

**Untersuchungen zur Synthese aromatisch anellierter
Triquinacene**



**Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

vorgelegt von
Yvonne Kirchwehm

aus Schweinfurt

Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Meiner Familie

*Wenn es einen Glauben gibt,
der Berge versetzen kann,
so ist das der Glaube
an die eigene Kraft.*

-Marie von Ebner-Eschenbach-

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2009 bis August 2013
am Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

Y. Kirchwehm, A. Damme, T. Kupfer, H. Braunschweig, A. Krueger,
„*Ortho*-methylated tribenzotriquinacenes – paving the way to curved
carbon networks“, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1502-1504.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Anke Krüger* für die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können, die hilfreichen Anregungen, sowie das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts, die mir im Verlauf dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken:

Dr. Matthias Grüne und *Elfriede Ruckdeschel*, sowie *Dr. Michael Büchner*, *Fritz Dadrich* und *Antje Hautzinger* für die Messung und Hilfe bei der Auswertung zahlreicher NMR- bzw. Massenspektren; *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für die Messung zahlreicher Elementaranalysen; dem „alten“ und dem „neuen“ Glasbläser, *Manfred Ludwig* und *Jonathan Landeck*; den Mitarbeitern der Chemikalienausgabe und der Verwaltung; *Michael Ramold* und *Markus Braun* für ihre gute Laune und bereitwillige Unterstützung bei technischen Problemen; *Dipl.-Ing. Bernd Brunner* für die unkomplizierte Hilfe bei diversen PC-Problemen und zu guter Letzt meinen beiden Stützen im Praktikumsbetrieb (und außerhalb) *Matthias Fromm* und *Dr. Rolf Janiak* (Danke fürs Cruisen, wenn die Stimmung wieder mal im Keller war!).

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich für das hervorragende Arbeitsklima, die unterhaltsamen Kaffee/Teepausen und den Unternehmungen außerhalb des Labors danken. Danke an *Dr. Gerald Jarre* und *Peter Buschmann* für die überaus gute Nachbarschaft an Schreibtisch und Abzug; *Sarah Schweeberg* für ihre unendlich positive Art, die meine kleine Welt immer ein wenig fröhlicher gestaltete; *Dr. Thomas Meinhardt* und *Peter Buschmann* für die Kicker-Partien (als noch die wahren Regeln galten) und ihren Ärger, wenn ich siegreich war; *Dr. Yuejiang (Oscar) Liang* für seine einzigartige Art; *Johannes Auerswald* für das Teilen seines enormen Wissens; dem Rest der Bande: *Steffen Heyer*, *Rachel Knott*, *Stefan Kupka*, *Andreas Muzha* und *Stefan Wachtler*, die ebenfalls dazu beigetragen haben, dass es nie langweilig wurde; und den Praktikanten *Sabine Roth*, *Natalia Wolf*, *Stefan Wachtler* und *Rachel Knott*, sowie meinem Azubi *Axel Muck* für die tatkräftige Unterstützung während ihres Aufenthaltes.

Besonderer Dank gilt vor allem meinen Leidensgenossen: *Patrick Betz*, *Daniel Lang* und *Thilo Waag*! Für die gute Zeit in unserem Exil, die vielen beantworteten Fragen, die manchmal dringend nötigen Pausen und vor allem, dass ich diese Zeit nicht alleine durchstehen musste.

Danke auch an *Dr. Alexander Damme*, ohne den die Messung der Kristallstrukturen viel komplizierter geworden wäre.

Der größte Dank gilt meiner Familie, allen voran meinen Eltern *Barbara* und *Werner Göbel*, die mir ein Leben voller Möglichkeiten und Werten, sowie jede erdenkliche Unterstützung in allen Lebenslagen zuteilwerden ließen. Ohne Euch und die kleinen Auszeiten, die ich immer wieder zu Hause genießen durfte, wäre all das nicht möglich gewesen.

Einem wichtigen Teil meiner Familie, meinem Mann *Tobias Kirchwehm*, möchte ich zu guter Letzt für seine Liebe, Unterstützung und Geduld danken, durch die ich in den vergangenen Jahren einen großen Teil der benötigten Kraft erhalten habe.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	(Quasi) zweidimensionale Kohlenstoffstrukturen	1
1.2	Das Defektzentrum	6
1.2.1	Triquinacen – Der Defektkern	6
1.2.2	Erweiterung des Defektkerns	7
1.2.3	Einbettung des Defekts in eine graphenartige Struktur	12
2	AUFGABENSTELLUNG	15
3	HAUPTTEIL	17
3.1	„ortho“-methylsubstituierte Tribenzotriquinacenderivate	17
3.1.1	Synthese von Me ₃ -TBTQ 45 durch doppelte Cyclodehydratisierung	21
3.1.2	Synthese von Me ₂ -TBTQ 44 durch doppelte Cyclodehydratisierung	30
3.1.3	Synthese von Me ₇ -TBTQ 40 durch doppelte Cyclodehydratisierung	35
3.1.4	Synthese von Me ₆ -TBTQ 39 durch doppelte Cyclodehydratisierung	44
3.1.5	Fazit – Doppelte Cyclodehydratisierung	49
3.1.6	Synthese von Me ₆ -TBTQ 39 durch dreifache Cyclisierung	53
3.1.7	Versuche zur Oxidation und Bromierung der TBTQ-Derivate	57
3.1.8	Versuch der Synthese eines Cyanomethyl-substituierten TBTQ-Derivats	61
3.2	Benzodiphenanthrenotriquinacen	67
3.2.1	Versuch der Synthese von Benzodiphenanthrenotriquinacen 123 durch doppelte Cyclisierung	69
3.2.2	Synthese von Benzodiphenanthrenotriquinacen 123 durch dreifache Cyclisierung	77

4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	87
5	SUMMARY AND OUTLOOK	95
6	EXPERIMENTELLER TEIL	103
6.1	Allgemeine Arbeits- und Messtechniken	103
6.2	Synthesen und Charakterisierung	107
6.2.1	Synthese von Me ₃ -TBTQ	45
6.2.2	Synthese von Me ₂ -TBTQ	44
6.2.3	Synthese von Me ₇ -TBTQ	40
6.2.4	Synthese von Me ₆ -TBTQ	39
6.2.5	Versuche zur Bromierung und Oxidation von Me ₃ -TBTQ	45
6.2.6	Synthese von 3-Benzoyl-2-phenyl-1-naphthonitril (115)	154
6.2.7	Synthese des Acenaphthylen-Derivats	131
6.2.8	Synthese von BDPTQ	123
6.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	185
6.3.1	Allgemeine Ausführungen	185
6.3.2	Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung	186
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	191
8	LITERATUR- UND ANMERKUNGSVERZEICHNIS	193
	ANHANG	199

1 EINLEITUNG

Die Faszination, die von Regelmäßigkeit und Symmetrie ausgeht, liefert häufig den Antrieb für Wissenschaft und Forschung. So werden z.B. die molekularen Äquivalente der platonischen Körper als erstrebenswertes synthetisches Ziel seit vielen Jahrzehnten in der Literatur diskutiert.^[1-3] Aber nicht nur kleine, klar definierte Einheiten zeichnen sich durch ihre gleichförmige Struktur aus. Die Kohlenstoffmodifikationen Diamant und Graphit besitzen z.B. quasi unendliche Abfolgen gleicher Struktureinheiten. Trotz des gleichen Grundbausteins resultiert die unterschiedliche Art der Verknüpfung der Kohlenstoffatome innerhalb einer Modifikation in außergewöhnlichen, häufig gegensätzlichen Eigenschaften.^[4] Seit der erstmaligen Präparation einzelner Graphenschichten im Jahr 2004, hat sich auch diese zweidimensionale Modifikation des Kohlenstoffs in den Fokus der Wissenschaft gedrängt.^[5] Ihre bemerkenswerten thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften resultieren aus der regelmäßigen Anordnung der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome in einem unendlichen, bienenwabenartigen Gitter aus sechsgliedrigen Einheiten.^[6]

Die Unterbrechung dieser Regelmäßigkeit durch geringfügige Variation einzelner Segmente, wie z.B. den partiellen Einbau von fünf- oder siebengliedrigen Ringen anstelle der Sechsringe, führt zu neuen Verbindungen mit abweichenden Eigenschaften. Strukturen mit gekrümmter Oberfläche sind die Folge, die im Falle des Graphens im Extremfall wiederum zu regelmäßigen Verbindungen, wie Fullerenen oder Kohlenstoffnanoröhren führen können.^[4]

1.1 (Quasi) zweidimensionale Kohlenstoffstrukturen

Graphen-basierte Strukturen

Der Prototyp einer Struktur mit zweidimensionaler Ausdehnung, die ausschließlich aus Kohlenstoff besteht, ist das Graphen. Jedes C-Atom ist sp^2 -hybridisiert und kovalent mit drei benachbarten Atomen verknüpft. Insgesamt resultiert daraus eine einzelne Schicht aus kondensierten Sechsringen, die planar sein sollte. Allerdings konnten Meyer *et al.*^[7] durch TEM-Aufnahmen belegen, dass

einzelne Graphenschichten nicht perfekt flach, sondern leicht gewellt mit einer *out-of-plane* Deformation von bis zu 1 nm vorliegen.

Innerhalb der Graphenstruktur können außerdem Defekte vorkommen, die entweder schon während der Bildung des Graphengitters eingebaut, oder auch nachträglich, z.B. durch Beschuss mit Ionen- oder Elektronenstrahlung, induziert werden.^[8,9] Eine exemplarische Übersicht möglicher Defektarten gibt Abb. 1.1. Bisher wurde jedoch nur ein Teil dieser Strukturen auch experimentell beobachtet.

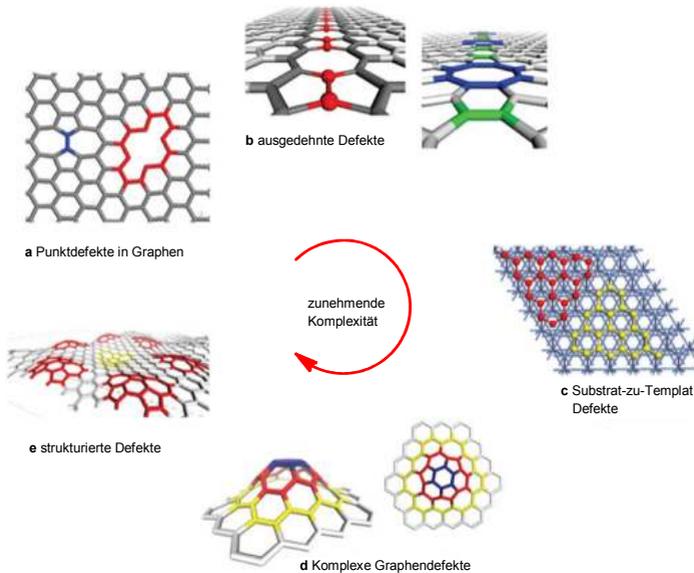


Abb. 1.1 Modelle für unterschiedliche Defektarten in Graphen (DFT-simierte Abbildungen) (adaptiert mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: Nature Nanotechnology aus Lit. [10], Copyright 2010).

Klassische Punktdéfekte, wie der Stone-Wales Defekt, der durch die Rotation einer C-C-Bindung um 90° unter Ausbildung von je zwei Fünf- und Siebenringen entsteht oder Fehlstellen, bei denen einzelne C-Atome aus dem Gitter entfernt wurden, sind ebenso beobachtbar wie ausgedehnte eindimensionale Defektstränge. Durch Kombination mehrerer nicht hexagonaler Einheiten ergeben sich in der Theorie kompliziertere Defekte, die eingebettet in das Graphengitter eine ausgedehnte Wölbung induzieren können.^[9-13] Allen Defekten ist gemeinsam, dass sie die molekulare Struktur des Graphens verändern und damit auch dessen Eigenschaften beeinflussen, wodurch der

gezielte Einbau von Defekten in das reguläre Graphengitter und die Untersuchung der daraus resultierenden Eigenschaften in den Fokus der Wissenschaft rückt.

Die Gewinnung von Graphenlagen erfolgt entweder durch mechanische^[5] bzw. Flüssigphasen-Exfoliation,^[14] durch chemische Gasphasenabscheidung^[15] oder Reduktion von Graphenoxid.^[16] Der gezielte Einbau von klar definierten Defekten während der Erzeugung des Graphens oder deren nachträgliche Einführung in defektfreiem Graphen ist allerdings nur schwer zu realisieren.

Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Neben den bereits genannten Methoden zur Erzeugung von Graphen spielt auch die „Bottom-up“-Strategie ausgehend von molekularen Bausteinen eine Rolle. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Größe, Form und Kantenstruktur des Graphengitters durch die Wahl geeigneter Vorstufen zu einem gewissen Grad „durchstimmbar“ ist.^[17] Da Graphen eine anellierte benzoide Struktur aufweist, können polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) als kleine Ausschnitte aus dessen Gitter angesehen werden.

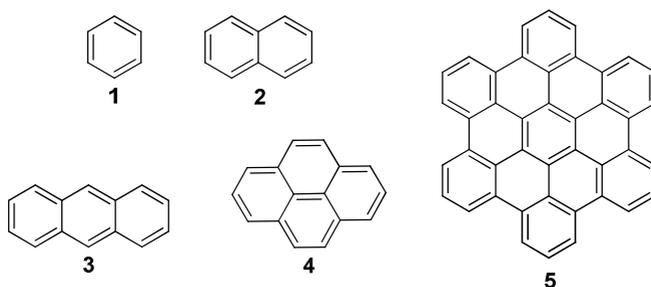


Abb. 1.2 Benzol (1) und Beispiele für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe: Naphthalin (2), Anthracen (3), Pyren (4) und Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) (5).

Die effizienteste Synthese für kleinere Ausschnitte aus dem Graphengitter, wie das HBC **5**, wurde von Müllen *et al.*^[18-20] etabliert (siehe Abb. 1.3) und beruht auf der intramolekularen oxidativen Cyclodehydrierung (Scholl-Reaktion) von verzweigten Oligophenylene **6**. Diese wiederum können z.B. durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Cyclotrimerisierung von substituierten Diphenylacetylenen **7** oder

Diels-Alder-Reaktion von **7** mit Tetraphenylcyclopentadienon-Derivaten **8** dargestellt werden. Letztere Variante bietet die Möglichkeit auch unsymmetrisch substituierte HBCs zu erzeugen.

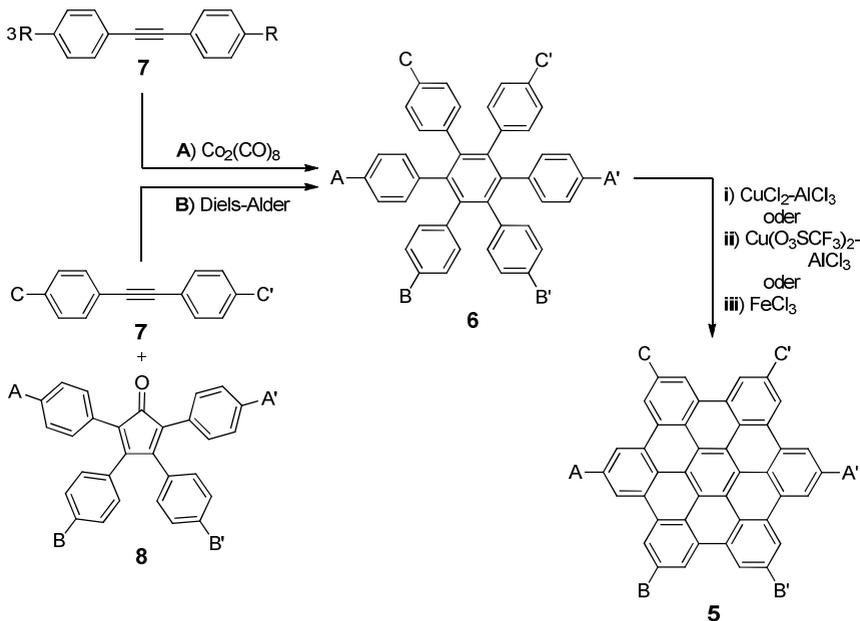


Abb. 1.3 Synthese von HBC-Derivaten **5** durch oxidative Cyclodehydrierung von verzweigten Oligophenylene **6** (Variante A: $R=(A=B=C)$).

Aufgrund seiner räumliche Ausdehnung von ca. 1.4 nm kann das HBC als Nanographen bezeichnet werden. Der bisher größte auf diese Weise erzeugte PAK ist aus 222 Kohlenstoffatomen aufgebaut und weist einen Durchmesser von 3.2 nm auf. Limitierung erfährt der Ansatz vor allem durch die geringe Löslichkeit der eingesetzten Vorstufen, die mit steigender Anzahl an benzoiden Einheiten weiter abnimmt.^[17,21]

Betrachtet man nun das Corannulen (**9**), das aus fünf anellierten Benzolringen besteht, und somit auch einen zentralen Fünfring beinhaltet, so wird deutlich, dass die Abweichung von der *all*-benzoiden Anordnung eine Wölbung der Molekülstruktur zur Folge hat. Diese ist allerdings nicht starr genug, um eine Inversion der schalenförmigen Gestalt zu unterbinden.^[22]

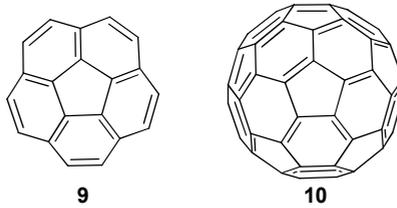


Abb. 1.4 Struktur von Corannulen (9) sowie C₆₀ (10).

Durch geeignete Anordnung von 20 benzoiden und zwölf fünfgliedrigen Einheiten entsteht letztlich das Fulleren C₆₀ (10), das man sich formal auch aus drei Corannulen-Molekülen aufgebaut denken kann.^[23] Im weiteren Sinne lässt sich C₆₀ (10) als perfekt in die dritte Dimension gefalteten Ausschnitt einer defekthaltigen Graphenlage auffassen.

Design eines „starren“ Defektkerns

Die Wölbung, die durch den Einbau eines einzelnen Fünfrings induziert wird, ist nicht starr genug, um die Inversion der Molekülgestalt zu unterbinden. Eine Ausweitung des Defektkerns könnte Abhilfe schaffen und eine Struktur mit formstabilem Gerüst erzeugen.

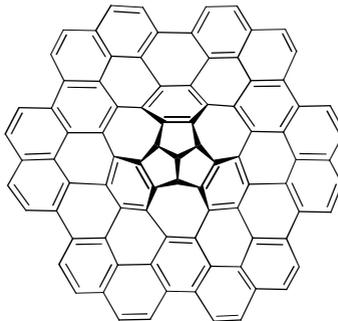


Abb. 1.5 Struktur eines begrenzten Graphenausschnittes mit Defektzentrum.

Die in Abb. 1.5 gezeigte Struktur wurde 1999 von Kuck^[24] als Möglichkeit postuliert, die planare Struktur des Graphens gezielt zu deformieren.

1.2 Das Defektzentrum

1.2.1 Triquinacen - Der Defektkern

Der in Abb. 1.5 gezeigte gewölbte, kuppelartige Defekt beinhaltet einen Kern aus drei aneinander kondensierten Fünfringen, die sich um ein gemeinsames zentrales C-Atom gruppieren und mit den benachbarten Fünfringen jeweils eine gemeinsame Seite teilen. Dieses Strukturmotiv ist ebenso beim Triquinacen (**11**) zu finden. Die beschriebene Verknüpfung ist allerdings nur dann möglich, wenn die Brückenkopf-Protonen zusammen mit dem Proton am zentralen C-Atom eine *all-cis* Anordnung besitzen, sodass eine dachförmige Struktur resultiert.

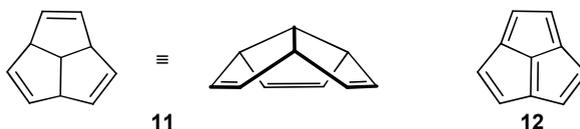


Abb. 1.6 Molekülstruktur von Triquinacen (**11**) (Ansicht entlang der molekularen Drehachse (links) bzw. senkrecht dazu (mitte)), sowie Acepentalen (**12**).

Erstmals wurde das Triquinacen (**11**) 1964 von *Woodward et al.*^[25] in 16 Stufen synthetisiert. Wesentlich kürzere Darstellungsvarianten mit besseren Ausbeuten folgten von *Deslongchamps* in den 70er, sowie *Cook* in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts.^[26] Als potentielle Vorstufe auf dem Weg zu anderen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Acepentalen oder Dodecahedran, sowie für Untersuchungen des Phänomens der Homoaromatizität, steht Triquinacen im Fokus zahlreicher Untersuchungen, wobei letztere für **11** durch thermochemische und theoretische Studien klar widerlegt wurde.^[27] Die formale Dehydrierung von Triquinacen (**11**) zu Acepentalen (**12**) erzeugt ein hochgespanntes System mit zwei zusätzlichen Doppelbindungen. **12** konnte von *de Meijere*^[28] ausgehend von einem Dihydroacepentalenderivat durch eine Folge aus chemischer Ionisation, sowie anschließender Neutralisations-Reionisationssequenz als kurzlebige Zwischenstufe massenspektrometrisch detektiert werden.

Acepentalen sollte durch Benzanellierung stabilisiert werden, weshalb eine Erweiterung des Triquinacenkerns zum Tribenzotriquinacen (TBTQ) erfolgte.^[29]

1.2.2 Erweiterung des Defektkerns

Struktur von Tribenzotriquinacenen

Auch für die Einbettung eines ausgedehnten Defektes in eine graphenartige Struktur stellt der TBTQ-Grundkörper einen günstigeren Ausgangspunkt dar als das nicht anellierte Triquinacen, da mit den Benzolringen bereits erste sechsgliedrige Einheiten vorhanden sind und sich vor allem die Synthese wesentlich verkürzt (siehe nächster Abschnitt). Auch TBTQs besitzen eine kuppelartige Struktur.

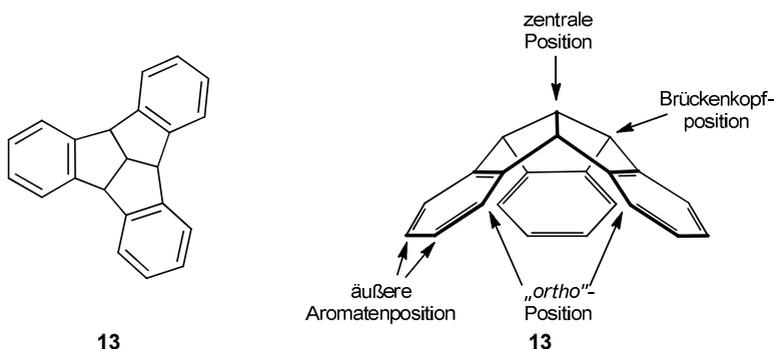


Abb. 1.7 Molekülstruktur von TBTQ **13**: Ansicht entlang der molekularen Drehachse (links) bzw. senkrecht dazu (rechts).

Die Kristallstrukturen der beiden einfachsten Vertreter TBTQ **13** und Me-TBTQ **14** sind in Abb. 1.8 gezeigt. Beide besitzen eine perfekte C_{3v} -Symmetrie und kristallisieren in unidirektional ausgerichteten säulenförmigen Stapeln, wobei sich die konvexe Molekülhälfte eines Moleküls in die konkave Seite des nächsten einfügt. Innerhalb eines Stapels des Me-TBTQ **14** ordnen sich die benachbarten Moleküle perfekt ekliptisch zueinander an, sodass die Raumgruppe $R3m$ resultiert. Lange Zeit wurde auch für TBTQ **13** eine ekliptische Anordnung diskutiert. Allerdings ergaben neuere Untersuchungen, dass die benachbarten Moleküle innerhalb eines Stapels jeweils um einen Betrag von 6° gegeneinander verdreht sind und nur jedes zweite Molekül zur Deckung gebracht werden kann. Demnach liegt keine $R3m$, sondern $R3c$ Raumgruppe vor. Der Abstand zweier benachbarter TBTQ-Moleküle beträgt für **13** 4.75 \AA und erhöht sich für **14**, bedingt durch die zusätzliche Methylgruppe, auf 5.95 \AA . In

beiden Fällen sind die Achsen, die das zentrale C-Atom und den Mittelpunkt der äußeren peripheren aromatischen C-C-Bindung beinhalten, nahezu orthogonal zueinander angeordnet.^[30-33]

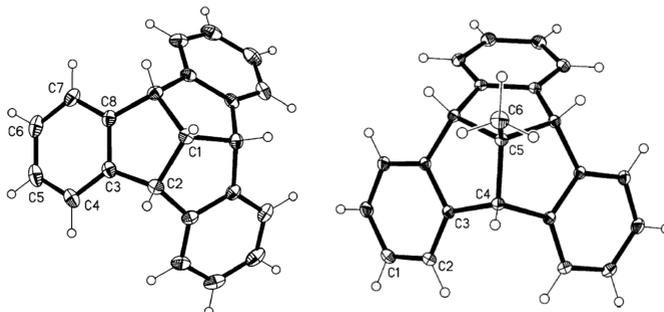


Abb. 1.8 Molekülstruktur von TBtQ **13** (links) und Me-TBtQ **14** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummerierung erfolgte ausschließlich an einer asymmetrischen Einheit aufgrund der kristallographischen Symmetrie. Ausgewählte Torsionswinkel von **13** und **14** sind in Tabelle 1 aufgelistet. (entnommen aus Lit. [30], Copyright 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Tabelle 1: Ausgewählte Torsionswinkel von TBtQ **13** und Me-TBtQ **14**.

	Torsionswinkel 13/14 [°]	TBtQ 13	Me-TBtQ 14
α	C4-C3-C8-C7 / C2-C3-C3'-C2'	0.45	0
β	C2-C3-C8-C2' / C4-C3-C3'-C4'	0.49	0
γ	C7-C8-C3-C2 / C2'-C3'-C3-C4	178.82	177.39
	C4-C3-C8-C2' / C2-C3-C3'-C4'	-177.89	-177.39

Synthese von Tribenzotriquinacenen

Die bekannteste und gebräuchlichste Synthese für *centro*-substituierte TBtQ-Derivate wurde 1984 von *Kuck et al.* veröffentlicht und 1992 auf das unsubstituierte TBtQ **13** erweitert.^[34,35] Bestehend aus Kondensation eines Indandionderivats (**15/16**) mit Benzhydrol **17**, Reduktion und doppelter Cyclodehydratisierung liefert die dreistufige Reaktionssequenz das TBtQ **13** mit einer Gesamtausbeute von 5%, sowie das Me-TBtQ **14** mit 27%. TBtQs mit weiteren

Resten am zentralen C-Atom (z.B. Ethyl, Benzyl, Benzhydryl oder Allyl) sind ebenfalls synthetisierbar.

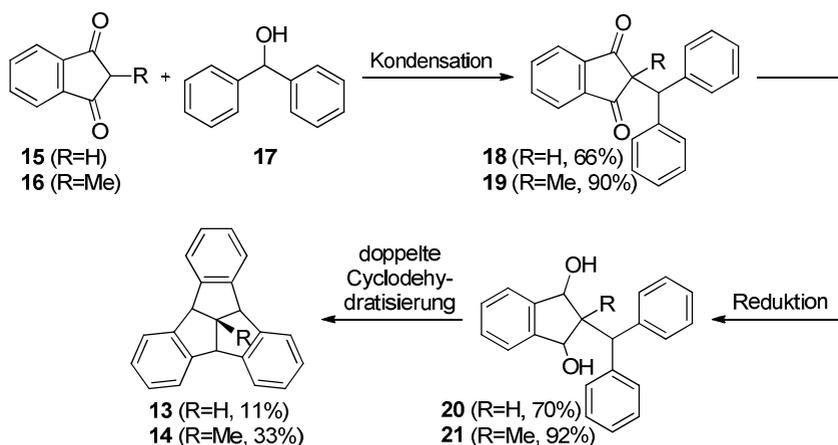


Abb. 1.9 Doppelte Cyclodehydratisierung zu TBTQ-Derivaten nach Kuck.^[34,35]

Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Ausbeuten für das Stammsystem **13** wurden alternative Darstellungsvarianten von Kuck *et al.*^[29,36] erarbeitet, die **13** in einer sechsstufigen Reaktionssequenz (neun Stufen ausgehend von käuflichen Edukten) mit einer Gesamtausbeute von 4-19% liefern. Mehr als 25 Jahre nach der Veröffentlichung der ersten gezielten dreistufigen TBTQ-Synthese wurde 2012 von Hopf *et al.*^[37] ein alternativer Zugang zu *centro*-unsubstituierten TBTQs publiziert, der für das Stammsystem mit 32% Ausbeute im letzten entscheidenden Schritt eine enorme Verbesserung erfährt. Die Reaktionssequenz beinhaltet die Kondensation von 1,3-Dibenzoylmethan (**22**) mit Benzaldehyd (**23**), anschließende Reduktion und finale dreifache Cyclisierung zum TBTQ **13**, wobei die Gesamtausbeute von 19% in nur drei Umsetzungen eine deutliche Verbesserung zu den beiden früheren Reaktionsvarianten darstellt. Neben der Stammverbindung wurden auf diese Weise durch Wahl geeigneter Vorstufen auch TBTQ-Derivate synthetisiert, die an einer Indaneinheit einen Substituenten in der „*ortho*“- bzw. äußeren Aromatenposition tragen, sowie dreifach „*ortho*“-substituierte C₃-chirale Vertreter.^[37,38]

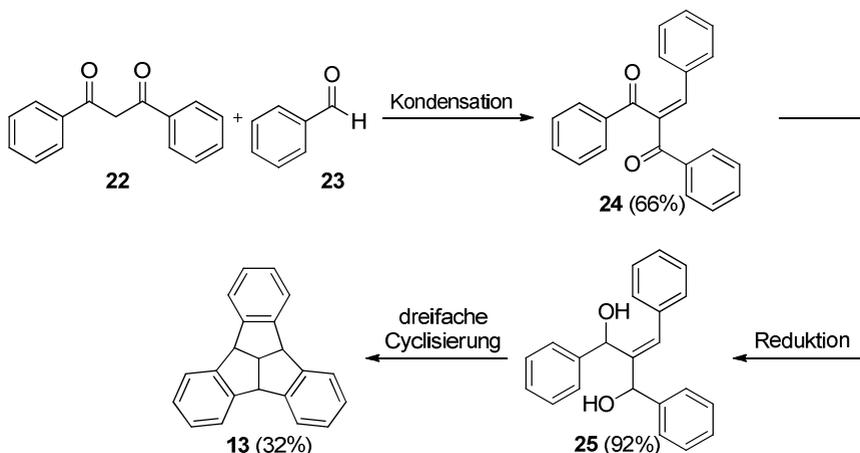


Abb. 1.10 Dreifache Cyclisierung zu TBTQ nach Hopf.^[33,37]

Reaktivität von Tribenzotriquinacenen

Der TBTQ-Grundkörper besitzt vier unterschiedlich reaktive Positionen, die eine differenzierte Funktionalisierung ermöglichen (siehe Abb. 1.7).

Wie bereits erwähnt, können durch doppelte Cyclodehydratisierung TBTQ-Derivate erzeugt werden, welche an der zentralen Position Substituenten tragen. Diese werden über das 1,3-Indandionderivat zu Beginn der Synthese eingeführt, was die Art des Restes auf eine geringe Auswahl eher unreaktiver Substituenten beschränkt.^[34,35] Beispiele für eine nachträgliche Funktionalisierung dieser Position ausgehend von **13** sind auf wenige Ausnahmen beschränkt, wobei **13** nicht direkt umgesetzt werden kann, sondern der Umweg über ein reaktiveres Tribenzodihydroaceptalen-Derivat vonnöten ist.^[39]

Im Gegensatz dazu sind die drei Brückenkopfpositionen durch ihre doppelt benzyliche Stellung sehr reaktiv. Die radikalische Bromierung von **13** bzw. **14** liefert die dreifach bromierten Schlüsselintermediate **26** und **27** in annähernd quantitativer Ausbeute, welche als Ausgangsverbindungen für nahezu alle, meist dreifach substituierten TBTQ-Derivate dienen. Durch die Wahl geeigneter Nucleophile ist eine Vielzahl von Folgeprodukten direkt oder durch kurze Reaktionssequenzen synthetisierbar.^[31,39-43]

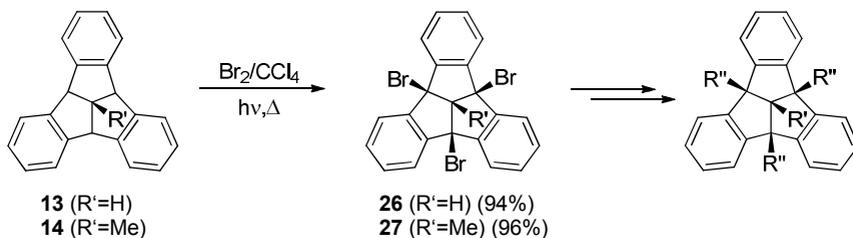


Abb. 1.11 Funktionalisierung der Brückenkopfpositionen durch Bromierung und Folge-reaktion (z.B. $R''=Me/Et/Allyl/Cl/OH/OMe/N_3/NH_2/NMe_2/Phenyl/C_6H_4OMe$).^[39,40]

Die wichtigsten Brückenkopf-substituierten Vertreter stellen alkylierte TBTOs, insbesondere das vierfach methylierte Derivat **28**, dar. Zum einen wird durch die zusätzlichen Reste die Löslichkeit der eher mäßig löslichen Verbindungen erhöht, zum anderen ist die Blockade der reaktiven Positionen eine meist notwendige Voraussetzung für die effiziente Funktionalisierung der Aromatenperipherie.^[31] Durch Nitrierung (**29**), Bromierung (**30**) bzw. Iodierung (**31**) von **28** sind geeignete Vorstufen darstellbar, die durch Reduktions-, Substitutions- oder Kupplungsreaktionen weitere TBTO-Derivate liefern.^[24,31,44-46]

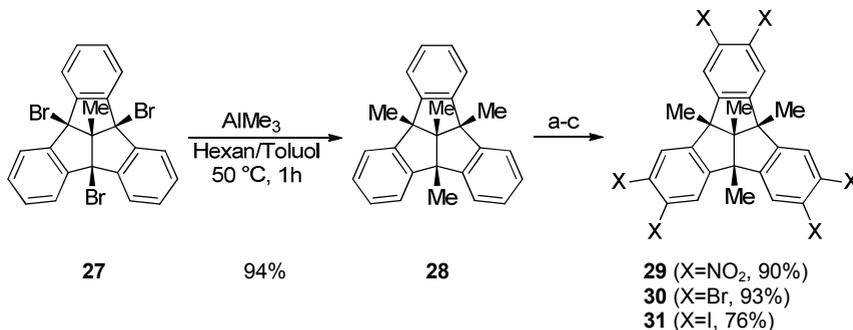


Abb. 1.12 Funktionalisierung der äußeren Aromatenpositionen ausgehend von **27**.^[24,31]
 a) HNO_3 (100%) / H_2SO_4 (98%) (5/7), 0→20 °C, 6 h; b) $Fe/I_2/CCl_4$; dann Br_2 , 60 °C, 24 h;
 c) $H_3IO_6/H_2SO_4/KI$, 0→20 °C, 20 h.

Wenige Beispiele für TBTO-Derivate, die an den äußeren aromatischen aber nicht an den Brückenkopfpositionen Substituenten tragen, sind in der Literatur bekannt. Zum Teil wurden die Substituenten durch die Ausgangsverbindungen in den Molekülverband eingeführt.^[38,47] Eine nachträgliche Funktionalisierung ist durch Chlormethylierung mit Chlormethylmethylether und $SnCl_4$ oder Nitrie-

rung mit Natriumnitrat in Trifluoressigsäure möglich.^[32,48] Letztere erzeugt eine Mischung aus einem C₁- und einem C₃-symmetrischen dreifach nitrierten TBTQ-Derivat. Die Titan(IV)-vermittelte Formylierung von TBTQ-Derivaten, deren Brückenkopfpositionen durch Alkylierung geschützt sind, liefert je nach Reaktionsführung entweder eine Mischung der entsprechend dreifach formylierten C₁- und C₃-symmetrischen TBTQs, aus drei je zweifach substituierten TBTQs (2xC_s, 1xC₁) oder auch das Monosubstitutionsprodukt.^[49-51]

Die Ausdehnung der Aromatenperipherie entlang der Indaneinheiten,^[24] selbstorganisierende supramolekulare Systeme,^[52,53] Wirts-Gast-Wechselwirkung mit Fullerenen^[46,54,55] sowie die Erzeugung von chiralen Plattformen^[49,51,56] sind nur einige Beispiele für potentielle Anwendungsmöglichkeiten von aromatisch substituierten TBTQs.

Im Gegensatz zu den äußeren aromatischen Positionen sind die „ortho“-Positionen durch elektrophile Aromatensubstitution aufgrund sterischer Faktoren nicht zugänglich.^[24] Ausgehend von dem Mn(CO)₃-Monokomplex von **14** ist zwar die Addition des Pinakolonat-Nucleophils an der „ortho“-Position möglich, allerdings wurde die Entkomplexierung unter gleichzeitiger Rearomatisierung zu einem potentiellen „ortho“-funktionalisierten TBTQ nicht durchgeführt.^[57] Die Synthese von zwei- bzw. sechsfach „ortho“-methylierten TBTQ-Derivaten gelang erstmals durch die Einführung der Substituenten mit den Ausgangsverbindungen der dreistufigen Reaktionssequenz und ist Bestandteil der vorliegenden Dissertation. Auch die später veröffentlichte Variante von Hopf *et al.*^[37] nutzt die gleiche Vorgehensweise für die Synthese von einfach bzw. dreifach „ortho“-funktionalisierte TBTQs.

1.2.3 Einbettung des Defekts in eine graphenartige Struktur

Die durch die kondensierten Fünfringe induzierte Wölbung im Triquinacen bedarf der Kompensation durch zusätzliche siebengliedrige Einheiten, um den Einbau in eine graphenartige Struktur zu ermöglichen.^[43] Die Verwirklichung der Struktur des daraus resultierenden verbrückten TBTQs **32** lag jedoch lange Zeit aufgrund des fehlenden Zugangs zu „ortho“-substituierten TBTQ-Derivaten in weiter Ferne.

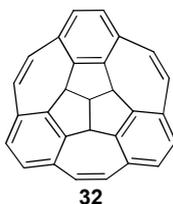


Abb. 1.13 Struktur des einbettbaren Defektkerns.

Theoretischen Berechnungen zufolge sollten die drei Buchten des TBTQ-Grundgerüsts durch C_1 - bzw. C_2 -Einheiten überbrückbar sein, da bei einer derartigen Verbrückung im Gegensatz zu der direkten Verknüpfung der beiden „ortho“-Positionen nur mäßig bis nicht gespannte Systeme entstehen. Aufgrund der allmählichen Versteifung des molekularen Gerüsts bei ansteigendem Überbrückungsgrad nimmt die relative Spannungsenergie für aufeinander folgende Cyclisierungsschritte jedoch leicht zu.^[33]

Erst kürzlich gelang *Kuck* und *Mughal*^[58] die Synthese eines verknüpften Tribenzotriquinacen-Hexa-*peri*-hexabenzocoronon Derivats **34**, bei dem eine Benzoleinheit des TBTQ-Gerüsts gleichzeitig auch Bestandteil der Benzocorononstruktur ist. Zudem stellt **34** das erste zumindest teilweise buchtverbrückte TBTQ-Derivat dar, da eine der Buchten des TBTQs durch eine 1,2-Benzo-Einheit verbunden ist und untermauert damit die theoretische Vorhersage.

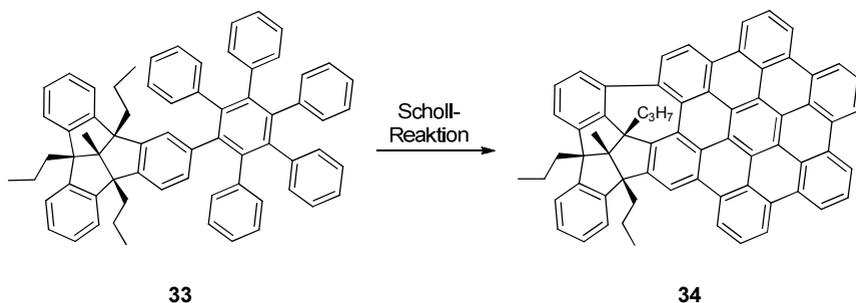


Abb. 1.14 Überbrückung einer Bucht durch Scholl-Reaktion.

Schlüsselschritt der Synthese von **34** ist die oxidative intramolekulare Cyclo-dehydrierung von **33**, welches in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von einem *centro*-methylierten, dreifach Brückenkopf-propylierten TBTQ darstellbar ist.

Sowohl die Synthese eines mehrfach verbrückten TBTQs, als auch des isolierten Defektkerns ohne ausgedehnte Erweiterung der Aromatenperipherie ist *bis dato* allerdings nicht bekannt und bleibt Gegenstand aktueller Forschung.

2 AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein geeigneter Zugang zu Tribenzotriquinacen-Derivaten erarbeitet werden, der eine paarweise Funktionalisierung der aromatischen Positionen in direkter Nachbarschaft zum Triquinacen-Kern des Tribenzotriquinacens zulässt.

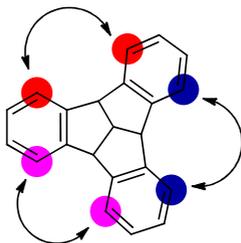


Abb. 2.1 Geforderte Positionen für eine paarweise „ortho“-Funktionalisierung des TBTQs.

Aufgrund sterischer Faktoren ist die nachträgliche Substitution der gewünschten Stellen nahezu ausgeschlossen, weshalb das Ziel dieser Arbeit darin besteht, die Übertragbarkeit der etablierten Synthesewege zur Darstellung von Tribenzotriquinacen auf Systeme zu testen, welche das geforderte Funktionalisierungsmuster bereits mit den Edukten in den Molekülverband einbringen und somit Derivate mit bis zu drei zweifach „ortho“-substituierten Buchtregionen zu verwirklichen.

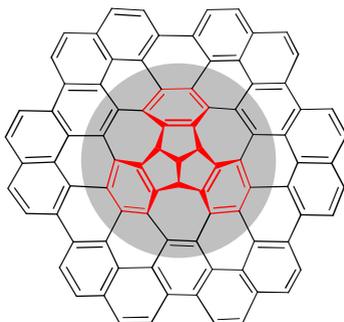


Abb. 2.2 Struktur eines begrenzten Graphenausschnittes mit Defektzentrum aus TBTQ (rot) und verbrückten „ortho“-Positionen (grau hinterlegt).

Eine solche doppelte Substitution der „*ortho*“-Positionen stellt eine hinreichende Voraussetzung für die Realisierung eines verbrückten Tribenzotriquinacens dar, welches durch die Kombination von drei aneinander kondensierten Fünfringen, mit drei Siebenringen und weiteren zusätzlichen Sechsringen ein geeignetes Modell für ein Defektzentrum in einer graphenartigen Struktur aufbaut (siehe Abb. 2.2).

3 HAUPTTEIL

3.1 „ortho“-methylsubstituierte Tribenzotriquinacenderivate

Voraussetzung für die Realisierung des in Abb. 2.2 dargestellten Graphenausschnittes mit ausgedehntem Defektzentrum ist die Synthese eines C₂-verbrückten TBTQs als Defektkern. Ein retrosynthetischer Ansatz zeigt potentielle Vorstufen für das ungesättigt verbrückte TBTQ **32** bzw. gesättigt verbrückte TBTQ **35**. Denkbar wäre demnach der Ringschluss z.B. mittels Metathese,^[59,60] McMurry-Reaktion,^[61] Stille-Kupplung^[62] oder durch einfachen Metallhalogen-austausch mit anschließender intramolekularer Substitutionsreaktion (Wurtz-Reaktion)^[63-65] (Abb. 3.1).

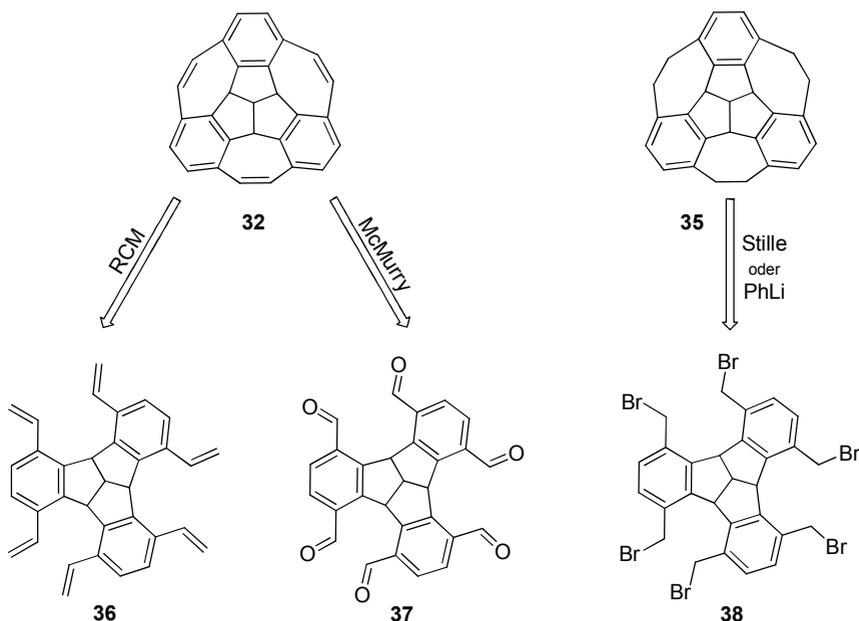


Abb. 3.1 Potentielle Ringschlussreaktionen zur Erzeugung von C₂-verbrückten TBTQs.

