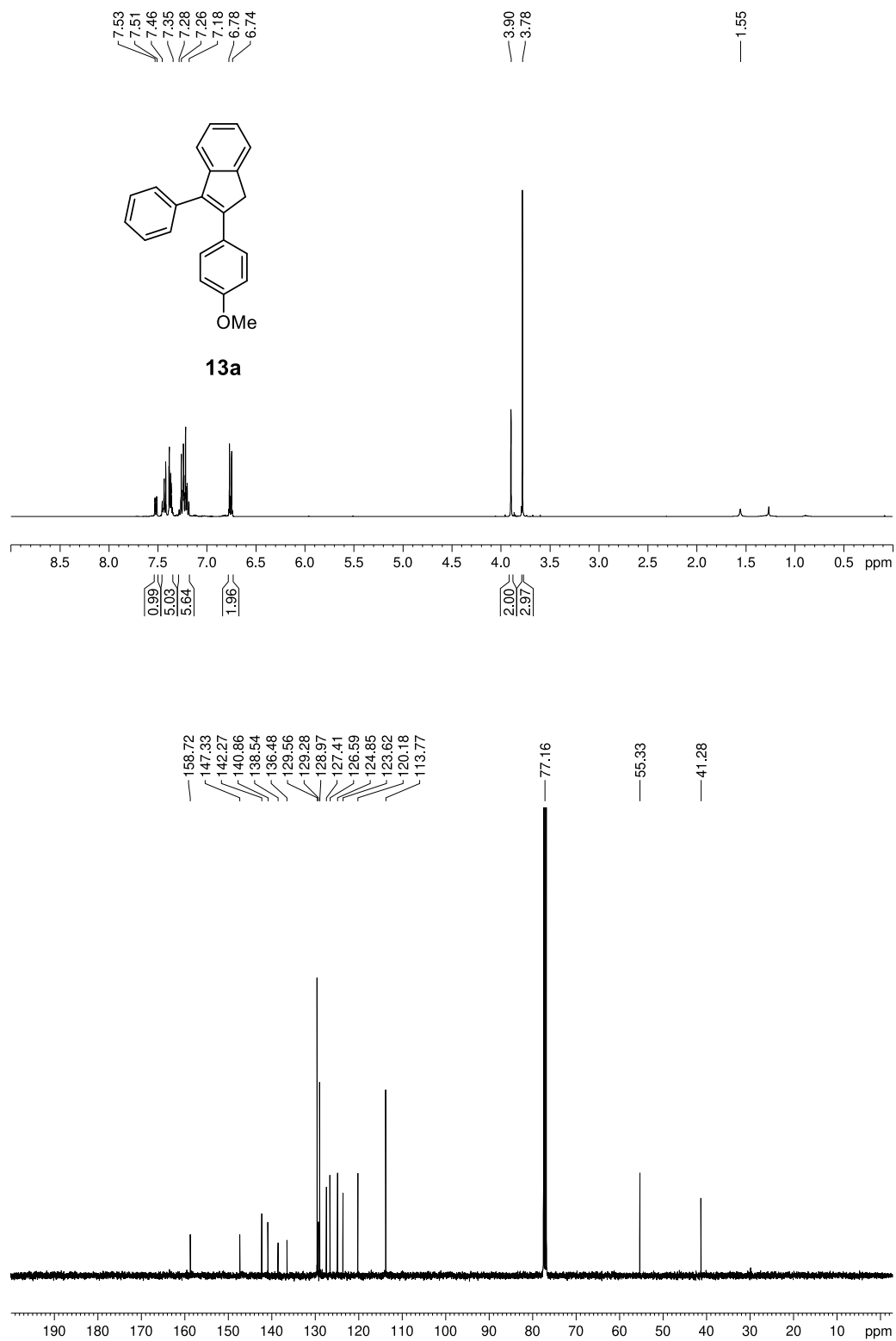
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **12a**.



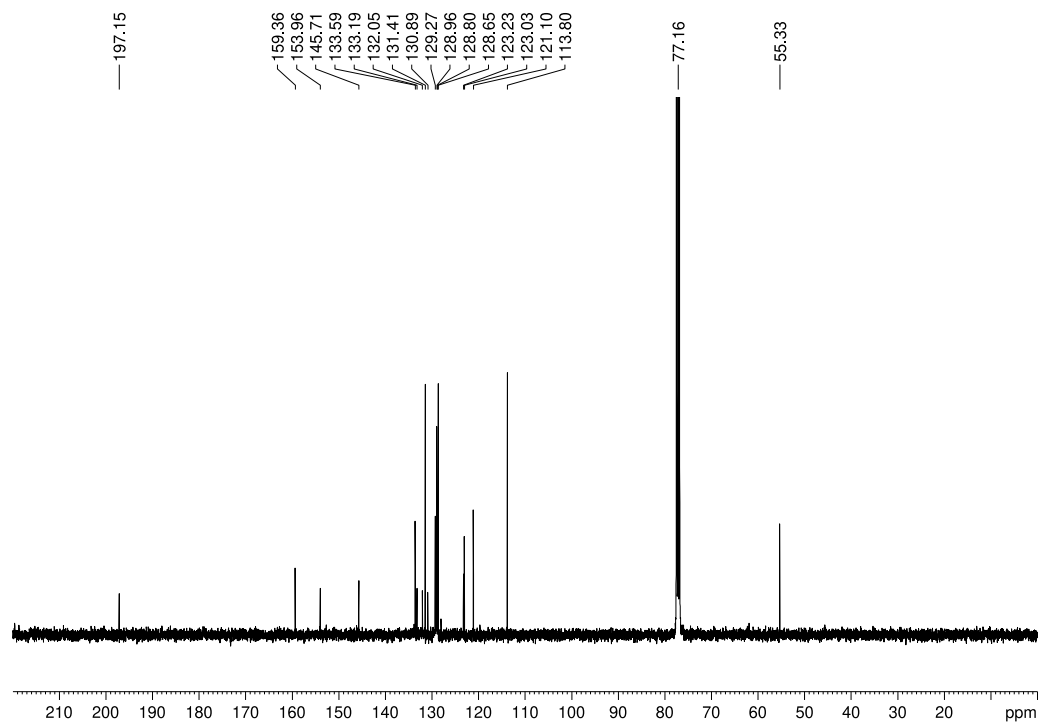
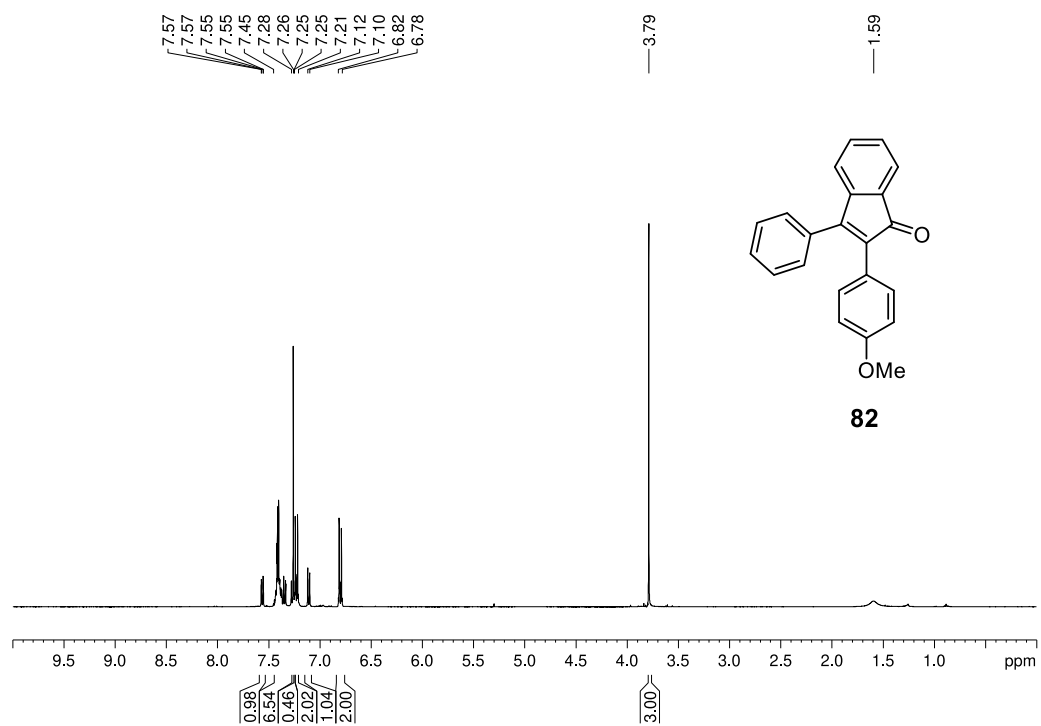
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **10a**.



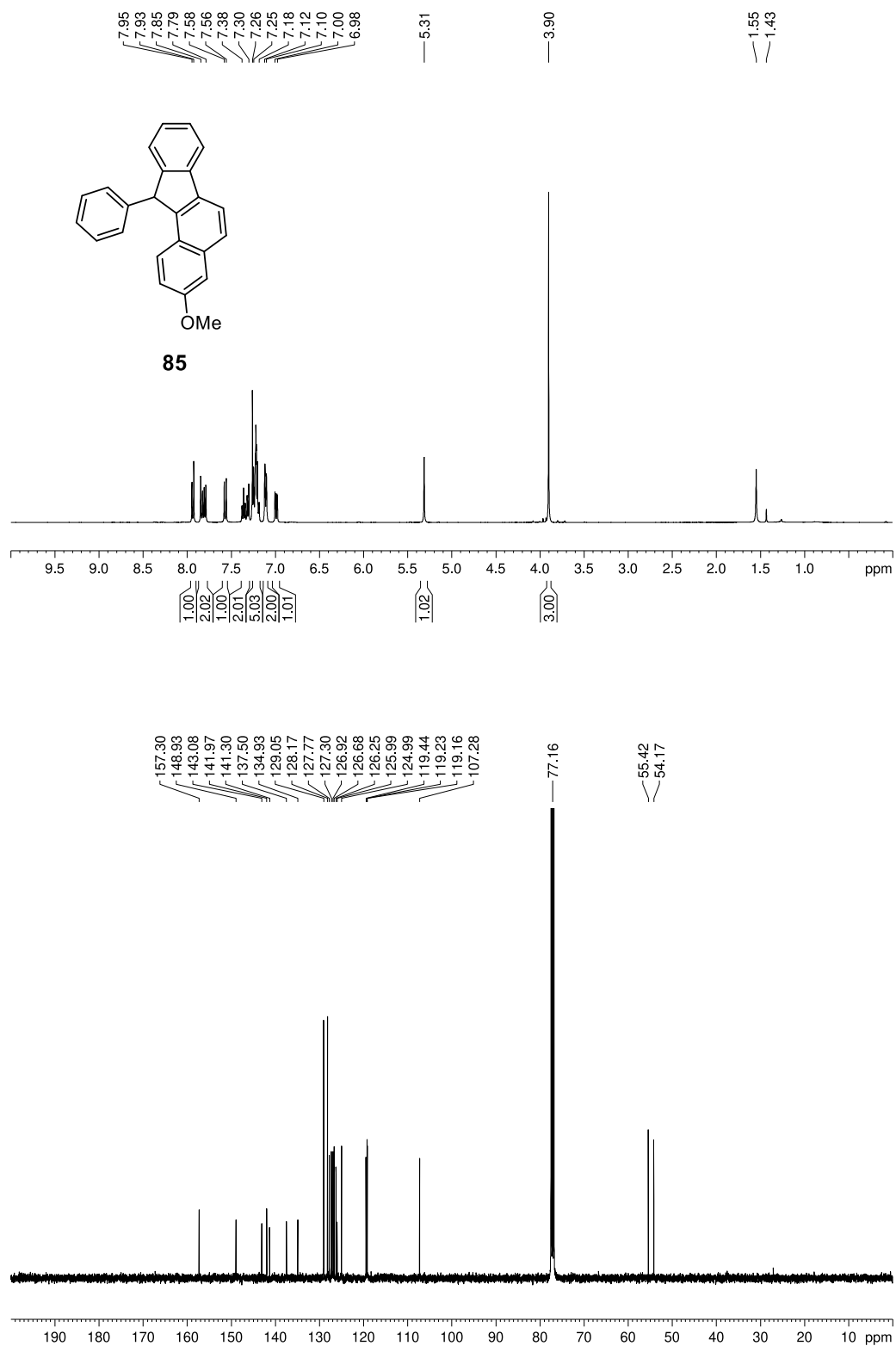
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **13a**.



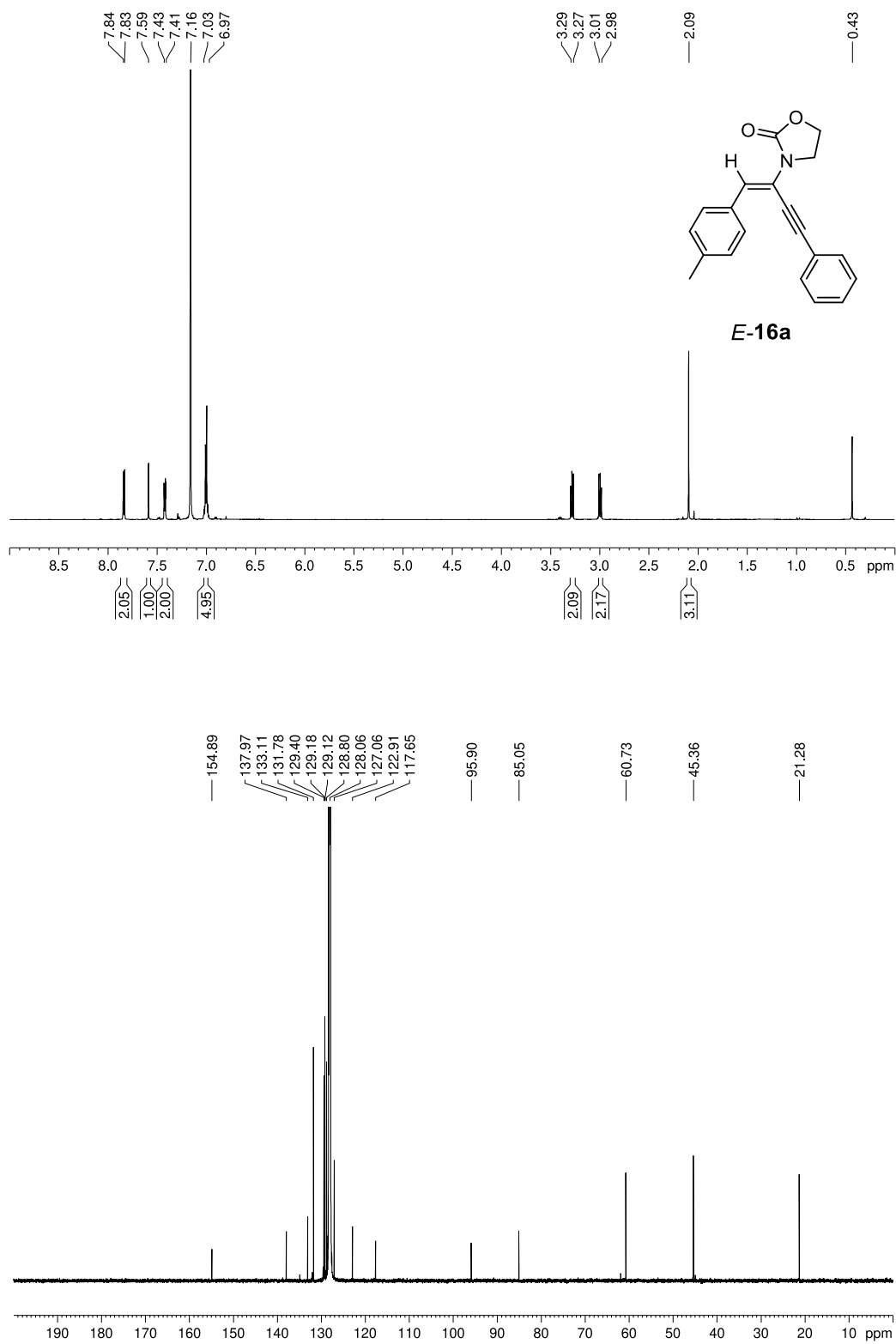
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82**.