Die hierfür benötigten Vorstufen weisen eine sechsfache Funktionalisierung der Buchtenpositionen auf. Durch die Rigidität des TBTQ-Grundgerüsts sollten sich die jeweiligen Substituenten paarweise räumlich sehr nahe kommen, was für die

nachfolgenden Cyclisierungsreaktionen sowohl durch die Vororganisation, als auch durch den Abbau von sterischer Spannung durch den Ringschluss eine gute Ausgangslage darstellt.

Aufgrund der Tatsache, dass eine nachträglichen Funktionalisierung der für die Verbrückung benötigten „ortho“-Positionen durch sterische Faktoren nahezu ausgeschlossen ist,^[24,31] konzentriert sich diese Arbeit im Wesentlichen auf die Synthese von TBTQ-Derivaten, die ihre Modifizierung schon vor dem jeweiligen Schlüsselschritt, der zwei- bzw. dreifachen Cyclisierung, beinhalten.

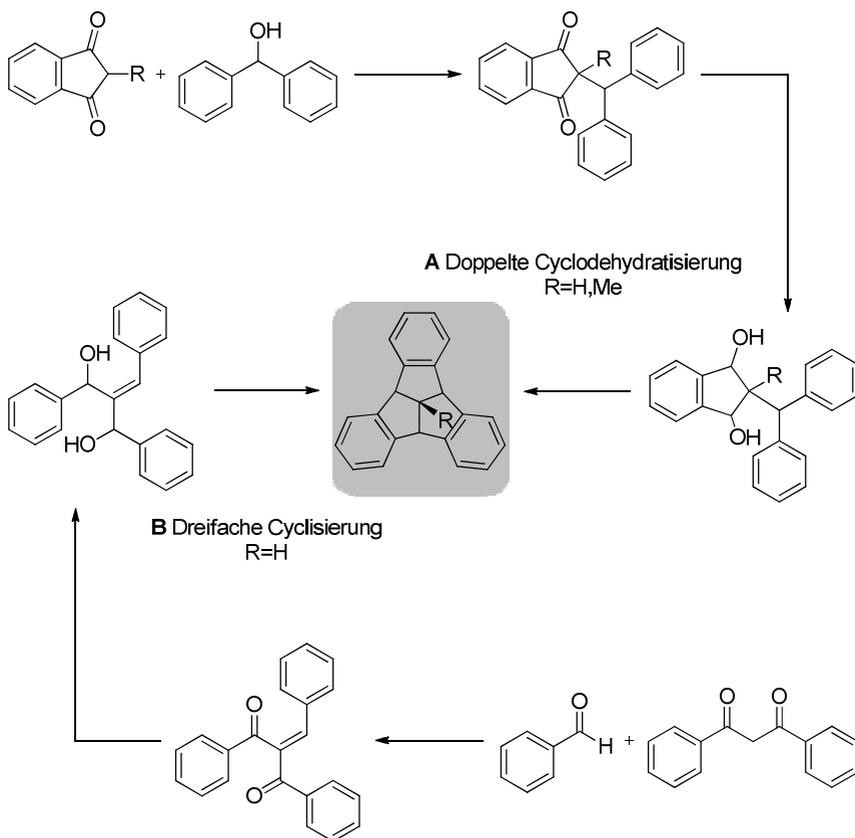


Abb. 3.2 Bekannte Syntheserouten zu TBTQ;

A: Doppelte Cyclodehydratisierung,^[35] B: Dreifache Cyclisierung.^[37]

Da die in Abb. 3.1 gezeigten „ortho“-Substituenten bezogen auf ihre Reaktivität zumindest teilweise in Konkurrenz zu den eigentlichen Reaktionspartnern inner-

halb der in Abb 3.2 gezeigten Darstellungssequenzen treten können, wurde für die Studien zur Übertragbarkeit der bekannten Synthesewege auf „ortho“-substituierte Derivate die Methylgruppe als „Testfunktionalisierung“ gewählt. Diese zeichnet sich zum einen dadurch aus, dass sie als reiner Alkylsubstituent unreaktiv gegenüber den erforderlichen Reaktionsbedingungen ist. Zum anderen ist der CH₃-Rest durch seine geringe Größe hervorragend dafür geeignet, den Einfluss des zusätzlichen sterischen Anspruchs der „ortho“-Funktionalisierung mit einem sehr kleinen Rest zu testen.

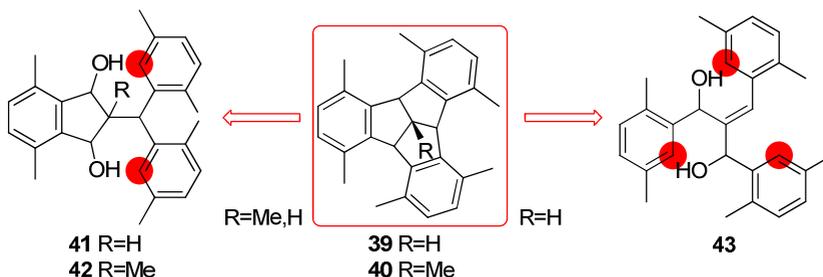


Abb. 3.3 Doppelte Cyclodehydratisierung zu Me₆-TBTQ **39** bzw. Me₇-TBTQ **40**, sowie dreifache Cyclisierung zu Me₆-TBTQ **39**. Die rot markierten Positionen reagieren bei der Cyclisierung.

Für die Darstellung der sechsfach „ortho“-methylierten TBQ-Derivate **39** und **40** kann bei beiden Ringschlussvarianten der nucleophile Angriff des aromatischen Systems auf die *in situ* erzeugten kationischen Zwischenstufen jeweils nur von einer Position aus erfolgen, da die zweite mögliche Stelle durch eine Methylgruppe blockiert ist.

Bei näherer Betrachtung der in Abb. 3.3 gezeigten Dialkohol-Vorstufen **41**, **42** und **43** zeigt sich allerdings, dass durch die zusätzlichen Methylgruppen in direkter Nachbarschaft zu dem jeweiligen Reaktionszentrum (rot markiert) ein „sterisches Nadelöhr“ erzeugt wird, was sich ungünstig auf den Erfolg der Cyclisierungsreaktionen auswirken könnte, weshalb zunächst ein System mit nur einer substituierten Bucht getestet werden soll. Abb. 3.4 zeigt die potentiellen Diol-Vorstufen für beide Syntheserouten. Für die doppelte Cyclodehydratisierung zu **44** bzw. **45** sind die Diole **46** und **47** (Weg A) die Ausgangsverbindungen der Wahl, da hier jeweils nur eine Aromatenposition für den nucleophilen Angriff auf das *in situ* erzeugte Kation zur Verfügung steht. Ausgehend von Diol **48** bzw. **49** (Weg B) könnte zwar das geforderte TBQ erzeugt

werden, allerdings erscheint die blau markierte Position wegen ihrer geringeren sterischen Hinderung die bevorzugte Stelle zu sein, sodass die TBTQs **50** und **51** resultieren würden. Durch eine dreifache Cyclisierung ist die Synthese von **44** zwar theoretisch durchführbar (Weg C), praktisch sollte allerdings aufgrund der gleichen Überlegung wie auch für die doppelte Cyclodehydratisierung das TBTQ **50** das überwiegende Produkt sein.

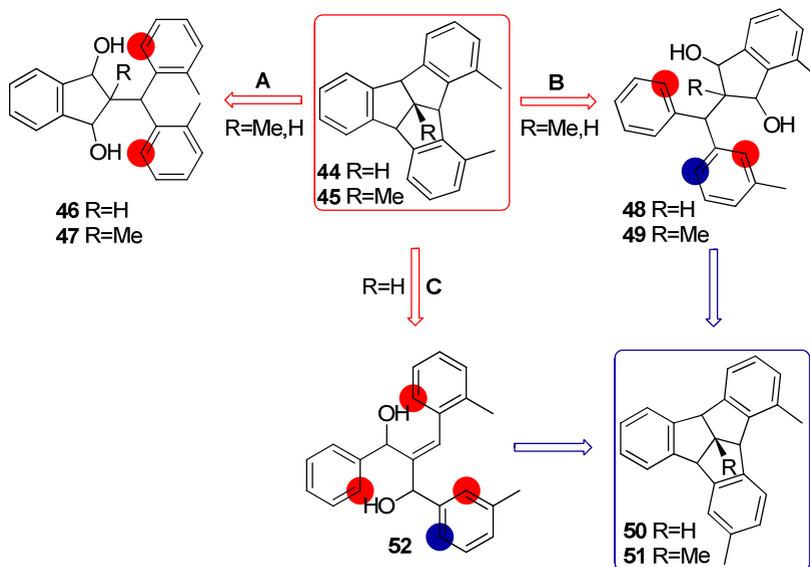
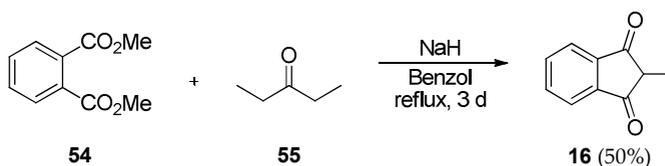


Abb. 3.4 Potentielle Vorstufen für die doppelte bzw. dreifache Cyclisierung zu Me_2 -TBTQ **44** und Me_3 -TBTQ **45** (rot) bzw. unerwünschte TBTQs **50** und **51** (blau). Die rot bzw. blau markierten Positionen reagieren bei der Cyclisierung. (*meta*/*ortho*-Methylierung eines anderen Arenpaares ergeben ebenfalls TBTQ **50**).

Mit Hilfe dieser Überlegungen und der Tatsache, dass die doppelte Cyclo-dehydratisierungsstrategie durchweg bessere Ergebnisse für *centro*-substituierte TBTQs liefert,^[35] fiel die Wahl des ersten Zielmoleküls auf das dreifach methylierte Me_3 -TBTQ **45**, dessen Synthese im Folgenden näher erläutert wird.

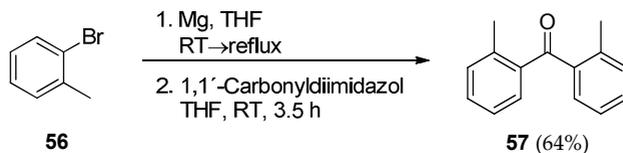
3.1.1 Synthese von Me₃-TBTQ 45 durch doppelte Cyclodehydratisierung

Die Darstellung des dreifach methylierten TBTQs **45** erfolgte in einer mehrstufigen Reaktionssequenz. Die synthetischen Kernschritte bestanden aus einer direkten C-C-verknüpfenden Reaktion, Reduktion der Carbonylgruppen zu Alkoholen und der abschließenden doppelten Cyclodehydratisierung. In drei vorgelagerten Umsetzungen wurden das kommerziell nicht erhältliche Benzhydrolderivat **53**, sowie das Indandion **16** synthetisiert.



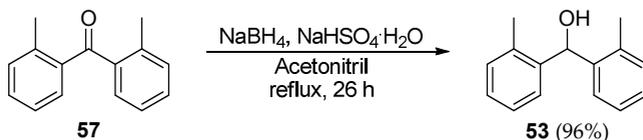
Schema 3.1

Hierfür brachte man nach einer Vorschrift von *Mosher* und *Soeder*^[66] Phthal säuredimethylester (**54**) und 3-Pentanon (**55**) mit Natriumhydrid-Dispersion zur Reaktion. In ansonsten identischen Ansätzen wurde die Reaktionszeit von ursprünglich einem Tag auf drei Tage erhöht, was eine Steigerung der Ausbeute von 16% auf 50% zur Folge hatte. Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 68% bei 15 Stunden Reaktionszeit konnte allerdings nicht erreicht werden.



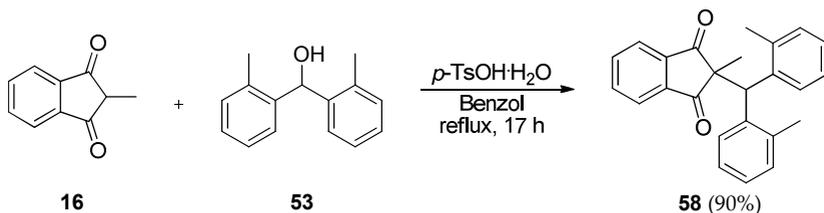
Schema 3.2

Die Darstellung des Bis(2-methylphenyl)methanons (**57**) erfolgte nach einer Vorschrift von *Bottalico et al.*^[67] durch Umsetzung des Grignard-Reagenz aus *o*-Bromtoluol **56** mit 1,1'-Carbonyldiimidazol als Carbonylquelle. **57** wurde nach einer geringfügig variierten Reinigung mit 64% in literaturähnlicher Ausbeute erhalten.



Schema 3.3

Für die Reduktion des Ketons **57** zum Benzhydrolderivat **53** wurde ein System aus Natriumborhydrid als Reduktionsmittel und Natriumhydrogensulfat-Monohydrat als schwach saurer Protonenquelle in Acetonitril gewählt. Vorbild für diese heterogene Reduktionsvariante war die von *Zeynizadeh et al.*^[68] veröffentlichte Umsetzung von Benzophenon zu Benzhydrol, bei der ein molares Verhältnis von Keton/ NaBH_4 / NaHSO_4 von 1:2:0.5 und Reaktionszeiten von einigen Minuten als optimale Bedingungen für nahezu quantitative Ausbeuten beschrieben werden. Bei der Synthese von **53** zeigte sich allerdings, dass für eine vollständige Reduktion neben einem erhöhten Anteil des Reduktionsmittels (1:3:0.7) vor allem eine erheblich längere Reaktionszeit von mehreren Stunden ausschlaggebend war um **53** in 96% Ausbeute zu erhalten. Dies ist eventuell auf den Platzbedarf und damit die abschirmende Wirkung der zusätzlichen Methylgruppen zurückzuführen.

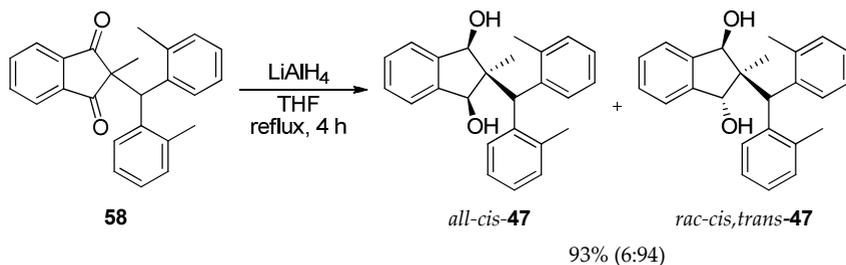


Schema 3.4

Für die C-C-verknüpfende Reaktion wurde das Benzhydrolderivat **53** zusammen mit Indandion **16** unter Protonenkatalyse umgesetzt. Die direkte dehydrierende Bindungsknüpfung erfolgt hierbei durch den Angriff des enolisierten 1,3-Diketons **16** auf das intermediär erzeugte Benzhydrolyl-Kation.^[69] Das bei der Reaktion entstandene Wasser wurde über einen Wasserabscheider entfernt, um **58** in einer Ausbeute von 90% zu erhalten. Dies entspricht dem von *Kuck et al.*^[35] berichteten Wert für das an den Aromatenpositionen nicht methylierte Analogon, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die einfache

Methylierung für den Erfolg der C-C-verknüpfende Reaktion generell kein Hindernis darstellt. Lediglich eine Verlängerung der Reaktionszeit von ursprünglich zwei auf 17 Stunden war nötig. Außerdem zeigte sich, dass eine vollständige Umsetzung des Indandions **16** erst durch Verwendung eines 10%igen Überschusses des Alkohols **53** erreichbar war.

Die Reduktion der Carbonylfunktionen des Diketons **58** erfolgte mit Lithiumaluminiumhydrid. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute der Umsetzung von 68% (3 h, 3 Äquivalente LiAlH_4) auf 93% (4 h, 3.5 Äquivalente LiAlH_4) gesteigert werden und lag damit in dem von Kuck *et al.*^[35] beschriebenen Maximalbereich für ähnliche Systeme, wobei hier bis auf wenige Ausnahmen ein oder weniger als ein Äquivalent des Reduktionsmittels zum Einsatz kam.



Schema 3.5

Nach säulenchromatographischer Reinigung des erhaltenen Rohproduktes lag das Diol **47** als eine Mischung aus zwei Konfigurationsisomeren vor. Die Analyse des Protonenspektrums ergab, dass es sich bei dem Minderisomer um das *all-cis*-Diol **47** handelt, was aufgrund der vorhandenen Spiegelebene einen degenerierten Signalsatz aufweist. Das Hauptisomer besitzt eine *cis,trans*-Anordnung der OH-Gruppen relativ zur Benzhydryleinheit und zeigt deshalb getrennte Signale für die beiden Benzylprotonen der Indandioleinheit. Auffällig für beide Isomere ist die relative Lage der Signale eben dieser benzyliischen Protonen, welche für das *all-cis-47* bei 4.67 ppm und für das *cis,trans-47* bei 5.03 bzw. 5.72 ppm zu finden sind. Ausschlaggebend für die Tieffeldverschiebung des Signals bei 5.72 sollte der entschirmende Effekt des Benzhydrylrestes sein, wenn dieser *cis* zu dem entsprechenden Proton angeordnet ist. Ein ähnlicher

Effekt ist auch für die Methylgruppen an der C-2-Position zu beobachten. Hierbei erscheint das Signal für das *all-cis*-Isomer bei 0.87 ppm, wohingegen jenes für das *cis,trans*-Isomer aufgrund des entschirmenden Effektes der *cis*-ständigen OH-Gruppe bei 1.17 ppm zu finden ist.^[35]

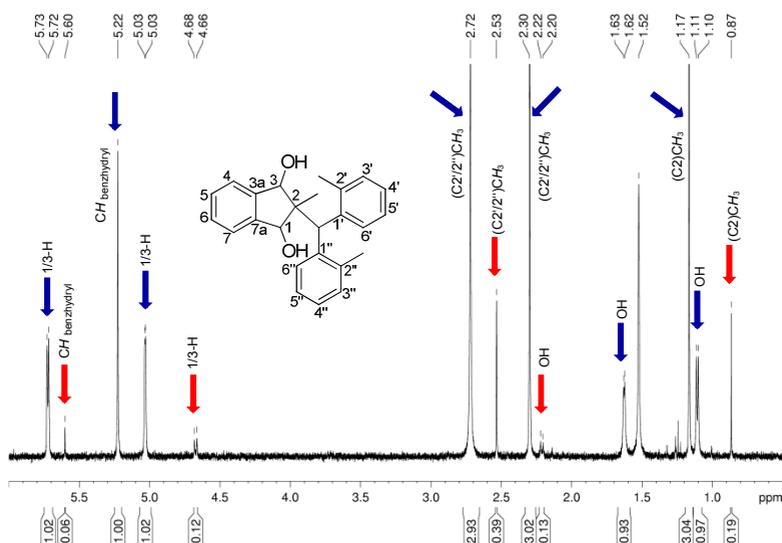
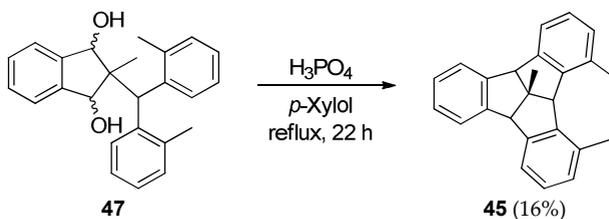


Abb. 3.5 ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von **47** (*all-cis* : *cis,trans* = 6:94) (400 MHz, CDCl_3). Die Signale des *all-cis*-Isomers sind mit roten Pfeilen, die des *cis,trans*-Isomers mit blauen Pfeilen gekennzeichnet. Die Signale im aromatischen Bereich wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das relative Verhältnis (6:94) von *all-cis*-**47** zu *cis,trans*-**47** wurde mit Hilfe des Protonenspektrums bestimmt. Da die Cyclisierungen durch Aromatensubstitution mit *in situ* erzeugten kationischen Zwischenstufen als elektrophile Zentren erfolgen sollte, wurde auf eine weitere Trennung des Isomerengemisches verzichtet und dieses für die finale doppelte Cyclodehydratisierung mit Phosphorsäure als Protonenquelle in *p*-Xylol zur Reaktion gebracht.



Schema 3.6

Im Gegensatz zu der von *Kuck et al.*^[35] publizierte Synthese des *centro*-methylierten TBTQs **14**, welches ebenso wie das nicht methylierte TBTQ **13** aus der erkalteten Reaktionsmischung auskristallisiert, konnte im Falle des Me₃-TBTQ **45** kein derartiges Verhalten registriert werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt deshalb einer langwierigen Prozedur aus Säulenchromatographie über Kieselgel, Umkristallisation und MPLC der eingengten Mutterlauge über Umkehrphase unterzogen, um reines Me₃-TBTQ **45** in 16% Ausbeute zu erhalten. In einem 100fach kleineren Testansatz wurde das Rohprodukt nach der zunächst durchgeführten Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hilfe einer semipräparativen HPLC über Umkehrphase von den Verunreinigungen abgetrennt. Hierbei konnte durch die bessere Trennleistung eine Ausbeute von 19% erzielt werden. Die Reinigung größerer Ansätze mittels semipräparativer HPLC war allerdings aufgrund des Trennproblems, der geringen Löslichkeit von **45** in dem benötigten Laufmittelgemisch und der möglichen Aufgabemenge allerdings nicht praktikabel.

Neben einer erheblichen Menge nicht trenn- und identifizierbarer Nebenprodukte gelang bei der Reaktion im großen Maßstab die Isolation von zwei weiteren Verbindungen in Reinsubstanz (siehe Abb. 3.6). Das Triphenylmethan-derivat **59** ist das Ergebnis der Eliminierung des benzhydrylartigen Restes aus dem durch Protonierung und Abspaltung von Wasser intermediär erzeugten Kation des Dialkohols **47** und anschließender elektrophiler Aromatensubstitution mit dem Lösungsmittel *p*-Xylol.

Die Differenz der erhaltenen Molekülmassen des Me₃-TBTQ **45** ($M = 323 \text{ g/mol}$) und des zweiten Nebenproduktes ($M = 428 \text{ g/mol}$) von $M = 105 \text{ g/mol}$, sowie zwei zusätzliche CH₃-Signale im Protonenspektrum wiesen eindeutig darauf hin, dass anstelle des zweiten Ringschlusses ebenfalls eine Reaktion mit dem Lösungsmittel *p*-Xylol stattgefunden haben muss. Drei einzelne Singulets bei Verschiebungen von 4.98, 4.82 und 3.64 ppm untermauerten zunächst die Theo-

rie der Bildung des Konstitutionsisomers **60**, das keine vicinalen Protonen im aliphatischen Molekülgerüst aufweist.

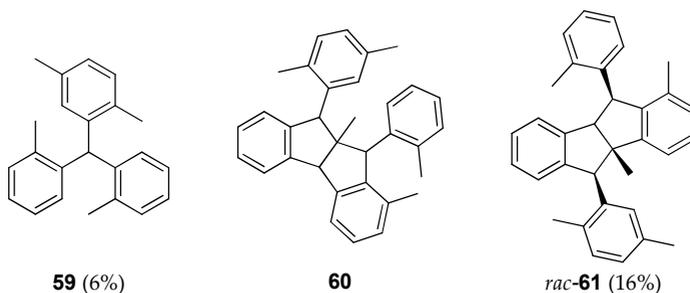


Abb. 3.6 Konstitutionsisomere **60** und **61** der Summenformel $C_{33}H_{32}$ sowie weiteres isolierbares Nebenprodukt **59**.

Allerdings musste dessen Struktur durch den vollständigen NMR-Charakterisierungssatz (HMBC, INADEQUATE) sowie die Kristallstruktur zugunsten des Isomers **61** revidiert werden. Die fehlende Kopplung der vicinalen Protonen an C9b und C10 im Protonenspektrum lässt sich durch den Diederwinkel (H-C9b-C10-H) von $99,98^\circ$ und der daraus resultierenden nicht auflösbaren Kopplungskonstante erklären (Kristallstruktur von **61** mit Nummerierung siehe Abb 3.8).

Abb. 3.7 zeigt einen potentiellen Mechanismus für die Bildung des Nebenproduktes **61**. Nach dem Austritt der protonierten OH-Gruppe findet eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des zunächst erzeugten sekundären benzyli-schen zu einem tertiären Kation statt. Es folgt der intramolekulare nucleophile Angriff eines der beiden Tolyreste auf das elektrophile Zentrum unter Ausbildung eines Fünfringes. Die Protonierung der zweiten OH-Gruppe erzeugt nach Abgang von Wasser erneut eine elektrophile Position, an der in diesem Fall ein Lösungsmittelmolekül in einer intermolekularen Reaktion angreift und nach Rearomatisierung das Umlagerungsprodukt **61** ergibt.

Eine derartige Umlagerungsreaktion wird in der Literatur für die in der Aromatenperipherie unsubstituierten TBTQs nicht berichtet, allerdings besteht durchaus die Möglichkeit, dass sie aufgrund der vereinfachten Art der Aufarbeitung unentdeckt blieb.

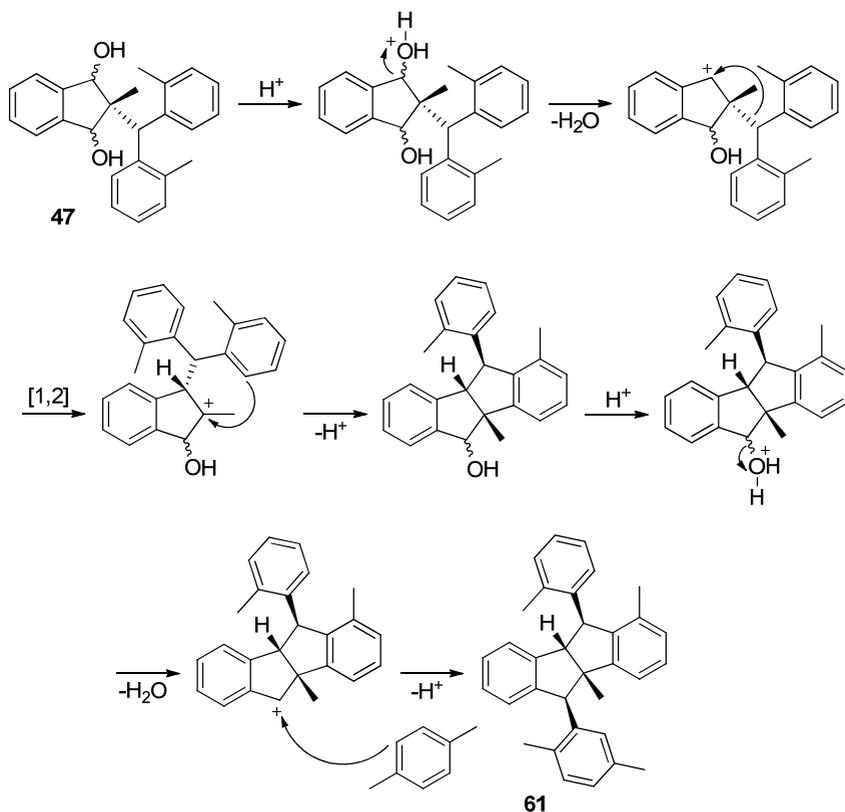


Abb. 3.7 Potentieller Bildungsmechanismus des Nebenproduktes **61** ausgehend vom Dialkohol **47**.

Da für die doppelte Cyclodehydratisierung zu TBTQs in der Literatur Ausbeuten zwischen 10 und 33%^[35] erhalten werden, bewegt sich die Synthese des Me₃-TBTQ **45** mit 16-19% in einem akzeptablen Rahmen und eine Aussage über den Einfluss der zusätzlichen Methylgruppen auf den doppelten Ringschluss ist nur bedingt möglich. Im ringgeschlossenen System zeichnet sich jedoch eine deutliche sterische Abstoßung der beiden CH₃-Reste ab, die eine Abweichung von der perfekt symmetrischen Kristallstruktur des Stammsystems zur Folge hat.

Die in Abb. 3.8 dargestellte Kristallstruktur zeigt, dass sich die mit **A** gekennzeichnete Indaneinheit deutlich aus der Vorzugsgeometrie herausdreht, um die sterische Abstoßung der beiden Methylgruppen zu minimieren.

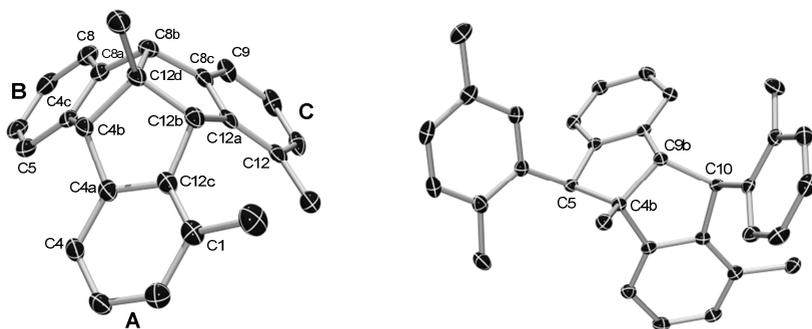


Abb. 3.8 Molekülstruktur von Me₃-TBTQ **45** (links) und des Nebenproduktes **61** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist für **45** nur eines von zwei Molekülen aus der asymmetrischen Einheit gezeigt. Ebenso sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Torsionswinkel von **45** sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Ausgewählte Torsionswinkel von Me₃-TBTQ **45**. Molekül 1 entspricht dem in Abb 3.8 dargestellten Molekül aus der asymmetrischen Einheit.

Indaneinheit		Torsionswinkel [°]	Molekül 1	Molekül 2
A		C1-C12c-C4a-C4	-10.61	1.50
B	α	C5-C4c-C8a-C8	1.57	-1.07
C		C9-C8c-C12a-C12	-2.00	10.00
A		C4b-C4a-C12c-C12b	-15.75	6.50
B	β	C4b-C4c-C8a-C8b	9.69	-8.35
C		C8b-C8c-C12a-C12b	-6.80	14.39
A		C4-C4a-C12c-C12b	174.70	-176.91
A		C1-C12c-C4a-C4b	158.94	-175.08
B	γ	C8-C8a-C4c-C4b	-172.95	176.09
B		C5-C4c-C8a-C8b	-175.80	174.49
C		C12-C12a-C8c-C8b	174.54	-161.34
C		C9-C8c-C12a-C12b	176.67	-174.28

So beträgt der Torsionswinkel α (C1-C12c-C4a-C4) in **45** -10.61° und weicht damit merklich von dem für aromatische Systeme charakteristischen Wert von 0° ab,

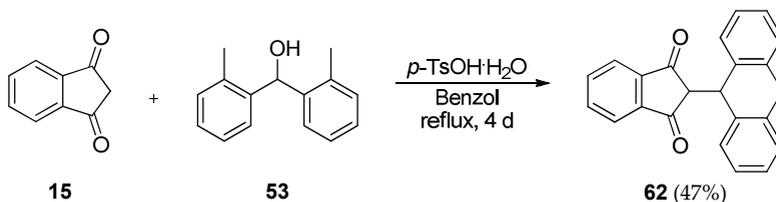
der auch für das Me-TBTQ **14** erhalten wird. Ebenfalls sollte der Torsionswinkel $\beta(\text{C4b-C4a-C12c-C12b})$ im Fünfring 0° betragen, tatsächlich wird allerdings ein Wert von -15.75° erreicht. Im Hinblick auf die Planarität des Indanflügels ist der Torsionswinkel $\gamma(\text{C1-C12c-C4a-C4b})$ ein Indiz für die Abweichung vom Optimum, welches im Me-TBTQ **14** mit 177.39° annähernd 180° beträgt. Im Vergleich dazu ergibt sich für diesen Winkel im Me₃-TBTQ **45** ein Wert von 158.94° , sodass sich eine Differenz von über 18° zum Ausgangswert errechnen lässt. Ein Vergleich der Torsionswinkel der Indaneinheit **A** mit den Daten für **B** und **C** zeigt, dass diese zwar nicht die optimale Geometrie einnehmen, aber trotzdem weit weniger von den entsprechenden Werten im unsubstituierten Fall (Me-TBTQ **14**) abweichen. Ähnliche Torsionswinkel werden für das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit beobachtet.

Die Abstoßung der CH₃-Reste führt also in der Festkörperstruktur zu einer deutlichen Verzerrung, sodass hier keine bestimmte Molekülsymmetrie besteht. Im Gegensatz dazu zeigt das ¹H-NMR-Spektrum den typischen degenerierten Signalsatz, der beim Vorliegen einer C_s-Symmetrie erwartet wird und belegt damit, dass der sterische Einfluss der Methylgruppen in Lösung nicht groß genug ist, um eine dauerhafte Anordnung in einer bestimmten Geometrie zu erzwingen. Auch bei tieferen Temperaturen (bis 220 K) wurde keine Aufspaltung der entsprechenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet (Tief-temperatur-Spektren siehe Anhang A, Abb. A.1).

3.1.2 Synthese von Me₂-TBTQ **44** durch doppelte Cyclodehydratisierung

Die Darstellung des zweifach methylierten TBTQs **44** folgte ebenso wie die des dreifach substituierten Analogons **45** der mehrstufigen Reaktionssequenz aus direkter C-C-verknüpfender Reaktion, Reduktion der Carbonylgruppen und abschließender doppelter Cyclodehydratisierung.

Das Benzhydrolderivat **53** aus Abschnitt 3.1.1 wurde in einer Kondensationsreaktion mit dem kommerziell erhältlichen 1,3-Indandion **15** umgesetzt, und das dabei entstandene Wasser am Wasserabscheider entfernt.



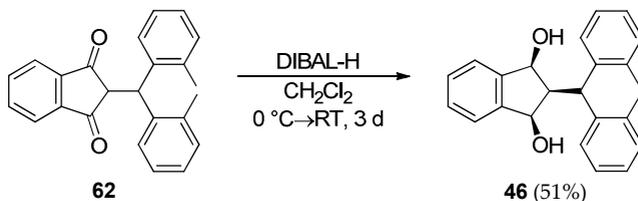
Schema 3.7

Die von *Winter* und *Nauta*^[69] beschriebene Methode zur Darstellung von 2-Diarylmethyl-1,3-indandionen verspricht für die Synthese von **62** ausgehend von einem äquimolaren Gemisch des Indandions **15** und Alkohol **53** nach 18 h Reaktionszeit eine Ausbeute von 76%. Jedoch wurde in eigenen Synthesen nach dieser Zeit keine vollständige Umsetzung des Dions **15** beobachtet. Durch Verlängerung der Reaktionszeit um drei Tage und Zugabe von weiteren 0.1 Äquivalenten des Alkohols **53** konnte zwar die nahezu vollständige Umsetzung des Indandions **15** dünnschichtchromatographisch detektiert werden, eine Verbesserung der Ausbeute war mit 47% allerdings nicht der Fall.

Das erzeugte 1,3-Diketon **62** besitzt im Gegensatz zu seinem methylierten Analogon **58** eine hohe CH-Acidität des mittelständigen Protons (2-H), weshalb zur Reduktion stark basische Reduktionsmittel wie z.B. Lithiumaluminiumhydrid ungeeignet sind. Die von *Kuck et al.*^[35] veröffentlichte ursprüngliche Synthese des unsubstituierten TBTQs **13** sieht deshalb eine katalytische Hydrierung vor. Bei zu langen Reaktionszeiten oder zu hoher H₂-Konzentration besteht hierbei laut *Kuck* allerdings die Gefahr der ungewollten Reduktion zum

2-Benzhydrylindan; unter Verwendung eines desaktivierten Katalysators stoppt die Hydrierung jedoch häufig auf der Stufe des 1,3-Ketols.

Der Einsatz von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) als Hydrid-Donor, welches im Gegensatz zu LiAlH_4 eine geringere Basizität aufweist, wurde an ähnlichen Verbindungen erfolgreich gezeigt.^[47,70]

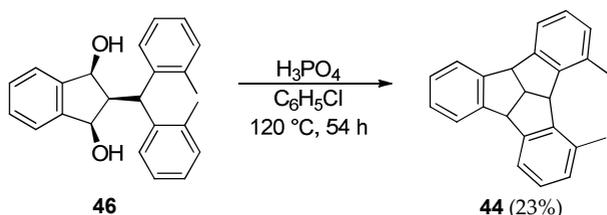


Schema 3.8

Die Reduktion des Diketons **62** erfolgte mit DIBAL-H (2.6 Äquivalente) in einer Ausbeute von 51%. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass sowohl die beiden benzylicchen Carbinol-Protonen (1-H und 3-H), als auch die zwei Methylgruppen der Benzhydryleinheit chemisch äquivalent sind und das Diol **46** somit eine C_s -Symmetrie aufweist. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass beide Hydridübertragungsprozesse von der gleichen Seite des Moleküls erfolgen. Aufgrund des sterischen Anspruchs des DIBAL-H, als auch des Benzhydrylrestes ist ein Angriff von der dieser Einheit abgewandten, sterisch weniger gehinderten Seite am wahrscheinlichsten. Des Weiteren zeigen die Kopplungskonstanten der beiden vicinalen Protonenpaare ($^3J_{1,3,2} = 4.3 \text{ Hz}$, $^3J_{2,\alpha} = 11.8 \text{ Hz}$) Werte in der gleichen Größenordnung wie das von *Kuck et al.*^[35] als *all-cis*-Isomer identifizierte Diol zur Darstellung von unsubstituiertem TBTQ **13**, sodass die stereochemische Identität von **46** als bewiesen gelten kann.

Die doppelte Ringschlussreaktion des Diols **46** zum zweifach methylierten TBTQ **44** erfolgte nach klassischen Cyclodehydratisierungsbedingungen mit Phosphorsäure als Protonenquelle zur Erzeugung der intermediär auftretenden kationischen Zwischenstufen, wobei die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials ohne zusätzliche Entfernung des entstandenen Wassers erreicht wurde. Um etwaige Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel zu unterdrücken, wurde im Gegensatz zu der vorangegangenen Synthese *p*-Xylol durch Chlor-

benzol ersetzt und damit ein Solvens gewählt, was durch seinen desaktivierten Charakter eine geringere Nucleophilie aufweist.^[35]



Schema 3.9

Im Gegensatz zu TBTQ **13**,^[35] welches aufgrund seiner extrem niedrigen Löslichkeit durch simples Abkühlen der Reaktionsmischung quantitativ als lange, dünne Nadeln auskristallisiert, ist zur Isolation des Me₂-TBTQ **44** eine säulenchromatographische Trennung des nach Aufarbeitung erhaltenen Rohproduktes notwendig. Hierbei erhält man **44** in einer Ausbeute von 23%, was im Vergleich zu **13** (11%) einen doppelt so hohen Wert darstellt. Eine mögliche Erklärung für die gesteigerte Ausbeute des Me₂-TBTQ **44** könnte im positiven induktiven Effekt der Methylgruppen der aromatischen Einheiten begründet liegen. Hierdurch wird die Elektronendichte der Aromaten erhöht und der nucleophile Angriff auf die kationischen Zwischenstufen erleichtert. Da die zusätzlich vorhandenen Methylgruppen die erste *ortho*-Position der aromatischen Reste besetzen und somit sehr weit vom eigentlichen Reaktionszentrum, der zweiten *ortho*-Position, entfernt sind, ist ein ungehinderter Angriff möglich.

In Lösung wird die perfekte C_{3v}-Symmetrie^[32] von TBTQ **13** durch die zusätzlichen Methylgruppen im Me₂-TBTQ **44** auf eine C_s-Symmetrie reduziert. Diese spiegelt sich sowohl im ¹³C- als auch im ¹H-NMR Spektrum durch den aufgrund von chemischer Äquivalenz nahezu halbierten Signalsatz wieder. Außerdem zeigt das Protonenspektrum ein charakteristisches Signalmuster von zwei Dubletts für die beiden unterschiedlichen Brückenkopfpositionen (4b/8b-H und 12b-H), sowie ein Triplett von Dubletts für das zentrale Proton (12d-H).

Die in Abb. 3.9 dargestellte Kristallstruktur von **44** bestätigt allerdings, dass sich die beiden Methylgruppen nach dem doppelten Ringschluss durch die Rigidität des TBTQ-Grundgerüsts räumlich relativ nahe kommen. Im Festkörper führt

dies zu einer beobachtbaren Abweichung von der C_s -Symmetrie, wohingegen die NMR-Experimente die zeitlich gemittelte Struktur wiedergeben.

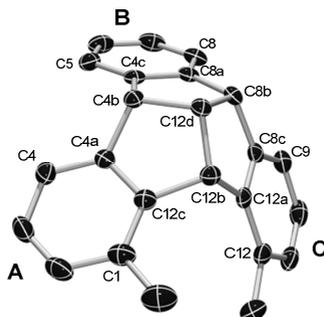


Abb. 3.9 Molekülstruktur von Me_2 -TBTQ **44** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Torsionswinkel sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ausgewählte Torsionswinkel von Me_2 -TBTQ **44**.

Indaneinheit		Torsionswinkel [°]
A		C1-C12c-C4a-C4 -12.02
B	α	C5-C4c-C8a-C8 -0.45
C		C9-C8c-C12a-C12 1.25
A		C4b-C4a-C12c-C12b -15.93
B	β	C4b-C4c-C8a-C8b 2.73
C		C8b-C8c-C12a-C12b -1.45
A		C4-C4a-C12c-C12b 171.49
A		C1-C12c-C4a-C4b 160.56
B	γ	C8-C8a-C4c-C4b -179.79
B		C5-C4c-C8a-C8b -177.93
C		C12-C12a-C8c-C8b -179.73
C		C9-C8c-C12a-C12b 179.52

Ebenso wie im Me_3 -TBTQ **45** weichen die entscheidenden Torsionswinkel der Indaneinheit A ($\alpha = -12.02^\circ$, $\beta = -15.93^\circ$, $\gamma(\text{C1-C12c-C4a-C4b}) = 160.56^\circ$) merklich

von den Optimalwerten im TBTQ **13** ($\alpha = 0.45^\circ$, $\beta = 0.49^\circ$, $\gamma = 178.82/-177.89^\circ$) ab, wobei die beiden anderen (**B** und **C**) sogar eine bessere Übereinstimmung mit der Vorzugsgeometrie aufweisen, als das bei **45** der Fall ist.

Die verhältnismäßig gute Ausbeute von 23% bestätigt jedoch, dass die sterische Abstoßung der beiden Methylgruppen für die Produktbildung eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint.

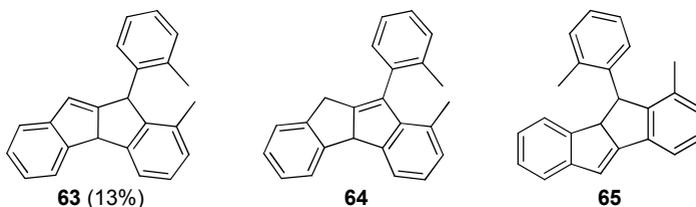


Abb. 3.10 Nebenprodukt **63** und weitere Konstitutionsisomere der Summenformel C₂₄H₂₀.

Neben dem Zielmolekül **44** konnte eine weitere Verbindung mit einer Ausbeute von 13% in Reinsubstanz isoliert werden. Durch den vollständigen NMR-Datensatz bestätigt, handelt es sich bei dem Nebenprodukt um das durch einfachen Ringschluss und Eliminierung von Wasser gebildete Diindenderivat **63**. Vor allem die charakteristische Verschiebung der beiden Singulets bei 5.23 und 4.99 ppm, welche auf doppelt benzyliche Positionen hindeuten, schließen sowohl die Bildung des stabileren vierfach substituierten Olefins **64** wie von *Kuck et al.*^[35] für den unsubstituierten Fall berichtet, als auch des Umlagerungsproduktes **65** aus.

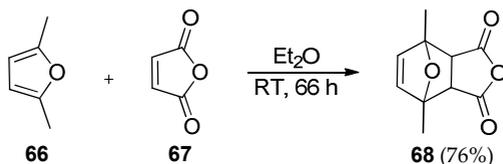
Die erfolgreiche Darstellung von Me₂-TBTQ **44** und Me₃-TBTQ **45** zeigt, dass die Synthese von TBTQ-Derivaten, welche in „ortho“-Position zum zentralen Triquinacenkern teilweise Methylsubstituenten tragen, durch doppelte Cyclodehydrierung prinzipiell möglich ist. Die relativ guten Ausbeuten belegen, dass die räumliche Ausdehnung der zusätzlichen Substituenten in nur einer Bucht keinen signifikanten Effekt auf die Ringschlussreaktion hat. Der sterische Einfluss wird allerdings in der Festkörperstruktur deutlich, die in beiden Fällen eine deutliche Abstoßung der beiden Methylsubstituenten wiedergibt.

3.1.3 Synthese von Me₇-TBTQ 40 durch doppelte

Cyclodehydratisierung^[71]

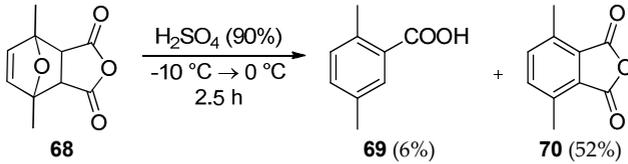
Im Hinblick auf die erfolgreichen Synthesen der beiden zweifach „ortho“-methylierten Verbindungen **44** und **45** wurde der Fokus auf jene TBTQ-Derivate gerichtet, in welchen alle sechs vorhandenen Buchtpositionen Methylsubstituenten tragen. Im Gegensatz zu den in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 beschriebenen Ringschlussreaktionen muss hierbei der Angriff des aromatischen Systems von einer Position aus erfolgen, die durch den zusätzlichen CH₃-Rest sterisch abgeschirmt ist. Da die doppelte Cyclodehydratisierung auch ohne dieses „sterische Nadelöhr“ durch relativ geringe Ausbeuten von lediglich 11-33%^[35] gekennzeichnet ist, stellt die Methylierung aller drei Buchten eine große Herausforderung dar und soll im Folgenden näher erläutert werden.