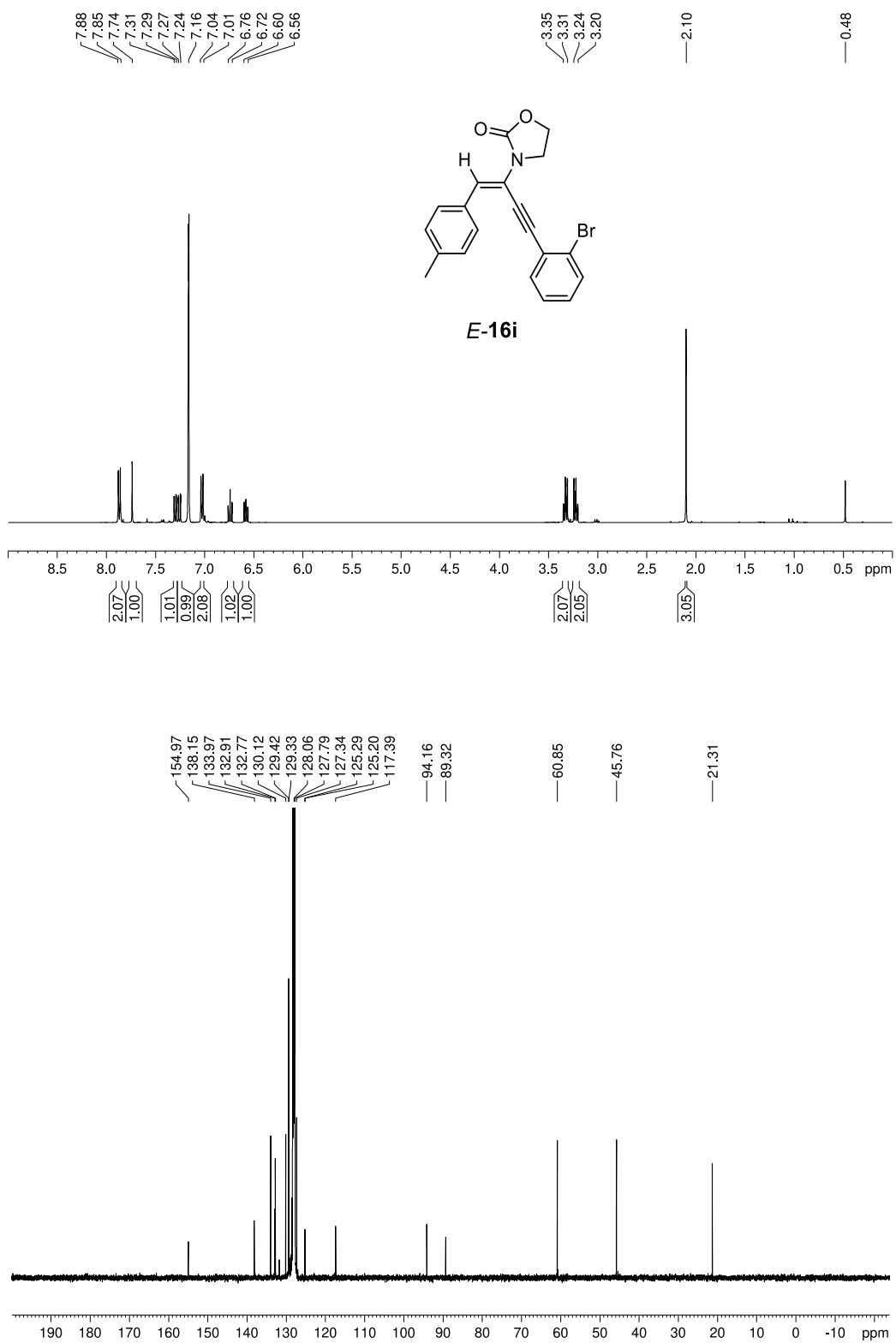
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **85**.



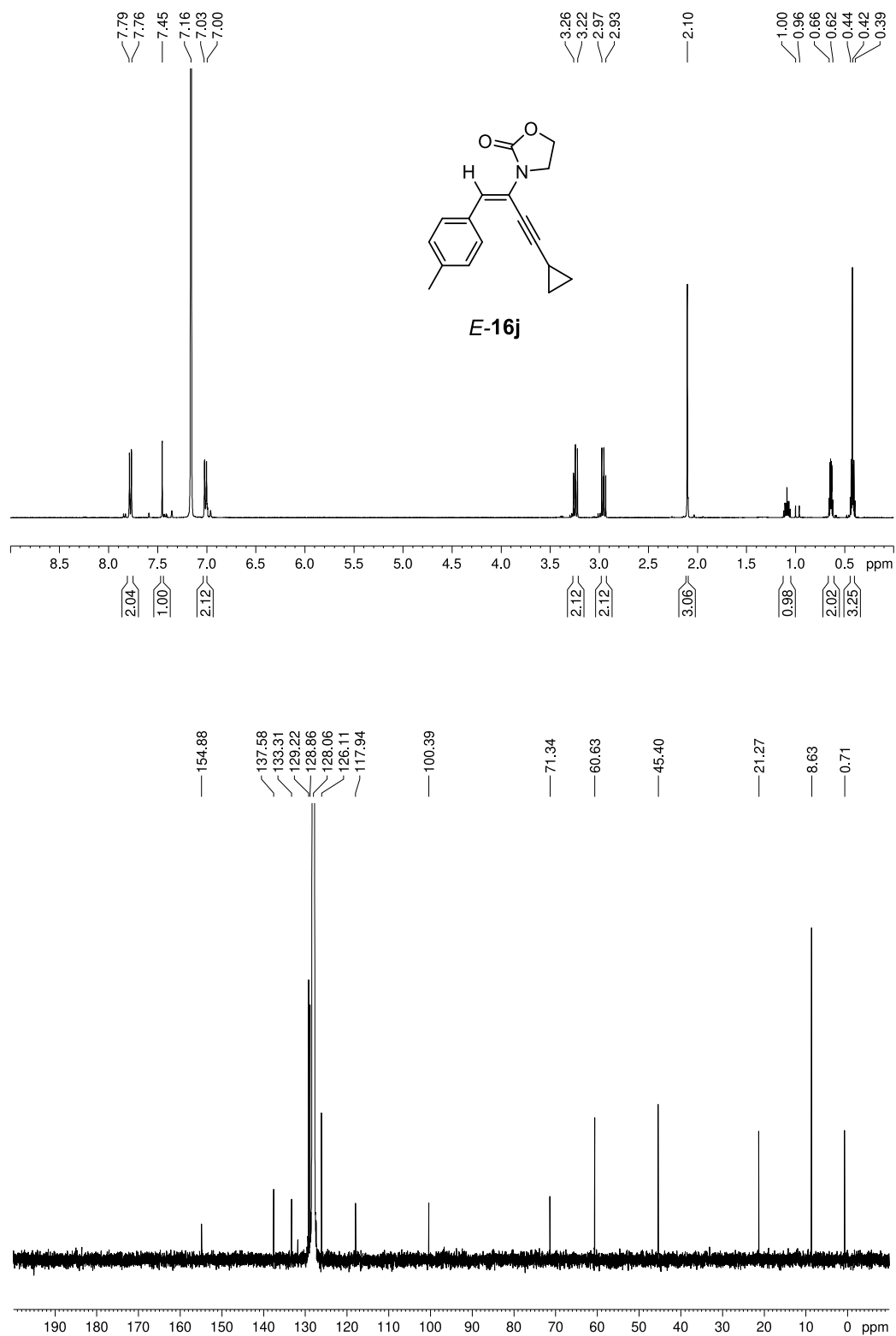
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von *E-16a*.



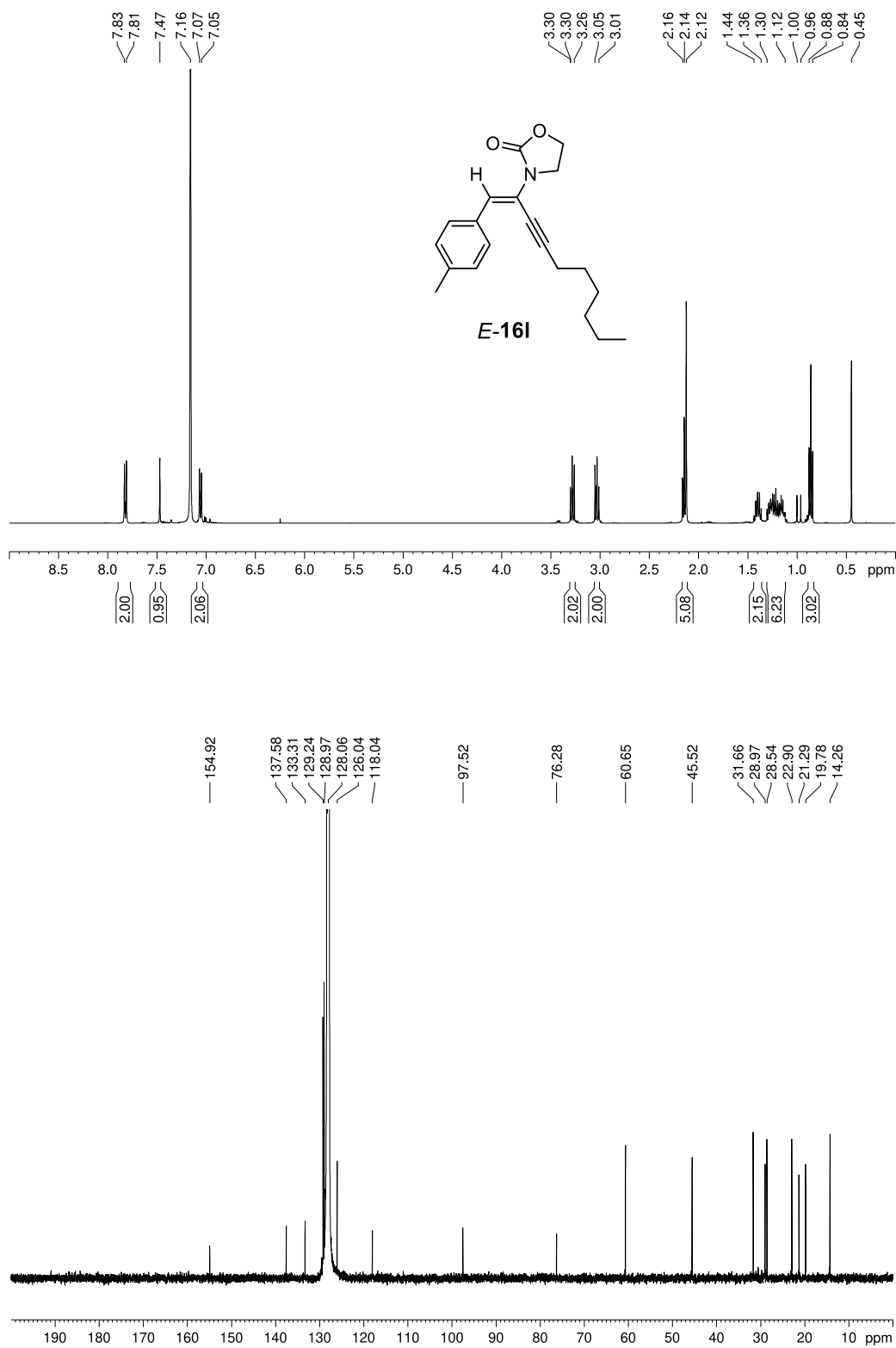
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von *E-16i*.



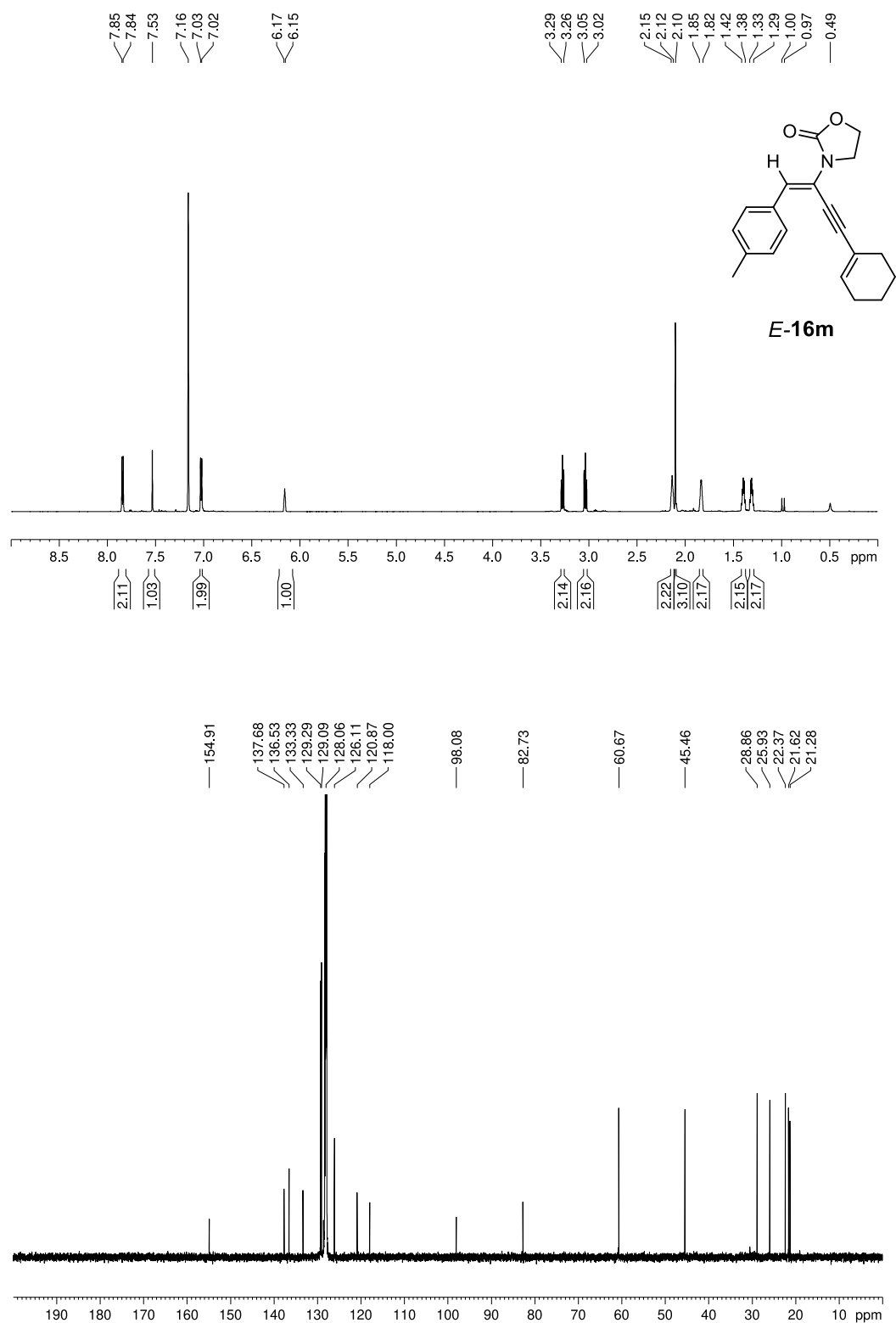
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von *E-16j*.



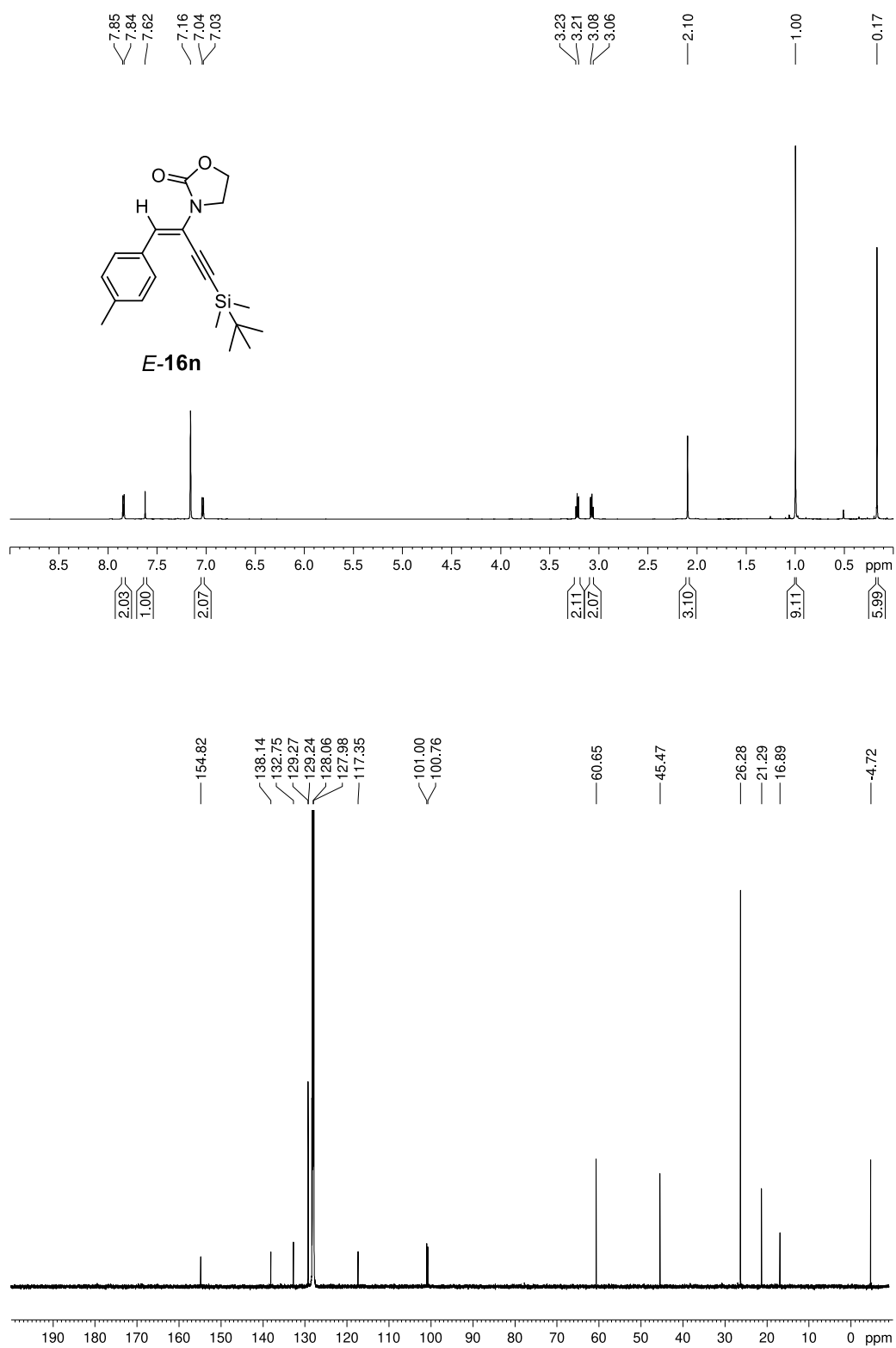
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von *E-161*.