Die Synthese des methylierten Indandionderivats erfolgte in einer dreistufigen Reaktionssequenz ausgehend von 2,5-Dimethylfuran (**66**) und Maleinsäureanhydrid (**67**). Die Diels-Alder-Reaktion wurde analog einer Vorschrift von *Newman* und *Lord*^[72] durchgeführt und das Anhydrid **68** mit 76% in literaturähnlicher Ausbeute erhalten.



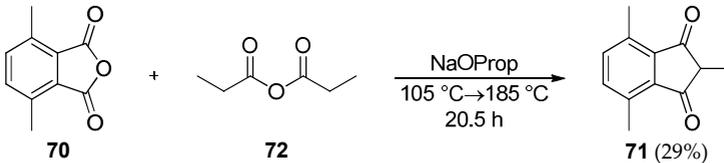
Schema 3.10

Die Dehydratisierung von **68** resultierte aus der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die als Nebenprodukt anfallende 2,5-Dimethylbenzoesäure (**69**) und das gewünschte 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid (**70**) fällte man bei unterschiedlichen pH-Werten aus einer zunächst wässrig basischen Lösung des Rohproduktes aus. Hierbei wurde **69** in 6% und das Anhydrid **70** nach Umkristallisation in 52% Ausbeute erhalten.^[72]



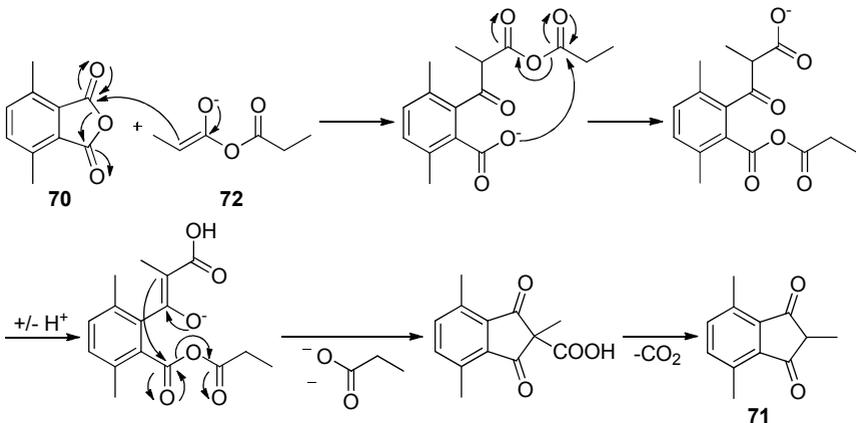
Schema 3.11

Das Ende der dreistufigen Sequenz zur Darstellung des Indandions **71** bildete die Reaktion des Anhydrids **70** mit Propionsäureanhydrid (**72**). **71** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes in einer Ausbeute von 29% isoliert.



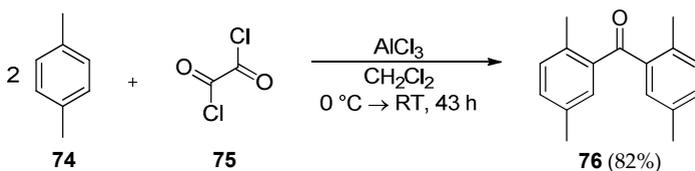
Schema 3.12

Hierbei öffnet die enolisierte Form von **72** den Fünfring von **70** durch einen nucleophilen Angriff. Eine Folge von Umesterung, Ringschluss durch nucleophilen Angriff des Enolats am intermediär erzeugten Anhydrid unter Abspaltung von Propionat und abschließender Decarboxylierung stellt eine mögliche mechanistische Erklärung für die Erzeugung des Indandions **71** dar.

Abb. 3.11 Möglicher Bildungsmechanismus des Indandions **71**.^[71]

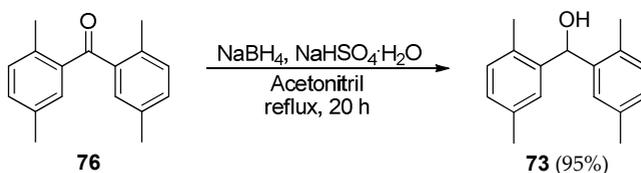
Das 2,4,7-Trimethylindandion **71** wurde über die beschriebene dreistufige Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von 11% erhalten. Neben einer literaturbekannten Darstellungsvariante, welche **71** durch Methylierung von 4,7-Dimethylindan-1,3-dion in einer maximalen Gesamtausbeute von ebenfalls 11%^[73] erzeugt, wurde mit der gezeigten Umsetzungssequenz ein alternativer Zugang zum Indandion **71** erarbeitet, der ohne die Verwendung von Methyljodid auskommt.

Das synthetisierte Indandionderivat **71** sollte in einer C-C-verknüpfenden Reaktion mit dem Benzhydrolderivat **73** umgesetzt werden. Hierfür wurde zunächst die Keton-Vorstufe ausgehend von *p*-Xylol (**74**) und Oxalylchlorid (**75**) als Carbonylquelle in einer doppelten Friedel-Crafts-Acylierungsreaktion mit Aluminiumchlorid als Lewisäurekatalysator dargestellt und mit 82% in literaturähnlicher Ausbeute erhalten.^[74]



Schema 3.13

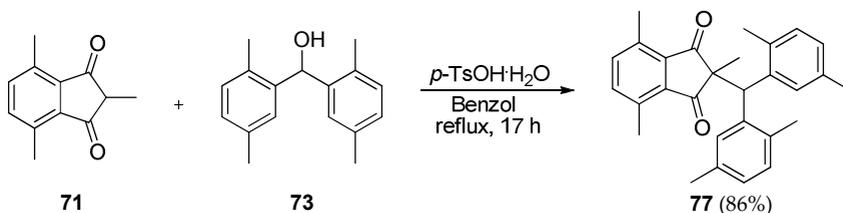
Die Umsetzung des Ketons **76** zum Alkohol **73** erfolgte in Analogie zu der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen heterogenen Reduktionsvariante.^[68] Auch in dem vorliegenden Fall zeigte sich, dass eine Erhöhung des molaren Verhältnisses von Reduktionsmittel und Protonenquelle um ein bzw. 0.2 Äquivalente (Keton/ $\text{NaBH}_4/\text{NaHSO}_4$ 1:3:0.7) und eine erheblich längere Reaktionszeit nötig waren, um das Benzhydrolderivat **73** in 95% Ausbeute zu erhalten.



Schema 3.14

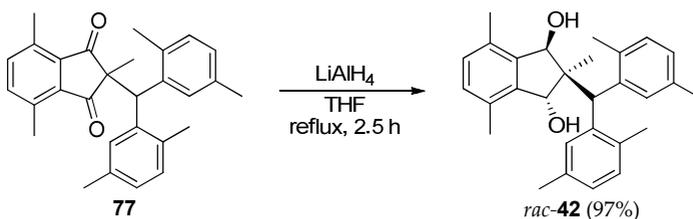
Zu Beginn der dreistufigen TBTQ-Synthese wurde das Indandion **71** mit dem Benzhydrolderivat **73** unter Protonenkatalyse und kontinuierlicher Entfernung

des entstandenen Wassers umgesetzt und das Kondensationsprodukt **77** nach Optimierung des stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte in 86% Ausbeute erhalten. Es zeigte sich, dass auch in diesem Fall eine Erhöhung des Alkohol-Anteils zu wesentlich besseren Ergebnissen führte (**71:73** 1:1 (30%), 1:1.2 (40%), 1:1.5 (86%)).



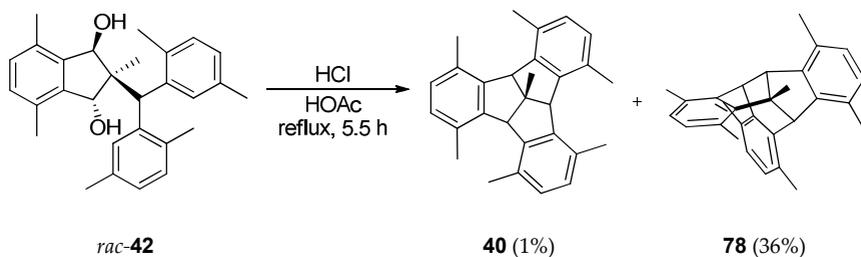
Schema 3.15

Analog zur Reduktion des Diketons **58** erfolgte auch die Umsetzung von **77** zum Dialkohol **42** mit Lithiumaluminiumhydrid als Hydridübertragungsreagenz. Anders als bei der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Synthese benötigte man für die vollständige Konversion (97% Ausbeute) allerdings keine 3.5 Äquivalente des Reduktionsmittels, sondern 1.1 genügte.



Schema 3.16

Im Gegensatz zum Alkohol **47**, der als Isomerengemisch aus *all-cis*-**47** und *cis,trans*-**47** entstand, wurde von **42** ausschließlich das *cis,trans*-Isomer isoliert und dessen Struktur durch die charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der benzylichen Protonen an C1 und C3 bestätigt. Die exakte Zuordnung der Signale erfolgte analog der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Vorgehensweise. Die auf die Reduktion folgende doppelte Cyclodehydratisierung wurde unter stark sauren Bedingungen in einer Mischung aus konzentrierter Salz- und Essigsäure durchgeführt.



Schema 3.17

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des erhaltenen Rohproduktes wurde das Me₇-TBTQ **40** als Minderkomponente im Gemisch mit dem isomeren Produkt **78** in verunreinigter Form erhalten und die beiden Verbindungen durch eine aufwendige Trennung mittels HPLC an RP-18-Umkehrphase in Reinsubstanz isoliert (**40**: 1%, **78**: 36%).

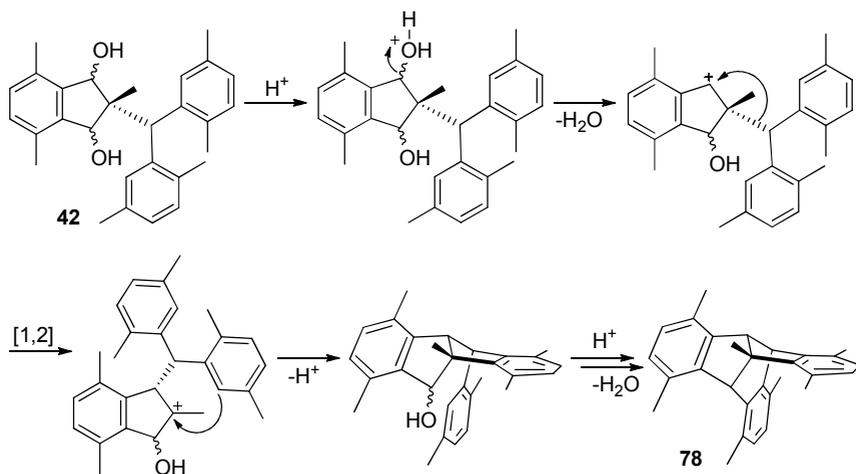


Abb. 3.12 Möglicher Bildungsmechanismus des Umlagerungsproduktes **78** ausgehend vom Dialkohol **42**.

Abb. 3.12 zeigt einen potentiellen Bildungsmechanismus für das als Hauptkomponente anfallende Produkt **78**. Analog der Nebenreaktion bei der Synthese von Me₃-TBTQ **45** (Abb. 3.7) findet nach dem Austritt der protonierten OH-Gruppe zunächst eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des primär gebildeten sekundären benzylichen zu einem tertiären Kation statt. Es folgt der intra-

molekulare nucleophile Angriff eines der beiden Arylreste auf das elektrophile Zentrum unter Ausbildung eines Fünfringes. Der zweite Arylrest der ehemaligen Benzhydryleinheit ist nach dem Ringschluss so ausgerichtet, dass nach Austritt der verbliebenen OH-Gruppe eine weitere Cyclisierungsreaktion möglich ist und die Bildung des Umlagerungsproduktes **78** zur Folge hat.^[75]

Weitere Versuche, den doppelten Ringschluss zum Me₇-TBTQ **40** unter milderen Bedingungen durch Protonenkatalyse in einem aromatischen Lösungsmittel (Tabelle 4: Variante a-c) oder mit Hilfe der Lewisäure AlCl₃ (Variante d) durchzuführen, schlugen fehl.

Tabelle 4: Getestete Reaktionsbedingungen und isolierbare Produkte.

Variante	Reagenz	Lösungsmittel	(Ölbad-) Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Isolierte Substanz
a	Amberlyst 15	Benzol	105	17.5	78 (19%)
b	Amberlyte IR 120	Toluol	120	20	79 (6%)
c	H ₃ PO ₄	Chlorbenzol	170	2	80 (8%)
d	AlCl ₃	CH ₂ Cl ₂	0 °C → RT	70	78 (28%)

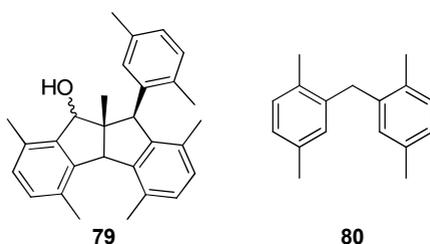


Abb. 3.13 Isolierbare Produkte der fehlgeschlagenen Cyclodehydratisierungsversuche zu Me₇-TBTQ **40**.

Neben dem Umlagerungsprodukt **78** (Variante a und d) konnte der Alkohol **79** isoliert werden (Variante b), der das Produkt einer einfachen Cyclisierung ist, wobei der zweite Angriff durch die ungünstige räumliche Ausrichtung des verbliebenen Arylrestes unterbunden wird. Unter den bisher erfolgreichen

Bedingungen mit Phosphorsäure als Protonenquelle (Variante c) wurde kein Hinweis auf die Bildung von Me₇-TBTQ **40** oder des Umlagerungsproduktes **78** erhalten. Lediglich das Diphenylmethanderivat **80** konnte isoliert werden und zeugt von der relativen Instabilität der zuvor geknüpften C-C-Bindung.

Obwohl das Me₇-TBTQ **40** mit einer Gesamtausbeute von nur 1% als Minderkomponente im Gemisch mit dem Umlagerungsprodukt **78** anfällt (**40**:**78** = 3:97), sind dessen Signale schon im Protonenspektrum des noch nicht aufgereinigten Rohproduktes deutlich erkennbar, was nicht zuletzt der in Lösung im zeitlichen Mittel vorliegenden C_{3v}-Symmetrie und dem damit verbundenen degenerierten Signalsatz von vier Singulets geschuldet ist.

Die in Abb. 3.14 dargestellte Kristallstruktur von **40** bestätigt allerdings die erwartete Abweichung der Festkörperstruktur von der perfekten C_{3v}-Symmetrie, welche durch die Abstoßung von nunmehr sechs Methylgruppen hervorgerufen wird. Die Torsionswinkel der mit **A** gekennzeichnete Indaneinheit ($\alpha = -14.96/-16.10^\circ$, $\beta = -27.30/-29.12^\circ$, $\gamma(\text{C4-C4a-C12c-C12b}) = 163.96/160.85^\circ$, $\gamma(\text{C1-C12c-C4a-C4b}) = 153.78/153.92^\circ$) zeigen die größte Differenz zum unsubstituierten Me-TBTQ **14** ($\alpha = 0^\circ$, $\beta = 0^\circ$, $\gamma = 178.23^\circ$), sowohl im aromatischen System, als auch im Fünfring, da dieser Molekülteil in sich verdreht vorliegt und somit die CH₃-Reste der sterischen Hinderung nach oben bzw. nach unten ausweichen. Wesentlich geringer fallen diese Effekte für die Indanflügel **C** und **B** aus, wobei die Methylgruppen des letzteren durch die benachbarten Einheiten deutlich nach oben abgestoßen werden.

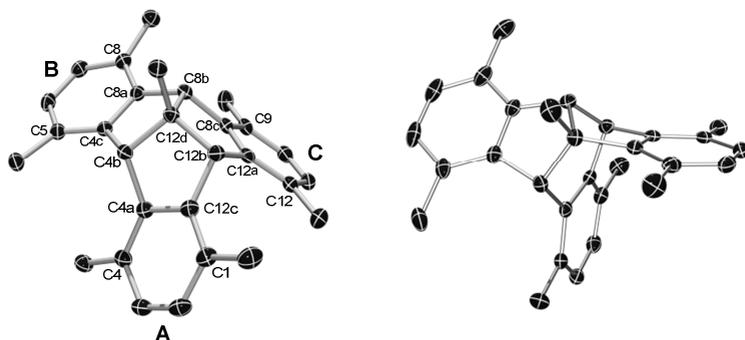


Abb. 3.14 Molekülstruktur von Me₇-TBQ **40** (links) und dem Umlagerungsprodukt **78** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist für **40** nur eines von zwei Molekülen aus der asymmetrischen Einheit gezeigt. Ebenso sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Torsionswinkel von **40** sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Ausgewählte Torsionswinkel von Me₇-TBQ **40**. Molekül 1 entspricht dem in Abb. 3.14 dargestellten Molekül aus der asymmetrischen Einheit.

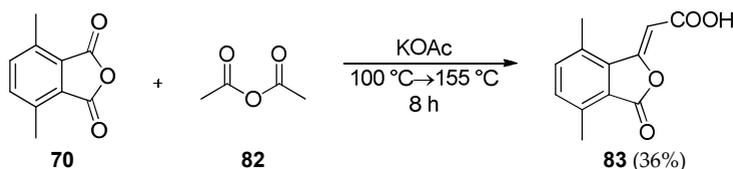
Indaneinheit		Torsionswinkel [°]	Molekül 1	Molekül 2
A		C1-C12c-C4a-C4	-14.96	-16.10
B	α	C5-C4c-C8a-C8	0.24	1.05
C		C9-C8c-C12a-C12	4.65	3.93
A		C4b-C4a-C12c-C12b	-27.30	-29.12
B	β	C4b-C4c-C8a-C8b	3.79	4.66
C		C8b-C8c-C12a-C12b	9.52	9.22
A		C4-C4a-C12c-C12b	163.96	160.85
A		C1-C12c-C4a-C4b	153.78	153.92
B		C8-C8a-C4c-C4b	-167.20	-166.18
B	γ	C5-C4c-C8a-C8b	171.24	171.89
C		C12-C12a-C8c-C8b	-171.66	-171.77
C		C9-C8c-C12a-C12b	-174.17	-175.08

Obwohl während der Umlagerung zu **78** ein weniger stabilisiertes tertiäres Carbokation auf Kosten eines sekundär benzylichen Kations erzeugt werden muss, ist die Bildung des weniger gespannten Hauptproduktes, das durch die propellerartige Anordnung der Arylreste der sterischen Abstoßung der Methylreste entkommt, deutlich favorisiert. Trotz alledem wurde mit der Isolation des Me₇-TBTQ **40** bewiesen, dass es prinzipiell möglich ist, sterisch stark überfrachtete, sechsfach methylierte TBTQ-Derivate zu erhalten. Im Falle des Me₆-TBTQ **39** wäre eine Umlagerung des primär erzeugten sekundär benzylichen auf ein ausschließlich sekundäres Carbokation vonnöten, um zu der anvisierten doppelten Cyclodehydratisierung in Konkurrenz zu treten, was die Neigung zur Umlagerung merklich reduzieren sollte.

Aufgrund dieser Überlegungen und den durchaus erfolgsversprechenden Ausbeuten für das Me₂-TBTQ **44** wurde letztlich auch die Synthese des Me₆-TBTQ **39** durchgeführt und soll im Folgenden näher erläutert werden.

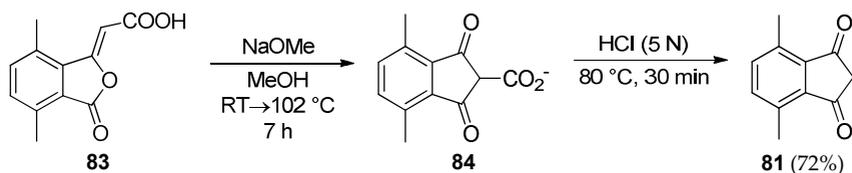
3.1.4 Synthese von Me₆-TBTQ 39 durch doppelte Cyclodehydratisierung

Ebenso wie in den drei vorangegangenen Synthesesequenzen lag der Fokus bei der Darstellung des Me₆-TBTQ 39 auf der dreistufigen Reaktionsfolge aus C-C-Bindungsknüpfung, Reduktion und doppeltem Ringschluss. Neben dem im Kapitel 3.1.3 beschriebenen Benzhydrolderivat 73 musste zuvor allerdings das Indandion 81 hergestellt werden.



Schema 3.18

Hierfür wurde Phthalsäureanhydrid 70 in Anlehnung an eine Vorschrift von *Buckle et al.*^[76] zunächst in einer Perkin-Reaktion mit Essigsäureanhydrid 82 und frisch geschmolzenem Kaliumacetat umgesetzt, sodass die Säure 83 nach Aufarbeitung in 36% Ausbeute vorlag.

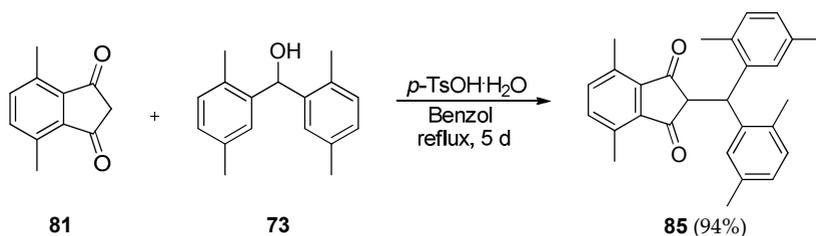


Schema 3.19

Darauf folgte die basenkatalysierte Umlagerung der Säure 83 zum intermediär erzeugten Carboxylat 84, welches durch Behandlung mit heißer Salzsäure zum gewünschten Indandion 81 decarboxylierte und in 72% Ausbeute isoliert werden konnte.

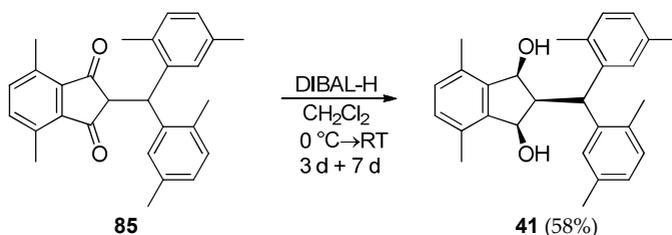
Die darauf folgende Kondensationsreaktion des Indandions 81 mit dem Alkohol 73 wurde ähnlich wie bei der Synthese des Me₂-TBTQs 44 unter Entzug des entstandenen Wassers durchgeführt. In diesem Fall führte die Erhöhung der eingesetzten Gesamtmenge des Alkohols 73 auf 1.5 Äquivalente bezogen auf 81

und eine Reaktionszeit von fünf Tagen zu einer nahezu quantitativen Ausbeute (94%) des Diketons **85**.



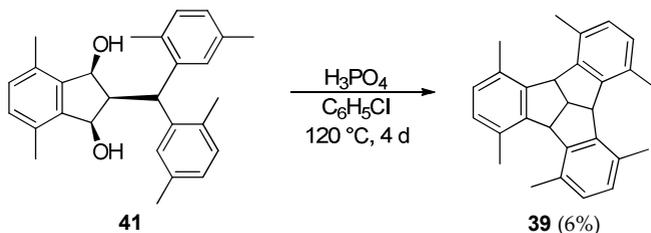
Schema 3.20

Zur Reduktion des Dions **85** zum Dialkohol **41** wurden zunächst 2.8 Äquivalente DIBAL-H bei einer Reaktionszeit von drei Tagen eingesetzt, da sich diese Reaktionsbedingungen in einem Testansatz bewährt hatten und die dünn-schichtchromatographische Kontrolle den vollständigen Verbrauch von **85** anzeigte.



Schema 3.21

Die Analyse des Protonenspektrums des erhaltenen Rohproduktes ergab allerdings, dass eine Mischung des gewünschten Diols **41** und des einfach reduzierten Dions im Verhältnis 1:1.2 vorlag, sodass das Rohprodukt für eine vollständigen Umsetzung der verbliebenen Carbonylfunktionen erneut mit DIBAL-H (1.6 Äquivalente) für sieben Tage zur Reaktion gebracht wurde, um das *all-cis*-Diol **41** letztendlich mit 58% in einer ähnlichen Ausbeute wie das zweifach methylierte Analogon **46** zu erhalten.



Schema 3.22

Zum Abschluss der dreistufigen Reaktionssequenz wurde das Diol **41** unter den klassischen Reaktionsbedingungen für die doppelte Cyclodehydratisierung mit Phosphorsäure in Chlorbenzol umgesetzt und das Me₆-TBTQ **39** nach säulenchromatographischer Vorreinigung und anschließender Abtrennung der Verunreinigungen mittels HPLC in 6% Ausbeute erhalten.

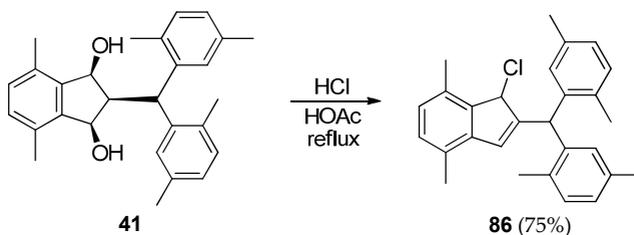
Vergleicht man diesen Wert mit den Ausbeuten für das unsubstituierte TBTQ **13** (11%)^[35] und dem zweifach methylierten TBTQ **44** (23%), welche unter den gleichen Reaktionsbedingungen bei angepassten Reaktionszeiten generiert wurden, so zeigt sich, dass die höhere Nucleophilie der Arylreste, die mit den zusätzlichen Methylgruppen einhergeht und für die gesteigerte Ausbeute des Me₂-TBTQ **44** verantwortlich ist, durch den zunehmenden sterischen Einfluss der weiteren CH₃-Reste weniger gut zum Tragen kommt.

Auch im Falle des Me₆-TBTQ **39** wurden darüber hinaus verschiedene andere Reaktionsbedingungen getestet, deren Ergebnisse in Tabelle 6 zusammengefasst sind.

Tabelle 6: Getestete Reaktionsbedingungen und isolierbare Produkte.

Variante	Reagenz	Lösungsmittel	(Ölbad-) Temperatur [°C]	Reaktionsdauer	Isolierte Substanz
a	PPA	Chlorbenzol	135	3 d	39 (<2%)
b	Amberlyst 15	Benzol	120	4 d	39 (Spuren)
c	AlCl ₃	CH ₂ Cl ₂	0 °C → RT	21.5 h	-
d	HCl	HOAc	reflux	4 h	86 (75%)

Der Austausch von Phosphorsäure gegen Polyphosphorsäure ergab zwar das gewünschte Me₆-TBTQ **39**, allerdings nur mit 2% Ausbeute und in verunreinigter Form (Variante a). Ebenso fand mit Amberlyst 15 als Protonenquelle die doppelte Cyclodehydratisierung statt, das Protonenspektrum des Rohproduktes zeigte jedoch nur verschwindend geringe Mengen von **39** an, sodass auf eine Isolation des Produktes verzichtet wurde (Variante b).



Schema 3.23

Unter den stark sauren Reaktionsbedingungen, die die doppelte Cyclodehydratisierung zum Me₇-TBTQ **40** und dem Umlagerungsprodukt **78** begünstigten, war im Falle des Me₆-TBTQ **39** aufgrund der fehlenden Methylgruppe an der C-2-Position mit einer Eliminierung von Wasser zu rechnen und wurde mit **86** als Produkt einer Eliminierungs-Substitutionssequenz bestätigt (Variante d).

Ebenso wie die zuvor untersuchten methylierten TBTQ-Vertreter zeigt auch das Me₆-TBTQ **39** den typischen degenerierten Signalsatz in den NMR-Spektren, was von der in Lösung im zeitlichen Mittel vorliegenden C_{3v}-Symmetrie zeugt und **39** bereits vor der Aufreinigung neben erheblichen Mengen von Verunreinigungen in den Spektren der Rohprodukte erkennen lässt. Auch bei tieferen Temperaturen (bis 220 K) wurde keine Aufspaltung der entsprechenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet (Tiefemperatur-Spektren siehe Anhang A, Abb. A.2). Die Kristallstruktur von **39** zeigt ähnlich wie beim Me₇-TBTQ **40**, dass sich zwei der Indaneinheiten (**A** und **C**) deutlich aus ihrer Vorzugsgeometrie herausdrehen, sodass sich ihre zwei Methylgruppen räumlich ausweichen können. Indanflügel **B** bleibt weitgehend unbeeinflusst und weicht den beiden angrenzenden CH₃-Gruppen durch eine Abwinkelung nach oben aus. Insgesamt liegt auch hier keine bestimmte Molekülsymmetrie vor.

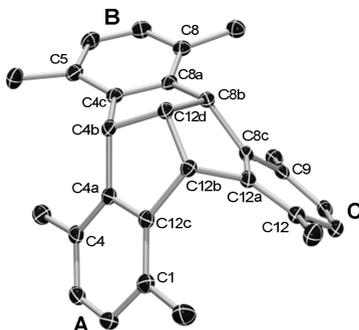


Abb. 3.15 Molekülstruktur von Me₆-TBTQ **39** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Torsionswinkel sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Ausgewählte Torsionswinkel von Me₆-TBTQ **39**.

Indaneinheit		Torsionswinkel [°]	
A		C1-C12c-C4a-C4	-7.25
B	α	C5-C4c-C8a-C8	-0.64
C		C9-C8c-C12a-C12	16.70
A		C4b-C4a-C12c-C12b	-14.70
B	β	C4b-C4c-C8a-C8b	-4.33
C		C8b-C8c-C12a-C12b	29.27
A		C4-C4a-C12c-C12b	170.77
A		C1-C12c-C4a-C4b	167.28
B		C8-C8a-C4c-C4b	-170.24
B	γ	C5-C4c-C8a-C8b	165.26
C		C12-C12a-C8c-C8b	-154.71
C		C9-C8c-C12a-C12b	-159.32

3.1.5 Fazit – Doppelte Cyclodehydratisierung

Die erfolgreiche Synthese der vier buchtmethylierten TBTQs **39**, **40**, **44** und **45** bestätigt, dass sich die von *Kuck et al.*^[35] veröffentlichte doppelte Cyclodehydratisierungsvariante auf „*ortho*“-substituierte Vertreter der Substanzklasse ausdehnen lässt. Interessant ist hierbei ein Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Teilschritte der dreistufigen Darstellungssequenz untereinander, sowie mit den analogen Reaktionen zur Synthese der Stammverbindungen TBTQ **13** und Me-TBTQ **14**. Vor der Synthese der TBTQ-Derivate **39**, **40**, und **45** waren keine „*ortho*“-substituierten Vertreter der Substanzklasse bekannt.

Im Gegensatz zu der von *Winter* und *Nauta*^[69] beschriebenen ausbleibenden Kondensation bei doppelt *ortho*-substituierten Benzhydrolderivaten, liefert die C-C-verknüpfenden Reaktion der *ortho*- bzw. *ortho/meta*-funktionalisierten Alkohole unabhängig von der Anzahl der Methylgruppen der Arylreste überwiegend hervorragende Ergebnisse, wobei der Bedarf an Alkohol für die vollständige Umsetzung des Indandions mit zunehmendem Substitutionsgrad ebenfalls steigt. Generell ist zudem die Tendenz zu erkennen, dass die Umsetzung der an der C-2-Position methylierten Indandione schneller abläuft, als die der unsubstituierten Vertreter.

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen der 2-Benzhydryl-1,3-indandionderivat-Synthese.

TBTQ	2-Benzhydryl- 1,3-indandion	Äquivalente Alkohol	Reaktions- dauer	Ausbeute
TBTQ 13		1.0 Äq	18 h	66% ^[69]
Me-TBTQ 14		1.0 Äq	2 h	90% ^[35]
Me ₂ -TBTQ 44	62	1.1 Äq (1.0 Äq)	4 d (18 h)	47% (76%) ^[69]
Me ₃ -TBTQ 45	58	1.1 Äq	17 h	90%
Me ₆ -TBTQ 39	85	1.5 Äq	5 d	94%
Me ₇ -TBTQ 40	77	1.5 Äq	17 h	86%

Auch die Reduktion der 2-Benzhydrylindandione zu den entsprechenden Diolen zeigt sich unempfindlich gegenüber dem sterischen Einfluss der zusätzlichen Substituenten. Die Diskrepanz der Ausbeuten von >90% für 2-Benzhydryl-2-

methyl-1,3-indandiol-derivate und 50-70% für die an der C-2-Position nicht methylierten Derivate ist der CH-Acidität der letztgenannten Verbindungen und dem daraus resultierenden notwendigen Wechsel von LiAlH_4 auf ein weniger basisches Reduktionsmittel geschuldet. Im unsubstituierten Fall erzielt die Reduktion mit DIBAL-H ähnliche Ausbeuten wie die katalytische Hydrierung mit H_2 /Urushibara-Nickel und empfiehlt sich im direkten Vergleich durch die unkomplizierte Reaktionsführung und Aufarbeitung.^[35]

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen der 2-Benzhydryl-1,3-indandiol-derivat-Synthese.

TBTQ	2-Benzhydryl-1,3-indandiol	Äquivalente Reduktionsmittel	Reaktionsdauer	Ausbeute
TBTQ 13		2.0 Äq (H_2)	1 d	50-70% ^[35]
Me-TBTQ 14		1.0 Äq (LiAlH_4)	3 h	92% ^[35]
Me ₂ -TBTQ 44	46	2.6 Äq (DIBAL-H)	3 d	51%
Me ₃ -TBTQ 45	47	3.5 Äq (LiAlH_4)	4 h	93%
Me ₆ -TBTQ 39	41	4.4 Äq (DIBAL-H)	10 d	58%
Me ₇ -TBTQ 40	42	1.1 Äq (LiAlH_4)	2.5 h	97%

Der Einfluss der zusätzlichen Methylgruppen macht sich erst im letzten Schritt der Reaktionssequenz bemerkbar, wobei sich zwei gegenläufige Trends abzeichnen. Zum einen werden für die beiden zweifach methylierten TBTQs **44** und **45** hervorragende Ausbeuten erzielt, welche im Fall des Me₂-TBTQs **44** mit 23% mehr als doppelt so hoch wie für das Stammsystem **13** ist. Bedingt durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppen liegt eine mögliche Erklärung der verbesserten Ausbeute in der höheren Elektronendichte und der damit verbundenen gesteigerten Nucleophilie des aromatischen Systems. Dass eine äquivalente Steigerung für das Me₃-TBTQ **45** ausbleibt, ist eventuell auf Nebenreaktionen mit dem ungünstig gewählten reaktiveren Lösungsmittel zurückzuführen, wobei hierzu keine weiteren Untersuchungen vorliegen.

Dem gegenüber steht der negative sterische Effekt der Methylgruppen, der für die höher substituierten Vertreter **39** und **40** überwiegt. Der Ringschluss durch elektrophile Aromatensubstitution muss hierbei an einer doppelt *ortho*-substi-

tuierten Position stattfinden, die zwar elektronisch begünstigt, allerdings auch sterisch stark abgeschirmt ist. Zudem kommen sich die CH₃-Reste nach der Cyclisierung paarweise sehr nahe, sodass die einzelnen Indanflügel von der Vorzugsgeometrie abweichen, um die sterische Abstoßung der Substituenten zu minimieren. Während für das Me₆-TBTQ **39** noch zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden, sinkt die Ausbeute des Me₇-TBTQ auf nur 1%, da durch Umlagerung weniger stark beeinträchtigte Strukturen in den Vordergrund treten.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen der TBTQ-Synthese.

TBTQ	Reaktionsbedingungen	Reaktionsdauer	Ausbeute
TBTQ 13	H ₃ PO ₄ /Chlorbenzol	20 h	11% ^[35]
Me-TBTQ 14	H ₃ PO ₄ /Xylol	5-8 h	33% ^[35]
Me ₂ -TBTQ 44	H ₃ PO ₄ /Chlorbenzol	54 h	23%
Me ₃ -TBTQ 45	H ₃ PO ₄ / <i>p</i> -Xylol	22 h	16-19%
Me ₆ -TBTQ 39	H ₃ PO ₄ /Chlorbenzol	4 d	6%
Me ₇ -TBTQ 40	HCl/HOAc	5.5 h	1%

Im Gegensatz zu den beiden Stammverbindungen **13** und **14**, welche durch simples Abkühlen aus der Reaktionsmischung auskristallisieren und somit ohne größeren Aufwand erhalten werden können, ist dieses Verhalten für die in der Aromatenperipherie „*ortho*“-substituierten Verbindungen nicht beobachtbar, sodass zur Isolation der TBTQ-Derivate **39**, **40**, **44** und **45** die chromatographische Trennung der Rohprodukte vonnöten ist. Generell sind die aromatisch methylierten TBTQs besser löslich und besitzen niedrigere Schmelzpunkte (**39**: 202-203 °C, **40**: 168-169 °C, **44**: 230 °C, **45**: 163-165 °C,) als ihre unsubstituierten Analoga (**13**: 390-391 °C und **14**: 244 °C).^[35]

Die sterische Abstoßung paariger Buchtsubstituenten der einzelnen TBTQ-Derivate wurde in Zusammenhang mit der jeweiligen Synthese in den entsprechenden Abschnitten anhand der Kristallstrukturen thematisiert. Interessant ist aber auch eine Betrachtung des Packungsverhaltens der einzelnen Verbindungen. Die schalenförmige Gestalt des TBTQ-Grundgerüsts bietet beste Voraussetzungen für eine konvex-konkave Anordnung und resultiert für **13** und **14** in unidirektionalen säulenförmigen Stapeln mit einem Packungsabstand von

4.75 Å bzw. 5.95 Å, wobei benachbarte Moleküle innerhalb eines Stapels von **14** perfekt ekliptisch angeordnet sind, während in **13** eine leichte Drehung (6°) um die molekulare C_{3v} -Achse vorliegt.^[31,33] Neben einem einzigen weiteren, „meta“-verbrückten TBTQ-Derivat^[48] liegt eine ähnlich perfekte Anordnung auch für das Me_2 -TBTQ **44** vor, wobei der Packungsabstand innerhalb der Stapel mit 4.65 Å sogar etwas geringer als für **13** ist. Allerdings sind die Stapel nicht unidirektional ausgerichtet, sondern je zwei benachbarte Stränge der Einheitszelle weisen paarweise in entgegengesetzte Richtungen.

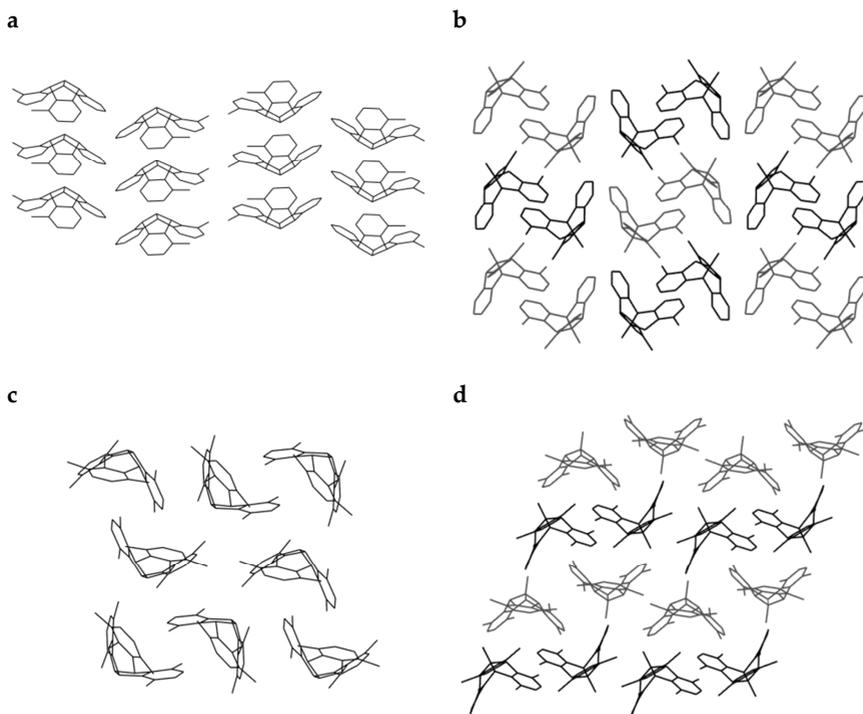


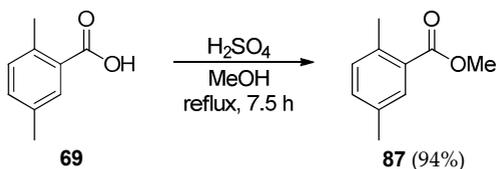
Abb. 3.16 Packungsdiagramme von a) Me_2 -TBTQ **44** (Ansicht parallel zur c-Achse), b) Me_3 -TBTQ **45**, c) Me_6 -TBTQ **39** und d) Me_7 -TBTQ **40** im Kristall (Ansicht von b-d parallel zur a-Achse) Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

In den anderen drei Kristallpackungen ist dergleichen nicht zu beobachten. Für Me_3 -TBTQ **45** und Me_6 -TBTQ **39** liegen jeweils zwei Moleküle in einer konkav-konkaven Anordnung vor, während sich für das Me_7 -TBTQ **40** konvex-konvexe Paarungen ausbilden.

3.1.6 Synthese von Me₆-TBTQ **39** durch dreifache Cyclisierung

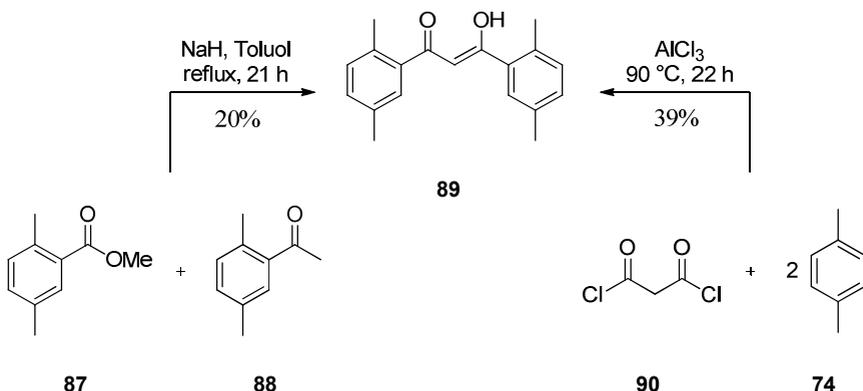
TBTQs, welche an der zentralen Position (C-12d) keinen Substituenten tragen, sind sowohl durch doppelte Cyclodehydratisierung als auch durch dreifache Cyclisierung im entscheidenden Schritt darstellbar, wobei letztere eine vielfach höhere Ausbeute für das Stammsystem liefert.^[35,37] Aufgrund dessen wurde die Übertragbarkeit dieser Variante auf die Darstellung des sechsfach methylierten TBTQs **39** getestet.^[77]

Zu Beginn der ebenfalls dreistufigen Reaktionssequenz steht eine Knoevenagel-Kondensation zwischen Dibenzoylmethan und Benzaldehyd.^[37] Die direkte Darstellung von Dibenzoylmethan und seinen aromatisch substituierten Derivaten erfolgt meist durch gekreuzte Claisen-Kondensation der entsprechenden Acetophenon- und Benzoessäureester-Ausgangsverbindungen und variiert in der Wahl der verwendeten Base und des Lösungsmittels.^[78-81]



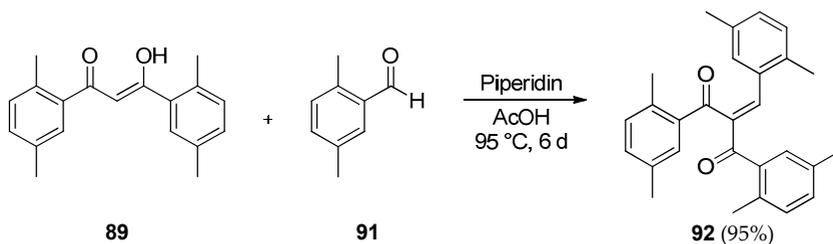
Schema 3.24

Der hierfür benötigte Ester **87** wurde ausgehend von 2,5-Dimethylbenzoesäure **69** in Anlehnung an eine Vorschrift von *Baell et al.*^[82] synthetisiert, wobei durch eine höhere Verdünnung, 2,5fache Menge der Säure sowie annähernd doppelte Reaktionszeit die Ausbeute von 70% auf 94% gesteigert werden konnte. Die gekreuzte Claisen-Kondensation des Esters **87** mit dem Keton **88** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von *Choshi et al.*^[78] unter Verwendung von Natriumhydrid als Deprotonierungsreagenz und lieferte **89** in relativ niedriger Ausbeute von lediglich 20%. Bei Nutzung von Natriummethanolat als Base in einer Mischung aus Methanol und THF konnten lediglich Spuren des gewünschten Diketons **89** nachgewiesen werden.^[i.Anl.81]



Schema 3.25

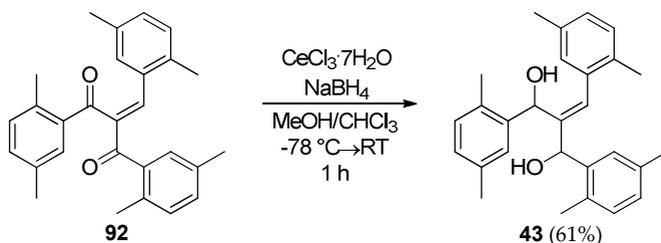
Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von 1,3-Dibenzoylmethan-Verbindungen beruht auf einer zweifachen Friedel-Crafts-Acylierungsreaktion von doppelten Säurechloriden mit dem entsprechend substituierten aromatischen System.^[83,84] Malonsäuredichlorid **90** wurde hierfür in *p*-Xylol **74** als Reagenz und Lösungsmittel zusammen mit Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht und nach Aufarbeitung das Diketon **89** in einer Ausbeute von 39% erhalten.