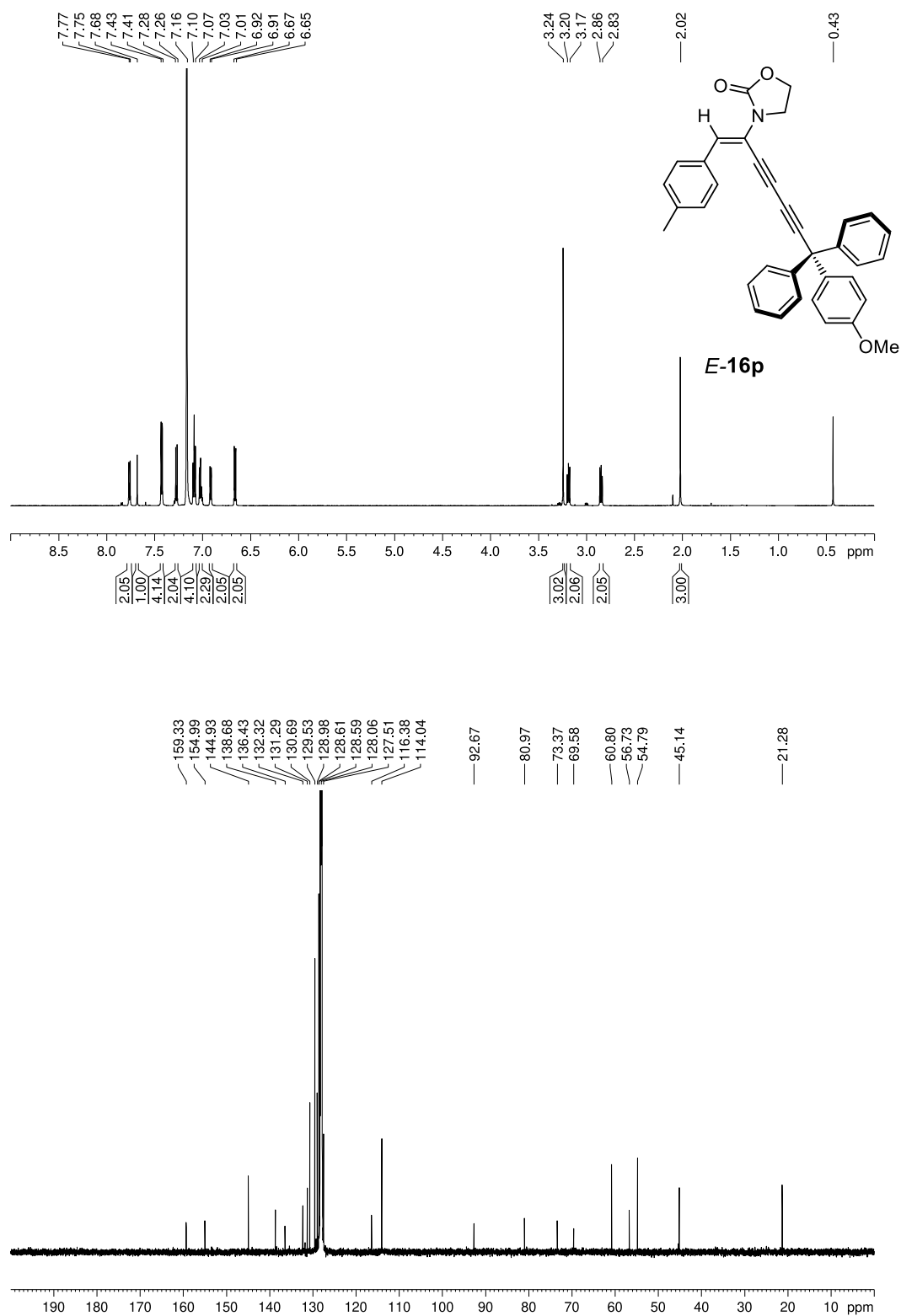
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von *E-16m*.



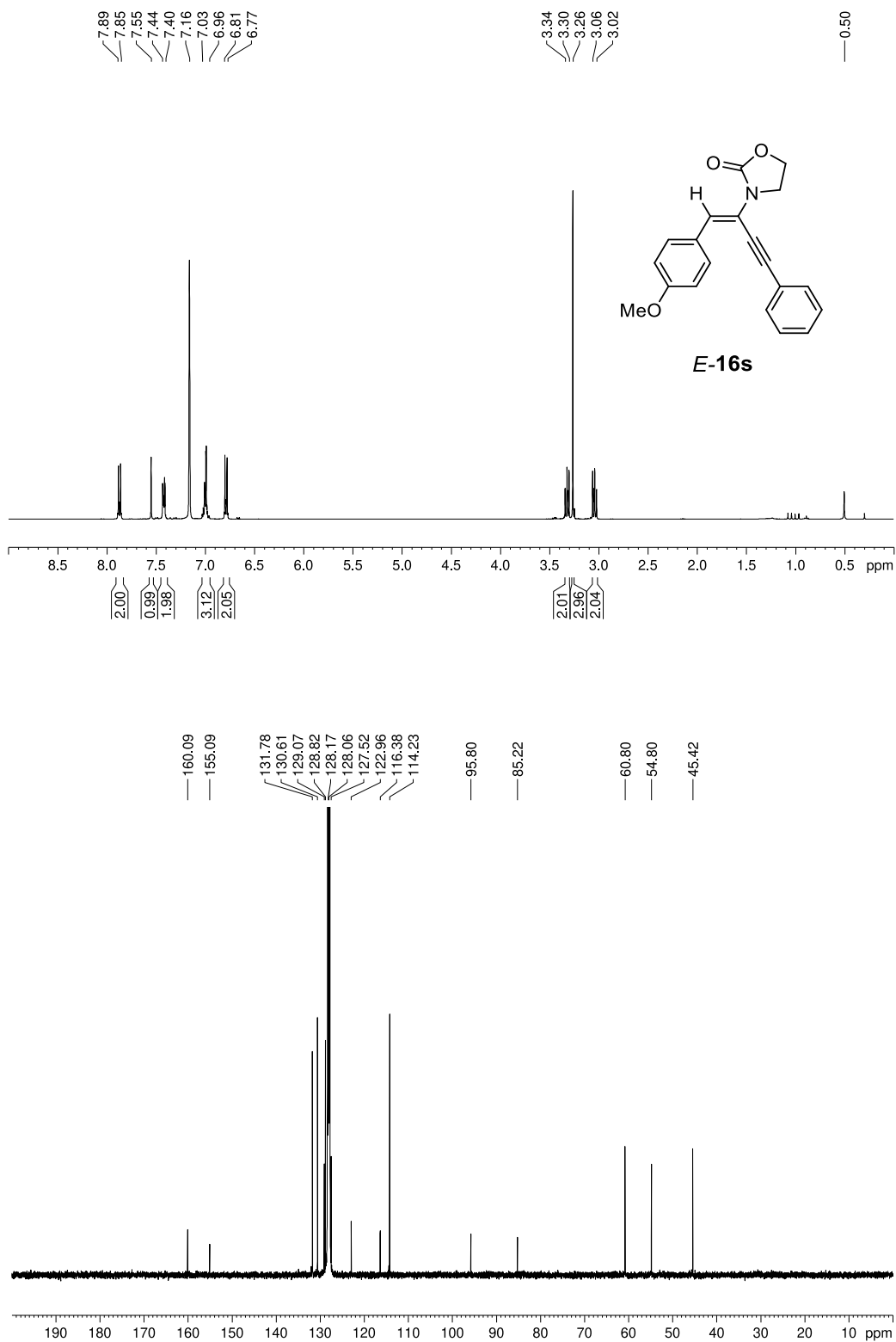
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von *E-16n*.



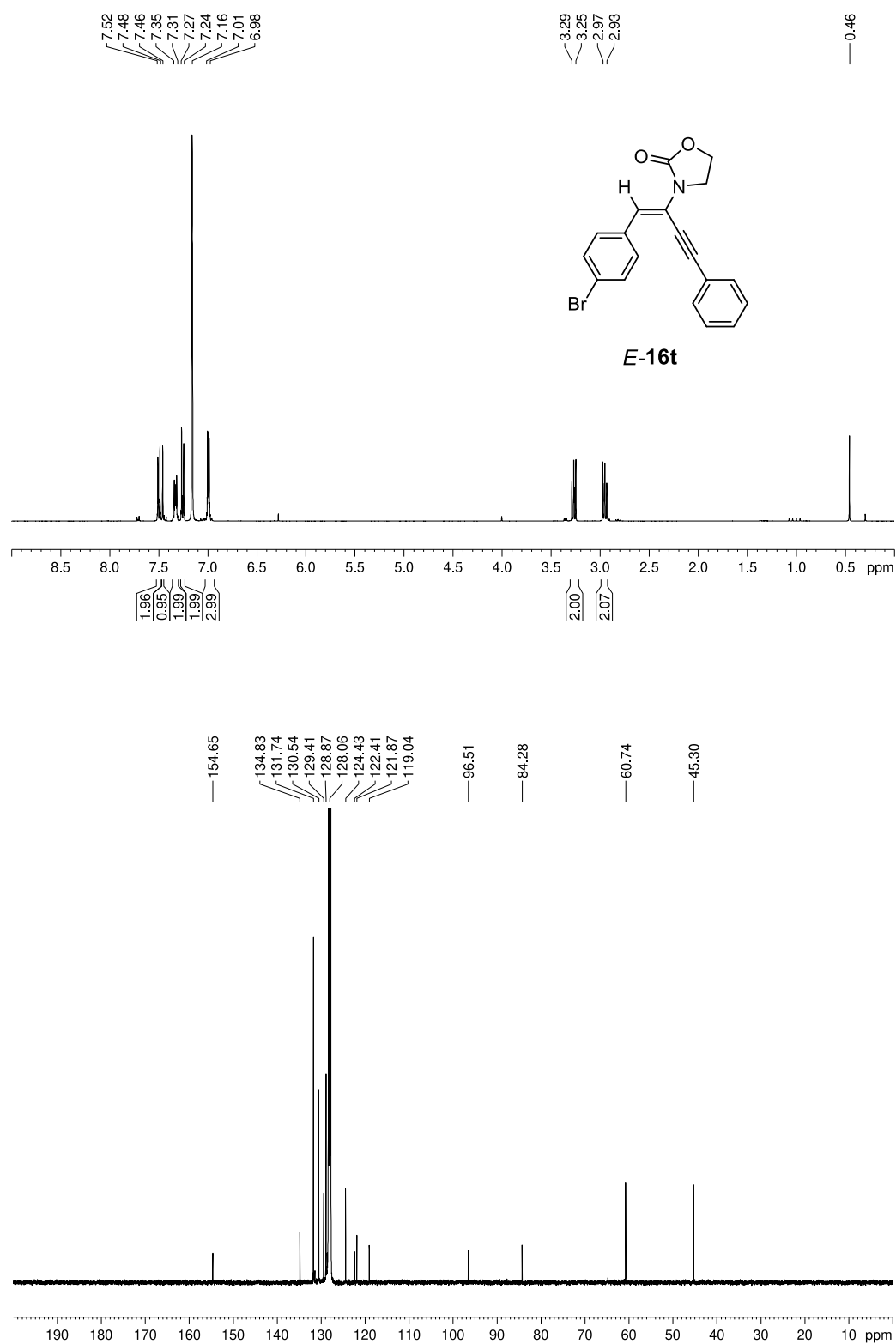
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von *E-16p*.



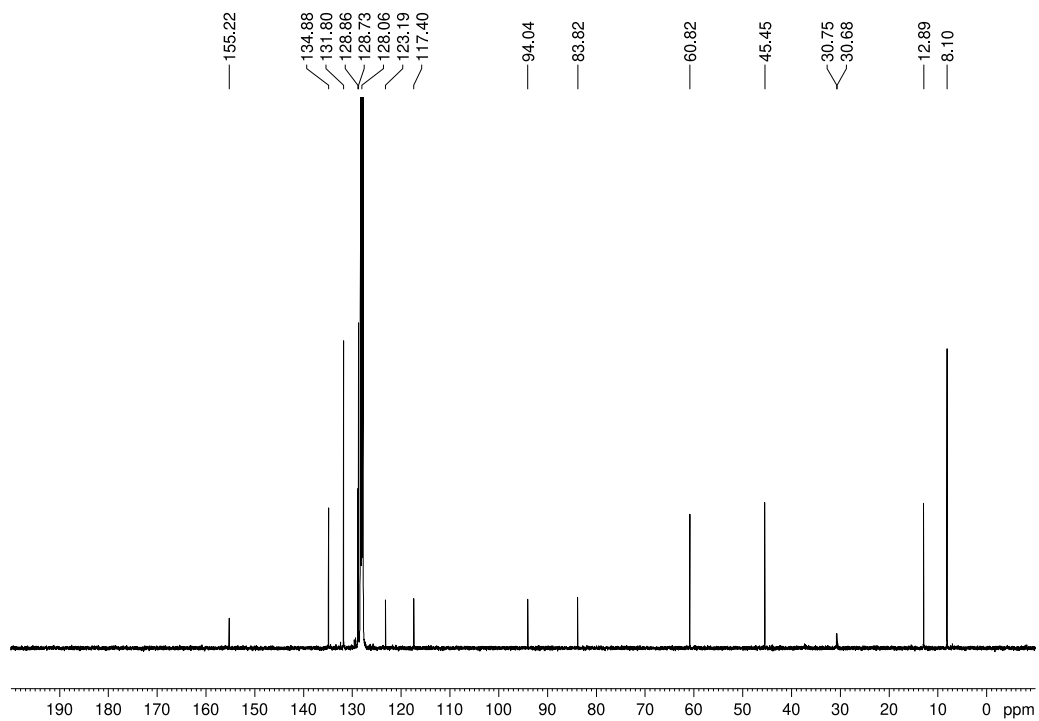
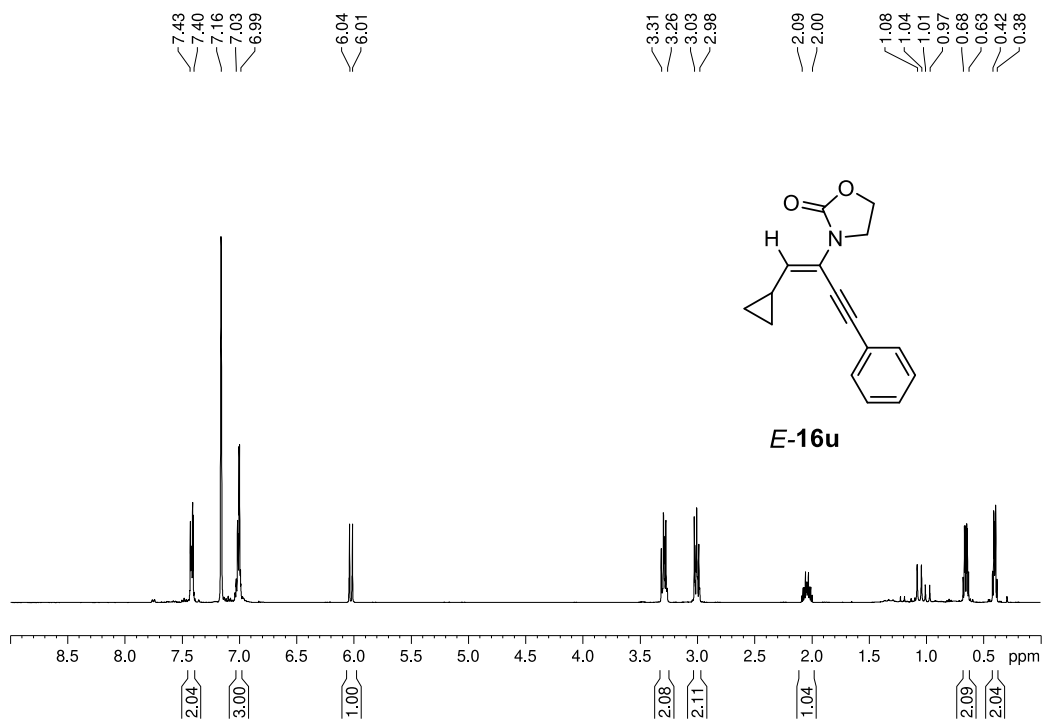
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von *E-16s*.