Schema 3.26

Die Knoevenagel-Kondensation des zuvor synthetisierten Dibenzoylmethans **89** mit 2,5-Dimethylbenzaldehyd (**91**) erfolgte mit katalytischen Mengen Piperidin in Essigsäure und lieferte das Benzylidenpropandion **92** in nahezu quantitativer Ausbeute (95%). Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das entstandene Wasser durch zeitweilige Destillation eines Teils des Lösungsmittels und erneute Zugabe von Essigsäure und Piperidin aus der Reaktionsmischung entfernt. Hopf *et al.*^[37] berichten für die Umsetzung ähnlicher Systeme mit Piperidin/Hexansäure in Toluol Ausbeuten von 66-72%, bzw. mit Piperidin in Acetonitril 66-85%.

Das doppelte Michael-System von **92** erfordert im darauf folgenden Schritt eine selektive Reduktion der Carbonylgruppen unter Erhalt der Doppelbindungen. Herkömmliche Reduktionsmittel wie LiAlH_4 (7%),^[85] DIBAL-H (~14%) oder NaBH_4 lieferten hierbei das benötigte 1,2-Reduktionsprodukt gar nicht oder nur in extrem geringen Ausbeuten und stets in Kombination mit dem Produkt der 1,4-Reduktion.

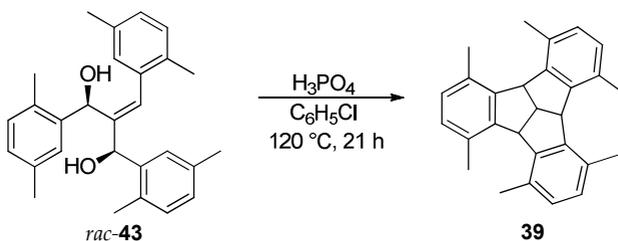


Schema 3.27

Diese unerwünschte Nebenreaktion konnte letztendlich durch den Einsatz einer Mischung aus Certrichlorid-Heptahydrat und Natriumborhydrid in Methanol unterdrückt werden, wobei zur Verbesserung der Löslichkeit von **92** außerdem Chloroform nötig war und der Dialkohol **43** (R,R/S,S-Isomer) in 61% Ausbeute erhalten wurde. Ein zweites dazu diastereomeres Enantiomerenpaar (R,S/S,R-Isomer) lag ebenfalls vor, konnte allerdings nicht in Reinsubstanz isoliert werden. Der positive Einfluss der Ce^{3+} -Ionen beruht laut einer Studie von *Gemal* und *Luche*^[86] weniger auf der Komplexierung der Kationen durch den Carbonylsauerstoff, die in protischen Lösungsmitteln nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vielmehr erhöht die Komplexierung der Ce^{3+} -Ionen durch das alkoholische Lösungsmittel dessen Acidität und begünstigt damit die Bildung von Alkoxyborhydrid-Spezies, die wiederum nach dem HSAB-Prinzip als härteres Reagenz gelten und den Angriff an der harten 1,2-Position des Michael-Systems favorisieren.

Auch *Hopf* und *Markopoulos*^[33,37] verwenden die Luche-Reduktion für ähnliche Verbindungen, jedoch sieht deren Vorschrift die Umsetzung des Dions in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Dichlormethan vor. Es werden kombinierte Ausbeuten der diastereomeren Dialkohole von 74-92% erzielt, wobei keine generelle Präferenz bezüglich eines Diastereomers (R,S/S,R bzw. R,R/S,S) beobachtet wird und auch das Verhältnis der beiden Isomere variiert.

Markopoulos^[33] untersuchte außerdem die relative Konfiguration der Diole mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse sowie NMR und identifizierte ein charakteristisches Signalmuster, das eine NMR-spektroskopische Unterscheidung der beiden Isomere möglich macht. Das R,S/S,R-Diastereomer besitzt zwei nahe, manchmal überlappende Signale der Hydroxylprotonen (~2 ppm), während die entsprechenden Signale des R,R/S,S-Isomers ca. 1 ppm getrennt voneinander liegen und generell zu tieferem Feld verschoben sind (~3-4 ppm). Des Weiteren ist das olefinische Proton des R,S/S,R-Diastereomers (ca. 7 ppm) im Vergleich zum R,R/S,S-Isomer (ca. 6 ppm) um ca. 1 ppm tieffeldverschoben. Die erhaltenen ¹H-NMR Daten der beiden Diastereomere von **43** zeigen ebenfalls diesen Trend, sodass der in Reinsubstanz isolierte Dialkohol als das R,R/S,S-Isomer identifiziert wurde.



Schema 3.28

Der dreifache Ringschluss zum Me₆-TBTQ **39** erfolgte unter klassischen Cyclodehydratisierungsbedingungen mit Phosphorsäure in Chlorbenzol. Allerdings wurde **39** nach säulenchromatographischer Vorreinigung und Abtrennung der verbliebenen Verunreinigungen mittels HPLC nur mit einer Ausbeute von 2% isoliert. Auch ein Wechsel von Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure hatte keine Verbesserung des Ergebnisses zur Folge.

Hopf *et al.*^[37] erzielten unter vergleichbaren Bedingungen für das unsubstituierte TBTQ **13** eine Ausbeute von 32%. Der deutlich verringerte Wert für das sechsfach methylierte Analogon **39** belegt einmal mehr den negativen sterischen Einfluss der zusätzlichen Substituenten. Da für die Produktbildung in diesem Fall nicht nur zwei, sondern drei Cyclisierungen auf Positionen erfolgen müssen, welche von zwei *ortho*-Substituenten flankiert sind, schlägt sich der negative sterische Einfluss noch stärker zu Buche als bei der doppelten Cyclodehydratisierung.

Deshalb wurde bei der in Abb. 3.17 gezeigten Variante A bewusst die gleichzeitige Bromierung der beiden unterschiedlichen Positionen in Kauf genommen. Die radikalische Reaktion wurde sowohl mit *N*-Bromsuccinimid als auch mit elementarem Brom, sowie mit den Radikalstartern BPO oder AIBN bzw. ohne Initiator durch Bestrahlung mit einer 500 W Lampe durchgeführt. Der vollständige Verbrauch von **45** wurde jeweils dünn-schichtchromatographisch detektiert. Das Auftreten einer erheblichen Menge neuer Spots zeigte die Bildung eines Produktgemisches an, welches nach Aufarbeitung durch die ¹H-NMR Spektren der Rohprodukte bestätigt wurde. In keinem der Fälle konnte allerdings ein definierte Substanz isoliert werden.

Die Alternative der Oxidation (Abb. 3.17, Variante B) der Methylgruppen stellt eine ebenso große synthetische Herausforderung dar wie deren Bromierung. Eine Vielzahl von Publikationen beschäftigt sich mit der Reaktion von Alkylaromaten zu Carbonylverbindungen, wobei überwiegend die Konversion primärer Alkylreste zu Ketonen oder von Methylgruppen zu den entsprechenden Aldehyden bzw. Säuren im Fokus steht, jedoch weniger die Unterscheidung der unterschiedlichen Positionen.^[87-90] Da in den meisten Fällen der genaue Reaktionsmechanismus ungeklärt bleibt und davon ausgegangen werden kann, dass die Oxidation durch eine Reihe von Elektronenübertragungsprozessen vonstatten geht, ist die Stabilität der intermediär erzeugten Radikale bzw. Kationen ausschlaggebend für die Produktbildung und eine Reaktion der Brückenkopffpositionen wahrscheinlich.^[91]

Um das Verhalten methylierter TBTQs unter oxidativen Bedingungen zu testen, wurde Me₃-TBTQ **45** mit ausgewählten Oxidationsmitteln zur Reaktion gebracht. In Anlehnung an Literaturvorschriften zur Oxidation von einfachen Methylarenen zu Aldehyden erfolgte die Umsetzung von **45** mit PCC in Acetonitril,^[87] (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ in Essigsäure^[88] und Cu(OAc)₂/FeSO₄·7H₂O/Na₂S₂O₈/DMSO in Acetonitril/Wasser,^[89] wobei im letzten Fall die dünn-schichtchromatographische Kontrolle den vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigte, jedoch mit PCC und (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ nahezu keine Umsetzung erkennbar war. Zur Kontrolle wurden ¹H-NMR Spektren der nach Aufarbeitung erhaltenen Rohproduktgemische aufgenommen, jedoch zeigte keines davon Hinweise auf das Vorhandensein einer Aldehydfunktion, deren Signale in dem charakteristischen Verschiebungsbereich von ca. 9.0-11.0 ppm auftreten sollten.^[92] Desweiteren wurde **45** mit KMnO₄ in Pyridin/H₂O^[90] umgesetzt. Unter den gewählten Reak-

tionsbedingungen erzielten *Závada et al.* sehr gute Ergebnisse bei der Oxidation der vier bzw. sechs Methylgruppen von 1,4,5,8-Tetramethyltritycenen **96a** bzw. 1,4,5,8,13,16-Hexamethyltritycenen **96b** zu den entsprechenden Säuren **97a/b**, während die zwei tertiären CH-Einheiten unangetastet bleiben.

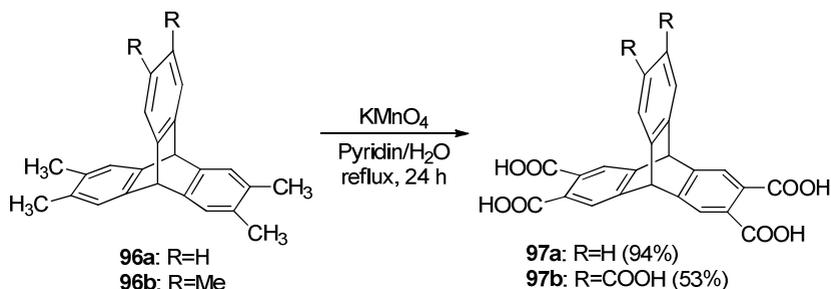


Abb. 3.18 Oxidation der methylierten Triptycenderivate **96a/b** zu den entsprechenden Säuren **97a/b**.

Dies ist auf die Rigidität des Molekülgerüsts und der daraus resultierenden Ausrichtung der Orbitale an den Brückenkopffpositionen senkrecht zu den π -Orbitalen der Aren-Einheiten zurückzuführen, was eine Stabilisierung der erwarteten kationischen bzw. radikalischen Zwischenstufe unmöglich macht. Gegenteiliges ist für das Me_3 -TBTQ **45** der Fall, sodass tatsächlich der Dialkohol **98** anstelle der Disäure **95** als einziges definiertes Produkt mit einer Ausbeute von 19% isoliert wurde.

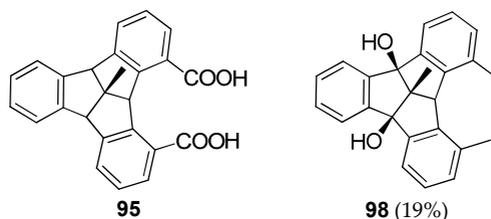


Abb. 3.19 Disäure **95** und Dialkohol **98**.

Nach Erhöhung des verwendeten KMnO_4 -Anteils konnte allerdings kein definiertes organisches Produkt mehr isoliert werden.

Die vorgestellten fehlgeschlagenen Bestrebungen zur Funktionalisierung der Methylgruppen des Me_3 -TBTQ **45** erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit

in Bezug auf die getesteten Reaktionsbedingungen, untermauern jedoch die gesteigerte Komplexität des Systems und die damit einhergehenden Schwierigkeiten.

3.1.8 Versuch der Synthese eines Cyanomethyl-substituierten TBTQ-Derivats

Alle bisherigen Bemühungen zielten auf eine paarweise Funktionalisierung der inneren Buchtpositionen des TBTQs als Voraussetzung für eine spätere Überbrückung derselben mittels McMurry-Reaktion, Ringschlussmetathese oder ähnlichem ab. Die von *Hopf et al.*^[37] publizierte TBTQ-Synthese via dreifacher Cyclisierung im entscheidenden Schritt bietet prinzipiell auch die Möglichkeit selektiv C_3 -symmetrische TBTQs zu erzeugen, deren Buchten jeweils an alternierenden Positionen einfach substituiert sind und eröffnet somit einen alternativen Zugang zur Verbrückung der TBTQs, etwa durch Friedel-Crafts-Acylierung oder Flash-Vakuum-Pyrolyse geeigneter Säure(chlorid)- oder Acetylen-substituierter Vorstufen.^[93-97]

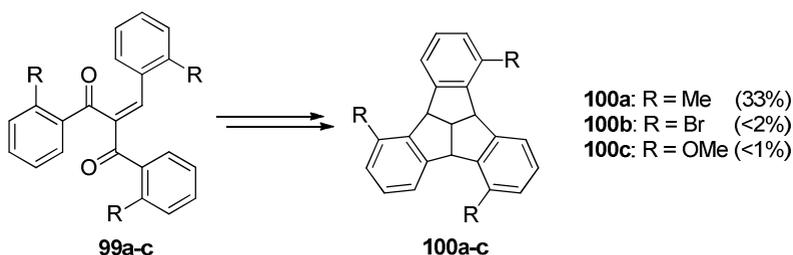


Abb. 3.20 Bildung C_3 -symmetrischer TBTQs **100a-c**.^[37]

Die elektrophile Aromatensubstitution erfolgt hierbei im Gegensatz zu der in Kapitel 3.1.6 vorgestellten Synthese an frei zugänglichen Positionen der Arylreste, was sich positiv auf die Produktbildung auswirken sollte. Tatsächlich beläuft sich die Ausbeute im dreifach methylierten Fall auf 33%.^[37] Die Ergebnisse für andere Funktionalitäten sind allerdings ähnlich niedrig (Br: <2%; OMe: <1%)^[37] wie für das Me_6 -TBTQ **39** (2%), sodass die Darstellung eines dreifach Acetylen-substituierter TBTQs ausgehend von **100b** durch Kreuzkupplung wenig praktikabel erscheint.

Die zweite alternative Verbrückungsvariante mittels Friedel-Crafts-Acylierung erfordert eine Säurechlorid-Vorstufe. Deren Synthese wurde über einen Nitrilvorläufer auf unterschiedliche Weise versucht.

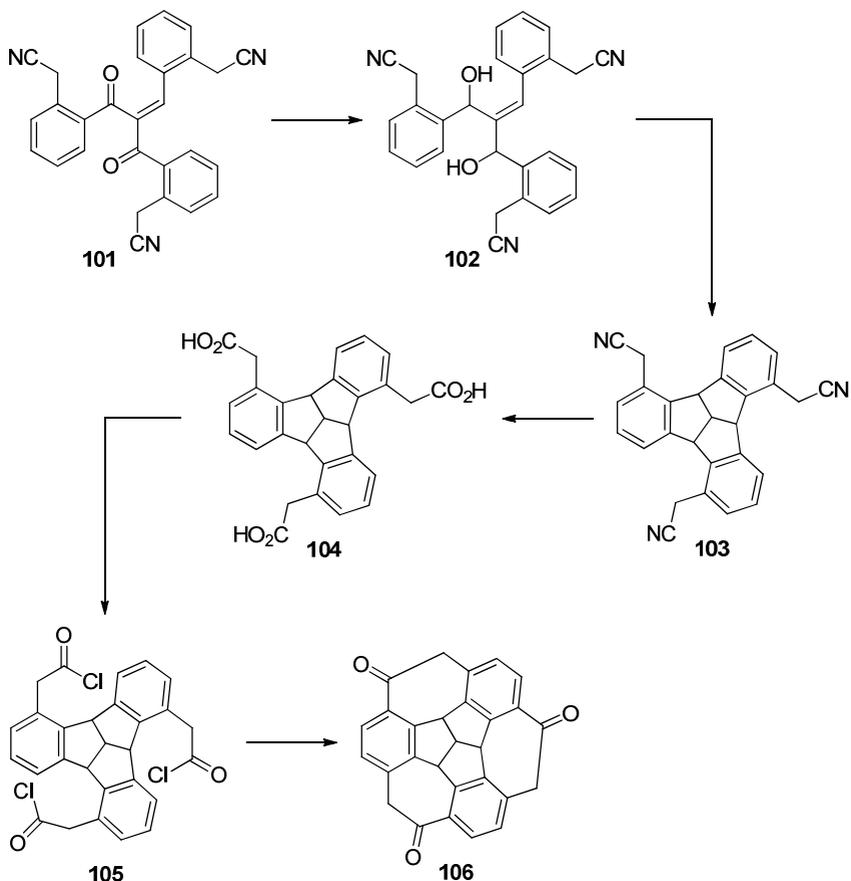


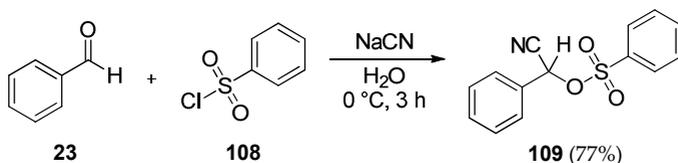
Abb. 3.21 Vorgeschlagene Bildung eines Cyanomethyl-substituierten TBTQs **103** als Zwischenstufe auf dem Weg zu einem verbrückten TBTQ **106** durch Friedel-Crafts-Acylierung.

Aufgrund der guten Ausbeute von **100a** wurde zunächst getestet, ob sich eine nachträgliche Funktionalisierung der Methylgruppen durch radikalische Bromierung (NBS, AIBN) zur Darstellung von geeignetem Ausgangsmaterial realisieren lässt, wobei die gleichzeitige Reaktion der reaktiveren Brückenkopfpositionen in Kauf genommen werden musste. Ähnlich wie in Abschnitt 3.1.7 zeigte sich allerdings auch hier, dass eine selektive Monobromierung der CH_3 -Reste sowie der Brückenkopfpositionen nicht möglich war und eine nicht trennbare Mischung aus unterschiedlichen Bromierungsprodukten entstand. Des Weiteren schlug auch die Bromierung des methylierten Diketons **99a** fehl, die als

alternativer Zugang zum Cyanomethyl-substituierten TBTQ **103** angedacht war, dessen Brückenkopfpositionen durch die frühe Bromierung im Gegensatz zu der ersten Variante unangetastet bleiben. Beide Ansätze wurden von Rachel Knott im Rahmen ihrer Masterarbeit getestet.^[98]

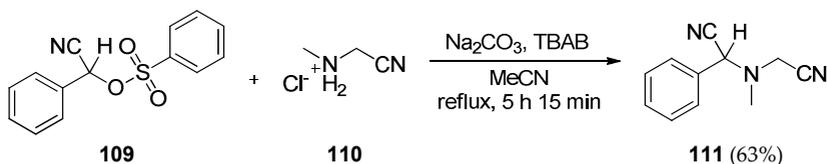
Da die nachträgliche Einführung der Nitrilgruppen an der Darstellung der bromierten Vorläufer scheiterte, wurde als letzte Alternative die direkte Synthese des cyanomethylierten Diketons **101** ausgehend von entsprechend funktionalisierten Ausgangsverbindungen getestet.

Um die Reaktivität der Cyanomethyl-Reste in Bezug auf die Bedingungen der C-C-verknüpfenden Reaktion, sowie Reduktion und dreifachen Ringschluss zu überprüfen, sollte zunächst nur eine der drei Benzoleinheiten mit der besagten Einheit versehen werden. Hierfür bot sich der Cyanomethyl-substituierte Aldehyd **107** an, dessen fünfstufige Synthese ausgehend von Benzaldehyd **23** zwar literaturbekannt ist, allerdings zeigte die Durchführung der Synthesesequenz, dass zur Isolation der Zwischenprodukte einige Anpassungen nötig waren.^[99-101]



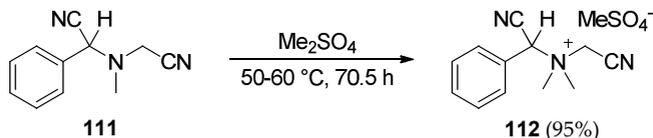
Schema 3.29

Die Darstellung des Benzolsulfonsäureesters **109** erfolgte durch Umsetzung von Benzaldehyd **23** mit Benzolsulfonsäurechlorid **108** und Natriumcyanid.^[99] Im optimalen Fall sollte sich während der Reaktion ein filtrierbarer Feststoff bilden, was allerdings nur in einem von drei Ansätzen beobachtbar war. Das in den anderen Fällen vorliegende Öl kristallisierte erst nach längerer Standzeit bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Zur Reinigung des so erhaltenen Feststoffes wird dieser laut Literatur in einer Mischung von Aceton/Ethanol/Diethylether (2:2:1) gelöst und durch Zugabe von Eis als Öl abgeschieden, welches bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Diese Beobachtung bestätigte sich allerdings ebenfalls nicht. Zur Reinigung des Rohproduktes wurden die Kristalle deshalb mit Ethanol gewaschen und so von den anhaftenden Verunreinigungen abgetrennt.



Schema 3.30

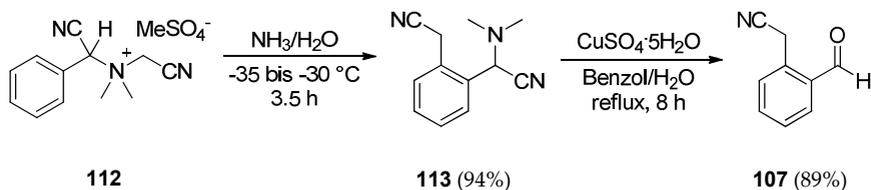
Nucleophile Substitution des Esters **109** mit Methylaminoacetonitril-Hydrochlorid **110** erzeugte das Aminonitril **111**, welches laut Literatur durch Destillation im Vakuum zu reinigen ist und mit 80% Ausbeute erhalten wird.^[100] Eigene Destillationsversuche ergaben allerdings, dass sich ein Großteil des eingesetzten Rohproduktes bei ähnlichen Destillationsbedingungen bereits zersetzte und die erhaltenen Fraktionen außerdem noch Verunreinigungen aufwiesen. Deshalb wurde in weiteren Ansätzen eine säulenchromatographische Isolation vorgezogen und die Ausbeute von **111** von ursprünglich 35 auf 63% verbessert.



Schema 3.31

Die Methylierung des Aminonitrils **111** erfolgte mit Dimethylsulfat als Reagenz und Lösungsmittel. Aufgrund der akuten Toxizität von Me_2SO_4 wurde auf die laut Literatur durchgeführte frische Reinigung des Reagenzes verzichtet. Die Ausbeute von 95% belegt, dass hieraus keine Verschlechterung des Ergebnisses resultiert.

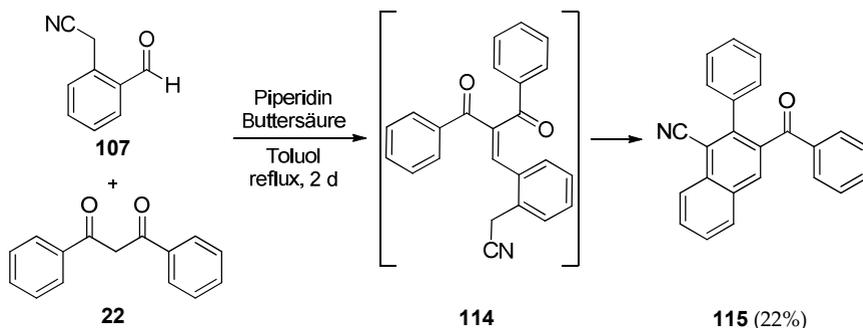
Das Methylsulfat **112** wurde bei tiefen Temperaturen mit Ammoniakwasser umgesetzt. Das durch Deprotonierung *in situ* erzeugte Ylid lagerte hierbei zu **113** um und wurde nach Aufarbeitung in literaturähnlicher Ausbeute von 94% erhalten.^[100]



Schema 3.32

Im letzten Schritt der fünfstufigen Synthese erfolgte die Entschützung des Umlagerungsprodukts **113** zum Cyanomethyl-substituierten Aldehyd **107**. Abweichend von der Literaturvorschrift wurde eine vollständige Umsetzung erst durch Erhöhung der Reaktionszeit von fünf auf acht Stunden und des eingesetzten Kupfersulfates von zwei auf 2.4 Äquivalente detektiert, wobei der Aldehyd **107** nach säulenchromatographischer Reinigung in 89% Ausbeute anfiel.^[100]

107 und Dibenzoylmethan **22** wurden für die Knoevenagel-Kondensation in Anlehnung an eine Vorschrift von *Hopf et al.*^[37] mit katalytischen Mengen Piperidin und Buttersäure in Toluol zur Reaktion gebracht und das bei der Reaktion entstandene Wasser über eine mit Molekularsieb (4 Å) gefüllte Soxhlet-Apparatur entfernt.



Schema 3.33

Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung wurde allerdings nicht das gewünschte Diketon **114**, sondern das Naphthonitril **115** in 22% Ausbeute isoliert. Demnach findet zwar zunächst die Reaktion zu **114** statt, jedoch

kann anschließend an der benzylic Position deprotoniert werden und das Carbanion nucleophil an einer der beiden Carbonylfunktionen angreifen, sodass nach Eliminierung von Wasser die Naphthyleinheit entsteht.

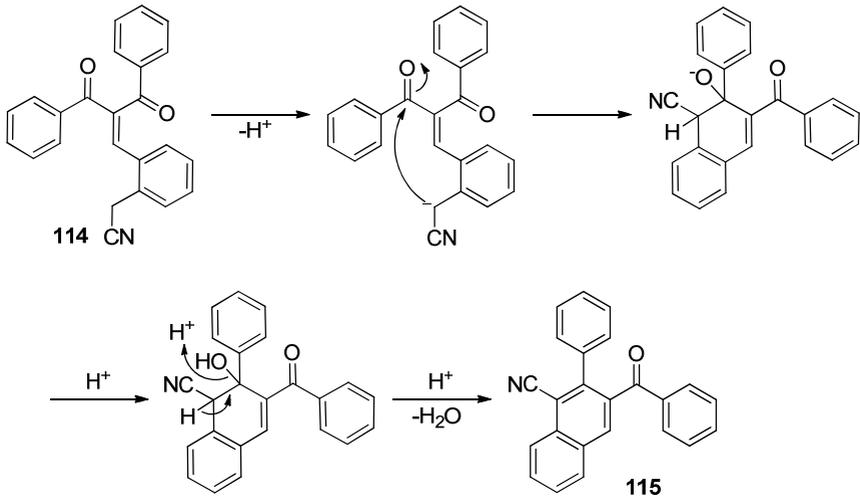


Abb. 3.22 Bildungsmechanismus des Naphthonitrils **115** ausgehend vom cyanomethylierten Diketon **114**.

Ähnliche Ringschlussreaktionen sind auch für den Fall denkbar, dass der Cyanomethyl-Rest mit dem Dibenzoylmethan bei der Knoevenagel-Reaktion eingebracht wird, weshalb auch dieser synthetische Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

3.2 Benzodiphenanthrenotriquinacen

Die Ausführungen der vorangegangenen Kapitel verdeutlichen, dass die Darstellung mit C₂-Einheiten verbrückter Tribenzotriquinacene ausgehend von „ortho“-substituierten Derivaten prinzipiell möglich erscheint, da es gelungen ist, die Buchtpositionen mit Methylgruppen zu besetzen. Allerdings belegen die Ausbeuten der Cyclisierung, die im Vergleich zu den ohnehin niedrigen Ergebnissen des Stammsystems teilweise noch geringer ausfallen, dass der mehrfache Ringschluss mit zunehmender Substituentenzahl und der damit einhergehenden sterischen Abstoßung der benachbarten Gruppen immer ungünstiger wird. Es wurde nicht untersucht, welchen Einfluss Substituenten haben, die in ihrer räumlichen Ausdehnung variieren, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass größere Reste, wie für eine spätere Verbrückung benötigt, zumindest keine besseren Ausbeuten liefern. Eine effektive nachträgliche Funktionalisierung der CH₃-Reste, um diese für die Verbrückung zu aktivieren, gestaltet sich aufgrund der strukturellen Gegebenheiten ebenfalls schwierig.

Abhilfe könnte ein alternatives System schaffen, welches anstelle der substituierten Benzoleinheiten Phenanthrenreste trägt, die in Bezug auf ihre räumliche Ausdehnung in die Buchtregion vergleichbar mit CH₃-Einheiten sind.

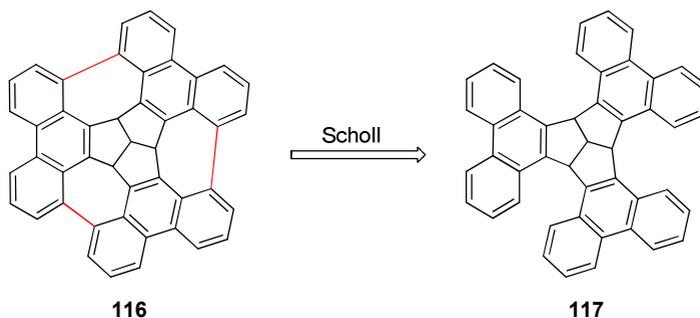


Abb. 3.23 Dreifacher Ringschluss von TPTQ **117** durch Scholl-Reaktion.

Neben der im Vergleich zu Benzol gesteigerten Reaktivität von Phenanthren in elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen besitzt das Triphenanthrenotriquinacen (TPTQ) **117** überdies den Vorteil, dass eine zusätzliche Funktionalisierung als Voraussetzung für die Überbrückung der Buchten nicht zwingend notwendig ist. Die oxidative intramolekulare Cyclodehydrierung von Aryl-Einheiten unter Knüpfung neuer C-C-Bindungen kommt ohne dergleichen

aus und ermöglicht so einen direkten Zugang zum verbrückten System in **116**.^[102-104]

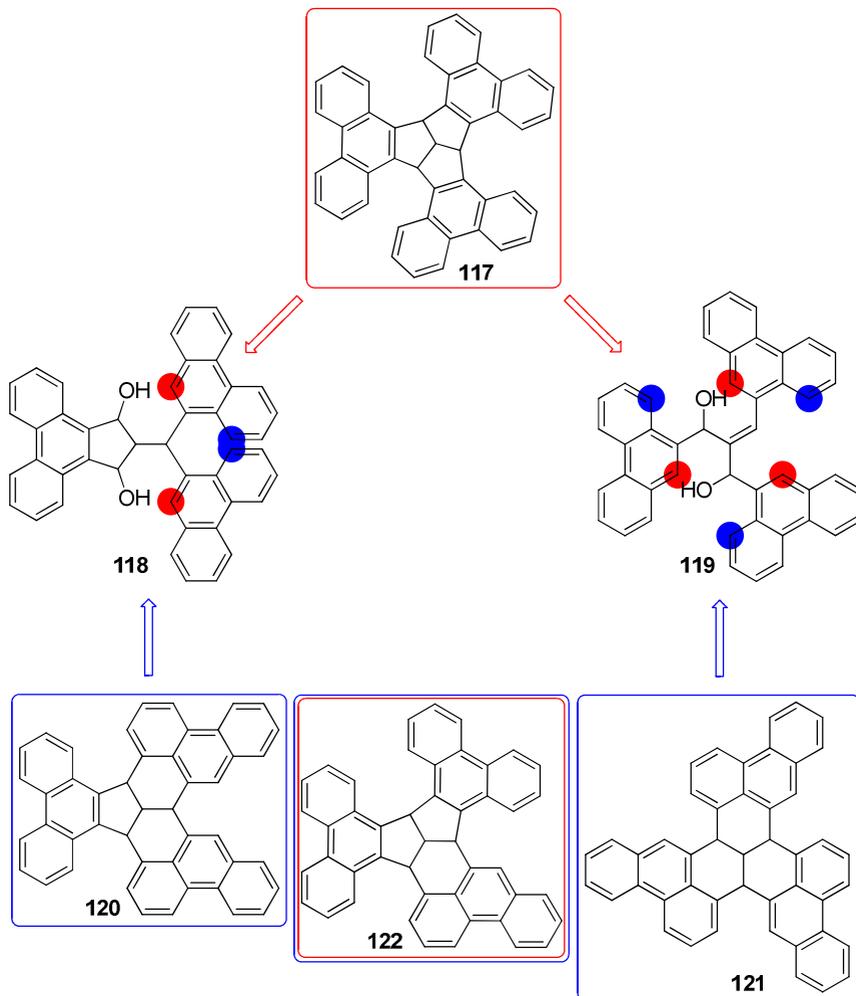


Abb. 3.24 Doppelter bzw. dreifacher Ringschluss zu TPTQ **117**, sowie weitere denkbare Cyclisierungsprodukte **120**, **121** und **122**. Die rot bzw. blau markierten Positionen reagieren bei der Cyclisierung.

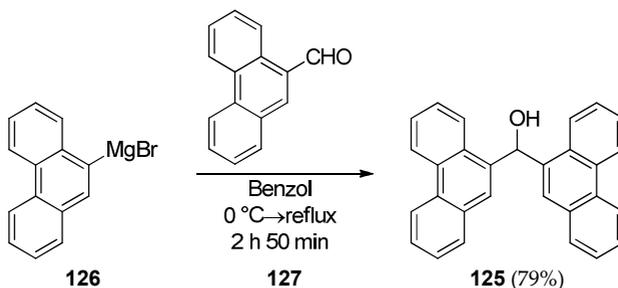
Betrachtet man den retrosynthetischen Ansatz in Abb. 3.24, so wird deutlich, dass der nucleophile Angriff der Arylreste auf die intermediär erzeugten Kationen für die erfolgreiche Synthese des TPTQs **117** stets von der C-10-Position

des Phenanthrens aus erfolgen muss (Abb. 3.24; roter Pfad). Diese sollte aufgrund der besseren Resonanzstabilisierung der dabei gebildeten σ -Komplexe gegenüber der C-8-Position bevorzugt sein, deren Angriff die Bildung von sechsgliedrigen Ringen zur Folge hätte.^[102] Die Kohlenwasserstoffe **120** und **121**, welche durch Reaktion der ungünstigeren Position (blauer Pfad) bzw. **122**, das durch Kombination der beiden Angriffswege erhalten wird, sind ebenfalls in Abb. 3.24 dargestellt.

Um das Reaktionsverhalten der Phenanthrylreste bei der doppelten bzw. dreifachen Cyclisierung zu testen, wurde aufgrund der Beobachtung, dass mit zunehmender Anzahl der paarigen Substituenten die Ringschlussreaktion zurückgedrängt wird, auf den vollständigen Austausch aller Benzyleinheiten verzichtet und als erstes Zielmolekül das Benzodiphenanthrenotriquinacen (BDPTQ) **123** gewählt.

3.2.1 Versuch der Synthese von Benzodiphenanthrenotriquinacen **123** durch doppelte Cyclisierung

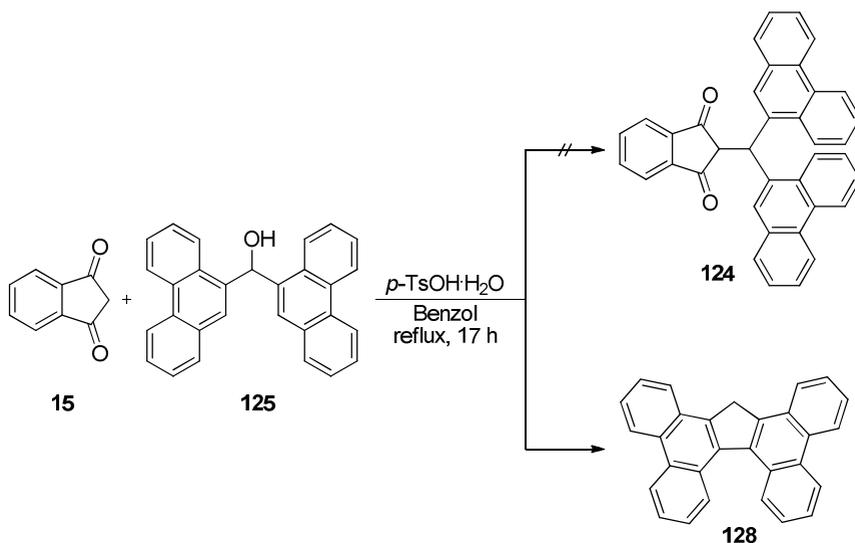
In Analogie zu den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen C-C-verknüpfenden Reaktionen, bei denen jeweils ein Diphenylmethanolderivat mit dem entsprechenden Indandion umgesetzt wurde, um die dreistufige Synthesesequenz für die methylsubstituierten TBTQs einzuleiten, sollte auch zu Beginn dieser Synthese die direkte Darstellung des Diketons **124** aus Diphenanthrylmethanol **125** und dem Indandion **15** stehen.



Schema 3.34

Die Darstellung des Alkohols **125** erfolgte nach einer geringfügig abgeänderten Vorschrift von *Bergmann* und *Israellashvili*^[105] durch Reaktion des Grignard-

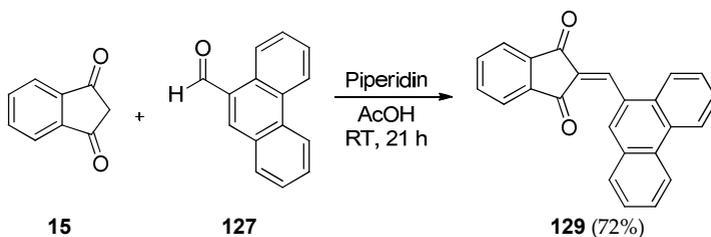
Reagenzes **126** mit 9-Phenanthrenaldehyd (**127**), sodass **125** mit 79% in deutlich gesteigerter Ausbeute isoliert werden konnte. Die weitere Umsetzung von **125** mit dem Indandion **15** unter den bewährten Reaktionsbedingungen erzeugte jedoch nicht das Diketon **124** als Ergebnis einer intermolekularen C-C-verknüpfenden Reaktion, sondern das Tetrabenzofluorenderivat **128**. Die durchgeführte Säulenchromatographie lieferte **128** allerdings nicht in Reinsubstanz, sodass auf die exakte Bestimmung der Ausbeute verzichtet wurde. Dünnschichtchromatographie und $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Rohproduktes belegen allerdings, dass **128** bei der Reaktion als Hauptkomponente entsteht.



Schema 3.35

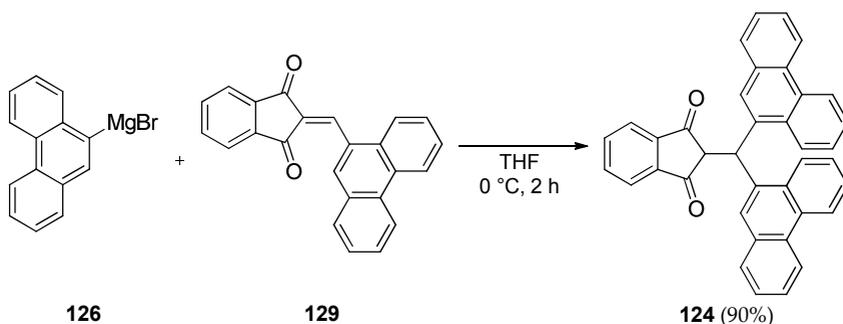
Die intramolekulare Stabilisierung des durch Protonierung und Wassereliminierung erzeugten sekundären Kations des Alkohols **125** führt zum Tetrabenzofluorenderivat **128** und dient zudem als erster Hinweis auf die gesteigerte Reaktivität der Phenanthrylreste bei der elektrophilen Aromatensubstitution im Vergleich zu Benzyleinheiten, da eine derartige Nebenreaktion bei den vorangegangenen Synthesen in keinem Fall beobachtet wurde.

Winter und Nauta^[69] schlagen für den Fall, dass eine direkte Kondensation von Alkohol und Indandionderivat ausgeschlossen ist, einen Umweg über das Knoevenagel-Produkt des Indandions mit dem entsprechenden Aldehyd vor.



Schema 3.36

Hierzu wurde **15** mit 9-Phenanthrenaldehyd (**127**) und katalytischen Mengen Piperidin in Eisessig umgesetzt und der ausgefallene Feststoff durch säulenchromatographische Aufarbeitung von nicht umgesetzten Spuren des Aldehyds befreit. Das Kondensationsprodukt **129** konnte mit 72% in einer zufriedenstellenden Ausbeute isoliert werden.

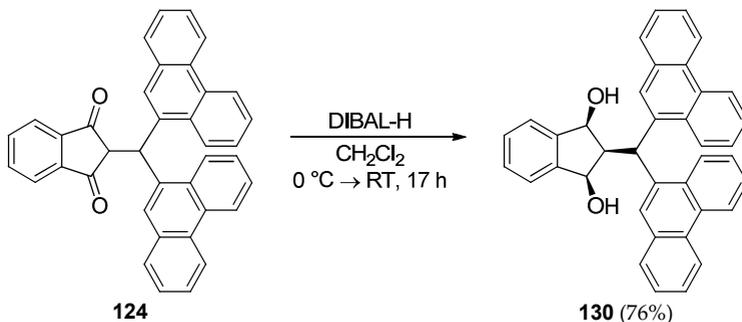


Schema 3.37

Die zweite Phenanthren-Einheit wurde durch 1,4-Addition des Grignard-Reagenzes **126** am Michael-System von **129** eingeführt. Hierbei zeigte sich, dass schon nach relativ kurzer Zeit nur noch Spuren von **129** detektierbar waren. Längere Reaktionszeiten bzw. weitere Zugabe des Grignardreagenzes zur Vervollständigung der Umsetzung hatten hingegen einen negativen Einfluss auf die Ausbeute. Die optimierten Bedingungen sehen deshalb den Einsatz von zwei Äquivalenten **126** und zwei Stunden Reaktionszeit vor.

Die Ausbeute der Grignardreaktion betrug 90%, wodurch das Gesamtergebnis für das Diketon **124** nach der zweistufigen Synthese mit 65% einen guten Ausgangspunkt für weitere Umsetzungen darstellt.

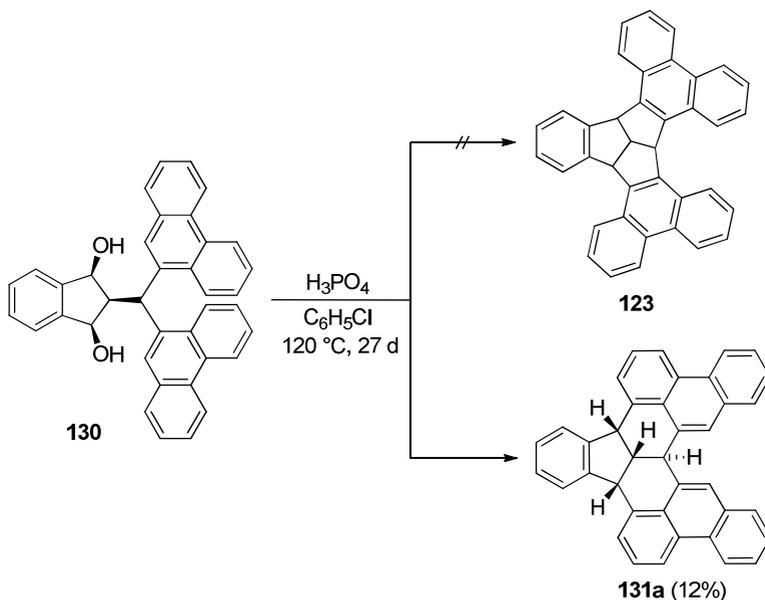
Die Reduktion von **124** erfolgte ähnlich wie die Umsetzungen der ebenso CH-aciden Diketone **62** und **85** mit DIBAL-H in Dichlormethan und resultierte mit 76% in einer vergleichsweise hohen Ausbeute (**62**: 51%, **85**: 58%) des *all-cis*-Isomers **130**. Die angezeigte Konfiguration wurde anhand des typischen degenerierten Signalsatzes und der Verschiebungen der aliphatischen Protonen im ^1H -NMR Spektrum bestätigt, wobei diese stark verbreitert vorlagen. Für die methylierten TBTQ-Vorstufen, die Dialkohole **41** und **46**, ist eine derartige Verbreiterung der Signale nicht zu beobachten. Allerdings ist der sterische Anspruch der Phenanthrenreste des Diols **130** wesentlich größer als die methylierten Benzoleinheiten von **41** und **46**. Hieraus sollte eine Änderung der Dynamik des Moleküls resultieren, was eine mögliche Erklärung für die Verbreiterung der Signale darstellt.



Schema 3.38

Die doppelte Cyclodehydratisierung mit Chlorbenzol als Protonenquelle lieferte in den vorangegangenen Synthesen der TBTQ-Derivate nach maximal vier Tagen einen vollständigen Umsatz der Diolvorstufe, wobei in den meisten Fällen das bei der Reaktion entstandene Wasser nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden musste.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Umsetzung des Diols **130** unter den genannten Bedingungen zwar die Bildung neuer Substanzen dünnschichtchromatographisch beobachtet, es stellte sich allerdings heraus, dass die Entfernung des Reaktionswassers für die komplette Konversion der Ausgangsverbindung essenziell war. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf wenige Tage scheint deshalb bei kontinuierlicher Wasserabscheidung denkbar.



Schema 3.39

Als Hauptprodukt wurde allerdings nicht die Zielverbindung BDPTQ **123**, sondern eine dazu isomere Substanz in 12% Ausbeute isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt den für eine C_s -Symmetrie erwarteten degenerierten Signalsatz sowie das typische Aufspaltungsmuster der aliphatischen Protonen in zwei Dubletts und ein Dublett von Triplets (siehe auch Abb. 3.26), jedoch tritt im aromatischen Verschiebungsbereich ein Singulett für zwei Protonen auf, welches die Bildung von **123** und damit den Angriff ausgehend von der C-10-Position des Phenanthrens ausschließt. Erfolgt der Ringschluss in beiden Fällen durch Ausbildung der Bindung zwischen dem kationischen Zentrum und der C-8-Position, so entsteht das Acenaphthylen-Derivat **131a**, das die genannten Charakteristika im Protonenspektrum hervorruft. Die *cis,trans*-Anordnung der aliphatischen Protonen wurde mit Hilfe der Molekülstruktur von **131a** eindeutig belegt.