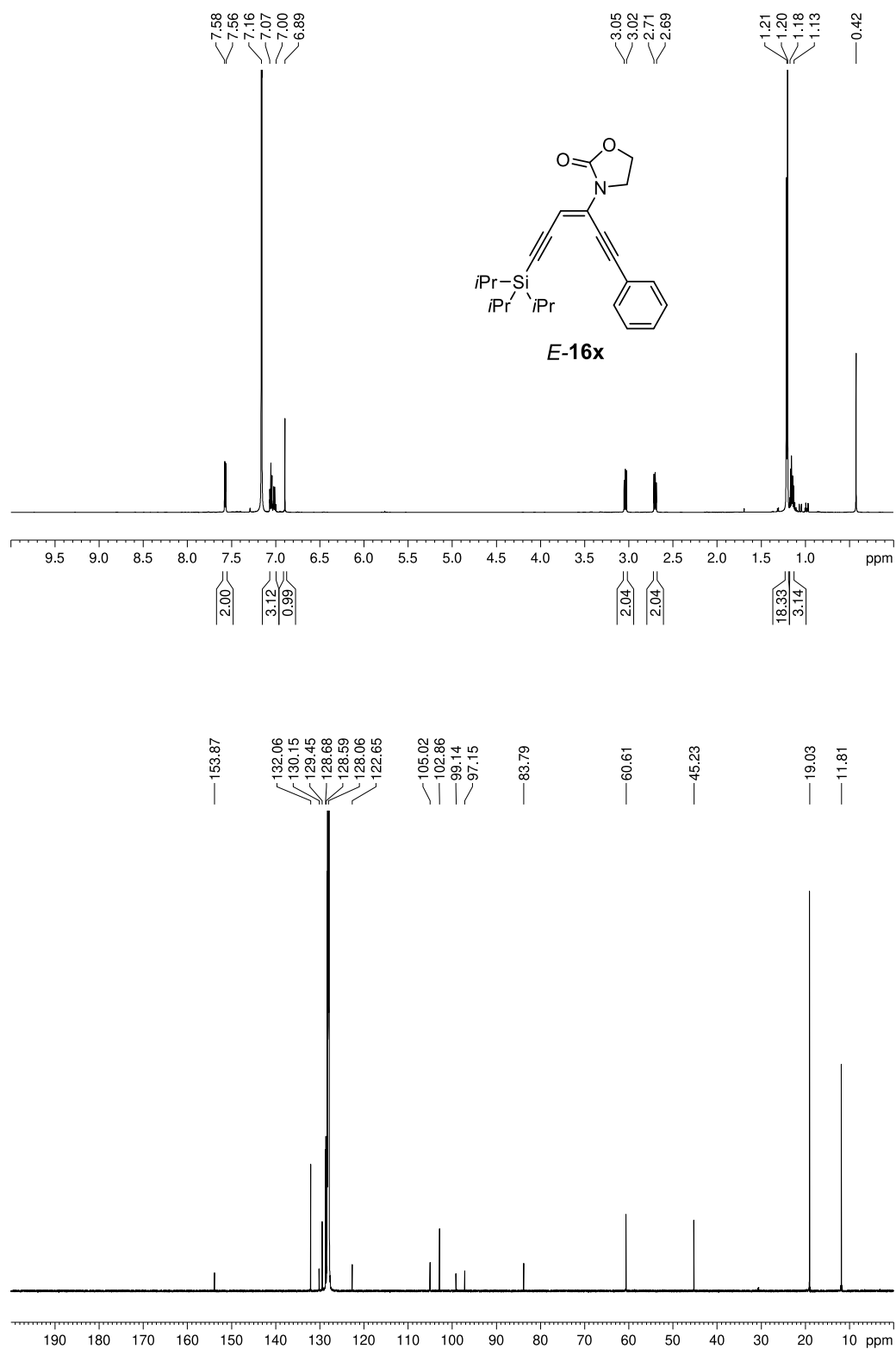
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von *E-16t*.



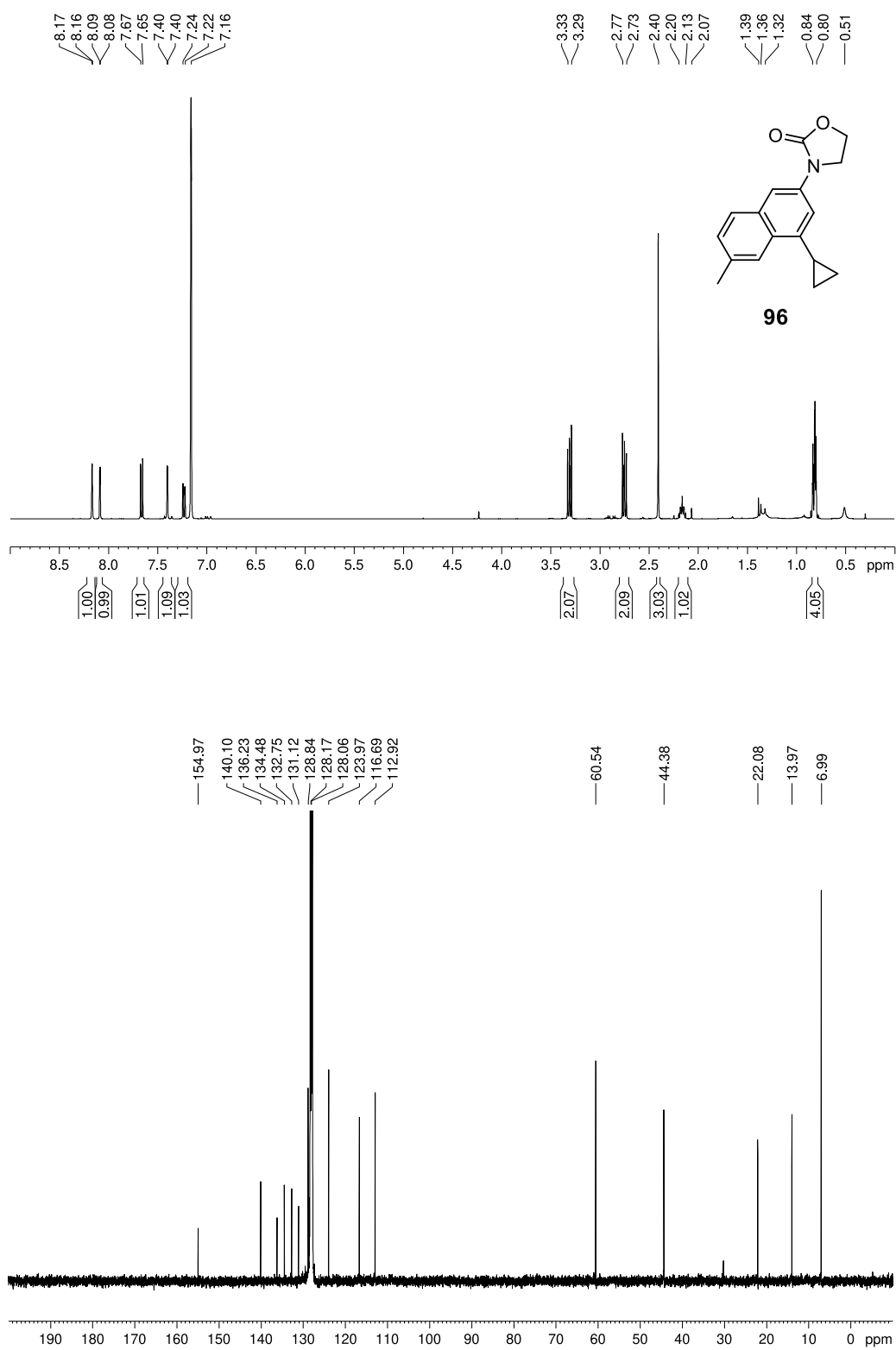
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von *E-16u*.



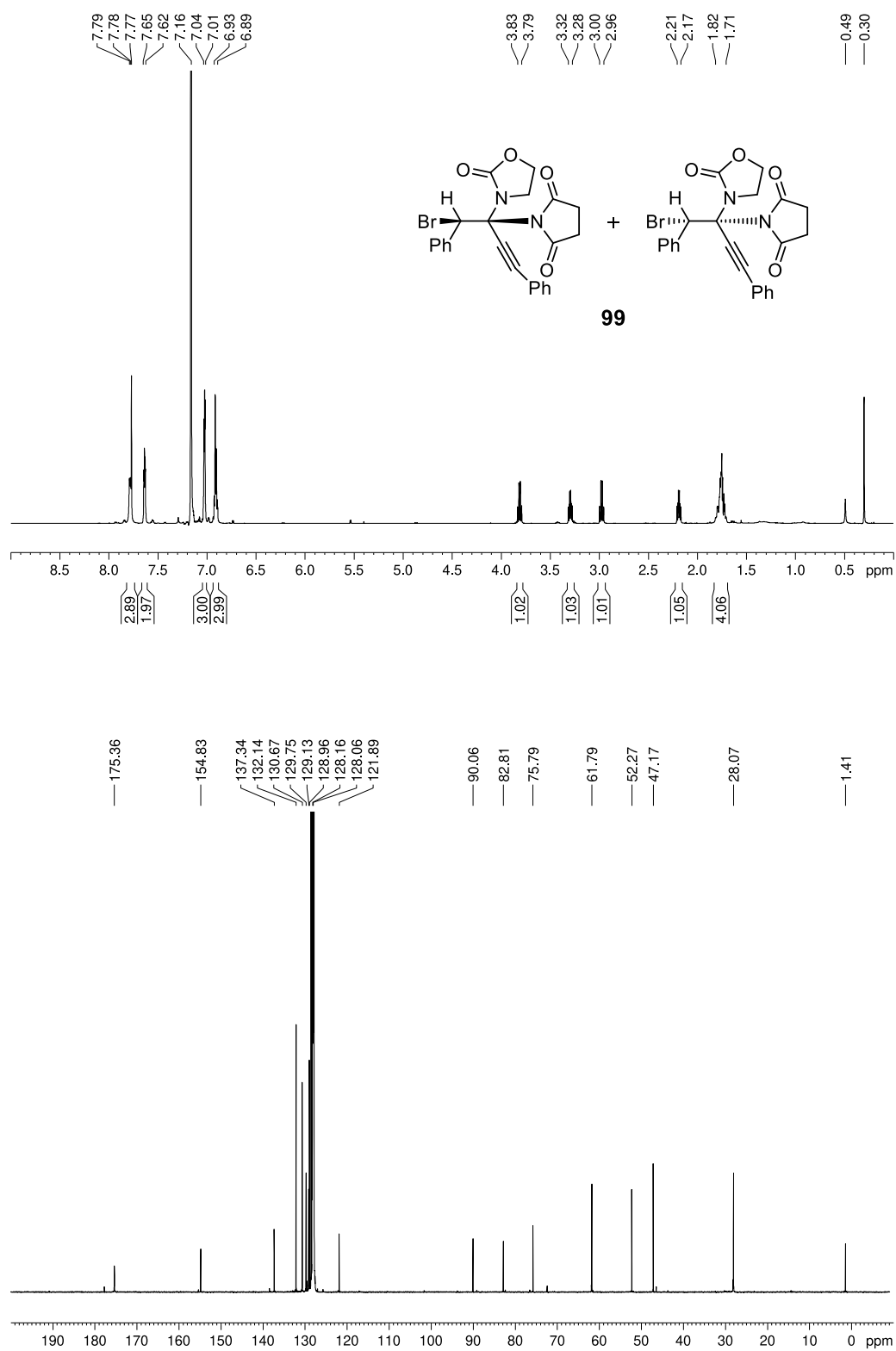
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von *E-16x*.