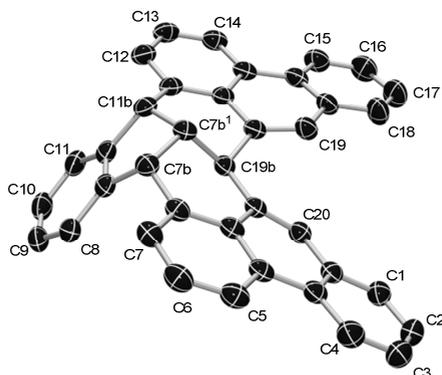
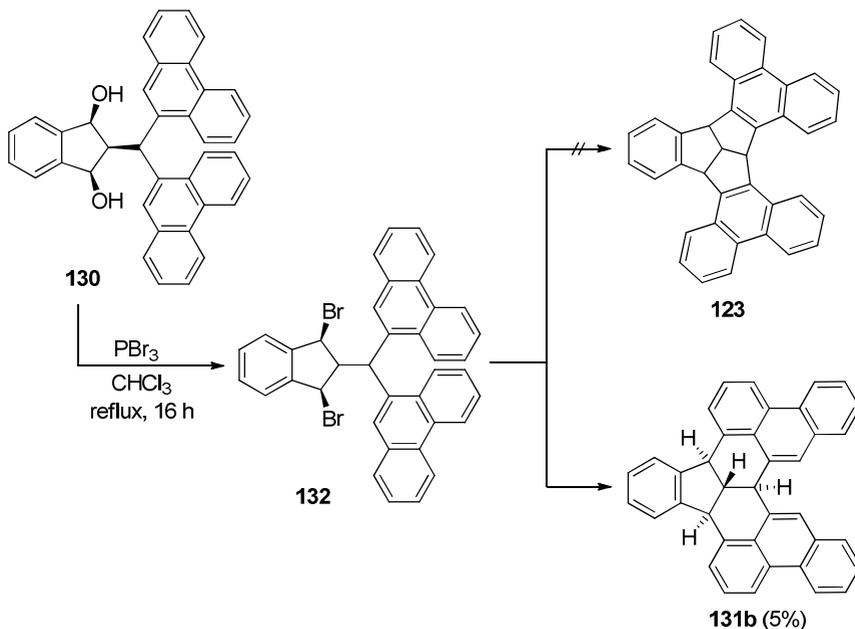


Abb. 3.25 Molekülstruktur des Acenaphthylen-Derivats **131a** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt und nur eines von vier Molekülen aus der asymmetrischen Einheit gezeigt.

Die relative Stabilität des intermediär erzeugten σ -Komplexes, die sich unter kinetischen Reaktionsbedingungen für die bevorzugt elektrophile Aromatensubstitution an der C-10-Position der Phenanthrenreste verantwortlich zeigt, spielt augenscheinlich in dem vorliegenden Fall keine Rolle.^[102] Bei niedrigen Temperaturen konnte keinerlei Umsatz verzeichnet werden, zudem war die Entfernung des Reaktionswassers durch Destillation essenziell für den Fortschritt der Reaktion, sodass die thermodynamische Stabilität des Produktes unter den gegebenen Bedingungen der ausschlaggebende Faktor der Produktbildung zu sein scheint.

Um die Generierung des Elektrophils zur Initiierung der Ringschlussreaktion zu erleichtern, sollten die Hydroxidfunktionen durch Bromid als bessere Abgangsgruppe ersetzt und die Austrittsreaktion mittels Lewisäure katalysiert werden.



Schema 3.40

Nach Bromierung des Diols **130** mit Phosphortribromid in Chloroform zeigte das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des erhaltenen Rohproduktes neben einem geringen Anteil an Verunreinigungen hauptsächlich Signale, welche dem Dibromid **132** zugeordnet werden konnten. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes wurde allerdings nur etwa ein Drittel der Ausgangsmasse reisoliert, sodass davon ausgegangen werden muss, dass sich ein großer Teil der Substanz zersetzt hat. Des Weiteren ergab das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der erhaltenen Dibromidfraktion, dass **132** in Kombination mit dem Acenaphthylen-Derivat **131b** (**132:131b**-2:1) vorlag, dessen Signale im Spektrum des Rohproduktes noch nicht vorhanden waren. Die Trennung des Substanzgemisches erfolgte daraufhin mittels semipräparativer HPLC, wodurch **132** und **131b** mit Ausbeuten von 10% bzw. 5% bezogen auf das eingesetzte Diol **130** isoliert wurden. Beide Verbindungen zeigten als Lösungen in Dichlormethan, als Laufmittel der Säulenchromatographie, oder Chloroform, als NMR-Lösungsmittel, nach wenigen Minuten Zersetzungserscheinungen, was vermutlich auf das Vorhandensein von geringen Säurespuren in den Lösungsmitteln zurückzuführen ist und sowohl den Massenverlust während der Säulenchromatographie, als auch die

Weiterreaktion des Dibromids **132** zu **131b** erklären könnte. Die Zersetzungsneigung des Kohlenwasserstoffes **131b** erscheint eher ungewöhnlich. Prinzipiell ist die elektrophile Aromatensubstitution bei der Friedel-Crafts-Alkylierung jedoch reversibel, sodass weitere Reaktionen von **131b** unter den genannten Bedingungen denkbar sind.

Die Strukturzuweisung von **131b** basiert aufgrund der geringen isolierten Substanzmenge und deren allmählichen Zersetzung während des NMR-Experimentes auf der Analyse des Protonenspektrums und ist demnach nicht mit endgültiger Sicherheit belegt, jedoch untermauert der Vergleich der Spektren von **131a** und **131b** den gewählten Strukturvorschlag.

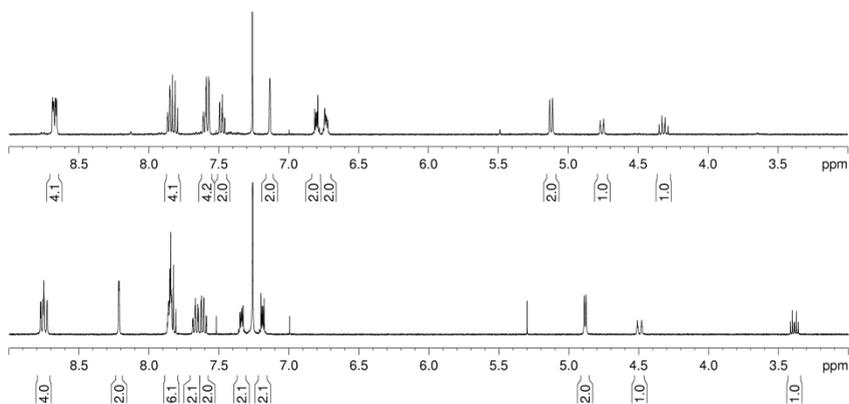


Abb. 3.26 $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Acenaphthylen-Derivate **131a** (unten) und **131b** (oben).

Beide in Abb. 3.26 dargestellten Protonenspektren zeigen den gleichen degenerierten Signalsatz, der für eine C_s -Symmetrie erwartet wird. Es sind jeweils 20 aromatische Protonen vorhanden, wobei die Singulets bei 7.14 ppm (**131b**) und 8.21 ppm (**131a**) den Ringschluss ausgehend von der C-8-Position der Phenanthrenreste bestätigen und die Bildung des BDPTQs **123** oder eines unsymmetrischen Isomers ausschließen. Darüber hinaus teilen sich die vier aliphatischen Protonen in die zwei charakteristischen Dubletts, sowie das Dublett von Triplets auf. Die *cis,trans*-Anordnung der aliphatischen Protonen ist für **131a** durch die Kristallstruktur belegt, wobei die vicinalen Kopplungskonstanten (11.8 und 5.1 Hz) tendenziell gut mit den Werten für diaxiale ($^3J_{aa} \sim 7\text{-}9$ Hz) bzw. axial-äquatoriale ($^3J_{ae} \sim 2\text{-}5$ Hz) Kopplungen in sesselförmigen Cyclohexanen über-

einstimmen.^[92] Die korrespondierenden Kopplungskonstanten von **131b** liegen mit 7.9 Hz und 9.4 Hz im Bereich einer diaxialen Anordnung, sodass für **131b** eine *all-trans*-Stellung der Protonen postuliert wurde.

Die Bildung des Acenaphthylen-Derivats **131b** bestätigt, dass die doppelte Cyclisierung auch ausgehend vom Dibromid **132** möglich ist, der Angriff der Phenanthrenreste allerdings ebenso wie bei der Diol-Vorstufe **130** von der falschen Position aus erfolgt. Auf eine weitere gezielte Umsetzung des Dibromids **132** wurde deshalb verzichtet.

3.2.2 Synthese von Benzodiphenanthrenotriquinacen **123** durch dreifache Cyclisierung

Da die zweifache Cyclisierung keinerlei Hinweise auf die Bildung des BDPTQs **123** ergab, wurde die Übertragung der dreifachen Ringschlussvariante auf die genannte Zielstruktur als Alternative getestet. Prinzipiell ist die Cyclisierung ausgehend von den zwei unterschiedlichen Diolvorstufen **133** und **134** denkbar, wobei jedoch keine Präferenz bezüglich deren Eignung bestehen sollte. Aus praktischen Gründen wurde **133** gewählt, welches durch Umsetzung eines symmetrischen Diphenanthroylmethans **135** mit Benzaldehyd, sowie anschließender Reduktion synthetisierbar ist.

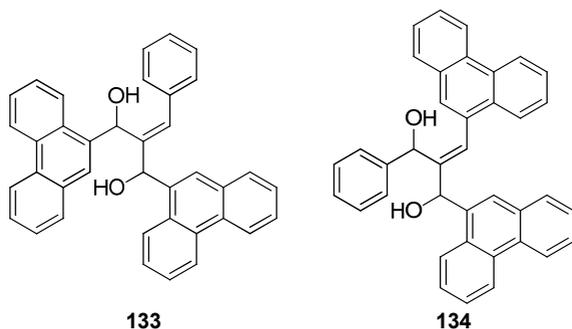
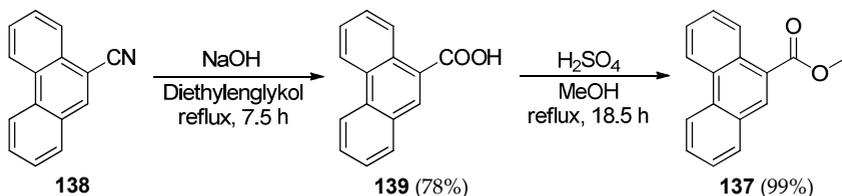


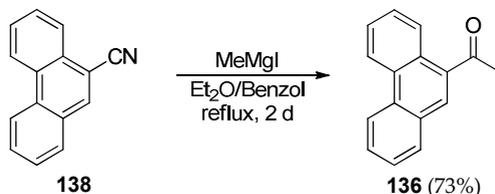
Abb. 3.27 Potentielle Diolvorstufen für die dreifache Cyclisierung zum BDPTQ **123**.

Die Darstellung des Diphenanthroylmethans **135** erfolgte durch gekreuzte Claisen-Kondensation des 9-Acetylphenanthrens (**136**) mit 9-Phenanthrencarbonsäuremethylester (**137**).



Schema 3.41

Zur Darstellung der für die Claisen-Kondensation benötigten Edukte wurde zunächst das Nitril **138** in siedendem Diethylenglykol mit Natriumhydroxid zur Säure **139** hydrolysiert. Anders als in der Originalvorschrift von *Nikolaitchik et al.*^[106] gelang die Reinigung des Rohproduktes jedoch nicht durch Umkristallisation. Hierfür war eine säulenchromatographische Abtrennung der Verunreinigungen nötig, wobei **139** aus der stark eingegangenen Produktfraktion ausfiel und durch Filtration in einer literaturähnlichen Ausbeute von 78% isoliert wurde. Die anschließende Veresterung der Säure **139** zum Methyl ester **137** verlief nahezu quantitativ (99%).



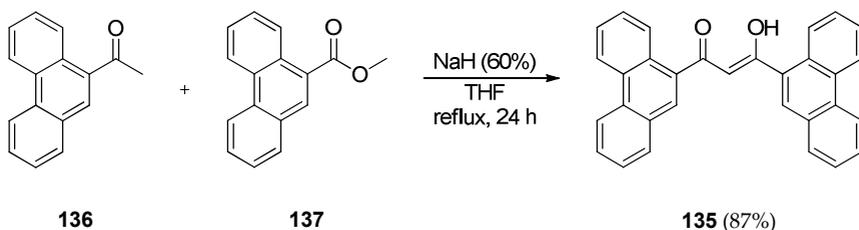
Schema 3.42

Ebenso wie der Ester **137** wurde die für die Claisen-Kondensation benötigte Keton-Komponente ausgehend von 9-Cyanophenanthren (**138**) synthetisiert. Zu diesem Zweck setzte man in Anlehnung an eine Vorschrift von *Bachmann* und *Boatner*^[107] **138** zunächst mit 1.5 Äquivalenten des Grignard-Reagenzes aus Methyljodid um. In der Literatur wird die Reaktion schon nach dreistündiger Siedezeit beendet, das intermediär erzeugte Iminhydrochlorid durch Erhitzen zum Keton **136** hydrolysiert und durch Destillation sowie Umkristallisation in 57% Ausbeute isoliert.

Eine vollständige Umsetzung des Nitrils **138** war in dem vorliegenden Fall allerdings erst nach zwei Tagen Reaktionszeit, sowie Einsatz von insgesamt 4.5 Äquivalenten des Grignard-Reagenzes detektierbar. Des Weiteren wurde

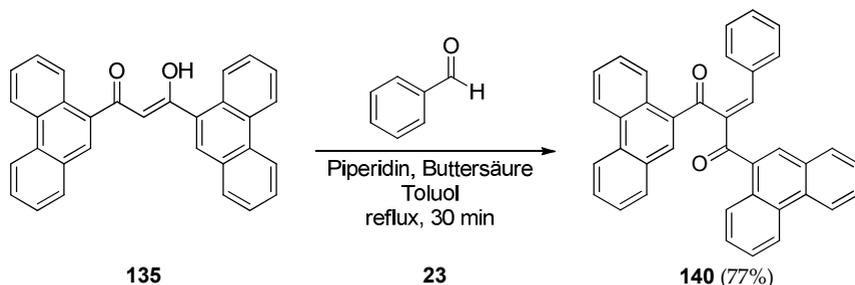
beobachtet, dass das intermediär erzeugte Iminhydrochlorid teilweise bereits instantan ohne zusätzliches Erhitzen zum Keton hydrolysierte, weshalb sowohl die wässrige als auch die organische Phase aufgearbeitet wurde, um das Keton **136** in beiden Fällen durch säulenchromatographische Reinigung in einer Gesamtausbeute von 73% zu erhalten.

Eine literaturbekannte Synthese des Diketons **135** sieht die Umsetzung von Keton **136** und Ester **137** mit Natriumamid als Base in THF bei 60 °C vor und erzielt eine Ausbeute von 41%.^[108] Ein ähnliches Ergebnis war allerdings nicht reproduzierbar, lediglich Spuren von **135** konnten isoliert werden.



Schema 3.43

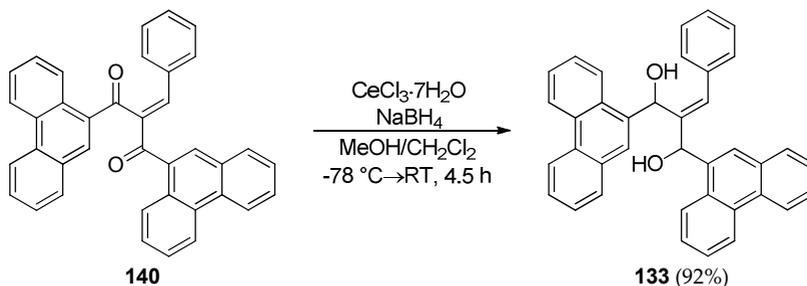
Durch einen Wechsel der Base von Natriumamid auf Natriumhydrid in siedendem THF gelang die gekreuzte Claisen-Kondensation mit einer Ausbeute von 87%, weshalb auf die Optimierung der Natriumamid-Variante verzichtet wurde.



Schema 3.44

Das Diphenanthrolylmethan **135** wurde in einer Knoevenagel-Kondensation mit Benzaldehyd (**23**) umgesetzt. Variationen der Versuchsbedingungen ergaben,

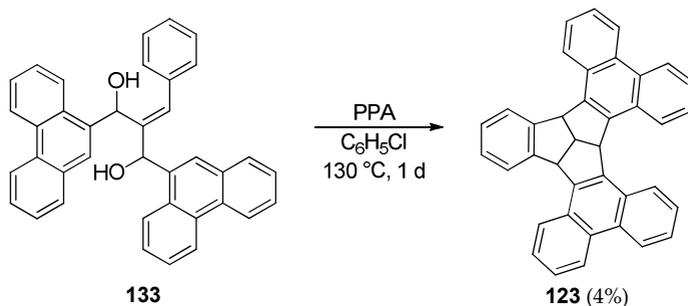
dass neben einem Überschuss an Benzaldehyd (5-7 Äquivalente) auch die Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Wassers durch Zugabe von Molekularsieb (4 Å) essenziell war, um die Reaktionszeit auf wenige Minuten zu reduzieren und Nebenreaktionen zu vermeiden. Obwohl **140** nach 25 Stunden auch ohne Wasserentzug vollständig umgesetzt war, betrug die Ausbeute nach Aufarbeitung lediglich 26%, wohingegen die optimierten Reaktionsbedingungen nach 30 min Reaktionszeit **140** in einer Ausbeute von 77% lieferten.



Schema 3.45

Die Luche-Reduktion von **140** zum Dialkohol **133** erfolgte mit Certrichlorid-Heptahydrat und Natriumborhydrid, wobei ein Wechsel des Lösungsmittels von Methanol/Chloroform zu Methanol/Dichlormethan zu einer Steigerung der Ausbeute von 61-77 auf 92% führte.^[37,86] **133** fiel hierbei als eine Mischung von zwei Diastereomeren an (R,S/S,R:R,R/S,S 1:3), welche säulenchromatographisch getrennt werden konnten. Diese unterscheiden sich in der Orientierung der beiden OH-Gruppen, wobei die Zuordnung der Stereoinformationen analog zu der Vorgehensweise in Abschnitt 3.1.6 erfolgte.^[33] Der Schmelzpunkt des R,R/S,S-Isomers (218-220 °C) liegt 65 °C über dem des R,S/S,R-Isomers (153-155 °C). Diese Abweichung lässt sich durch die Wasserstoffbrückenbindungen erklären, welche in beiden Diastereomeren aufgrund der vorliegenden Ausrichtung der OH-Gruppen unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Da man davon ausgeht, dass die Cyclisierungen durch elektrophile Aromatensubstitution über *in situ* erzeugte kationische Zwischenstufen erfolgt, können beide Isomere eingesetzt werden.



Schema 3.46

Die Umsetzung von **133** mit Phosphorsäure in Chlorbenzol erzeugte ein nicht trennbares Substanzgemisch, dessen Protonenspektrum keinerlei Hinweis auf die Bildung des BDPTQs **123** lieferte. Durch den Wechsel der Protonenquelle von Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure wurde ein ähnlich komplexes Rohproduktgemisch erhalten, jedoch zeigte dessen ¹H-NMR Spektrum im Verschiebungsbereich der aliphatischen Protonen Hinweise auf ein symmetrisches Cyclisierungsprodukt. Durch Säulenchromatographie wurde der schneller eluierende Teil der Substanzgemisches vom Rest abgetrennt. Das BDPTQ **123** konnte durch Umkristallisation der erhaltenen Fraktion aus Toluol in 4% Ausbeute isoliert werden. Die Umkristallisation der **123** enthaltenden Produktfraktion gestaltet sich aufgrund deren tief dunkelrot bis schwarzen Färbung, erheblichen Mengen an verunreinigenden Substanzen und nicht zuletzt der extrem schlechten Löslichkeit von **123** sehr schwierig, sodass eine Steigerung der Ausbeute durch Variation des Reinigungsaufwandes durchaus denkbar ist.

123 kristallisiert in mikroskopisch feinen Nadelchen, was in Kombination mit der äußerst geringen Löslichkeit dazu führte, dass keine geeigneten Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden, jedoch liegt ansonsten der komplette Charakterisierungsdatensatz vor. Das bedeutenste Kriterium, welches die Bildung des Triquinacen-Kerns im BDPTQ **123** untermauert, ist das Fehlen eines Singulett-Signals im aromatischen Verschiebungsbereich des Protonenspektrums, sodass der Ringschluss von der C-10-Position der Phenanthrenreste aus erfolgt sein muss (siehe Abb. 3.28 oben). Zusammen mit dem degenerierten Signalsatz einer C_s-symmetrischen Verbindung und dem Aufspaltungsmuster der aliphatischen Protonen bleibt an der Existenz des BDPTQs **123** damit kein Zweifel.

und exaktere Charakterisierung der Reaktionsprodukte war aufgrund der geringen eingesetzten Substanzmengen allerdings in beiden Fällen nicht möglich. Bei der Umsetzung von BDPTQ **123** mit FeCl_3 wurde neben dem Massenpeak von **123** ($m/z = 480$, 100%) ein weiteres Signal mit einer Massendifferenz von 30 Einheiten ($m/z = 510$, 16%) detektiert. Dieses ist rein rechnerisch entweder durch den Verlust von fünf Wasserstoff- sowie der Addition eines Chloratoms oder durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methoxyeinheit erklärbar. Letztere Annahme scheint realistischer, da das charakteristische Isotopenmuster des Chlors im Massenspektrum nicht beobachtet wird und auch die Integrale der aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum darauf hindeuten, dass keine C-C-Bindungsknüpfung stattgefunden hat.

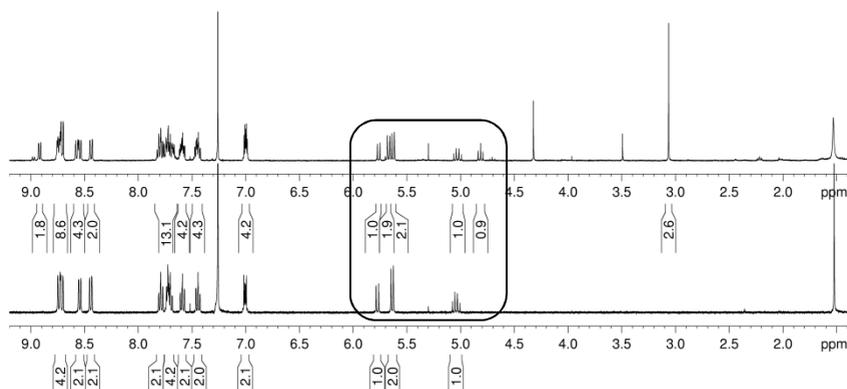


Abb. 3.29 $^1\text{H-NMR}$ Spektren des BDPTQs **123** (unten) sowie des Rohproduktgemisches nach Reaktion von **123** mit FeCl_3 (oben); Brückenkopfprotonen siehe Markierung.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktgemisches zeigt, dass neben dem noch vorhandenen BDPTQ **123** eine neue Verbindung entstanden ist, welche im charakteristischen Verschiebungsbereich der Brückenkopfprotonen anstelle des Dublett von Triplets sowie der beiden Dubletts lediglich ein Triplett und ein Dublett besitzt. In Kombination mit der gemessenen Masse ergibt sich demnach der in Abb. 3.30 gezeigte Strukturvorschlag.

Während der Reaktion ergab die dünnschichtchromatographische Kontrolle eine partielle Umsetzung des eingesetzten BDPTQs **123**. Eine vollständige Konversion der Ausgangsverbindung konnte unter den gegebenen Bedingungen ohne weitere Zugabe des Oxidationsmittels allerdings nicht erreicht werden, sodass

zur Analyse der Reaktionsprodukte die Reaktionsmischung mit Methanol versetzt und anschließend aufgearbeitet wurde.

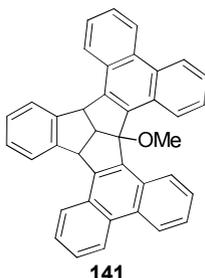


Abb. 3.30 Strukturvorschlag für die Substanz mit $m/z = 510$.

Da schon vor der Zugabe des Methanols eine Umsetzung von **123** beobachtbar war, liegt die Vermutung nahe, dass sich zunächst das chlorierte Analogon von **141** gebildet und daraufhin eine Substitution stattgefunden hat.

Die Reaktion von **123** mit $\text{AlCl}_3/\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ lieferte neben einem dominierenden Massensignal bei $m/z = 476$ (81%) zusätzlich weitere Signale bei $m/z = 985$ (14%), 986 (12%) und 987 (17%). Letztere deuten aufgrund ihrer Massen auf Dimerisierungsprodukte hin, die im Falle des Signals bei $m/z = 986$ entweder durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methoxyeinheit, sowie die Knüpfung einer zusätzlichen C-C-Bindung oder durch den Austausch eines Wasserstoff- durch ein Chloratom und drei zusätzliche C-C-Bindungen erklärbar sind. Die beiden Signale mit ungerader Massenzahl werden vermutlich durch die Abspaltung eines Wasserstoffradikals aus den entsprechenden Vorläufern verursacht. Bei dieser Reaktion erfolgte die Aufarbeitung ohne Zugabe von Methanol, sodass die chlorierte Variante wahrscheinlicher ist, allerdings lassen die vorliegenden Experimente dahingehend keinen eindeutigen Schluss zu. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktgemisches zeigt, dass eine vollständige Umsetzung des BDPTQs **123** stattgefunden hat und eine Mischung neuer Substanzen entstanden ist, die sich aufgrund der Komplexität nicht weiter analysieren lässt.

Das dominierende Signal bei $m/z = 476$ gibt aufgrund der Massendifferenz von vier Einheiten im Vergleich zum BDPTQ **123** allerdings einen Hinweis auf die Bildung zwei neuer C-C-Bindungen. Im Falle des BDPTQs **123** wäre demnach

nicht nur die Bucht verknüpfbar, welche durch zwei benachbarte Phenanthren-Einheiten gebildet wird, sondern auch jene, die durch eine Phenanthren- sowie eine Benzoleinheit flankiert ist. Um in zukünftigen Versuchen das Auftreten unterschiedlicher Buchtpositionen zu vermeiden, welches mit einem erweiterten potentiellen Produktspektrum einhergeht, sollten sich die weiteren Untersuchungen auf das TPTQ **117** konzentrieren.

Chlorierung der Aromatenperipherie der PAKs während der Scholl-Reaktion ist eine nachweisbare Nebenreaktion, die gelegentlich beobachtet wird.^[20,111] Derartige konkurrierende Reaktionspfade können durch den Ersatz der chlorhaltigen Oxidationsmittel durch z.B. DDQ umgangen werden.^[112] Eine Abschätzung der Reaktivität der tertiären Brückenkopfpositionen unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist schwierig und muss in zukünftigen Experimenten untersucht werden. Einzelne Beispiele sind in der Literatur bekannt, bei denen die Vorstufen für die Scholl-Reaktion tertiäre Alkylreste tragen, welche unter den angegebenen Reaktionsbedingungen inert sind.^[112] Die Scholl-Reaktion der Phenanthren-Einheiten in TPTQ lässt sich zudem an Derivaten testen, deren Brückenkopfpositionen durch Alkylgruppen blockiert wurden.^[58]

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Durch den gezielten Einbau eines Defektes in eine hochgeordnete Struktur wird deren Regelmäßigkeit durchbrochen und Substanzen mit modifizierten Eigenschaften generiert. Andererseits stellt die kontrollierte Realisierung derartiger Defekte eine große synthetische Herausforderung dar. Das dieser Arbeit zugrunde liegende, langfristige Ziel einer graphenartigen Struktur mit gewölbtem Defektzentrum (Abb. 4.1 rechts) ist aufgrund der Komplexität der Gerüststörung ausgehend vom defektfreien Graphenmodell durch nachträgliche Modifizierung nicht zu realisieren. Deshalb wurde als Synthesestrategie die primäre Konstruktion des Defektkerns mit anschließender Erweiterung der Aromatenperipherie verfolgt. Die geforderte Wölbung soll durch drei aneinander kondensierte Fünfringe induziert werden und in Kombination mit jeweils drei weiteren Sechs- und Siebenringen eine geeignete Defektstruktur liefern.

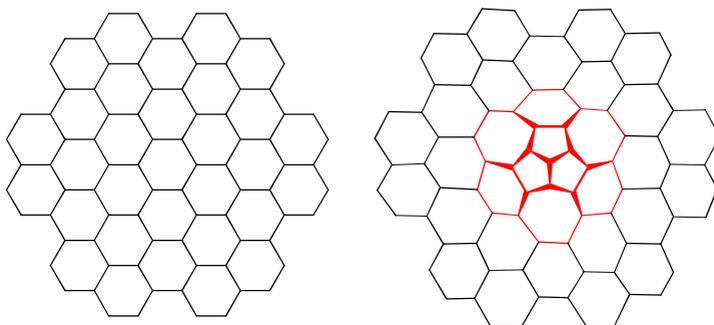


Abb. 4.1 Ausschnitt aus dem Graphengitter (links) und graphenartige Struktur mit Defektzentrum (rechts). Doppelbindungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Für die Realisierung eines solchen mit einer C_2 -Einheit verbrückten Tribenzo-triquinacens als Defektzentrum sollte im Rahmen dieser Arbeit ein geeigneter Zugang zu TBQ-Derivaten erarbeitet werden, der eine paarweise Funktionalisierung der aromatischen Positionen in direkter Nachbarschaft zum Triquinacen-Kern zulässt. Hierfür wurde sowohl die doppelte Cyclodehydratisierungsrouten nach *Kuck*^[35] (Abb. 4.2, Variante A) als auch die erst kürzlich veröffentlichte dreifache Cyclisierungsvariante nach *Hopf*^[37,77] (Variante B) zur Darstellung von

TBTQs dahingehend modifiziert, dass die Einführung der „ortho“-Substituenten bereits zu Beginn der Synthese mit den Edukten erfolgte, da eine nachträgliche Funktionalisierung der gewünschten Positionen am TBTQ aufgrund sterischer Faktoren nicht möglich ist. Wegen der chemischen Inertheit von Alkylgruppen fiel die Wahl auf Methylreste, um den sterischen Einfluss zusätzlicher Substituenten auf den Erfolg beider Darstellungsvarianten zu untersuchen. Abb. 4.2 fasst die Ergebnisse der Synthesen der TBTQ-Derivate **39**, **40**, **44** und **45** zusammen.

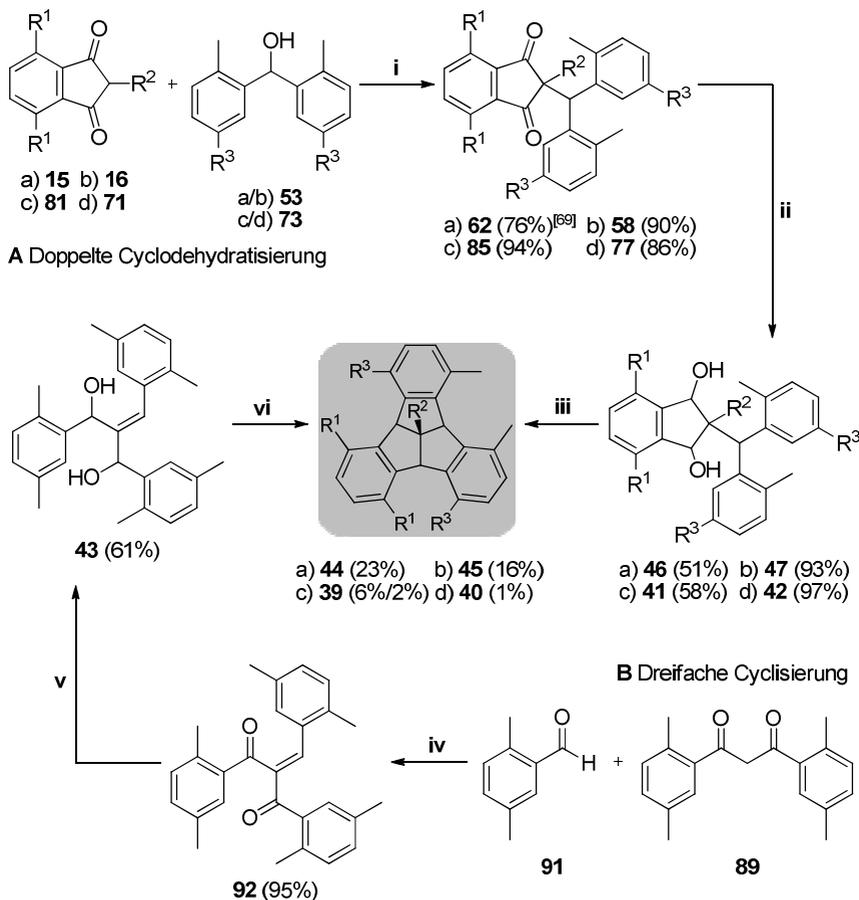


Abb. 4.2 R¹/R²/R³ = a) H/H/H b) H/Me/H c) Me/H/Me d) Me/Me/Me;

i) a-d: *p*-TsOH·H₂O, Benzol, reflux, (18 h^[69]/ 17 h/ 5 d/ 17 h); ii) a+c: DIBAL-H, CH₂Cl₂, 0 °C→RT, (3 d/ 10 d); b+d: LiAlH₄, THF, reflux, (4 h/ 2.5 h); iii) a+c: H₃PO₄, C₆H₅Cl, 120 °C, (54 h/ 4 d); b: H₃PO₄, *p*-Xylol, 160 °C, 22 h; d: HCl, HOAc, 115 °C, 2.5 h; iv) Piperidin, HOAc, 95 °C, 6 d; v) CeCl₃·7H₂O, NaBH₄, MeOH/CHCl₃, -78 °C→RT, 1h; vi) H₃PO₄, C₆H₅Cl, 120 °C, 21 h.

Es wurden geeignete Darstellungswege für die entsprechend funktionalisierten Ausgangsverbindungen entwickelt und diese in einer jeweils dreistufigen Reaktionssequenz zu TBTQ-Derivaten umgesetzt, welche in einer bzw. drei Buchten der TBTQ-Einheit Methylsubstituenten tragen. Hierbei zeigte sich, dass die zusätzlichen Alkylreste ausschließlich den jeweils letzten Reaktionsschritt beeinflussen und gegenläufige Ergebnisse hervorrufen. Während der negative sterische Einfluss der zusätzlichen Substituenten die elektrophile Aromaten-substitution im Falle der sechsfach methylierten Diole **41** und **42** erschwert, da diese an Positionen erfolgt, welche von zwei *ortho*-Substituenten flankiert sind, überwiegt für das Me₂-TBTQ **44** der positive induktive Effekt der Substituenten, der die doppelte Cyclodehydratisierung durch die Aktivierung der Aromaten begünstigt. Die Synthese des Me₆-TBTQ **39** nach Variante A ergibt zwar eine noch akzeptable Ausbeute von 6% (Gesamtausbeute über drei Stufen: 3%, vgl. TBTQ **13**: 5%), bleibt aber für die Darstellung nach Variante B mit 2% (Gesamtausbeute über drei Stufen: 1%, vgl. TBTQ **13**: 19%), sowie für das Me₇-TBTQs **40** mit 1% (Gesamtausbeute über drei Stufen: <1%, vgl. Me-TBTQ **14**: 27%) hinter den Erwartungen zurück. Im Gegensatz dazu wird bei der finalen doppelten Cyclodehydratisierung zu Me₂-TBTQ **44** (23%) eine mehr als doppelt so hohe Ausbeute erzielt, als für das Stammsystem TBTQ **13** (11%), sodass auch die Gesamtausbeute der dreistufigen Synthesesequenz mit 9% für das Me₂-TBTQ **44** deutlich über dem Wert für das TBTQ **13** (5%) liegt.

Von allen vier synthetisierten TBTQ-Derivaten konnten geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das Me₂-TBTQ **44** zeigt hierbei ein ähnliches Packungsverhalten wie die Stammverbindungen **13** und **14**, deren Moleküle sich durch konvex-konkave Wechselwirkungen in säulenförmigen Stapeln anordnen. Allerdings liegt für **44** keine unidirektionale Ausrichtung vor, sondern jeweils zwei benachbarte Stränge der Einheitszelle weisen paarweise in entgegengesetzte Richtungen. Die sterische Abstoßung der paarigen Buchtsubstituenten in den TBTQ-Derivaten **39**, **40**, **44** und **45** zeigt sich in deren Festkörperstruktur durch die abweichende Geometrie der Indaneinheiten im Vergleich zu den Werten der Stammverbindungen. Der sterische Anspruch der Methylgruppen ist allerdings nicht groß genug, um in Lösung eine dauerhafte Verzerrung der Molekülstruktur zu erwirken, sodass die NMR-Spektren für Me₆-TBTQ **39** sowie Me₇-TBTQ **40** eine C_{3v}- und für Me₂-TBTQ **44** sowie Me₃-TBTQ **45** eine C_s-Symmetrie belegen.

Die moderaten Ausbeuten der TBTQ-Synthesen bei vollständiger Konversion der Diol-Vorstufen sind ein Zeichen für die Existenz alternativer Reaktionspfade, wobei einige der daraus resultierenden Nebenprodukte isoliert und charakterisiert werden konnten.

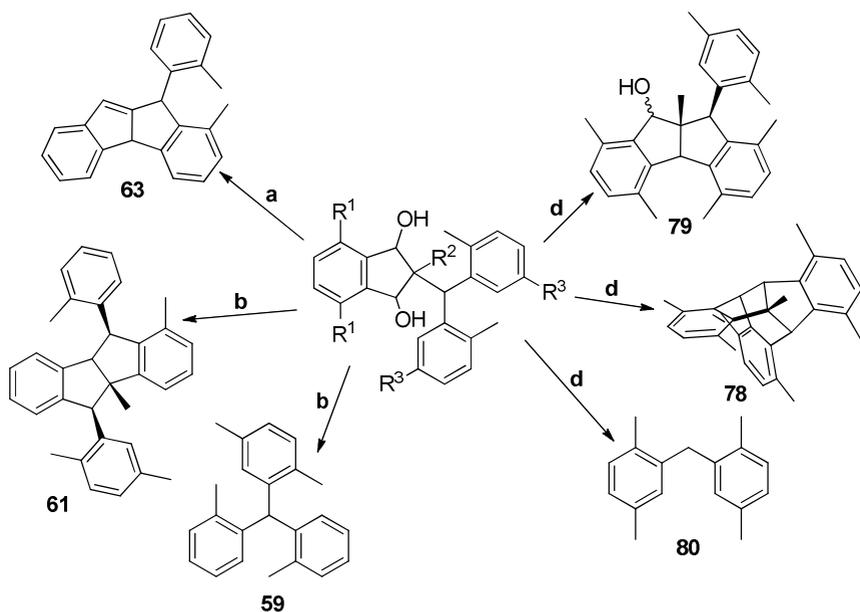


Abb. 4.3 $R^1/R^2/R^3 =$ a) H/H/H b) H/Me/H; d) Me/Me/Me
Isolierte Nebenprodukte der doppelten Cyclodehydratisierung verschiedener Diol-Vorstufen.

Die Instabilität der zuvor geknüpften C-C-Bindung in β -Position zu der intermediär auftretenden kationischen Zwischenstufe wurde durch die Abspaltungsprodukte **59** und **80** bestätigt. Bei *centro*-unsubstituierten TBTQs besteht außerdem die Gefahr der 1,2-Eliminierung von Wasser, sodass kein oder wie im Falle des Diindenderivats **63** nur ein Ringschluss erfolgt. Die Bildung des TBTQs ist allerdings auch ausgeschlossen, wenn der verbliebene Arylrest nach der ersten Cyclisierung auf die konvexe Seite des Moleküls zeigt, wie bei **79**. Neben den drei genannten Reaktionspfaden, die von Kuck^[35] in ähnlicher Form schon bei der Synthese verschiedener TBTQs beobachtet wurden, lieferten die Umlagerungsprodukte **61** und **78** erstmals einen Beleg dafür, dass die primär er-

zeugten Carbokationen auch durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Wanderung des Diphenylmethyl-Restes abreagieren können. Nach der darauf folgenden ersten Cyclisierung resultiert je nach Stellung des zweiten Arylrestes ein Diindenderivat oder ein doppelt ringgeschlossene Umlagerungsprodukt, dessen Bildung bei der Synthese des Me₇-TBTQ **40** deutlich favorisiert ist.

Die TBTQ-Derivate **39**, **40** und **45** stellen die ersten publizierten „ortho“-substituierten Vertreter ihrer Substanzklasse dar, wobei neben **44** bis heute nur noch sieben weitere hinzukamen, von denen sechs allerdings nur maximal einen Substituenten in den Buchten tragen.^[37,58] Es konnte demnach also gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, doppelt buchtunktionalisierte TBTQs zu erzeugen, was eine hinreichende Voraussetzung für die Synthese verbrückter TBTQs darstellt. Die geringe Reaktivität, aufgrund derer sich die CH₃-Reste für Studien zur Realisierbarkeit doppelt buchtsubstituierter TBTQs anboten, erschwert jedoch die weitere Umsetzung hin zu C₂-verbrückten TBTQs. So konnten keine geeigneten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine selektive Oxidation bzw. Bromierung der Methylgruppen als Voraussetzung für eine spätere Verbrückung ermöglichen.

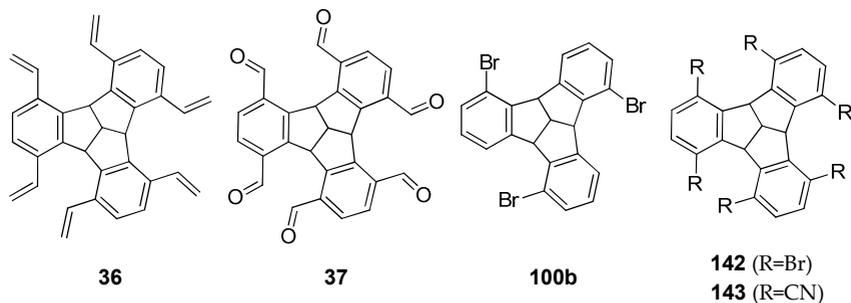


Abb. 4.4 Potentielle Vorstufen für C₂-verbrückte TBTQs.

Die weiteren Untersuchungen sollten sich deshalb in Zukunft auf TBTQ-Derivate richten, welche die benötigten Funktionalitäten entweder schon zu Beginn eventuell in geeignet geschützter Form tragen (**36** und **37**), oder durch verlässliche Reaktionen nachträglich eingeführt werden können. Vorstellbar wäre hier z.B. eine Sonogashira-Reaktion des sechsfach bromierten TBTQs **142** mit Trimethylsilylacetylen und anschließender partieller Hydrierung zu **36**, die analoge Reaktion des dreifach bromierten TBTQs **100b** zum acetylierten Derivat mit anschließender Flash-Vakuum-Pyrolyse oder die Hydrolyse des Nitrils **143**.

Es stellt sich allerdings die Frage, welchen Einfluss größere Reste bzw. elektronenziehende Substituenten auf die doppelte Cyclodehydratisierung ausüben.

Aufgrund der moderaten Ausbeute der TBTQ-Synthese ist eine möglichst kurze Reaktionssequenz für die Verbrückung der Buchten wünschenswert, weshalb als Zielstruktur das BDPTQ **123** gewählt wurde. Eine C-C-Bindungsknüpfung sollte ausgehend von den die Bucht flankierenden Phenanthrenresten durch oxidative intramolekulare Cyclodehydrierung möglich sein, sodass eine zusätzliche Funktionalisierung hinfällig ist. Gleichzeitig wäre die Aromatenperipherie durch die Phenanthren-Einheiten bereits deutlich erweitert.

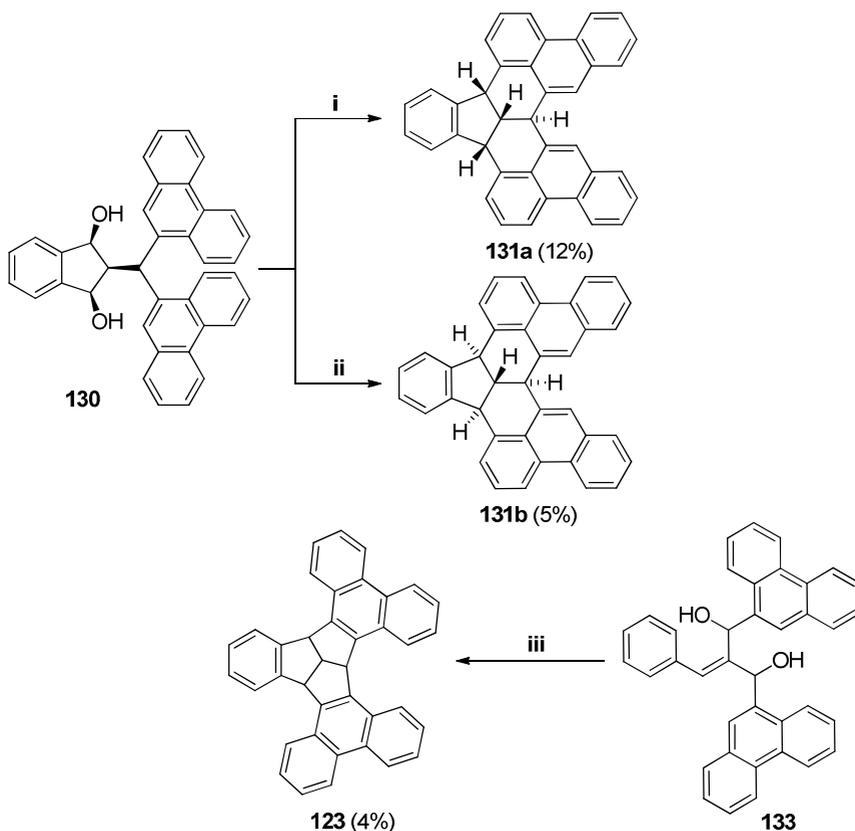


Abb. 4.5 Produkte der doppelten bzw. dreifachen Cyclisierung der Diole **130** und **133**.
i) H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 120°C , 27 d; ii) PBr_3 , CHCl_3 , reflux, 16 h; iii) PPA, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 130°C , 1 d.

Beide Synthesevarianten wurden auf ihre Realisierbarkeit getestet, wobei für die dreifache Cyclisierung die dreistufige Reaktionssequenz aus Knoevenagel-Kondensation, Reduktion und Cyclisierung zum Einsatz kam. Im Falle der doppelten Cyclodehydratisierung musste die direkte C-C-verknüpfende Reaktion der Indandion-Vorstufe und des Bisphenanthrylmethanols aufgrund der intramolekularen Stabilisierung der intermediär erzeugten kationischen Zwischenstufe zum Tetrabenzofluorenderivat durch eine Kombination aus Knoevenagel-Kondensation und 1,4-Grignard-Addition ersetzt werden. Die intramolekulare elektrophile Aromatensubstitution kann bei den vorliegenden Diolvorstufen **130** und **133** prinzipiell sowohl an der C-10- als auch an der C-8-Position der Phenanthrenreste erfolgen, wobei erstere aufgrund der besseren Resonanzstabilisierung des σ -Komplexes bevorzugt sein sollte. Sowohl die doppelte Cyclodehydratisierung des Diols **130**, als auch die Cyclisierung ausgehend vom Dibromid **132** lieferten allerdings die Acenaphthylen-Derivate **131a** und **131b**, die das Ergebnis der elektrophilen Aromatensubstitution an der C-8-Position sind und sich in der Anordnung der Brückenkopf-Protonen unterscheiden. Im Gegensatz dazu resultierte die dreifache Cyclisierung des Diols **133** unter ähnlichen Bedingungen in der Bildung des BDPTQ **123**.

Erste Versuche zur oxidativen intramolekularen Cyclodehydrierung wurden durchgeführt. Die Trennung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte war zwar aufgrund der geringen eingesetzten Substanzmenge nicht praktikabel, allerdings geben die erhaltenen massenspektrometrischen Daten erste Hinweise darauf, dass die oxidative Cyclodehydrierung ausgehend von **123** möglich sein sollte und mehr als eine interne C-C-Bindungsknüpfung erfolgen kann.

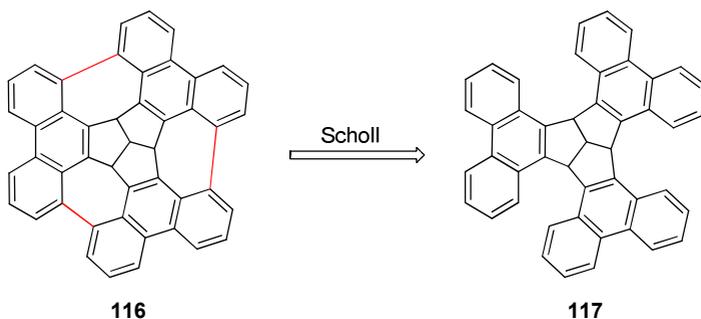


Abb. 4.6 Dreifacher Ringschluss von TPTQ **117** durch Scholl-Reaktion.

Aus diesem Grund rückt die Synthese des TPTQ **117** in den Fokus der zukünftigen Forschung, da die Scholl-Reaktion von **117** das dreifach überbrückte Triquinacen-Derivat **116** liefern sollte. Die Verwirklichung einer graphenartigen Struktur mit ausgedehntem Defektzentrum wird dadurch greifbar.

5 SUMMARY AND OUTLOOK

Modifying the regularity of highly ordered structures promises the generation of substances with altered characteristics, although their implementation constitutes a major synthetic challenge. A graphene-like structure with a curved defect center (Fig. 5.1 right), which is the long-term aim of this work, cannot be achieved by subsequent modification of defect-free graphene due to the complexity of the lattice defect. Hence, a synthetic strategy providing the initial structure of the defect core, with a subsequent extension of the aromatic periphery is required. In this work, the curvature is to be induced by three mutually fused five-membered rings. Combined with three more six- and seven-membered rings, these molecules open the way to a structure that might be embedded in a graphene-like lattice.

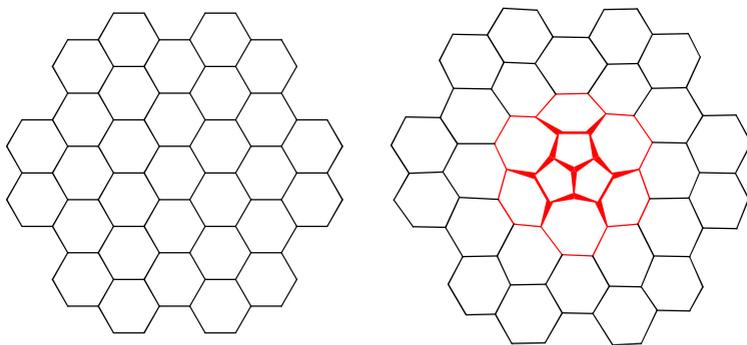


Fig. 5.1 Part of the graphene lattice (left) and graphene-like structure with defect center (right). Double bonds have been omitted for clarity.

The aim of this project was to develop a suitable reaction pathway for TBTQ-derivatives, with geminate functionalization of the aromatic positions adjacent to the triquinacene core, as a prerequisite for the bridged TBTQ target molecule as the desired defect center. Therefore, *Kuck's*^[35] double cyclodehydration (Fig. 5.2, entry A) as well as *Hopf's*^[37,77] recently published triple cyclization strategy (entry B) for the synthesis of TBTQs were modified, so that the introduction of the „ortho“-substituents takes place as part of generating the starting material at the

beginning of the synthetic scheme. The reason for this is that subsequent functionalization at the „ortho“-positions is impeded due to steric hindrance. The unreactive nature of methyl groups furthers their potential as model functionalities for the investigation of the steric influence of additional substituents on the success of both strategies. Fig. 5.2 summarizes the results of the syntheses of TBTQ-derivatives **39**, **40**, **44** and **45**.

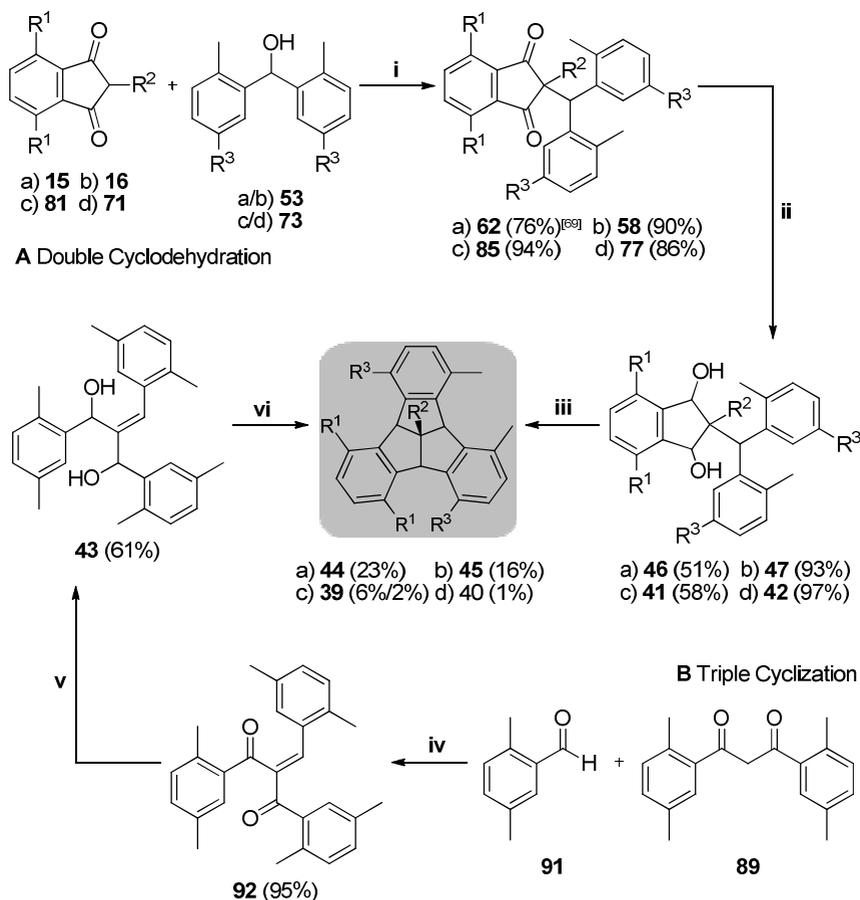


Fig. 5.2 R¹/R²/R³ = a) H/H/H b) H/Me/H c) Me/H/Me d) Me/Me/Me;

i) a-d: *p*-TsOH·H₂O, benzene, reflux, (18 h^[69]/ 17 h/ 5 d/ 17 h); ii) a+c: DIBAL-H, CH₂Cl₂, 0 °C→rt, (3 d/ 10 d); b+d: LiAlH₄, THF, reflux, (4 h/ 2.5 h); iii) a+c: H₃PO₄, C₆H₅Cl, 120 °C, (54 h/ 4 d); b: H₃PO₄, *p*-xylene, 160 °C, 22 h; d: HCl, HOAc, 115 °C, 2.5 h; iv) piperidine, HOAc, 95 °C, 6 d; v) CeCl₃·7H₂O, NaBH₄, MeOH/CHCl₃, -78 °C→rt, 1 h; vi) H₃PO₄, C₆H₅Cl, 120 °C, 21 h.

Synthesis of suitably functionalized starting materials for TBTQs, which carry two „*ortho*“-methyl substituents in either one or three bay regions, had to be achieved prior to each three-step synthetic approach. It was found that the impact of the additional alkyl groups asserts itself exclusively in the last transformation of each entry and follows opposite trends. For the sixfold methylated diols **41** and **42**, the electrophilic aromatic substitution has to take place at a double *ortho*-functionalized position and is therefore hindered by steric repulsion. A 6% yield for entry A to Me₆-TBTQ **39** for example is obtained (overall yield (three steps): 3%, cf. TBTQ **13**: 5%). However, entry B for Me₆-TBTQ **39** (2%) (overall yield (three steps): 1%, cf. TBTQ **13**: 19%) as well as entry A for Me₇-TBTQ **40** (1%) (overall yield (three steps): <1%, cf. Me-TBTQ **14**: 27%) fall short of expectations. On the other hand, in the case of Me₂-TBTQ **44** the positive inductive effect of alkyl groups prevails, which favours the double cyclodehydration by activating the aromatic moieties. Compared to the parent TBTQ **13** (11%) the yield for the last transformation to Me₂-TBTQ **44** (23%) as well as the overall yield for three steps (Me₂-TBTQ **44**: 9%, cf. TBTQ **13** 5%) is approximately doubled.

It was possible to obtain suitable crystals for X-ray analysis for all synthesized TBTQ-derivatives. Me₂-TBTQ **44** displays similar stacking behavior as parent TBTQs **13** and **14** and forms columnar stacks due to convex-concave mediated interactions. Certainly, those stacks are not aligned unidirectional, as for **13** and **14**, but each two paired rows of stacks are oriented in opposite directions as compared to their neighbours. The solid state structures for all methylated TBTQ-derivatives document the steric repulsion induced by the proximity of the methyl groups within a bay, since the geometry of some indane wings differ markedly from the original values. However, the steric influence of the CH₃-substituents is not sufficient to achieve a permanent distortion of the molecular structure in solution. This is highlighted by the NMR-signals which indicate a perfect C_{3v}-symmetry for Me₆-TBTQ **39** and Me₇-TBTQ **40** and a C_s-symmetry for Me₂-TBTQ **44** and Me₃-TBTQ **45** respectively.

The moderate yields of the TBTQs notwithstanding the complete conversion of the diol precursors are a clear indication that competing reaction pathways are present. The isolation and characterization of some of the side-products was achieved.

The instability of the previously formed C-C-bond, which occupies a β -position in relation to the cationic intermediate, is confirmed by the fragmentation products **59** and **80**. For *centro*-unsubstituted TBTQs 1,2-elimination of water is possible, leading to the formation of indenol-type products or in the case of **63** to the product of an elimination-cyclization process. Obviously, the formation of TBTQ is also impossible if the remaining aromatic group points to the convex side after the first cyclodehydration, as can be seen for **79**.

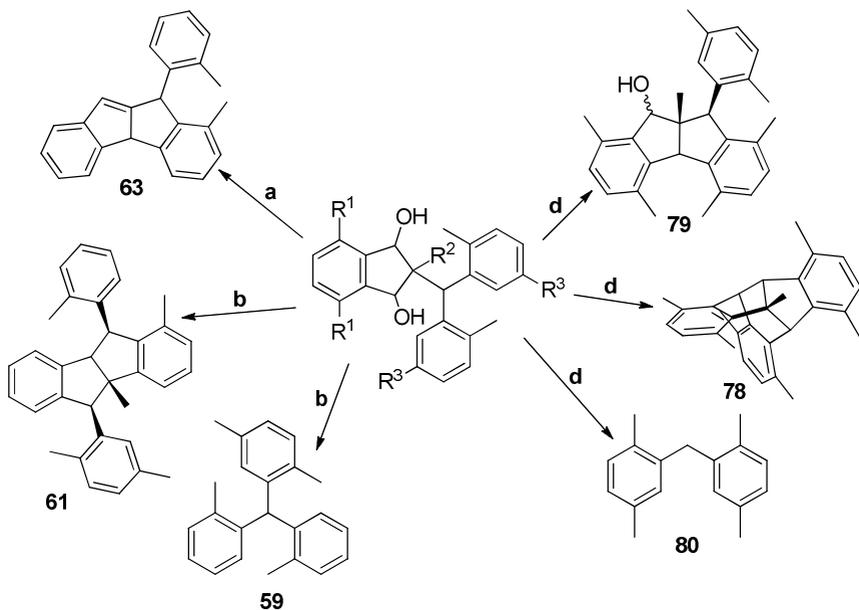


Fig. 5.3 $R^1/R^2/R^3 =$ a) H/H/H b) H/Me/H; d) Me/Me/Me

Isolated side-products of the double cyclodehydration of various diol precursors.

Similar side products have been reported by *Kuck*.^[35] In addition to those three known reaction pathways, the Wagner-Meerwein-rearrangement of the initially generated secondary benzylic carbocation to a tertiary one is reported here for the first time. After migration of the benzhydrylic moiety and a first cyclization step, product formation depends on the position of the second aromatic moiety and leads either to diindene-derivative **61** or the product of a double cyclodehydration-rearrangement sequence (**78**). The formation of **78** is clearly favoured compared to Me₇-TBTQ **40**.

The TBTQ derivatives **39**, **40**, and **45** were the first „ortho“-substituted congeners to be reported in literature, and besides **44**, only seven others have been published to date. However, only one out of those seven derivatives exhibits a double substituted bay whereas the others bear one functionality per bay at most.^[37,58]

To summarize, the generation of double bay-substituted TBTQs as a precursor of bridged TBTQs is achievable. Admittedly, the low reactivity of methyl groups was beneficial for testing the steric influence of additional substituents, but hinders further conversion to bridged TBTQs. It was not possible to find suitable conditions for selective oxidation or bromination of the CH₃ moieties in order to initiate the bridging.

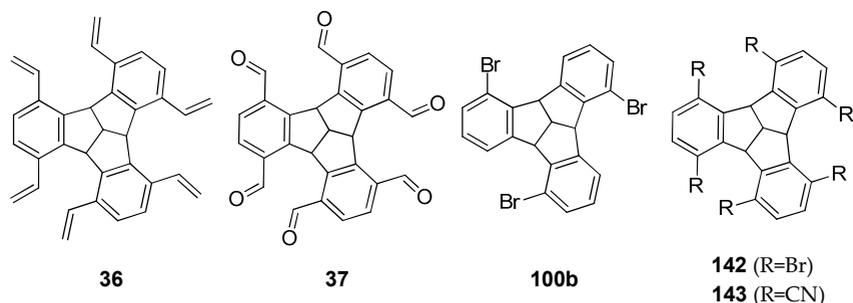


Fig. 5.4 Potential precursors for C₂-bridged TBTQs.

Hence, further investigations should focus on TBTQ-derivatives which either bear the required functionalities (suitably protected) as part of the starting material at the beginning of the synthetic scheme (**36** and **37**), or allow their subsequent introduction via reliable reactions. The Sonogashira reaction of hexabrominated TBTQ **142** with trimethylsilylacetylene followed by hydrogenation to **36**, the analogous reaction of threefold brominated TBTQ **100b** to an acetylated derivative and subsequent flash vacuum pyrolysis or hydrolysis of hexanitrile **143** are only three conceivable options. However, the question arises as to whether the double cyclodehydration step tolerates sterically more demanding and electron withdrawing substituents, respectively.

The moderate overall yields of the TBTQ syntheses in general demand a preferably short reaction sequence for bridging the bays. Therefore, the BDPTQ **123** was envisaged as a target structure. In this case, bridging should be possible via oxidative intramolecular cyclodehydrogenation of the bay-forming

phenanthrene moieties, rendering a subsequent functionalization unnecessary. Simultaneously, the aromatic periphery would be expanded already.

Both synthetic approaches were taken into account. The triple cyclization strategy followed the above mentioned three-step synthesis consisting of Knoevenagel condensation, reduction and cyclization. A slight modification had to be made for the double cyclodehydration strategy because of the intramolecular stabilization of the cationic intermediate emerging from bisphenanthrylmethanol, which was used in a similar way to previous syntheses first. A sequence consisting of Knoevenagel condensation and 1,4-Grignard addition circumvented the adverse reaction pathways, followed by reduction and double cyclodehydration.

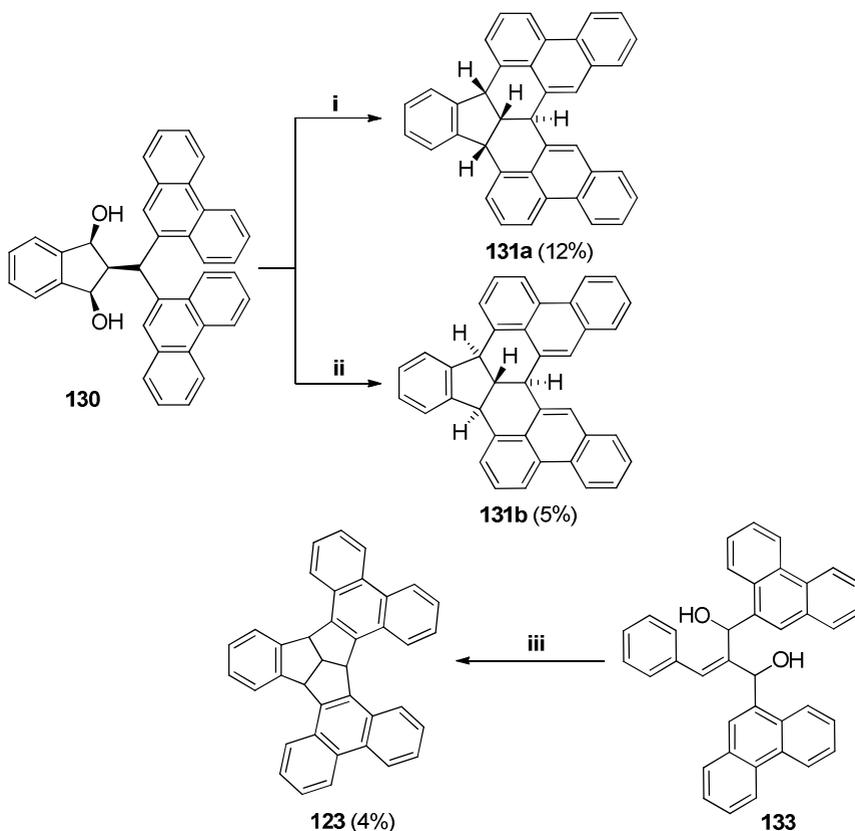


Fig. 5.5 Findings of the double and triple cyclization of the diols 130 and 133.

i) H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 120 °C, 27 d; ii) PBr_3 , CHCl_3 , reflux, 16 h; iii) PPA, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 130 °C, 1 d.

The intramolecular electrophilic aromatic substitution of the diol precursors **130** and **133** can either take place at the C-8- or C-10-position of the phenanthrene moieties, but the latter should be preferred due to better resonance stabilization of the σ -complex. However, both double cyclization attempts, via diol **130** and dibromide **132**, yielded the acenaphthylene derivatives **131a** and **131b** respectively, which differ in the conformation of the bridgehead protons and arise from electrophilic aromatic substitution at the C-8-position. In contrast, triple cyclization of diol **133** under similar conditions furthers the formation of BDPTQ **123**.

Initial attempts regarding the oxidative intramolecular cyclodehydrogenation were carried out. The separation and characterization of the cyclization products was not feasible due to the small amount of starting material which was used. However, the data obtained from the mass spectrometry analysis of the raw product indicates that the oxidative cyclodehydrogenation of **123** is possible with the formation of one or more internal C-C-bonds.

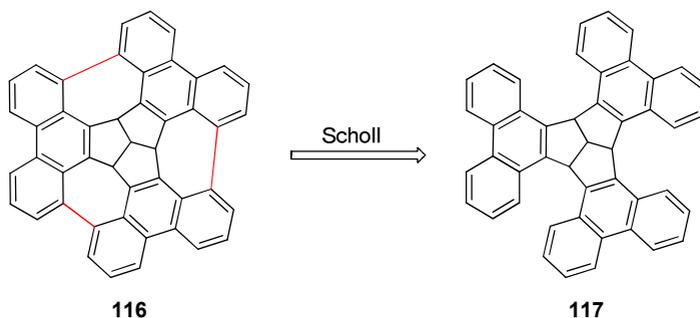


Fig. 5.6 Triple cyclization of TPTQ **117** via Scholl reaction.

Therefore, TPTQ **117** appears to be a rewarding target structure for future research, since the Scholl reaction of **117** leads directly to the triply bridged triquinacene derivative **116**. This will open the way to curved model compounds for defective carbon networks and the investigation of the properties of such structures.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

Vorbehandlung der Chemikalien:

Soweit nicht anders angegeben, wurden verwendete Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt. Natriumhydrid wurde als 60%ige Suspension in Mineralöl ohne vorherige Reinigung verwendet. Molekularsieb wurde zur Aktivierung i.Vak. ausgeheizt und direkt verwendet.

Lösungsmittel wurden durch Destillation i.Vak. gereinigt oder, sofern vermerkt, nach Standardmethoden unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Die getrockneten Lösungsmittel wurden abdestilliert und sofort eingesetzt.

Schutzgas:

Als Schutzgas wurde Stickstoff (99.996 %) bzw. Argon (99.998 %) der Firma Linde verwendet. Dieses wurde zuvor über Calciumchlorid und Blaugel bzw. Orangegel getrocknet.

Vakuumpumpen:

Vacuubrand Membranpumpen verschiedener Typen

Leybold Ölpumpen verschiedener Typen

Dünnschichtchromatographie (DC):

Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Schichtdicke 0.2 mm)

Die Reaktionen wurden mittels DC auf mit Silica Gel 60 F₂₅₄ beschichteten Platten kontrolliert. Je nach Anforderung erfolgte die Detektion durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, Anregung der Eigenfluoreszenz bei 365 nm oder durch Anfärben mit geeigneten Färbereagenzien. Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Säulenchromatographie:

Merck Kieselgel, Korngröße: 0.04 – 0.063 mm

Macherey-Nagel Aluminiumoxid 90 neutral, Korngröße: 0.05 – 0.2 mm

Säulenchromatographie wurde an Kieselgel bzw. Aluminiumoxid mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch und auf Säulen von unterschiedlichem Durchmesser und Länge durchgeführt. Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben. Die Säulen wurden nass gepackt.

Präparative „Medium Pressure Liquid Chromatography“ (MPLC):

Büchi Pump Module C-605

Büchi Pump Manager C-615

Büchi UV Photometer C-635

Büchi Fraction Collector C-660

MPLC wurde an Kieselgel mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch und auf Säulen von unterschiedlichem Durchmesser und Länge durchgeführt.

MPLC über Umkehrphase (RP-18 Kieselgel, *YMC* ODS-A, 15 μm , 50 x 2.5 cm) wurde bei 16 bar Druck durchgeführt und mit einem *Knauer* Variable Wavelength Monitor detektiert.

Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Analytische und Semipräparative „High Performance Liquid Chromatography“ (HPLC):

Jasco MD-2010 Plus Multiwavelength Detector

Jasco DG-2080-53 3-Line Degasser

Jasco LC-Net II/ADC

Jasco PU-2080 Plus Intelligent HPLC Pump

Reprosil C-18-PQ-JASCO, 5 μm , 250 x 4 mm

Reprosil C-18-PQ-JASCO, 5 μm , 250 x 10 mm

Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, besaßen HPLC-Qualität und sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben. Der Solvensfluss betrug 1 ml/min (analytisch) bzw. 5 ml/min (semipräparativ).

Schmelzpunkte:

Reichert Austria Kofler Heizbank

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Kernresonanzspektroskopie:

Bruker AC 250 FT-NMR-Spektrometer (^1H : 250 MHz)

Bruker AVANCE 400 FT-NMR-Spektrometer (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz)

Bruker DMX 600 FT-NMR-Spektrometer (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz)

Die Spektren wurden bei 25 °C (600 MHz), 27 °C (400 MHz) bzw. RT (250 MHz) aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten in ppm angegeben, Kopplungen in Hz. Als interner Standard dienen die Resonanzsignale der Restprotonen des verwendeten deuterierten Lösungsmittels bei ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 δ = 7.26; $[d_6]\text{DMSO}$ δ = 2.50, CD_2Cl_2 δ = 5.32), bzw. ihre ^{13}C -Resonanzsignale bei ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 δ = 77.16; $[d_6]\text{DMSO}$ δ = 39.52). Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, br s = verbreitertes Singulett, d = Dublett, br d = verbreitertes Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett oder daraus resultierende Kombinationen.

Die Zuordnung der Signale wurde im Falle von literaturunbekannten Substanzen durch COSY-, DEPT-, HSQC-, HMBC- sowie teilweise NOESY- und INADEQUATE-Spektren belegt.

FT-Infrarotspektroskopie (FT-IR):

Jasco FT-IR-410 mit ATR-Aufsatz

Jasco FT-IR-430 mit ATR-Aufsatz

Die Lage der Banden wurde in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben. Die Bandenintensitäten wurden mit vs = very strong, s = strong, m = medium und w = weak bezeichnet.

Massenspektrometrie:

Elektrospray-Ionisation (ESI): *Bruker Daltonics micrOTOF Focus II*

Elektronenstoß-Ionisation (EI): *Finnigan MAT Incos 500, MAT 90*

Varian MS 320

Chemische Ionisation bei

Atmosphärendruck (APCI): *Bruker Daltonics micrOTOF Focus II*

Matrix-unterstützte Laser-

Desorption/Ionisation (MALDI): *Bruker Daltonics autoflex II*

Die Massenspektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg aufgenommen. Die exakten Massen wurden mit einem Massenauflösungsvermögen (FWHM) $m/\Delta m > 10000$ (EI) bzw. > 12000 (ESI, APCI) bestimmt. Die Massengenauigkeit beträgt < 2 ppm (EI) bzw. < 3 ppm (ESI, APCI).

UV/Vis-Spektroskopie:

Jasco V-630

Kontron Instruments Uvikon 943

Die Spektren wurden in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen. Je nach Art des Spektrums sind die Absorptionsmaxima oder Werte zur Beschreibung der Spektrenform angegeben.

Elementaranalyse:

Elementar Vario Micro

HekaTech Euro EA 3000

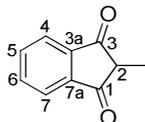
Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Zusammensetzung literaturunbekannter Verbindungen wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Zur Verbesserung des Verbrennungsverhaltens wurde der Probe gegebenenfalls V_2O_5 beigemischt.

Die Benennung der Substanzen erfolgte nach den Regeln der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Das zentrale C-Atom der Tribenzo-triquinacen-Derivate wurde in Analogie zu der in der Literatur gängigen Zuordnung mit C12d bezeichnet. Die Empfehlungen der IUPAC von 1998 sehen die Bezeichnung C4b¹ vor.^[113]

6.2 Synthesen und Charakterisierung

6.2.1 Synthese von Me₃-TBTQ 45

2-Methyl-1H-inden-1,3(2H)-dion (16)^[i.Anl.66]



16

Unter Ar-Atmosphäre wurde zu einer Suspension von NaH (5.00 g, 60% Suspension in Mineralöl, 125 mmol) in trockenem Benzol (100 ml) 3-Pentanon (**55**) (8.87 g, 103 mmol) und Phthalsäuredimethylester (**54**) (20.0 g, 103 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt und danach 3 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abfiltriert, mit Benzol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Der Feststoff wurde in Wasser (500 ml) gelöst und die Lösung mit konz. HCl angesäuert, um ein gelbes Öl zu erhalten, aus dem **16** als gelber Feststoff auskristallisierte. Dieser wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet.

Ausbeute: 8.23 g (51.4 mmol, 50%); Lit.^[66] 68%

Schmp.: 79-81 °C; Lit.^[66] 83-84 °C

R_f: 0.26 (Cyclohexan/Et₂O 4:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3070 (w, ν (C-H_{arom})), 2975 (w, ν (C-H)), 2931 (w, ν (C-H)), 2875 (w, ν (C-H)), 1740 (s, ν (C=O)), 1698 (vs, ν (C=O)), 1589 (s, ν (C=C_{arom})), 1449 (m), 1369 (m), 1350 (m), 1326 (m), 1286 (s), 1230 (s), 1174 (m), 1154 (m), 1124 (m), 1083 (m), 1041 (w), 1008 (w), 975 (w), 931 (s), 799 (m), 739 (vs), 687 (m), 609 (w) cm⁻¹.

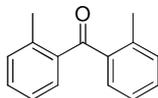
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.98-7.96 (2H, m, 4/7-H), 7.87-7.82 (2H, m, 5/6-H), 3.04 (1H, q, $^3J_{2,Me}$ = 7.7 Hz, 2-H), 1.41 (3H, d, $^3J_{Me,2}$ = 7.7 Hz, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 201.2 (C_q, C=O), 142.1 (C_q, C-3a/7a), 135.8 (C_v, C-5/6), 123.4 (C_v, C-4/7), 48.9 (C_v, C-2), 10.6 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 160 (M^+ , 100%), 131 (22), 104 (78), 76 (34), 50 (17).

Die Substanz wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[66]

Bis(2-methylphenyl)methanon (57)^[67]



57

Das aus *o*-Bromtoluol (**56**) (51.5 g, 301 mmol) und Magnesium (7.32 g, 301 mmol) in THF (110 ml) frisch hergestellte Grignard-Reagenz wurde unter Ar-Atmosphäre langsam zu einer Suspension von 1,1'-Carbonyldiimidazol (18.2 g, 112 mmol) in THF (500 ml) getropft. Nach 3.5 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung mit wässriger NH_4Cl -Lösung gequencht und mit Wasser (100 ml) sowie EtOAc (300 ml) versetzt. Die resultierenden Phasen wurden separiert und die wässrige Phase mit EtOAc (150 ml) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit Wasser (150 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ Et_2O 20:1; verunreinigte Fraktionen der ersten Chromatographie: Pentan/ Et_2O 40:1) gereinigt, um Bis(2-methylphenyl)methanon (**57**) als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 15.1 g (71.8 mmol, 64%); Lit.^[67] 73%

Schmp.: 69-70 °C; Lit.^[114] 69-71 °C (Hexan)

R_f: 0.45 (Pentan/ Et_2O 40:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3065 (w, $\nu(C-H_{arom})$), 3019 (w, $\nu(C-H)$), 2961 (m, $\nu(C-H)$), 2924 (w, $\nu(C-H)$), 2854 (w, $\nu(C-H)$), 1695 (w), 1652 (s, $\nu(C=O)$), 1621 (w), 1597 (w), 1570 (m), 1484 (m, $\nu(C=C_{arom})$), 1449 (m, $\delta(CH_3)$), 1428 (m, $\delta(CH_3)$), 1378 (w), 1300 (m), 1285 (m), 1254 (vs), 1200 (m), 1159 (w), 1124 (w), 1100 (w), 1033 (m), 991 (w), 956 (w), 923 (vs), 876 (m), 808 (m), 770 (s), 736 (vs), 692 (m), 636 (s) cm^{-1} .

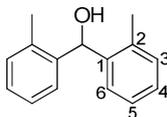
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41-7.37 (2H, m, CH), 7.32-7.27 (4H, m, CH), 7.22-7.18 (2H, m, CH), 2.44 (6H, s, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 200.9 (C_q, C=O), 139.2 (C_q), 138.3 (C_q), 131.6 (C_v, CH), 131.2 (C_v, CH), 130.4 (C_v, CH), 125.6 (C_v, CH), 20.8 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 167 (M⁺-Me-CO, 33%), 149 (96), 113 (9), 71 (15), 57 (17), 18 (100).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[114,115]

Bis(2-methylphenyl)methanol (53)



53

Zu einer Lösung von Bis(2-methylphenyl)methanon (**57**) (15.0 g, 71.3 mmol) in Acetonitril (200 ml) wurden NaHSO₄·H₂O (6.89 g, 49.9 mmol) und NaBH₄ (8.10 g, 214 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 26 h refluxiert. Nach Zugabe von Wasser (350 ml) und CH₂Cl₂ (500 ml) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2x200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der feste Rückstand wurde aus CH₂Cl₂ umkristallisiert um Bis(2-methylphenyl)methanol (**53**) als farblose Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 14.5 g (68.3 mmol, 96%)

Schmp.: 119-121 °C (CH₂Cl₂); Lit.^[116] 116-117 °C (Benzol/Pentan)

R_f: 0.32 (Cyclohexan/Et₂O 4:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3168 (m, ν (O-H)), 3063 (w, ν (C-H_{arom})), 3016 (w, ν (C-H_{arom})), 2967 (w, ν (C-H)), 2939 (w, ν (C-H)), 2904 (w, ν (C-H)), 2854 (w, ν (C-H)), 1603 (w), 1483 (w, ν (C=C)), 1457 (m, δ (CH₃)), 1378 (w), 1343 (w), 1299 (w), 1281 (w), 1257 (m), 1221 (w), 1205 (w), 1174 (m), 1153 (w), 1112 (w), 1101 (m), 1033 (s),

1019 (s), 970 (w), 949 (w), 873 (m), 829 (w), 800 (m), 748 (vs, $\delta(\text{C-H})_{1,2\text{-subst.}}$), 724 (vs), 645 (m), 629 (m), 612 (s) cm^{-1} .

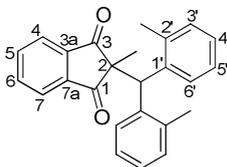
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31\text{-}7.27$ (2H, m, 6-H), 7.23-7.16 (6H, m, 3/4/5-H), 6.16 (1H, s, CHOH), 2.29 (6H, s, CH_3), 1.91 (1H, br s, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.1$ (C_q), 138.2 (C_q), 132.8 (C_ν CH), 130.0 (C_ν CH), 128.8 (C_ν C-6), 128.4 (C_ν CH), 72.6 (C_ν CHOH), 21.4 (C_ν CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 212$ (M^+ , 16%), 194 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 19), 179 ($\text{M}^+ - \text{Me} - \text{H}_2\text{O}$, 40), 165 (10), 149 (12), 119 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})\text{O}^+$, 100), 105 (42), 91 (55), 77 (17), 65 (20).

Die hier vorgestellte Synthese liefert bessere Ergebnisse als die in Lit.^[116] berichtete Vorgehensweise. Die Identität der Substanz wurde durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[116,117]

2-(Bis(2-methylphenyl)methyl)-2-methyl-1H-inden-1,3(2H)-dion (58)



58

Eine Lösung des Indandions **16** (6.50 g, 40.6 mmol), des Alkohols **53** (10.3 g, 48.5 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (926 mg, 4.86 mmol) in trockenem Benzol (140 ml) wurde 17 h refluxiert (Badtemperatur: 110 °C). Das bei der Reaktion entstandene Wasser wurde über einen Wasserabscheider abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand in CHCl_3 (100 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 5%iger Na_2CO_3 -Lösung (2x50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde umkristallisiert ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$), um **58** als farblose Nadeln zu erhalten.

Ausbeute: 12.9 g (36.4 mmol, 90%)

Schmp.: 141-142 °C ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$)

R_f: 0.38 (Cyclohexan/EtOAc 8:1)

EA: gem.: C, 84.6; H, 6.3, ber. für C₂₅H₂₂O₂: C, 84.7; H, 6.3%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 303 (2.76), 249 (4.09) (sh), 225 (4.74), 196 (4.71) nm.

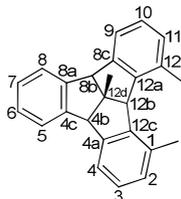
FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3063 (w, ν(C-H_{arom})), 3020 (w, ν(C-H_{arom})), 3000 (w, ν(C-H)), 2966 (w, ν(C-H)), 2932 (w, ν(C-H)), 2871 (w, ν(C-H)), 1735 (m, ν(C=O)), 1698 (s, ν(C=O)), 1596 (m, ν(C=C_{arom})), 1487 (m, ν(C=C_{arom})), 1450 (m, δ(CH₃)), 1376 (m), 1349 (w), 1330 (w), 1267 (m), 1243 (m), 1203 (w), 1179 (w), 1159 (w), 1144 (w), 1096 (w), 1051 (w), 1035 (w), 1014 (w), 979 (m), 954 (w), 904 (w), 871 (w), 815 (w), 788 (w), 761 (s, δ(=C-H)_{1,2}-subst.), 748 (s, δ(=C-H)_{1,2}-subst.), 719 (s), 700 (m), 682 (w), 668 (w), 657 (w), 644 (w), 619 (w), 607 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.84-7.79 (2H, m, CH), 7.71-7.67 (2H, m, CH), 7.65 (2H, d, ³J_{6,5} = 7.7 Hz, 6'-H), 7.04-6.94 (6H, m, 3'/4'/5'-H), 5.14 (1H, s, CH(PhMe)₂), 2.39 (6H, s, C(2')CH₃), 1.35 (3H, s, C(2)CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 204.4 (C_q, C=O), 141.7 (C_q, C-3a/7a), 138.2 (C_q), 136.4 (C_q), 135.5 (C_v, CH), 130.9 (C_v, CH'), 130.3 (C_v, C-6'), 126.7 (C_v, CH'), 125.9 (C_v, CH'), 123.1 (C_v, CH), 58.4 (C_q, C-2), 47.8 (C_v, CH(PhMe)₂), 20.6 (C_p, C(2')CH₃), 19.7 (C_p, C(2)CH₃) ppm.

HRMS (ESI,+): gem.: 377.15099, ber. für C₂₅H₂₂O₂+Na⁺: 377.15120.

MS (EI, 70 eV): m/z = 354 (M⁺, 1%), 339 (M⁺-Me, 1), 195 (CH(C₆H₄CH₃)₂⁺, 100), 180 (CH(C₆H₄CH₃)₂⁺-Me, 23), 165 (CH(C₆H₄CH₃)₂⁺-2Me, 32), 152 (5), 141 (2), 128 (5), 115 (12), 104 (14), 91 (15), 77 (25), 65 (14), 51 (6).

**4b,8b,12b,12d-Tetrahydro-1,12,12d-trimethyldibenzo[2,3:4,5]pentaleno-
[1,6-ab]inden (45)****45**

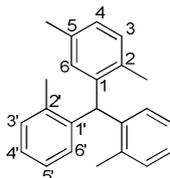
Unter Ar-Atmosphäre wurde eine Lösung des Dions **58** (12.6 g, 35.5 mmol) in trockenem THF (100 ml) langsam zu einer Suspension von LiAlH_4 (4.72 g, 124 mmol) in trockenem THF (150 ml) getropft und die Reaktionsmischung 4 h refluxiert. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der feste Rückstand in Et_2O (400 ml) aufgenommen. Die Mischung wurde vorsichtig mit kleinen Portionen Eis hydrolysiert und die organische Phase von den entstandenen Aluminiumsalzen abdekantiert. Dieser Prozess wurde mehrfach wiederholt (insg. 700 ml Et_2O). Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/ EtOAc 8:1-1:1) um das Diol **47** als farblosen Feststoff zu erhalten (11.8 g, 93%), welcher als Gemisch des *all-cis-47* und *cis,trans-47* ($^1\text{H-NMR}$: 6:94) vorlag und ohne weitere Trennung der Isomere umgesetzt werden konnte.

Das Isomerengemisch des Diols **47** (11.7 g, 32.6 mmol), Phosphorsäure (2 ml, 85%) und *p*-Xylol (150 ml) wurden 22 h refluxiert, wobei das dabei entstandene Wasser über einen Wasserabscheider entfernt wurde. Die heiße Reaktionsmischung wurde über eine Schicht (2 cm) aus K_2CO_3 filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan/ CH_2Cl_2 50:1-40:1-10:1). Der nach Entfernung des Lösungsmittels resultierende orangefarbene Feststoff wurde umkristallisiert (Acetonitril) um $\text{Me}_3\text{-TBTQ}$ **45** als blassgelbe Kristalle zu erhalten (1.23 g, 12%). Die Mutterlauge wurde eingengt und der Rückstand mittels MPLC an RP-18-Umkehrphase gereinigt (Acetonitril/ H_2O 85:15) um weiteres $\text{Me}_3\text{-TBTQ}$ **45** zu erhalten (432 mg, 4%).

Experimentelle Daten für Me₃-TBTQ 45:**Ausbeute:** 1.66 g (5.15 mmol, 16%)**Schmp.:** 163-165 °C (Acetonitril)**R_f:** 0.35 (Pentan/CH₂Cl₂ 30:1)**EA:** gem.: C, 92.7; H, 6.9, ber. für C₂₅H₂₂: C, 93.1; H, 6.9.**UV/Vis:** λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 275 (2.79), 268 (2.82), 227 (4.05) (sh), 200 (4.67) nm.**FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w, ν (C-H_{arom})), 3024 (w, ν (C-H_{arom})), 2973 (w, ν (C-H)), 2942 (w, ν (C-H)), 2915 (w, ν (C-H)), 2890 (w, ν (C-H)), 2859 (w, ν (C-H)), 2850 (w, ν (C-H)), 1583 (w), 1465 (m, ν (C=C_{arom})), 1373 (w), 1321 (w), 1289 (w), 1257 (w), 1244 (w), 1226 (w), 1208 (w), 1179 (w), 1168 (w), 1150 (w), 1139 (w), 1081 (w), 1039 (w), 1028 (w), 979 (w), 960 (w), 945 (w), 901 (w), 876 (w), 855 (w), 835 (w), 809 (w), 793 (m), 765 (s), 748 (s), 734 (vs), 720 (s), 707 (m), 666 (w), 642 (w), 623 (w), 612 (w), 601 (w) cm⁻¹.**¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.46 (2H, m, CH), 7.28 (2H, d, ³J = 7.3 Hz, 4/9-H), 7.22-7.19 (2H, m, CH), 7.11 (2H, dd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.4 Hz, 3/10-H), 6.95 (2H, d, ³J = 7.4 Hz, 2/11-H), 4.58 (1H, s, 12b-H), 4.33 (2H, s, 4b/8b-H), 2.48 (6H, s, CH₃), 1.62 (3H, s, C(12d)CH₃) ppm.**¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.9 (C_{qr}, C-4a/8c), 145.6 (C_{qr}, C-4c/8a), 143.2 (C_{qr}, C-12a/12c), 135.2 (C_{qr}, C-1/12), 129.2 (C_t, C-2/11), 127.9 (C_t, C-3/10), 127.5 (C_t, CH), 124.4 (C_t, CH), 122.2 (C_t, C-4/9), 63.2 (C_t, C-4b/8b), 62.8 (C_t, C-12b), 60.3 (C_{qr}, C-12d), 27.7 (C_p, C(12d)CH₃), 22.2 (C_p, CH₃) ppm.**HRMS** (ESI, +): gem.: 323.17954, ber. für C₂₅H₂₂+H⁺: 323.17943.**MS** (EI, 70 eV): m/z = 322 (M⁺, 100%), 307 (M⁺-Me, 44), 292 (M⁺-2Me, 20), 276 (5), 265 (5), 245 (5), 231 (12), 215 (11), 206 (7), 192 (14), 178 (9), 146 (6), 138 (5), 129 (4), 105 (4), 91 (4).

Des Weiteren wurden zwei Nebenprodukte isoliert:

Experimentelle Daten für (2,5-Dimethylphenyl)bis(2-methylphenyl)methan (59):



59

Ausbeute: 614 mg (2.04 mmol, 6%)

Schmp.: 162-164 °C

R_f: 0.30 (Pentan/CH₂Cl₂ 40:1)

EA: gem.: C, 91.3; H, 8.1, ^[118]ber. für C₂₃H₂₄: C, 91.95; H, 8.05.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lg ε) = 264 (3.36), 222 (4.33) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3065 (w, ν (C-H_{arom})), 3014 (w, ν (C-H_{arom})), 2973 (w, ν (C-H)), 2950 (w, ν (C-H)), 2919 (w, ν (C-H)), 2864 (w, ν (C-H)), 1602 (w), 1483 (m, ν (C=C_{arom})), 1459 (s, δ (CH₃)), 1378 (w), 1287 (w), 1157 (w), 1102 (w), 1054 (w), 1036 (w), 991 (w), 947 (w), 901 (w), 878 (w), 836 (w), 815 (m), 805 (s), 785 (w), 809 (w), 749 (vs, δ (=C-H)_{1,2-subst.}), 724 (m), 709 (w), 656 (w), 627 (m), 618 (m) cm⁻¹.