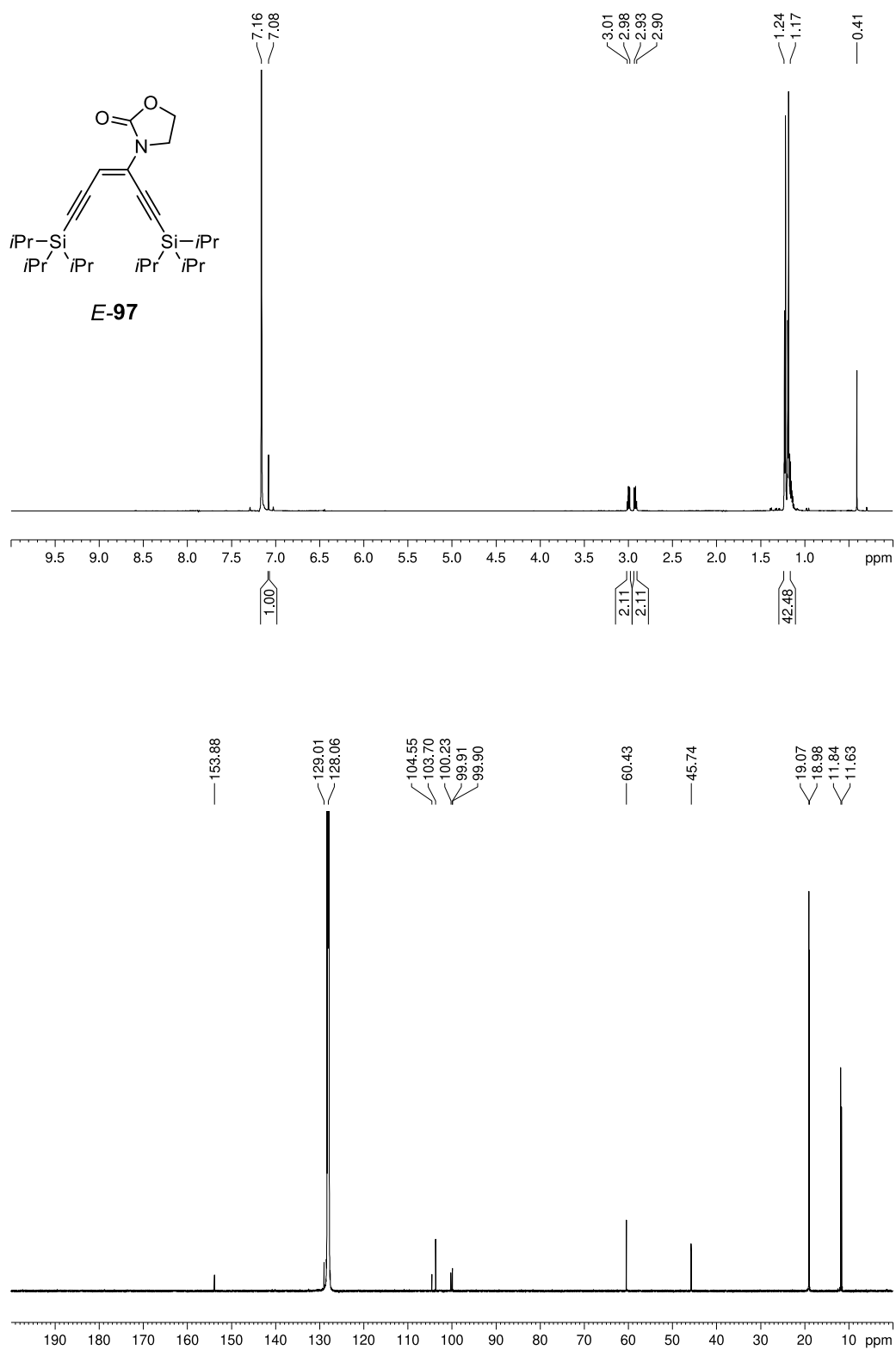
$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von **96**.



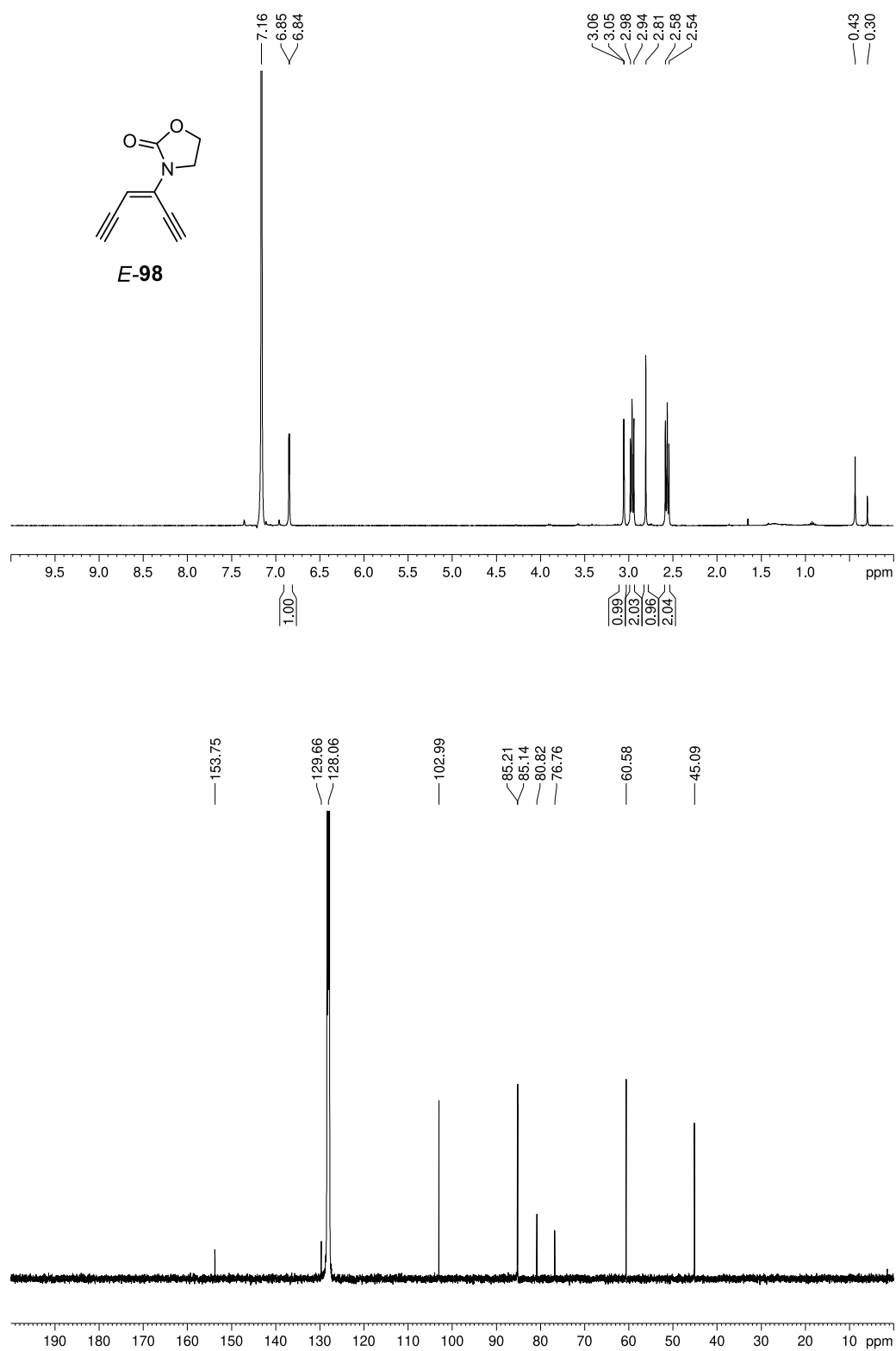
$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von **99**.



$^1\text{H-NMR}$ - (600 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von *E-97*.



$^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, C_6D_6) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, C_6D_6) von *E-98*.



7.5 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.