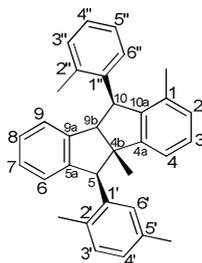
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.18-7.14 (4H, m, 4'/5'-H), 7.09-7.05 (3H, m, 3/3'-H), 6.96 (1H, d, ³J_{4,3} = 7.6 Hz, 4-H), 7.72 (2H, d, ³J_{6',5'} = 7.7 Hz, 6'-H), 6.52 (1H, s, 6-H), 5.68 (1H, s, CH), 2.20 (3H, s, C(5)CH₃), 2.15 (6H, s, C(2')CH₃), 2.11 (3H, s, C(2)CH₃) ppm.

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 141.6 (C_q, C-1'), 141.2 (C_q, C-1), 136.7 (C_q, C-2'), 135.2 (C_q, C-5), 133.6 (C_q, C-2), 130.4 (C_t, C-5'), 130.3 (C_t, C-3), 129.9 (C_t, C-6), 129.2 (C_t, C-6'), 127.1 (C_t, C-4), 126.4 (C_t, C-4'), 125.9 (C_t, C-3'), 47.3 (C_t, CH), 21.4 (C_p, C(5)CH₃), 19.6 (C_p, C(2')CH₃), 19.1 (C_p, C(2)CH₃) ppm.

HRMS (EI): gem.: 300.18723, ber. für C₂₃H₂₄⁺: 300.18725.

MS (EI, 70 eV): m/z = 300 (M⁺, 87%), 285 (M⁺-Me, 100), 209 (22), 193 (45), 179 (47), 165 (13).

Experimentelle Daten für rac-(4bS,5S,10S)-5-(2,5-Dimethylphenyl)-1,4b-dimethyl-10-(2-methylphenyl)-4b,5,9b,10-tetrahydroindeno[2,1-a]inden (61):



rac-61

Ausbeute: 2.20 g (5.13 mmol, 16%)

Schmp.: 171 °C (Acetonitril)

R_f: 0.10 (Pentan/CH₂Cl₂ 40:1)

EA: gem.: C, 92.45; H, 7.7,^[119] ber. für C₃₃H₃₂: C, 92.5; H, 7.5.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 272 (3.49) (sh), 267 (3.52), 222 (4.53) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3020 (w, ν (C-H_{arom})), 2966 (w, ν (C-H)), 2919 (w, ν (C-H)), 2894 (w, ν (C-H)), 2869 (w, ν (C-H)), 1603 (w), 1497 (m, ν (C=C_{arom})), 1479 (m, ν (C=C_{arom})), 1456 (s), 1374 (w), 1288 (w), 1173 (w), 1157 (w), 1141 (w), 1102 (w), 1069 (w), 1054 (w), 1029 (w), 993 (w), 936 (w), 893 (w), 879 (w), 814 (s), 780 (s), 751 (vs, δ (=C-H)_{1,2-subst.}), 732 (s), 721 (s), 702 (w), 658 (m), 607 (s) cm⁻¹.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.73-7.72 (1H, m, CH), 7.43-7.41 (1H, m, 4-H), 7.31-7.30 (3H, m, CH), 7.18-7.14 (3H, m, 3'/4''/5''-H), 7.07-7.05 (1H, m, 2-H), 7.02-7.00 (1H, m, CH), 6.98-6.97 (1H, m, CH), 6.92-6.90 (1H, m, 4'-H), 6.57-6.56 (1H, m, 6''-H), 6.27 (1H, s, 6'-H), 4.98 (1H, s, 5-H), 4.82 (1H, s, 10-H), 3.64 (1H, s, 9b-H), 2.84 (3H, s, C(2'')CH₃), 2.66 (3H, s, C(2')CH₃), 2.13 (3H, s, C(5')CH₃), 1.97 (3H, s, C(1)CH₃), 0.94 (3H, s, C(4b)CH₃) ppm.

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 153.5 (C_q, C-4a), 147.0 (C_q, C-5a/9a), 142.7 (C_q, C-1''), 142.0 (C_q, C-1'), 142.0 (C_q, C-10a), 135.9 (C_q, C-2''), 135.4 (C_q, C-1), 135.4 (C_q, C-5'), 133.2 (C_q, C-2'), 130.6 (C_t, C-3''), 130.2 (C_t, C-3'), 129.8 (C_t, C-6'), 128.7 (C_t, C-2), 128.2 (C_t, C-3), 127.8 (C_t, CH), 127.4 (C_t, C-6''), 127.2 (C_t, CH), 127.0 (C_t, C-4'), 126.4 (C_t, CH), 126.1 (C_t, CH), 126.0 (C_t, CH), 124.0 (C_t, CH), 120.9 (C_t, C-4),

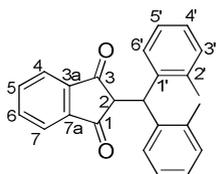
63.2 (C_v, C-9b), 61.3 (C_q, C-4b), 56.9 (C_v, C-5), 53.4 (C_v, C-10), 25.1 (C_p, C(4b)CH₃), 21.3 (C_p, C(5')CH₃), 21.0 (C_p, C(2'')CH₃), 20.7 (C_p, C(2')CH₃), 19.1 (C_p, C(1)CH₃), ppm.

HRMS (EI): gem.: 428.24981, ber. für C₃₃H₃₂⁺: 428.24985.

MS (EI, 70 eV): m/z = 428 (M⁺, 100%), 322 (M⁺-(C₆H₄(CH₃)₂), 61), 307 (M⁺-(C₆H₄(CH₃)₂-Me, 61), 292 (12), 215 (16), 178 (11), 105 (9), 91 (10).

6.2.2 Synthese von Me₂-TBTQ 44

2-(Bis(2-methylphenyl)methyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion (62)^[i.Anl.69]



62

Das Indandion **15** (4.50 g, 30.8 mmol) wurde zusammen mit dem Alkohol **53** (vgl. 6.2.1) (6.54 g, 30.8 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (586 mg, 3.08 mmol) in Benzol (110 ml) suspendiert und die Reaktionsmischung refluxiert (Badtemperatur: 120 °C), wobei sich eine rötliche Lösung bildete. Das bei der Reaktion entstandene Wasser wurde über einen Wasserabscheider entfernt. Nach einem Tag wurden erneut Alkohol **53** (655 mg, 3.08 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (200 mg, 1.05 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 3 d refluxiert. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand in CHCl₃ (100 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 5%iger wässriger Na₂CO₃ Lösung (2x100 ml), sowie mit Wasser (100 ml) extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der tief dunkelrot-braune Feststoff wurde in EtOH (150 ml) refluxiert und der unlösliche Feststoff heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte ein geringfügig verunreinigter Teil des Produkts aus und wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde destillativ von der Mutterlauge entfernt und der

Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt (Cyclohexan/EtOAc 4:1-1:1-0:1), um einen zweiten Teil verunreinigtes Produkt zu erhalten. Die aus Umkristallisation und Säulenchromatographie erhaltenen Rohprodukte wurden vereinigt und erneut umkristallisiert (EtOH/H₂O 10:1) um das Dion **62** als blass orange-rote Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 4.95 g (14.5 mmol, 47%)

Schmp.: 158-160 °C (EtOH/H₂O); Lit.^[69] 150-155 °C (MeOH)

R_f: 0.40 (Cyclohexan/EtOAc 4:1)

EA: gem.: C, 84.6; H, 6.05, ber. für C₂₄H₂₀O₂: C, 84.7; H, 5.9%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lg ε) = 322 (3.71), 301 (3.72), 270 (4.16) (sh), 247 (4.43) (sh), 222 (5.01) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3095 (w, ν (C-H_{arom})), 3069 (w, ν (C-H_{arom})), 3058 (w, ν (C-H_{arom})), 3028 (w, ν (C-H_{arom})), 2938 (w, ν (C-H)), 1737 (m, ν (C=O)), 1705 (s, ν (C=O)), 1603 (w), 1586 (m, ν (C=C_{arom})), 1491 (m, ν (C=C_{arom})), 1458 (m, δ (CH₃)), 1380 (w), 1350 (w), 1325 (w), 1287 (w), 1264 (w), 1245 (s), 1201 (w), 1183 (w), 1160 (w), 1094 (w), 1055 (w), 1031 (w), 1003 (w), 949 (w), 892 (w), 880 (w), 820 (w), 808 (w), 790 (m), 772 (s, δ (=C-H)_{1,2-subst.}), 762 (m), 747 (s, δ (=C-H)_{1,2-subst.}), 727 (s), 705 (m), 677 (w), 621 (m), 607 (m) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.91-7.86 (2H, m, 4/7-H), 7.79-7.74 (2H, m, 5/6-H), 7.37-7.35 (2H, m, 6'-H), 7.11-7.02 (6H, m, 3'/4'/5'-H), 5.35 (1H, d, ³J_{CH,2} = 3.2 Hz, CH(PhMe)₂), 3.80 (1H, d, ³J_{2,CH} = 3.2 Hz, 2-H), 2.22 (6H, s, C(2')CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 199.7 (C_q, C=O), 142.6 (C_q, C-3a/7a), 139.2 (C_q, C-1'), 136.0 (C_q, C-2'), 135.7 (C_t, C-5/6), 130.6 (C_t, C-3'), 129.8 (C_t, C-6'), 126.8 (C_t, C-4'), 126.0 (C_t, C-5'), 123.2 (C_t, C-4/7), 57.4 (C_q, C-2), 43.5 (C_t, CH(PhMe)₂), 19.9 (C_p, C(2')CH₃) ppm.

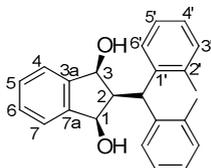
HRMS (EI): gem.: 340.14640, ber. für C₂₄H₂₀O₂⁺: 340.14578.

MS (EI, 70 eV): m/z = 340 (M⁺, 39%), 322 (M⁺-H₂O, 17), 195 (CH(C₆H₄CH₃)₂⁺, 100), 179 (33), 165 (CH(C₆H₄CH₃)₂⁺-2Me, 21).

Die Substanz wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die Identität durch Vergleich der Schmelzpunkte und des ¹H-NMR-Spektrums

belegt.^[69,120] Zur Vervollständigung des Datensatzes wurde eine vollständige Charakterisierung durchgeführt.

(1*R*,2*r*,3*S*)-2-(Bis(2-methylphenyl)methyl)-2,3-dihydro-1*H*-inden-1,3-diol (46)



46

Das Dion **62** (4.39 g, 12.9 mmol) wurde unter Ar-Atmosphäre in trockenem CH_2Cl_2 (110 ml) vorgelegt und die Lösung auf 0°C gekühlt. Eine Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (33.0 ml, 33.0 mmol; 1.0 M in CH_2Cl_2) wurde langsam zugetropft, wobei sich die orange Lösung tiefrot färbte. Diese wurde 3 d bei RT gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Kontrolle überprüft. Die Reaktionsmischung wurde mit wenig Wasser versetzt, der dabei entstandene Feststoff abfiltriert und mit viel CH_2Cl_2 gewaschen. Die CH_2Cl_2 -Phase wurde mit Wasser (50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/ Et_2O 5:1), sowie aus Cyclohexan umkristallisiert, um das Diol **46** als farblose Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 2.27 g (6.59 mmol, 51%)

Schmp.: 156-157 $^\circ\text{C}$ (Cyclohexan)

R_f: 0.33 (Cyclohexan/ Et_2O 2:1)

EA: gem.: C, 83.6; H, 7.1, ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 83.7; H, 7.0%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lg ϵ) = 270 (3.11) (sh), 263 (3.17), 226 (3.94) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3287 (m, $\nu(\text{O-H})$), 3051 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3018 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2952 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2922 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1597 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1489 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1460 (m), 1416 (m), 1378 (w), 1332 (w), 1313 (w), 1294 (w), 1271 (w), 1251 (w),

1207 (m), 1186 (m), 1158 (m), 1113 (m), 1095 (w), 1026 (s), 945 (m), 935 (m), 866 (w), 848 (m), 819 (m), 803 (w), 778 (w), 738 (vs, $\delta(=C-H)_{1,2\text{-subst}}$), 615 (m) cm^{-1} .

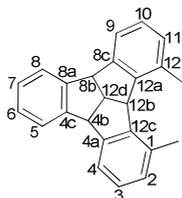
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.60 (2H, d, $^3J_{6',5'} = 8.0$ Hz, 6'-H), 7.40-7.36 (2H, m, 4/7-H), 7.35-7.32 (2H, m, 5/6-H), 7.21-7.16 (4H, m, 3'/5'-H), 7.13-7.09 (2H, m, 4'-H), 5.05 (1H, d, $^3J_{\text{CH}_2} = 11.8$ Hz, $\text{CH}(\text{PhMe})_2$), 4.75 (2H, d, $^3J_{1/3,2} = 4.3$ Hz, 1/3-H), 3.09 (1H, dt, $^3J_{2,\text{CH}} = 11.8$ Hz, $^3J_{2,1/3} = 4.3$ Hz, 2-H), 2.61 (6H, s, $\text{C}(2')\text{CH}_3$), 1.92 (2H, br s, OH) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.6 (C_q , C-3a/7a), 141.1 (C_q , C-1'), 136.9 (C_q , C-2'), 131.2 (C_t , C-3'), 129.4 (C_t , C-5/6), 128.2 (C_t , C-6'), 126.3 (C_t , C-4'), 126.2 (C_t , C-5'), 125.4 (C_t , C-4/7), 75.7 (C_t , C-1/3), 56.7 (C_t , C-2), 37.5 (C_t , $\text{CH}(\text{PhMe})_2$), 20.9 (C_p , $\text{C}(2')\text{CH}_3$), ppm.

HRMS (ESI,+): gef.: 367.16688, ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2+\text{Na}^+$: 367.16685.

MS (EI, 70 eV): m/z = 308 ($\text{M}^+-2\text{H}_2\text{O}$, 100%), 293 ($\text{M}^+-2\text{H}_2\text{O}-\text{Me}$, 12), 217 (30), 195 ($\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))_2^+$, 58), 179 (40), 165 (17), 131 (15), 118 (11), 91 (9).

4b,8b,12b,12d-Tetrahydro-1,12-dimethyldibenzo[2,3:4,5]pentaleno-[1,6-ab]inden (44)



44

Eine Mischung aus dem Diol **46** (2.89 g, 8.39 mmol), Phosphorsäure (5.6 ml, 85%) und Chlorbenzol (110 ml) wurde 54 h auf 120 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (100 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 5%iger Na_2CO_3 Lösung (100 ml) und diese im Anschluss mit CH_2Cl_2 (50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der

Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1), um **44** als farblose feine Nadeln zu erhalten.

Experimentelle Daten für $\text{Me}_2\text{-TBTQ 44}$:

Ausbeute: 599 mg (1.94 mmol, 23%)

Schmp.: 230 °C

R_f: 0.35 (Pentan/ CH_2Cl_2 5:1)

EA: gem: C; 93.3; H, 6.6, ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$: C, 93.5; H, 6.5%.

UV/Vis (Acetonitril, lg ϵ): λ_{max} = 274 (3.64) (sh), 267 (3.66), 226 (4.34) (sh), 200 (4.91) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3064 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3018 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2992 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2954 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2906 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2883 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2725 (w), 1585 (w), 1458 (s, $\delta(\text{CH}_3)$), 1373 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1313 (w), 1277 (w), 1248 (w), 1221 (w), 1161 (m), 1140 (w), 1082 (m), 1032 (m), 949 (m), 901 (w), 864 (w), 845 (m), 808 (w), 758 (vs, $\delta(\text{C-H})_{1,3 \text{ subst.}}$), 739 (vs, $\delta(\text{C-H})_{1,2 \text{ subst.}}$), 706 (m), 687 (w), 636 (w), 619 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.52-7.48 (2H, m, CH), 7.31 (2H, d, 3J = 7.5 Hz, 9-H), 7.22-7.17 (2H, m, CH), 7.11 (2H, dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 7.5 Hz, 10-H), 6.94 (2H, m, 11-H), 5.07 (1H, d, $^3J_{12b,12d}$ = 9.1 Hz, 12b-H), 4.82 (2H, d, 3J = 10.0 Hz, 4b/8b-H) 4.45 (1H, td, 3J = 10.0 Hz, 3J = 9.2 Hz, 12d-H), 2.49 (6H, s, CH_3) ppm.

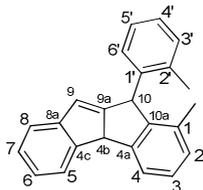
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 147.2 (C_{q} , C-4a/8c), 146.1 (C_{q} , C-4c/8a), 143.9 (C_{q} , C-12a/12c), 135.0 (C_{q} , CCH_3), 129.2 (C_{t} , C-2/11), 127.9 (C_{t} , C-3/10), 127.4 (C_{t} , CH), 124.3 (C_{t} , CH), 122.2 (C_{t} , C-4/9), 55.6 (C_{t} , C-4b/8b), 55.0 (C_{t} , C-12b), 51.2 (C_{t} , C-12d), 22.3 (C_{p} , CH_3) ppm.

HRMS (EI): gem.: 308.15540, ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}^+$: 308.15595.

MS (EI, 70 eV): m/z = 308 (M^+ , 100%), 293 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 62), 276 (13), 217 (18), 138 (13).

Des Weiteren wurde ein Nebenprodukt isoliert:

Experimentelle Daten für 1-Methyl-10-(2-methylphenyl)-4b,10-dihydroindeno-[1,2-a]-inden (63):



63

Ausbeute: 375 mg (1.22 mmol, 13%)

Schmp.: 174-176 °C (Toluol/MeOH)

R_f: 0.15 (Pentan/CH₂Cl₂ 40:1)

EA: gem.: C, 93.5; H, 6.8, ^[119]ber. für C₂₄H₂₀: C, 93.5; H, 6.5.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 312 (3.47) (sh), 287 (3.85) (sh), 277 (3.91) (sh), 264 (4.00) (sh), 244 (4.28) (sh), 231 (4.33) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3066 (w, ν(C-H_{arom})), 3044 (w, ν(C-H_{arom})), 3031 (w, ν(C-H_{arom})), 3011 (w, ν(C-H_{arom})), 2977 (w, ν(C-H)), 2945 (w, ν(C-H)), 2924 (w, ν(C-H)), 2900 (w, ν(C-H)), 1613 (w), 1601 (w), 1587 (w), 1481 (m, ν(C=C_{arom})), 1457 (s, δ(CH₃)), 1438 (m), 1378 (w), 1287 (w), 1248 (w), 1199 (w), 1169 (w), 1145 (w), 1098 (m), 1070 (w), 1049 (w), 1035 (w), 1020 (m), 992 (w), 974 (w), 950 (w), 937 (w), 904 (w), 884 (m), 853 (m), 836 (w), 808 (m), 775 (s), 761 (vs), 754 (vs, δ(=C-H)_{1,2-subst.}), 735 (vs, δ(=C-H)_{1,2-subst.}), 728 (vs), 696 (s), 652 (m), 621 (m), 604 (m) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.71-7.69 (1H, m, 5-H), 7.48-7.46 (1H, m, 4-H), 7.29-7.23 (4H, m, 3/7/8/3'-H), 7.18 (1H, ddd, ³J_{3,2} = 7.2 Hz, ³J_{3,4} = 7.2 Hz, ⁴J_{3,1} = 1.6 Hz, 6-H), 7.12 (1H, ddd, ³J_{4',3'} = 7.4 Hz, ³J_{4',5'} = 7.4 Hz, ⁴J_{4',6'} = 1.4 Hz, 4'-H), 7.08-7.04 (2H, m, 2/5'-H), 6.74-6.71 (2H, m, 9/6'-H), 5.23 (1H, s, 10-H), 4.99 (1H, s, 4b-H), 2.68 (3H, s, C(2')CH₃), 2.07 (3H, s, C(1)CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.8 (C_q, C-9a), 147.8 (C_q, C-10a), 146.9 (C_q, C-8a), 144.5 (C_q, C-4c), 139.9 (C_q, C-4a), 138.5 (C_q, C-1'), 136.8 (C_q, C-2'), 135.0 (C_q, C-1), 130.8 (C_t, C-3'), 128.7 (C_t, C-2), 127.8 (C_t, C-3), 127.3 (C_t, C-7), 126.8 (C_t, C-4'),

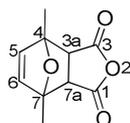
126.6 (C_v, C-5'), 125.9 (C_v, C-6'), 124.7 (C_v, C-6), 123.9 (C_v, C-5), 123.6 (C_v, C-9), 121.5 (C_v, C-8), 121.0 (C_v, C-4), 58.0 (C_v, C-4b), 45.7 (C_v, C-10), 20.3 (C_p, C(2')CH₃), 18.7 (C_p, C(1)CH₃) ppm.

HRMS (EI): gem.: 308.15537, ber. für C₂₄H₂₀⁺: 308.15595.

MS (EI, 70 eV): m/z = 308 (M⁺, 100%), 293 (M⁺-Me, 68), 278 (13), 217 (M⁺-(C₆H₄CH₃), 34), 202 (M⁺-(C₆H₄CH₃)-CH₃, 19), 192 (25), 149 (25).

6.2.3 Synthese von Me₇-TBTQ 40

4,7-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-epoxyisobenzofuran-1,3-dion (68)^[72]



68

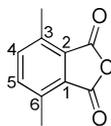
Unter Ar-Atmosphäre und starkem Rühren wurde zu einer Suspension von Maleinsäureanhydrid (**67**) (30.6 g, 312 mmol) in trockenem Et₂O (39 ml) langsam (ca. 20 min) 2,5-Dimethylfuran (**66**) (30.0 g, 312 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 66 h bei RT gerührt, wobei sich das Anhydrid löste und das Produkt ausfiel. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit kaltem Et₂O gewaschen, um das Diels-Alder Addukt **68** als blass gelbe Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 46.0 g (237 mmol, 76%); Lit.^[72] 85%

Schmp.: 63-64 °C ; Lit.^[72] 59-63 °C

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.35 (2H, s, 5/6-H), 3.16 (2H, s, 3a/7a-H), 1.76 (6H, s, CH₃) ppm.

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[72]

3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid (70)^[72]**70**

Das gepulverte Diels-Alder Addukt **68** (42.0 g, 216 mmol) wurde bei -10 bis -6 °C unter starkem Rühren portionsweise zu 90%iger Schwefelsäure (410 ml) gegeben. Nach 2.5 h Rühren bei 0 °C hatte sich die Ausgangsverbindung komplett gelöst und die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 10 °C erhöht. Diese wurde auf ca. 1 l Eis gegossen, der dabei entstandene blass braune Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und in 5%iger wässriger NaOH-Lösung gelöst. Durch Zugabe von Eisessig (75 ml) wurde das Nebenprodukt 2,5-Dimethylbenzoesäure (**69**) (1.86 g, 12.4 mmol, 6%) als farbloser Niederschlag erhalten und durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde mit konz. HCl stark angesäuert, um das Phthalsäureanhydrid **70** auszufällen. Dieses wurde abfiltriert und umkristallisiert (Et₂O), um **70** als farblose Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 19.8 g (112 mmol, 52%); Lit.^[72] 45%

Schmp.: 143-145 °C (Et₂O); Lit.^[72] 142-143 °C (Benzol)

R_f: 0.45 (Cyclohexan/EtOAc 2:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3070 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2975 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2929 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1831 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1751 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1563 (w), 1497 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1443 (w), 1378 (m), 1356 (m), 1240 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1194 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1159 (m), 1035 (m), 882 (s), 847 (s), 747 (s), 674 (m), 630 (m) cm⁻¹.

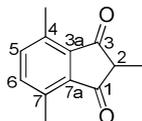
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (2H, s, 4/5-H), 2.68 (6H, s, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.4 (C_q, C=O), 138.0 (C_q), 137.9 (C_v, C-4/5), 128.7 (C_q), 17.5 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 176 (M⁺, 100%), 148 (M⁺-CO, 62), 132 (M⁺-CO₂, 67), 120 (14), 104 (86), 91 (16), 77 (30), 63 (21), 51 (32).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[72,121]

2,4,7-Trimethyl-1H-inden-1,3(2H)-dion (71)



71

Eine Mischung von 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid (**70**) (3.51 g, 19.9 mmol), frisch geschmolzenem Natriumpropionat (3.07 g, 32.0 mmol) und Propansäureanhydrid (15 ml) wurde 1 h auf 105 °C und weitere 19.5 h auf 185 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung färbte sich orange-braun und es bildete sich ein Feststoff. Nach dem Abkühlen auf RT wurden Wasser (35 ml) und konz. HCl (8 ml) zugegeben. Der Feststoff löste sich und es bildete sich ein Zweiphasengemisch. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3x25 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan/EtOAc 100:1-40:1-35:1-30:1), um das Dion **71** als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 1.08 g (5.74 mmol, 29%)

Schmp.: 88-91 °C

R_f: 0.37 (Pentan/EtOAc 20:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3030 (w, ν (C-H_{arom})), 2979 (w, ν (C-H)), 2936 (w, ν (C-H)), 2876 (w, ν (C-H)), 1729 (m, ν (C=O)), 1689 (vs, ν (C=O)), 1564 (m), 1492 (w, ν (C=C_{arom})), 1451 (w), 1373 (m), 1340 (m), 1283 (m), 1229 (s), 1185 (m), 1077 (m), 1033 (w), 948 (m), 881 (w), 831 (m), 803 (w), 773 (w), 710 (w) cm⁻¹.

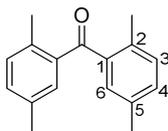
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (2H, s, 5/6-H), 2.99 (1H, q, $^3J_{2,Me}$ = 7.6 Hz, 2-H), 2.69 (6H, s, CH₃), 1.38 (3H, d, $^3J_{Me,2}$ = 7.6 Hz, CHCH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 202.7 (C_q, C=O), 139.6 (C_q), 137.4 (C_v, C-5/6), 136.2 (C_q), 49.6 (C_v, C-2), 18.6 (C_p, CH₃), 10.7 (C_p, CHCH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 188$ (M^+ , 100%), 173 (M^+ -Me, 7), 159 (67), 145 (M^+ -Me-CO, 51), 132 (36), 117 (17), 104 (17), 91 (9), 77 (13), 63 (7), 51 (11).

Die hier vorgestellte Synthese liefert bessere Ergebnisse als die in Lit.^[73] berichtete Vorgehensweise. Die Identität der Substanz wurde durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[73]

Bis(2,5-dimethylphenyl)methanon (76)^[74]



76

Unter Ar-Atmosphäre wurde bei 0 °C Oxalylchlorid (15.6 g, 125 mmol) langsam zu einer Lösung von frisch destilliertem trockenem *p*-Xylol (10.6 g, 99.8 mmol) in CH₂Cl₂ (500 ml) getropft. AlCl₃ (13.3 g, 100 mmol) wurde portionsweise zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und für 1 h gerührt, wobei sich der Feststoff löste und Gasentwicklung zu beobachten war. Nach der Zugabe eines zweiten Äquivalents *p*-Xylol (10.6 g, 99.8 mmol) wurde die Reaktionsmischung für weitere 42 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde vorsichtig Wasser (290 ml) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3x70 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EtOAc 20:1), um das Keton **76** als farbloses Öl zu erhalten.

Ausbeute: 19.5 g (81.8 mmol, 82%); Lit.^[74] 77%

R_f: 0.45 (PE/EtOAc 20:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3017$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2967 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2923 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2867 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1839 (w), 1735 (w), 1661 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1608 (w), 1567 (w), 1495 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1447 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1383 (w), 1301 (s), 1261 (s), 1203 (w), 1175 (m), 1097 (w), 1037 (w), 1003 (w), 957 (m), 892 (w), 814 (vs, $\delta(=\text{C-H})$), 792 (s), 748 (w), 659 (m) cm^{-1} .

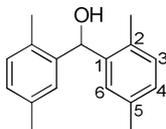
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.21-7.14 (4H, m, 3-H/4-H), 7.11 (2H, s, 6-H), 2.37 (6H, s, CH₃), 2.29 (6H, s, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 201.3 (C_q, C=O), 139.2 (C_q), 135.1 (C_q), 135.0 (C_q), 131.9 (C_v, CH), 131.4 (C_v, CH), 130.7 (C_v, C-6), 20.9 (C_p, CH₃), 20.2 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 238 (M⁺, 14%), 223 (M⁺-Me, 100), 208 (M⁺-2Me, 21), 178 (M⁺-4Me, 5), 165 (5), 133 (19), 105 (20), 77 (17).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[74]

Bis(2,5-dimethylphenyl)methanol (73)



73

Zu einer Lösung des Ketons **76** (18.1 g, 75.8 mmol) in Acetonitril (230 ml) wurden NaHSO₄·H₂O (7.33 g, 53.1 mmol) und NaBH₄ (8.61 g, 228 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von Wasser (230 ml) und CH₂Cl₂ (200 ml) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der feste Rückstand wurde umkristallisiert (CH₂Cl₂) und der Alkohol **73** in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 17.3 g (72.0 mmol, 95%)

Schmp.: 147-148 °C (CH₂Cl₂); Lit.^[122] 131 °C (Ethanol)

R_f: 0.30 (Cyclohexan/Et₂O 3:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3295 (m, ν (O-H)), 3017 (w, ν (C-H_{arom})), 2919 (m, ν (C-H)), 2862 (w, ν (C-H)), 2729 (w), 1613 (w), 1497 (m, ν (C=C)), 1444 (m, δ (CH₃)), 1336 (w), 1294 (m), 1242 (m), 1201 (w), 1151 (m), 1112 (m), 1013 (s), 942 (w), 893 (m), 798 (s, δ (=C-H)), 742 (w), 658 (w), 627 (m) cm⁻¹.

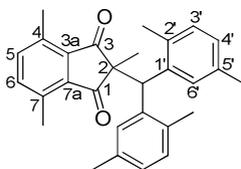
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.11 (2H, s, 6-H), 7.06-7.00 (4H, m, 3-H/4-H), 6.09 (1H, s, CHOH), 2.29 (6H, s, C(5)CH₃), 2.24 (6H, s, C(2)CH₃), 1.86 (1H, br s, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 140.8 (C_q, C-2), 135.6 (C_q, C-5), 132.7 (C_q, C-1), 130.5 (C_v, C-3), 128.3 (C_v, C-4), 127.2 (C_v, C-6), 70.4 (C_v, CHOH), 21.3 (C_p, C(5)CH₃), 18.8 (C_p, C(2)CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 240 (M⁺, 32%), 225 (M⁺-Me, 18), 207 (M⁺-Me-H₂O, 66), 192 (16), 178 (6), 133 (C₆H₃(CH₃)₂C(H)O⁺, 100), 119 (31), 106 (45), 91 (44), 77 (16), 65 (6).

Die hier vorgestellte Synthese liefert bessere Ergebnisse als die in Lit.^[123] berichtete Vorgehensweise. Die Identität der Substanz wurde durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[122,123]

2-(Bis(2,5-dimethylphenyl)methyl)-2,4,7-trimethyl-1H-inden-1,3(2H)-dion (77)



77

Eine Mischung des Indandions **71** (1.00 g, 5.31 mmol) mit Alkohol **73** (1.92 g, 7.99 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (161 mg, 846 μmol) in Benzol (50 ml) wurde in einer mit Molekularsieb (4 Å) gefüllten Soxhlet-Apparatur 17 h refluxiert (Badtemperatur: 110 °C). Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der resultierende gelbe Feststoff in CHCl_3 (35 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 5%iger wässriger Na_2CO_3 Lösung (2x80 ml) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Et₂O 30:1), um das Dion **77** als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 1.87 g (4.55 mmol, 86%)

Schmp.: 169-171 °C

R_f: 0.40 (Cyclohexan/Et₂O 10:1)

EA: gem.: C, 84.8; H, 7.5, ber. für C₂₉H₃₀O₂: C, 84.8; H, 7.4%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 323 (3.36), 278 (3.43) (sh), 257 (3.92) (sh), 231 (4.56), 204 (4.59) (sh), 194 (4.67) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 2964 (w, ν(C-H)), 2924 (w, ν(C-H)), 2867 (w, ν(C-H)), 2737 (w), 1725 (m, ν(C=O)), 1687 (s, ν(C=O)), 1612 (w), 1568 (w), 1498 (m, ν(C=C_{arom})), 1446 (m, δ(CH₃)), 1376 (m), 1337 (m), 1259 (m), 1193 (w), 1157 (w), 1080 (m), 1034 (m), 968 (m), 893 (w), 798 (s, δ(=C-H)), 726 (w) cm⁻¹.

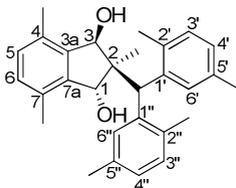
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (2H, s, 6'-H), 7.21 (2H, s, 5/6-H), 6.82 (2H, d, ³J_{3',4'}} = 7.7 Hz, 3'-H), 6.73 (2H, d, ³J_{4',3'}} = 7.7 Hz, 4'-H), 4.97 (1H, s, CH(PhMe₂)₂), 2.60 (6H, s, C(4/7)CH₃), 2.28 (6H, s, C(2')CH₃), 2.24 (6H, s, C(5')CH₃), 1.32 (3H, s, C(2)CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 206.0 (C_q, C=O), 139.7 (C_q, C-3a/7a), 138.2 (C_q, C-1'), 136.6 (C_t, C-5/6), 135.3 (C_q, C-4/7), 135.1 (C_q, C-5'), 133.2 (C_q, C-2'), 130.8 (C_t, C-6'), 130.6 (C_t, C-3'), 127.2 (C_t, C-4'), 58.9 (C_q, C-2), 48.5 (C_t, CH(PhMe₂)₂), 21.4 (C_p, C(5')CH₃), 20.0 (C_p, C(2')CH₃), 18.8 (C_p, C(2)CH₃), 18.6 (C_p, C(4/7)CH₃) ppm.

HRMS (ESI,+): gem.: 433.21383, ber. für C₂₉H₃₀O₂+Na⁺: 433.21380.

MS (EI, 70 eV): m/z = 410 (M⁺, 1%), 395 (M⁺-Me, 1), 223 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺, 100), 208 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺-Me, 7), 193 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺-2Me, 15), 178 (5), 152 (4), 115 (4), 91 (3), 77 (3).

rac-(1*R*,3*R*)-2-(Bis(2,5-dimethylphenyl)methyl)-2,4,7-trimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1,3-diol (**42**)



rac-**42**

Unter Ar-Atmosphäre wurde eine Lösung des Dions **77** (1.78 g, 4.33 mmol) in trockenem THF (8 ml) tropfenweise zu einer Suspension von LiAlH₄ (175 mg, 4.61 mmol) in trockenem THF (5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde nahezu vollständig entfernt und der Rückstand in Et₂O (20 ml) aufgenommen. Die Mischung wurde vorsichtig mit kleinen Portionen Eis hydrolysiert und die organische Phase von den resultierenden Aluminiumsalzen abdekantiert. Der Dekantationsprozess wurde mehrfach wiederholt (5x20 ml). Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel destillativ entfernt, um das Diol **42** als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 1.74 g (4.20 mmol, 97%)

Schmp.: 164-166 °C

R_f: 0.65 (Cyclohexan/EtOAc 2:1)

EA: gem.: C, 83.8; H, 8.4, ber. für C₂₉H₃₄O₂: C, 84.0; H, 8.3%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 278 (2.54), 270 (2.55), 223 (3.73) (sh), 203 (4.22) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3551 (m, ν(O-H)), 3023 (w, ν(C-H_{arom})), 2946 (w, ν(C-H)), 2921 (w, ν(C-H)), 2893 (w, ν(C-H)), 2862 (w, ν(C-H)), 1610 (w, ν(C=C)), 1495 (m, ν(C=C)), 1455 (m, δ(CH₃)), 1415 (w), 1382 (m), 1286 (w), 1261 (m), 1223 (m), 1189 (m), 1163 (m), 1132 (m), 1099 (m), 1086 (m), 1070 (m), 1047 (s), 1033 (s), 957 (w), 941 (w), 893 (w), 820 (s, δ(=C-H)), 806 (s, δ(=C-H)), 740 (m), 672 (m), 649 (m), 629 (m) cm⁻¹.

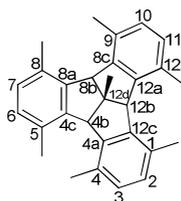
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (1H, s, 6''-H), 7.16 (1H, s, 6'-H), 7.13 (1H, d, ³J_{3',4'} = 7.8 Hz, 3'-H), 7.04 (1H, d, ³J_{3'',4''} = 7.7 Hz, 3''-H), 7.01-6.97 (3H, m, 4''/5/6-H), 6.94 (1H, d, ³J_{4',3'} = 7.7 Hz, 4'-H), 5.80 (1H, d, ³J_{1,OH} = 4.0 Hz, 1-H), 5.16 (1H, s, CH(PhMe₂)₂), 5.06 (1H, s, 3-H), 2.69 (3H, s, C(2')CH₃), 2.46 (3H, s, C(5'')CH₃), 2.34 (3H, s, C(7)CH₃), 2.29 (3H, s, C(4)CH₃), 2.27 (3H, s, C(2'')CH₃), 2.25 (3H, s, C(5')CH₃), 1.58 (1H, d, ³J_{OH,3} = 2.9 Hz, C(3)OH), 1.26 (3H, s, C(2)CH₃), 0.95 (1H, d, ³J_{OH,1} = 4.3 Hz, C(1)OH) ppm.

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 142.1 (C_q C-1''), 141.2 (C_q C-7a), 139.3 (C_q C-3a), 138.7 (C_q C-1'), 135.5 (C_q C-5''), 135.3 (C_q C-5'), 134.3 (C_q C-2''), 133.7 (C_q C-7), 133.0 (C_t C-6'), 132.5 (C_q C-4), 132.2 (C_q C-2'), 131.5 (C_t C-3''), 131.5 (C_t C-6), 131.4 (C_t C-3'), 129.4 (C_t C-5), 128.5 (C_t C-6''), 127.6 (C_t C-4'), 127.4 (C_t C-4''), 84.4 (C_t C-1), 79.9 (C_t C-3), 55.6 (C_q C-2), 45.8 (C_t CH(PhMe₂)₂), 21.9 (C_p C(5'')CH₃), 21.5 (C_p C(5')CH₃), 20.7 (C_p C(2'')CH₃), 20.3 (C_p C(2')CH₃), 18.3 (C_p C(7)CH₃), 17.7 (C_p C(2)CH₃), 17.5 (C_p C(4)CH₃) ppm.

HRMS (ESI, +): gem.: 437.24510, ber. für C₂₉H₃₄O₂+Na⁺: 437.24510.

MS (EI, 70 eV): m/z = 396 (M⁺-H₂O, <1%), 378 (M⁺-2H₂O, 1), 363 (M⁺-2H₂O-Me, 1), 290 (4), 223 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺, 100), 209 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺-Me, 10), 193 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺-2Me, 13), 173 (7), 118 (8), 91 (5), 77 (3).

4b,8b,12b,12d-Tetrahydro-1,4,5,8,9,12,12d-heptamethyldibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-ab]inden (40)



40

Zu siedender Essigsäure (195 ml) wurde das Diol **42** (2.80 g, 6.75 mmol) und konz. HCl (7 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach 5.5 h mit Wasser (250 ml) versetzt und der entstandene blass braune Niederschlag abfiltriert. Der

Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (100 ml) gelöst, die organische Phase mit Wasser gewaschen (2x25 ml) und die vereinigten wässrigen Phasen mit CH_2Cl_2 (25 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Säulenchromatographie des Rückstandes an Kieselgel (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1) ergab eine Mischung von $\text{Me}_7\text{-TBTQ}$ **40** und des Umlagerungsproduktes **78**, sowie Spuren von Verunreinigungen. Diese wurden mittels semipräparativer HPLC getrennt (MeOH $R_t(\mathbf{78}) = 7.5$ min, $R_t(\mathbf{40}) = 10.0$ min; Acetonitril/ H_2O 90:10 $R_t(\mathbf{40}) = 21.1$ min) um **40** und **78** als farblose Feststoffe zu erhalten.

*Experimentelle Daten für $\text{Me}_7\text{-TBTQ}$ **40**:*

Ausbeute: 27.0 mg (71.3 μmol , 1%)

Schmp.: 168-169 °C

R_t : 0.31 (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1)

EA: gem.: C, 92.1; H, 7.8, ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}$: C, 92.0; H, 8.0%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lg ϵ) = 274 (2.28), 226 (4.39) (sh), 205 (4.74) nm.

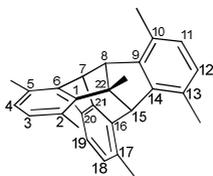
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3033$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3001 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2937 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2914 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2893 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2862 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2829 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2729 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1728 (w), 1601 (w), 1487 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1444 (s, $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$), 1375 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1277 (w), 1215 (w), 1171 (w), 1111 (w), 1059 (m), 1034 (m), 968 (w), 941 (w), 914 (w), 868 (w), 800 (s, $\delta(\text{C-H})$), 714 (w), 692 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.86$ (6H, s, CH), 4.27 (3H, s, 4b/8b/12b-H), 2.38 (18H, s, CH_3), 1.44 (3H, s, $\text{C}(12\text{d})\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.6$ (C_q), 131.8 (C_q , CCH_3), 129.3 (C_t , CH), 61.1 (C_t , C-4b/8b/12b), 60.3 (C_q , C-12d), 26.1 (C_p , $\text{C}(12\text{d})\text{CH}_3$), 20.8 (C_p , CH_3) ppm.

HRMS (APCI,+): gem.: 379.24150. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}+\text{H}^+$: 379.24203.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 378$ (M^+ , 38%), 363 (M^+-Me , 53), 348 (M^+-2Me , 6), 333 (M^+-3Me , 6), 318 (M^+-4Me , 4), 234 (40), 18 (H_2O^+ , 100).

Experimentelle Daten für 78:**78**

Ausbeute: 915 mg (2.42 mmol, 36%)

Schmp.: 220-221 °C

R_f: 0.33 (Pentan/CH₂Cl₂ 10:1)

EA: gem.: C, 91.9; H, 7.9, ber. für C₂₉H₃₀: C, 92.0; H, 8.0%.

UV/Vis (Acetonitril, lgε): λ_{max} = 276 (3.14) (sh), 251 (4.00) (sh), 208 (4.98) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3030 (w, ν(C-H_{arom})), 3006 (w, ν(C-H_{arom})), 2956 (m, ν(C-H)), 2918 (m, ν(C-H)), 2864 (w, ν(C-H)), 1491 (m, ν(C=C_{arom})), 1448 (m, δ(CH₂/CH₃)), 1375 (m, δ(CH₃)), 1282 (w), 1217 (w), 1163 (w), 1097 (w), 1028 (w), 939 (w), 897 (w), 860 (w), 798 (s, δ(C-H)), 760 (w), 737 (w), 675 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.76 (1H, d, ³J_{11,12} = 7.9 Hz, 11-H), 6.72 (3H, d, ³J = 8.0 Hz, 3/4/12-H), 6.62 (1H, d, ³J_{18,19} = 8.1 Hz, 18-H), 6.60 (1H, d, ³J_{19,18} = 8.0 Hz, 19-H), 4.49 (1H, d, ³J_{7,8} = 5.1 Hz, 7-H), 4.23 (1H, d, ⁴J_{15,8} = 1.1 Hz, 15-H), 3.84 (1H, dd, ³J_{8,7} = 5.2 Hz, ⁴J_{8,15} = 1.1 Hz, 8-H), 2.35 (3H, s, C(2)CH₃), 2.33 (3H, s, C(5)CH₃), 2.31 (3H, s, C(17)CH₃), 2.29 (6H, s, C(10/20)CH₃), 2.28 (3H, s, C(13)CH₃), 1.49 (3H, s, C(22)CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.4 (C_{qr} C-6/14), 141.9 (C_{qr} C-1), 140.0 (C_{qr} C-16), 138.1 (C_{qr} C-9/21), 132.2 (C_{qr} C-10), 131.9 (C_{qr} C-2), 130.9 (C_{qr} C-20), 130.3 (C_{qr} C-17), 129.2 (C_v C-3), 129.0 (C_{qr} C-13), 128.3 (C_v C-4 or C-12), 128.3 (C_v C-4 or C-12), 128.0 (C_{qr} C-5), 127.9 (C_v C-19), 127.8 (C_v C-18), 127.2 (C_v C-11), 64.3 (C_v C-8), 62.7 (C_{qr} C-22), 50.2 (C_v C-15), 44.0 (C_v C-7), 22.6 (C_{pr} C(22)CH₃), 20.1 (C(2)CH₃), 20.0 (C_{pr} C(13)CH₃), 20.0 (C_{pr} C(5)CH₃), 19.4 (C_{pr} C(20)CH₃), 19.3 (C_{pr} C(17)CH₃), 18.6 (C_{pr} C(10)CH₃) ppm.

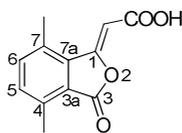
HRMS (APCI,+): gem.: 379.24200, ber. für C₂₉H₃₀+H⁺: 379.24203.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 378$ (M^+ , 43%), 363 (M^+-Me , 100), 348 (M^+-2Me , 31), 333 (M^+-3Me , 22), 318 (M^+-4Me , 15), 303 (M^+-5Me , 8), 257 (6), 234 (56), 219 (15), 206 (8), 191 (6), 159 (5), 141 (8), 128 (10), 119 (6).

6.2.4 Synthese von Me₆-TBTQ 39

6.2.4.1 Synthese durch doppelte Cyclodehydratisierung

(Z)-2-(4,7-Dimethyl-3-oxisobenzofuran-1(3H)-yliden)essigsäure (**83**)^[76]



83

Eine Mischung von 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid (**70**) (vgl. 6.2.3) (10.3 g, 58.5 mmol), frisch geschmolzenem KOAc (9.15 g, 93.2 mmol) und Ac₂O (20 ml) wurde 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von weiterem Ac₂O (13 ml) wurde die Reaktionsmischung 7 h auf 155 °C erhitzt, wobei sich ein dunkelbrauner Feststoff bildete. Nach dem Abkühlen auf RT wurde Wasser (50 ml) zugegeben. Der braune Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der feste Rückstand mit 5%iger NaHCO₃ (1.3 l) extrahiert. Das NaHCO₃-Extrakt wurde mit konz. HCl angesäuert und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet, um **83** als gelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 4.62 g (21.2 mmol, 36%); Lit.^[76] 41%

Schmp.: 262-264 °C; Lit.^[76] 264-265 °C (Dioxan)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3060$ (w, $\nu(C-H_{arom})$), 3032 (w, $\nu(C-H_{arom})$), 2927 (w, $\nu(C-H)$), 2731 (w), 2629 (w), 2588 (w), 2530 (w), 1788 (s, $\nu(C=O)$), 1701 (s, $\nu(C=O)$), 1670 (w), 1639 (vs, $\nu(C=C)$), 1504 (m, $\nu(C=C_{arom})$), 1423 (m), 1381 (m), 1348 (w), 1321 (m), 1269 (m), 1223 (s), 1176 (s), 1144 (m), 1039 (w), 985 (vs), 957 (s), 908 (s), 831 (s), 793 (m), 715 (m), 673 (m) cm⁻¹.

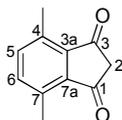
¹H NMR (400 MHz, [*d*₆]DMSO): δ = 12.6 (1H, br s, COOH), 7.61 (1H, d, ³J = 7.7 Hz, CH), 7.48 (1H, d, ³J = 7.8 Hz, CH), 5.88 (1H, s, CHCOOH), 2.59 (3H, s, CH₃), 2.53 (3H, s, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, [*d*₆]DMSO): δ = 165.8 (C_q), 164.5 (C_q), 153.5 (C_q), 137.4 (C_v, C-6), 137.0 (C_q, C-4), 135.8 (C_q, C-7a), 133.8 (C_v, C-5), 132.6 (C_q, C-7), 122.1 (C_q, C-3a), 99.9 (C_v, CHCOOH), 19.5 (C_p, C(7)CH₃), 16.5 (C_p, C(4)CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 219 (M+H⁺, 16%), 200 (M⁺-H₂O, 100), 172 (41), 144 (13), 115 (20), 103 (8), 91 (8).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[76]

4,7-Dimethyl-1H-inden-1,3(2H)-dion (**81**)^[76]



81

Unter Ar-Atmosphäre und heftigem Rühren wurde NaOMe (8.22 g Na in 100 ml MeOH) zu einer Lösung der Säure **83** (7.83 g, 35.9 mmol) in trockenem MeOH (240 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT und weitere 5 h bei 102 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die rote Suspension filtriert. Zur Decarboxylierung wurde der erhaltene gelbe Feststoff zu heißer (80 °C) 5 M HCl (125 ml) gegeben und 30 min gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und über P₄O₁₀ i.Vak. getrocknet, um das Dion **81** als lachsfarbigen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 4.52 g (25.9 mmol, 72%); Lit.^[76] 84%

Schmp.: 186-187 °C; Lit.^[76] 187-188 °C (Benzol)

R_f: 0.45 (Cyclohexan/EtOAc 4:1)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2995 (w, ν (C-H)), 2956 (w, ν (C-H)), 2924 (w, ν (C-H)), 1726 (m, ν (C=O)), 1691 (s, ν (C=O)), 1604 (w), 1574 (w), 1560 (w), 1495 (w), 1435 (w), 1377

(m), 1336 (m), 1238 (m), 1190 (m), 1159 (m), 1130 (w), 1038 (w), 924 (w), 841 (m), 644 (w), 613 (m) cm^{-1} .

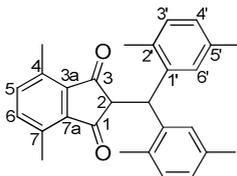
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.42 (2H, s, 5/6-H), 3.19 (2H, s, 2-H), 2.69 (6H, s, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 199.1 (C_q , C=O), 141.0 (C_q , C-3a/7a), 137.3 (C_t , C-5/6), 136.2 (C_q , C-4/7), 46.2 (C_s , C-2), 18.6 (C_p , CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 174 (M^+ , 100%), 146 (M^+ -CO, 62), 131 (M^+ -CO- CH_3 , 16), 117 (49), 103 (23), 91 (13), 77 (17).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[76]

2-(Bis(2,5-dimethylphenyl)methyl)-4,7-dimethyl-1H-inden-1,3(2H)-dion (85)



85

Eine Lösung des Indandions **81** (450 mg, 2.58 mmol), Alkohol **73** (vgl. 6.2.3) (745 mg, 3.10 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (66.0 mg, 347 μmol) in Benzol (60 ml) wurde in einer mit Molekularsieb (4 Å) gefüllten Soxhlet-Apperatur refluxiert (Badtemperatur: 110 °C). Nach einem bzw. zwei Tagen wurde erneut Alkohol **73** (124 mg, 516 μmol bzw. 62.0 mg, 258 μmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (16.0 mg, 84.1 μmol bzw. 9.00 mg, 47.3 μmol) zugegeben. Nach insgesamt 5 d wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der resultierende orange Feststoff wurde in CHCl_3 (30 ml) aufgenommen und mit 5%iger wässriger Na_2CO_3 Lösung (2x40 ml) sowie mit Wasser (40 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Das Rohprodukt wurde geteilt und getrennt chromatographiert: Cyclohexan/EtOAc 20:1 bzw. 45:1), um das Dion **85** als blass gelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 963 mg (2.43 mmol, 94%)

Schmp.: 159-160 °C

R_f: 0.25 (Cyclohexan/EtOAc 45:1)

EA: gem.: C, 84.6; H, 7.1, ber. für C₂₈H₂₈O₂: C, 84.8; H, 7.1%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 321 (3.50), 255 (4.03) (sh), 231 (4.74), 197 (4.80) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3017 (w, ν (C-H_{arom})), 2963 (w, ν (C-H)), 2924 (m, ν (C-H)), 2863 (w, ν (C-H)), 2729 (w, ν (CH₃)), 1727 (m, ν (C=O)), 1695 (s, ν (C=O)), 1611 (w), 1564 (w), 1498 (m, ν (C=C_{arom})), 1450 (m), 1379 (m), 1339 (m), 1248 (s), 1198 (m), 1162 (w), 1141 (m), 1034 (w), 997 (w), 958 (w), 883 (w), 827 (m), 810 (s, δ (=C-H)), 731 (m), 627 (m) cm⁻¹.

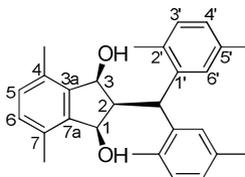
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.29 (2H, s, 5/6-H), 7.27 (2H, s, 6'-H), 6.87 (2H, d, ³J_{3,4'} = 7.7 Hz, 3'-H), 6.83 (2H, dd, ³J_{4,3'} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,6'} = 1.4 Hz, 4'-H), 5.17 (1H, d, ³J_{CH,2} = 2.9 Hz, CH(PhMe₂)₂), 3.75 (1H, d, ³J_{2,CH} = 2.8 Hz, 2-H), 2.58 (6H, s, C(4/7)CH₃), 2.25 (6H, s, C(5')CH₃), 2.12 (6H, s, C(2')CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 201.6 (C_q, C=O), 140.5 (C_q, C-3a/7a), 139.2 (C_q, C-1'), 137.0 (C_t, C-5/6), 135.6 (C_q, C-4/7), 135.1 (C_q, C-5'), 132.8 (C_q, C-2'), 130.5 (C_t, C-6'), 130.3 (C_t, C-3'), 127.3 (C_t, C-4'), 58.3 (C_t, C-2), 44.4 (C_t, CH(PhMe₂)₂), 21.3 (C_p, C(5')CH₃), 19.4 (C_p, C(2')CH₃), 18.5 (C_p, C(4/7)CH₃) ppm.

HRMS (APCI,-): gem.: 395.20151, ber. für C₂₈H₂₈O₂-H⁺: 395.20165.

MS (EI, 70 eV): m/z = 396 (M⁺, 40%), 378 (M⁺-H₂O, 12), 363 (M⁺-H₂O-Me, 14), 223 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺, 100), 207 (40), 193 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺-2Me, 25), 178 (10), 165 (6), 115 (11), 77 (9).

(1*R*,2*r*,3*S*)-2-(Bis(2,5-dimethylphenyl)methyl)-4,7-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1,3-diol (41)



41

Unter Ar-Atmosphäre wurde eine Lösung des Dions **85** (7.50 g, 18.9 mmol) in trockenem CH_2Cl_2 (190 ml) auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Diisobutylaluminiumhydrid Lösung (52.3 ml, 52.3 mmol; 1.0 M in CH_2Cl_2) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 3 d bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (150 ml) wurde mit CH_2Cl_2 (3x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 ml) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels wurde ein gelber Feststoff erhalten, der mittels NMR als eine 1:1.2-Mischung des gewünschten Diols und des einfach reduzierten Produkts identifiziert wurde.

Der Feststoff wurde erneut in trockenem CH_2Cl_2 gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Diisobutylaluminiumhydrid (30.7 ml, 30.7 mmol; 1.0 M in CH_2Cl_2) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 7 d bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 ml) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die destillative Entfernung des Lösungsmittels ergab einen gelben Feststoff, der umkristallisiert wurde ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$), um **41** als farblose Kristalle zu erhalten (3.75 g, 49%). Das Filtrat wurde i.Vak. eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/ Et_2O 5:1), um einen zweiten Teil des Diols **41** zu erhalten (673 mg, 9%).

Ausbeute: 4.42 g (11.0 mmol, 58%)

Schmp.: 255-257 $^\circ\text{C}$ ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$)

R_f : 0.14 (Cyclohexan/ Et_2O 5:1)

EA: gem.: C, 84.05; H, 8.2, ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2$: C, 84.0; H, 8.05%.

UV/Vis: λ_{\max} (Acetonitril, $\lg \epsilon$) = 278 (3.03), 270 (2.99), 222 (4.29) (sh), 200 (4.86) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3426 (m, $\nu(\text{O-H})$), 3013 (m, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2922 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2858 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2725 (w), 1608 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1499 (s, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1449 (m), 1380 (m), 1311 (w), 1281 (w), 1244 (w), 1204 (m), 1158 (m), 1097 (w), 1039 (m), 1002 (s), 927 (w), 890 (w), 812 (s, $\delta(\text{C-H})_{1,4\text{-subst.}}$), 735 (s), 698 (m), 634 (m) cm^{-1} .

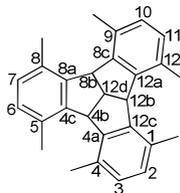
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.41 (2H, s, 6'-H), 7.06 (2H, d, $^3J_{3',4'} = 7.8$ Hz, 3'-H), 7.04 (2H, s, 5/6-H), 6.93 (2H, dd, $^3J_{4',3'} = 7.8$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.3$ Hz, 4'-H), 5.00 (1H, d, $^3J_{\text{CH}_2} = 11.8$ Hz, $\text{CH}(\text{PhMe}_2)_2$), 4.80 (2H, dd, $^3J_{1/3,\text{OH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{1/3,2} = 4.4$ Hz, 1/3-H), 3.02 (1H, dt, $^3J_{2,\text{CH}} = 11.8$ Hz, $^3J_{2,1/3} = 4.4$ Hz, 2-H), 2.56 (6H, s, $\text{C}(2')\text{CH}_3$), 2.32 (6H, s, $\text{C}(5')\text{CH}_3$), 2.29 (6H, s, $\text{C}(4/7)\text{CH}_3$), 1.77 (2H, d, $^3J_{\text{OH},1/3} = 7.2$ Hz, OH) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 143.7 (C_q , C-3a/7a), 140.9 (C_q , C-1'), 135.3 (C_q , C-5'), 133.6 (C_q , C-2'), 132.3 (C_q , C-4/7), 131.0 (C_t , C-3'), 130.4 (C_t , C-5/6), 129.0 (C_t , C-6'), 127.0 (C_t , C-4'), 74.3 (C_t , C-1/3), 55.9 (C_t , C-2), 37.3 (C_t , $\text{CH}(\text{PhMe}_2)_2$), 21.5 (C_p , $\text{C}(5')\text{CH}_3$), 20.4 (C_p , $\text{C}(2')\text{CH}_3$), 17.9 (C_p , $\text{C}(4/7)\text{CH}_3$) ppm.

HRMS (ESI,+): gem.: 423.22932. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2 + \text{Na}^+$: 423.22945.

MS (EI, 70 eV): m/z = 382 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1%), 364 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, 100), 349 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - \text{Me}$, 75), 334 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{Me}$, 5), 259 (52), 223 ($\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2^+$, 62), 207 (51), 193 ($\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2^+ - 2\text{Me}$, 23), 159 (39), 146 (9), 119 (11), 105 (7), 91 (10).

4b,8b,12b,12d-Tetrahydro-1,4,5,8,9,12-hexamethyldibenzo[2,3:4,5]-pentaleno-[1,6-ab]inden (39)



39

Eine Mischung des Diols **41** (100 mg, 250 μ mol), Phosphorsäure (0.2 ml, 85%) und Chlorbenzol (5 ml) wurde 4 d unter kräftigem Rühren auf 120 °C erhitzt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels, Säulenchromatographie des Rückstandes über Kieselgel (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1) und semipräparativer HPLC (Acetonitril/ H_2O 95:5 $R_f(\mathbf{39}) = 12.4$ min; Acetonitril/ H_2O 90:10 $R_f(\mathbf{39}) = 20.1$ min) wurde $\text{Me}_6\text{-TBTQ}$ **39** als farblose Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 5.0 mg (14 μ mol, 6%)

Schmp.: 202-203 °C (EtOH/ H_2O)

R_f : 0.27 (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1)

EA: gem.: C; 92.0; H, 7.7, ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}$: C, 92.3; H, 7.7%

UV/Vis (Acetonitril, $\lg \epsilon$): $\lambda_{\text{max}} = 339$ (2.42), 271 (2.62), 225 (4.37) (sh), 206 (4.63) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3034$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3007 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2953 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2911 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2864 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2732 (w), 1602 (w), 1575 (w), 1487 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1446 (m, $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$), 1377 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1327 (w), 1283 (w), 1252 (w), 1201 (w), 1163 (w), 1059 (w), 1031 (m), 940 (w), 897 (w), 870 (w), 800 (s, $\delta(\text{C-H})$), 773 (w), 725 (w), 687 (w), 658 (w), 643 (w), 618 (w) cm^{-1} .

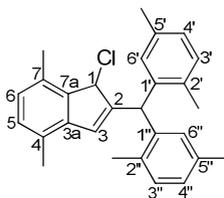
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.85$ (6H, s, CH), 4.73 (3H, d, $^3J = 9.0$ Hz, 4b/8b/12b-H), 4.29 (1H, q, $^3J = 9.0$ Hz, 12d-H), 2.39 (18H, s, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.0$ (C_q), 131.7 (C_q , CCH $_3$), 129.3 (C_t , CH), 53.7 (C_t , C-4b/8b/12b), 52.8 (C_t , C-12d), 20.9 (C_p , CH_3) ppm.

HRMS (ESI,+): gem.: 365.22602, ber. für $C_{28}H_{28}+H^+$: 365.22638.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 364$ (M^+ , 86%), 349 (M^+-Me , 100), 334 (M^+-2Me , 10), 319 (M^+-3Me , 12), 304 (M^+-4Me , 9), 289 (M^+-5Me , 5), 243 (12), 234 (26), 221 (62), 206 (15), 191 (10), 171 (6), 157 (13), 143 (53), 129 (20).

2-(Bis(2,5-dimethylphenyl)methyl)-1-chlor-4,7-dimethyl-1H-inden (86)



86

Das Diol **41** (103 mg, 257 μ mol) wurde zu einer Mischung aus siedender Essigsäure (6 ml) und konz. HCl (0.6 ml) gegeben und die Reaktionsmischung 4 h gerührt. Durch Zugabe von Wasser (30 ml) wurde ein weißer Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und in CH_2Cl_2 (30 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser (2x30 ml) gewaschen und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Durch säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Pentan/ CH_2Cl_2 25:1-3:1) wurde das chlorierte Eliminierungsprodukt **86** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 77.0 mg (192 μ mol, 75%)

Schmp.: 195-197 °C

R_f: 0.45 (Pentan/ CH_2Cl_2 25:1)

EA: gem.: C; 83.9; H, 7.4, ber. für $C_{28}H_{29}Cl$: C, 83.9; H, 7.3%.

UV/Vis (Acetonitril, lg ϵ): $\lambda_{max} = 317$ (2.95), 277 (3.17), 271 (3.13), 240 (3.93) (sh), 233 (3.99), 198 (4.30) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3017$ (w, $\nu(C-H_{arom})$), 2920 (w, $\nu(C-H)$), 2863 (w, $\nu(C-H)$), 2733 (w), 1610 (w), 1496 (s, $\nu(C=C_{arom})$), 1453 (m, $\delta(CH_2/CH_3)$), 1378 (w, $\delta(CH_3)$); 1290 (w), 1256 (w), 1227 (w), 1183 (w), 1157 (w), 1097 (w), 1034 (w), 997 (w), 876 (m), 802 (vs, $\nu(C-Cl)$), 768 (w), 745 (m), 727 (m), 628 (w) cm^{-1} .

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.10 (1H, d, ³J_{3',4'} = 7.3 Hz, 3'-H), 7.08 (1H, d, ³J_{3'',4''} = 7.3 Hz, 3''-H), 7.02-7.00 (2H, m, 5/4''-H), 6.97 (1H, dd, ³J_{4',3'} = 7.6 Hz, ⁴J_{4',6'} = 1.2 Hz, 4'-H), 6.89 (1H, d, ³J_{6,5} = 7.8 Hz, 6-H), 6.87 (1H, s, 6''-H), 6.56 (1H, s, 6'-H), 6.07 (1H, s, 3-H), 5.58 (1H, s, CH(PhMe₂)₂), 5.12 (1H, s, 1-H), 2.39 (3H, s, C(5')CH₃), 2.38 (3H, s, C(7)CH₃), 2.30 (3H, s, C(5'')CH₃), 2.23 (3H, s, C(4)CH₃), 2.20 (3H, s, C(2')CH₃), 2.15 (3H, s, C(2'')CH₃) ppm.

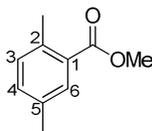
¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 151.2 (C_q, C-2), 141.8 (C_q, C-7a), 141.0 (C_q, C-3a), 140.2 (C_q, C-1''), 139.3 (C_q, C-1'), 135.4 (C_q, C-5''), 135.2 (C_q, C-5'), 134.0 (C_q, C-2''), 133.9 (C_q, C-2'), 132.4 (C-7), 130.8 (C_v, C-3''), 130.8 (C_v, C-5), 130.3 (C_v, C-3'), 129.9 (C_v, C-3), 129.7 (C_v, C-6''), 129.2 (C_v, C-2'), 128.2 (C_q, C-4), 127.8 (C_v, C-6), 127.6 (C_v, C-4''), 127.3 (C_v, C-4'), 60.9 (C_v, C-1), 43.3 (C_v, CH(PhMe₂)₂), 21.4 (C_p, C(5'')CH₃), 21.4 (C_p, C(2')CH₃), 19.2 (C_p, C(5')CH₃), 19.1 (C_p, C(2'')CH₃), 18.2 (C_p, C(7)CH₃), 18.1 (C_p, C(4)CH₃) ppm.

HRMS (EI): gem.: 400.19526, ber. für C₂₈H₂₉Cl⁺: 400.19523.

MS (EI, 70 eV): m/z = 400 (M⁺, 25%), 365 (M⁺-Cl, 54), 349 (10), 259 (16), 244 (17), 223 (CH(C₆H₃(CH₃)₂)₂⁺, 100), 207 (10), 192 (8), 119 (14), 91 (6).

6.2.4.2 Synthese durch dreifache Cyclisierung

2,5-Dimethylbenzoesäuremethylester (87)^[i.Anl.82]



87

Zu einer Suspension von 2,5-Dimethylbenzoesäure (69) (1.51 g, 10.1 mmol) in MeOH (10 ml) wurde konz. H₂SO₄ (0.22 ml) gegeben, wobei sich eine farblose Lösung bildete. Die Reaktionsmischung wurde 4 h zum Sieden erhitzt und danach erneut konz. H₂SO₄ (0.05 ml) zugegeben. Nach weiteren 3.5 h wurde die Reaktionsmischung mit Wasser (40 ml) versetzt. Es wurde mit Et₂O (2x25 ml)

und EtOAc (25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt, um **87** als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

Ausbeute: 1.56 g (9.50 mmol, 94%); Lit.^[82] 70%

R_f 0.38 (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:1)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3026 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2951 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1718 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1616 (w), 1568 (w), 1500 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1435 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1404 (w), 1381 (w), 1298 (s), 1257 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$), 1198 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$), 1151 (w), 1080 (vs), 1039 (w), 1001 (w), 968 (w), 897 (w), 822 (m), 783 (s), 744 (w), 679 (w) cm^{-1} .

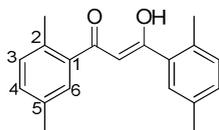
¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.72-7.71 (1H, m, 6-H), 7.22-7.19 (1H, m, 4-H), 7.12 (1H, d, $^3J_{3,4}$ = 7.8 Hz, 3-H), 3.89 (3H, s, OCH_3), 2.55 (3H, s, $\text{C}(2)\text{CH}_3$), 2.34 (3H, s, $\text{C}(5)\text{CH}_3$) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 168.5 (C_q , C=O), 137.2 (C_q , C-2), 135.5 (C_q , C-5), 132.9 (C_t , C-4), 131.8 (C_t , C-3), 131.2 (C_t , C-6), 129.6 (C_q , C-1), 52.0 (C_p , OCH_3), 21.4 (C_p , $\text{C}(2)\text{CH}_3$), 21.0 (C_p , $\text{C}(5)\text{CH}_3$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 164 (M^+ , 100%), 149 (M^+-Me , 5), 132 (M^+-OMe , 75), 105 ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3^+$, 48), 91 (13), 77 (30).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[82]

(Z)-1,3-Bis(2,5-dimethylphenyl)-3-hydroxyprop-2-en-1-on (**89**)



89

Variante A:

Unter Ar-Atmosphäre wurde NaH (300 mg, 60% Suspension in Mineralöl, 7.50 mmol) in trockenem Toluol (5 ml) vorgelegt und der Ester **87** (746 mg, 4.54 mmol) als Lösung in Toluol (5 ml) zugegeben. Eine Lösung des Ketons **88**

(741 mg, 5.00 mmol) in Toluol (5 ml) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 21 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde mit 1M HCl angesäuert. Das Toluol wurde destillativ entfernt und die wässrige Phase mit EtOAc (2x10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mittels MPLC (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 67:33-1:1) und danach säulenchromatographisch (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 2:1) an Kieselgel gereinigt, um **89** als rötlichen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 286 mg (1.02 mmol, 20%)

Schmp.: 94-96 °C

R_f 0.43 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1)

EA: gem.: C, 81.6; H, 7.4, ber. für C₁₉H₂₀O₂: C, 81.4; H, 7.2%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 322 (4.15), 235 (3.79) (sh), 209 (4.33) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3018 (w, ν(C-H_{arom})), 2960 (w, ν(C-H)), 2924 (m, ν(C-H)), 2856 (w, ν(C-H)), 1574 (s), 1520 (s), 1485 (s), 1458 (s), 1375 (w), 1315 (w), 1277 (w), 1242 (w), 1205 (m), 1173 (w), 1147 (m), 1076 (w), 1038 (w), 970 (m), 916 (w), 895 (w), 827 (s), 800 (s), 756 (m), 737 (m), 700 (w), 669 (w), 640 (s) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 16.47 (1H, s, OH), 7.35 (2H, s, 6-H), 7.19 (2H, dd, ³J_{3,4} = 7.8 Hz, ⁵J_{3,6} = 1.4 Hz, 3-H), 7.14 (2H, d, ³J_{4,3} = 7.8 Hz, 4-H), 6.19 (1H, s, CH), 2.51 (6H, s, C(2)CH₃), 2.35 (6H, s, C(5)CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 189.8 (C_q, C=O), 136.4 (C_q, C-1), 135.5 (C_q, C-5), 134.1 (C_q, C-2), 131.6 (C_v, C-3/4), 129.1 (C_v, C-6), 101.4 (C_v, CH), 21.0 (C_p, C(5)CH₃), 20.5 (C_p, C(2)CH₃) ppm.

HRMS (EI): gem.: 280.14612, ber. für C₁₉H₂₀O₂⁺: 280.14578.

MS (EI, 70 eV): m/z = 280 (M⁺, 22%), 265 (M⁺-Me, 67), 247 (M⁺-Me-H₂O, 18), 175 (11), 146 (13), 133 ((H₃C)₂C₆H₃CO⁺, 100), 105 ((H₃C)₂C₆H₃⁺, 40), 77 (24), 69 (25).

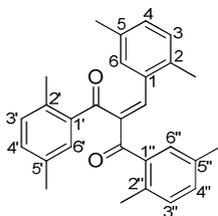
Variante B:

AlCl_3 (12.0 g, 90.0 mmol) wurde in frisch destilliertem *p*-Xylol (25 ml) vorgelegt. Über ein Septum wurde bei RT Malonylchlorid **90** (2.80 g, 19.9 mmol) zugetropft, wobei sich die gelbe Suspension rot färbte und das AlCl_3 löste. Die Reaktionsmischung wurde 22 h bei 90 °C gerührt und nach Abkühlen auf eine Mischung aus Eis (ca. 150 g) und konz. HCl (10 ml) gegossen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Toluol (25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (25 ml) gewaschen und das Lösungsmittel weitgehend destillativ entfernt. Der braune flüssige Rückstand wurde in CHCl_3 (20 ml) aufgenommen, mit konz. HCl (10 ml) versetzt und 33 h refluxiert. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit CHCl_3 und Wasser (je 20 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (20 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mittels MPLC gereinigt (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 7:3), um das Rohprodukt zu erhalten. Dieses wurde aus Methanol umkristallisiert, um **89** als rote Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 2.17 (7.74 mmol, 39%)

Schmp. 96-98 °C (MeOH)

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben der Verbindung aus Variante A überein.

2-(2,5-Dimethylbenzyliden)-1,3-bis(2,5-dimethylphenyl)propan-1,3-dion (**92**)**92**

Das Diketon **89** (2.93 g, 10.4 mmol) wurde in Eisessig (37 ml) vorgelegt und durch Erhitzen gelöst. Zu der roten Lösung wurden bei RT 2,5-Dimethylbenzaldehyd (**91**) (1.46 g, 10.9 mmol) sowie wenige Tropfen Piperidin getropft und die Reaktionsmischung 2 d bei 95 °C gerührt. Nach erneuter Zugabe von wenigen Tropfen Piperidin wurde die Reaktionsmischung bei 104 °C Badtemperatur einen weiteren Tag gerührt. Da die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle keinen vollständigen Umsatz anzeigte, wurden 28 ml des Lösungsmittels über einen Wasserabscheider abdestilliert. Nach Zugabe von Eisessig (28 ml) und Piperidin (0.5 ml) wurde die Reaktionsmischung 3 d bei 100 °C gerührt. Erneut wurden 25 ml des Lösungsmittels abdestilliert, die Reaktionsmischung mit Eisessig (25 ml) und Piperidin (0.5 ml) versetzt und auf 100 °C erhitzt. Nach 5 h wurde zu der auf RT abgekühlten Reaktionsmischung CH₂Cl₂ (100 ml) und Wasser (50 ml) gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (50 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der feste Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan/CH₂Cl₂ 1:1-1:2), um **92** als blassgelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 3.95 g (9.96 mmol, 95%)

Schmp.: 108-109 °C

R_f 0.33 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:2)

EA: gem.: C, 84.9; H, 7.2, ber. für C₂₈H₂₈O₂: C, 84.8; H, 7.1%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lg ε) = 297 (4.22), 253 (4.31), 210 (4.72) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3033$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2976 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2956 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2920 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2862 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1664 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1641 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1606 (s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1566 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1493 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1446 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1400 (w), 1373 (m), 1296 (s), 1265 (m), 1246 (s), 1194 (s), 1174 (m), 1149 (w), 1090 (m), 1036 (w), 1014 (w), 968 (w), 941 (w), 922 (m), 891 (w), 868 (w), 823 (vs), 744 (w), 717 (w), 690 (w), 650 (m), 611 (m) cm^{-1} .

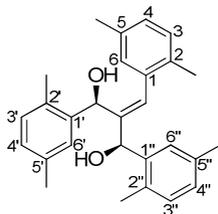
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.59$ (1H, s, $\text{CH}=\text{C}$), 7.41 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, 6'-H), 7.26 (1H, s, 6''-H), 7.15 (1H, dd, $^3J_{4',3'} = 7.9$ Hz, $^4J_{4',6''} = 1.4$ Hz, 4''-H), 7.11 (1H, d, $^3J_{3',4'} = 7.8$ Hz, 3''-H), 7.08 (1H, dd, $^3J_{4',3'} = 7.8$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz, 4'-H), 7.05 (1H, s, 6-H), 7.01 (1H, d, $^3J_{3,4'} = 7.7$ Hz, 3'-H), 6.96 (1H, d, $^3J_{3,4} = 7.7$ Hz, 3-H), 6.93 (1H, dd, $^3J_{4,3} = 7.8$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 4-H), 2.46 (3H, s, $\text{C}(2')\text{CH}_3$), 2.38 (3H, s, $\text{C}(2'')\text{CH}_3$), 2.33 (3H, s, $\text{C}(5'')\text{CH}_3$), 2.25 (3H, s, $\text{C}(5')\text{CH}_3$), 2.18 (3H, s, $\text{C}(2)\text{CH}_3$), 2.14 (3H, s, $\text{C}(5)\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.5$ (C_q , $\text{C}(1')\text{C}=\text{O}$), 198.1 (C_q , $\text{C}(1'')\text{C}=\text{O}$), 143.8 (C_t , $\text{C}=\text{CH}$), 143.4 (C_q , $\text{C}=\text{CH}$), 138.5 (C_q , $\text{C}-1''$), 137.0 (C_q , $\text{C}-2'$), 136.5 (C_q , $\text{C}-1'$), 135.5 (C_q , $\text{C}-5$), 135.0 (C_q , $\text{C}-5'/\text{C}-5''$), 134.1 (C_q , $\text{C}-2$), 133.7 (C_q , $\text{C}-2''$), 133.0 (C_t , $\text{C}-4'$), 132.9 (C_q , $\text{C}-1$), 131.9 (C_t , $\text{C}-3'$), 131.6 (C_t , $\text{C}-6'$), 131.3 (C_t , $\text{C}-4''$), 131.1 (C_t , $\text{C}-3''$), 130.9 (C_t , $\text{C}-4$), 130.2 (C_t , $\text{C}-3$), 129.6 (C_t , $\text{C}-6$), 128.7 (C_t , $\text{C}-6''$), 21.0 (C_p , CH_3), 21.0 (C_p , CH_3), 20.9 (C_p , CH_3), 20.9 (C_p , CH_3), 19.5 (C_p , CH_3), 19.5 (C_p , CH_3) ppm.

HRMS (EI): gem.: 396.20886. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2^+$: 396.20838.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 396$ (M^+ , 11%), 381 (M^+-Me , 59), 363 (28), 291 (15), 275 (27), 263 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 37), 247 (16), 185 (16), 171 (10), 133 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$, 100), 105 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^+$, 59), 79 (16), 77 (16).

rac-(1*R*,3*R*)-2-(2,5-Dimethylbenzyliden)-1,3-bis(2,5-dimethylphenyl)propan-1,3-diol (**43**)



rac-**43**

Das Diketon **92** (1.00 g, 2.52 mmol) wurde in einer Mischung aus CHCl_3 (5 ml) und MeOH (25 ml) gelöst, mit $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.88 g, 5.04 mmol) versetzt und die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von NaBH_4 (191 mg, 5.04 mmol) wurde 1 h bei -78°C gerührt und dann auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 M HCl angesäuert. Nach Zugabe von CHCl_3 (30 ml) und Wasser (20 ml) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CHCl_3 (30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene feste Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Hilfe einer MPLC an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 40:60-35:65-25:75-15:85-5:95- CH_2Cl_2 /MeOH 90:10), um **43** als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 620 mg (1.55 mmol, 61%)

Schmp.: 206-208 $^\circ\text{C}$

R_f 0.10 (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:10)

EA: gem.: C, 84.0; H, 8.0, ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2$: C, 84.0; H, 8.05%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, $\lg \epsilon$) = 278 (3.88) (sh), 244 (4.22), 215 (4.68) (sh), 199 (4.99) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3205 (m, $\nu(\text{O-H})$), 3039 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3014 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2952 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2920 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2866 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1495 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1450 (m, $\delta(\text{CH}_3)$), 1377 (w), 1323 (w), 1279 (w), 1257 (w), 1238 (w), 1207 (w), 1157 (w), 1138 (w), 1115 (w), 1016 (vs), 943 (w), 914 (w), 887 (w), 847 (w), 806 (vs), 773 (w), 723 (w), 658 (w) cm^{-1} .

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (1H, s, CH), 7.42 (1H, s, CH), 7.41 (1H, s, CH), 7.02-6.92 (6H, m, CH), 6.03 (1H, s, CH=C), 5.85 (1H, d, ³J = 6.9 Hz, (C1'')CHOH), 5.35 (1H, d, ³J = 3.0 Hz, (C1')CHOH), 3.80 (1H, d, ³J = 6.9 Hz, (C1')CHOH), 2.80 (1H, d, ³J = 3.1 Hz, (C1'')CHOH), 2.38 (3H, s, CH₃), 2.34 (3H, s, CH₃), 2.32 (3H, s, CH₃), 1.95 (3H, s, CH₃), 1.73 (3H, s, CH₃), 1.73 (3H, s, CH₃) ppm.

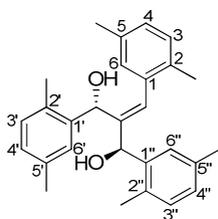
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.4 (C_q), 139.4 (C_q), 139.3 (C_q), 135.6 (C_q), 135.3 (C_q), 135.3 (C_q), 135.2 (C_q), 133.5 (C_q), 132.1 (C_v, C=CH), 131.9 (C_q), 131.9 (C_q), 130.3 (C_v, CH), 130.0 (C_v, CH), 130.0 (C_v, CH), 129.9 (C_v, CH), 128.7 (C_v, CH), 128.2 (C_v, CH), 128.0 (C_v, CH), 127.5 (C_v, CH), 126.0 (C_v, CH), 71.8 (C_v, (C1'')CHOH), 71.1 (C_v, (C1')CHOH), 21.5 (C_p, CH₃), 21.3 (C_p, CH₃), 21.2 (C_p, CH₃), 19.2 (C_p, CH₃), 18.1 (C_p, CH₃), 17.7 (C_p, CH₃) ppm.

HRMS (ESI,+): gem.: 423.22964, ber. für C₂₈H₃₂O₂+Na⁺: 423.22945.

MS (EI, 70 eV): m/z = 382 (M⁺-H₂O, 46%), 367 (M⁺-H₂O-Me, 47), 265 (44), 248 (26), 233 (20), 218 (14), 159 (25), 133 ((CH₃)₂C₆H₃CO⁺, 100), 119 (41), 105 (31), 91 (23).

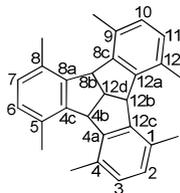
Des Weiteren wurde ein zweites Diastereomer isoliert, konnte allerdings nicht in Reinsubstanz erhalten werden:

Experimentelle Daten für rac-(1R,3S,E)-2-(2,5-Dimethylbenzyliden)-1,3-bis(2,5-dimethylphenyl)propan-1,3-diol (43):



rac-**43**

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.34 (1H, s, CH), 7.22-7.20 (2H, m, CH), 7.07-6.96 (6H, m, CH), 6.84 (1H, s, CH), 5.74 (1H, s, CHOH), 5.43 (1H, s, CHOH), 2.35 (3H, s, CH₃), 2.29 (6H, s, CH₃), 2.21 (3H, s, CH₃), 2.18 (3H, s, CH₃), 1.91 (3H, s, CH₃), 1.71 (2H, s, CHOH) ppm.

4b,8b,12b,12d-Tetrahydro-1,4,5,8,9,12-hexamethyldibenzo[2,3:4,5]pentaleno-[1,6-ab]inden (39)**39**

Eine Mischung des Diols **43** (99.0 mg, 247 μmol) und Phosphorsäure (0.5 mL, 85%) in Chlorbenzol (7 ml) wurde 21 h bei 120 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (20 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 5%iger Na_2CO_3 -Lösung (40 ml) und die wässrige mit CH_2Cl_2 (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1), sowie mit Hilfe semipräparativer HPLC (Acetonitril/ H_2O 90:10 $R_t(\mathbf{39}) = 19.5$ min) gereinigt, um **39** in minimal verunreinigter Form (vgl. Anhang B, Abb. B.2) als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 1.5 mg (4.1 μmol , 2%)

Die Identität der Hauptkomponente wurde durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten belegt (siehe Abschnitt 6.2.4.1).

6.2.5 Versuche zur Bromierung und Oxidation von Me₃-TBTQ 45

Versuche zur Bromierung:

Die folgenden Bromierungsversuche wurden durchgeführt, wobei die Detektion des vollständigen Verbrauchs von **45** durch dünnenschichtchromatographische Kontrolle erfolgte. Sowohl die DCs als auch die ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktgemische zeigten, dass eine Vielzahl neuer Produkte entstanden ist. In einigen Fällen wurde eine säulenchromatographische Trennung der entstandenen Verbindungen erfolglos abgebrochen.

Variante A:

Me₃-TBTQ **45** (49.0 mg, 152 μmol) wurde mit NBS (139 mg, 783 μmol) und katalytischen Mengen BPO in trockenem CCl₄ (5 ml) vorgelegt und 14 h refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 N NaOH (20 ml) und CH₂Cl₂ (20 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit 1 N NaOH (20 ml) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 118 mg).

Variante B:

Me₃-TBTQ **45** (50.2 mg, 156 μmol) wurde zusammen mit katalytischen Mengen BPO in CCl₄ (10 ml) vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von Br₂ in CCl₄ (0.60 ml, 1.3 M, 780 μmol) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 20 h refluxiert. Nach dem Erkalten wurde CH₂Cl₂ (15 ml) zugegeben, die organische Phase mit kaltem Wasser (15 ml) sowie mit kalter gesättigter NaHCO₃-Lösung (15 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 178 mg).

Variante C:

Me₃-TBTQ **45** (50.5 mg, 157 μmol) wurde in CCl₄ (10 ml) gelöst, mit katalytischen Mengen AIBN versetzt und zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von Br₂ in CCl₄ (0.20 ml, 1.3 M, 260 μmol) wurde solange zugetropft, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h refluxiert. Nach dem Erkalten wurde mit CH₂Cl₂ (10 ml) versetzt, die organische Phase mit kaltem Wasser

(10 ml), kalter gesättigter NaHCO_3 -Lösung (10 ml) sowie mit kaltem Wasser (10 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 71.3 mg).

Variante D:

$\text{Me}_3\text{-TBTQ 45}$ (50.0 mg, 155 μmol) wurde in CCl_4 (10 ml) gelöst, mit katalytischen Mengen AIBN versetzt und zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von Br_2 in CCl_4 (0.60 ml, 1.3 M, 780 μmol) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 6 h refluxiert. Nach dem Erkalten wurde mit CH_2Cl_2 (10 ml) versetzt, die organische Phase mit kaltem Wasser (10 ml), kalter gesättigter NaHCO_3 -Lösung (10 ml) sowie mit kaltem Wasser (10 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 106 mg).

Variante E:

$\text{Me}_3\text{-TBTQ 45}$ (50.0 mg, 155 μmol) wurde in CCl_4 (10 ml) gelöst und auf 50 °C erhitzt. Unter Bestrahlung mit einer 500 W Lampe wurde eine Lösung von Br_2 in CCl_4 (0.36 ml, 1.3 M, 468 μmol) zugetropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit CH_2Cl_2 (10 ml) versetzt, die organische Phase mit kaltem Wasser (10 ml), kalter gesättigter NaHCO_3 -Lösung (10 ml) sowie mit kaltem Wasser (10 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 121 mg).

Variante F:

$\text{Me}_3\text{-TBTQ 45}$ (50.0 mg, 155 μmol) wurde in CCl_4 (10 ml) gelöst und auf 50 °C erhitzt. Unter Bestrahlung mit einer 500 W Lampe wurde eine Lösung von Br_2 in CCl_4 (0.60 ml, 1.3 M, 780 μmol) zugetropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 50 °C, sowie 9 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit CH_2Cl_2 (10 ml) versetzt, die organische Phase mit kaltem Wasser (10 ml), kalter gesättigter NaHCO_3 -Lösung (10 ml) sowie mit kaltem Wasser (10 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 106 mg).

Versuche zur Oxidation:**Variante A:**

Zu einer Suspension von PCC (67.9 mg, 315 μmol) in trockenem Acetonitril (3 ml) wurde **Me₃-TBTQ 45** (50.1 mg, 155 μmol) gegeben und die Reaktionsmischung refluxiert. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte nur einen minimalen Umsatz an, sodass nach 22 h (68.8 mg, 319 μmol), sowie weiteren 25.5 h (118 mg, 547 μmol) erneut PCC in je 3 ml Acetonitril zugegeben wurde. Da nach weiteren 8 d kein merklicher Umsatz zu erkennen war, wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 ml) und CH_2Cl_2 (20 ml) abgebrochen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (2x10 ml) extrahiert, die gesammelten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 79.8 mg). Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigte hauptsächlich Edukt.

Variante B:

Me₃-TBTQ 45 (50.8 mg, 158 μmol) wurde in 50%iger Essigsäure (8 ml) suspendiert und auf 100 °C erhitzt. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (692 mg, 1.26 mmol) gelöst in 50%iger Essigsäure (6 ml) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 2.5 h gerührt. Die dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte nur geringen Umsatz. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, mit Wasser (10 ml) versetzt und mit CH_2Cl_2 (3x10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 64.5 mg). Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Rohproduktes zeigte hauptsächlich die Signale von **45**, jedoch keine Signale im charakteristischen Bereich für Aldehyde.

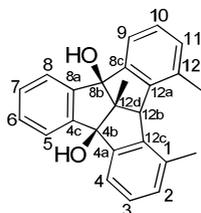
Variante C:

Me₃-TBTQ 45 (50.0 mg, 155 μmol) wurde bei 75 °C in Acetonitril (4 ml) gelöst. Es wurde DMSO (80 μl , 1.1 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (6.0 mg, 33 μmol), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3.0 mg, 11 μmol) und Wasser (1 ml) zugegeben, sowie eine Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.08 g, 4.54 mmol) in Wasser (3 ml) unter starkem Rühren zugetropft und die

Reaktionsmischung 3 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit EtOAc (2x10 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 165 mg). Das ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes zeigte den vollständigen Verbrauch von **45**, jedoch keine Signale im charakteristischen Bereich für Aldehyde.

Variante D:

Me₃-TBTQ **45** (50.0 mg, 155 μmol) wurde in Pyridin (17 ml) gelöst und mit Wasser (10 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde zum Sieden erhitzt und innerhalb von 20 min KMnO₄ (441 mg, 2.79 mmol) in drei Portionen zugegeben. Nach 24 h Reaktionszeit wurde der entstandene Braunstein abfiltriert und mit 1 N NaOH (100 ml) und CH₂Cl₂ (100 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde mit konz. HCl angesäuert. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (25 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Durch säulenchromatographische Trennung des Rohproduktes an Kieselgel (CH₂Cl₂/MeOH 20:1) wurde das Diol **98** als einziges Produkt in geringfügig verunreinigter Form (vgl. Anhang B, Abb. B.3) erhalten. Bei ansonsten gleicher Reaktionsführung wurde **45** mit 45 Äq KMnO₄ umgesetzt und nach Aufarbeitung kein definiertes Produkt erhalten.



98

Ausbeute: 10.2 mg (28.8 μmol, 19%)

R_f 0.63 (CH₂Cl₂/MeOH 1:10)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.72-7.70 (2H, m, 5/8-H), 7.51 (2H, d, ³J = 7.6 Hz, 4/9-H), 7.36-7.34 (2H, m, 6/7-H), 7.20 (2H, dd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, 3/10-H),

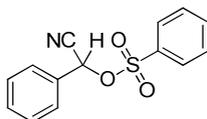
7.03 (2H, d, $^3J = 7.4$ Hz, 2/11-H), 4.65 (1H, s, 12b-H), 2.47 (6H, s, C(1/12)CH₃), 1.48 (3H, s, C(12d)CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 147.8$ (C_q, C-4a/8c), 145.7 (C_q, C-4c/8a), 141.8 (C_q, C-12a/12c), 135.0 (C_q, C-1/12), 131.2 (C_t, C-2/11), 129.8 (C_t, C-6/7), 128.8 (C_t, C-3/10), 123.6 (C_t, C-5/8), 122.3 (C_t, C-4/9), 91.3 (C_q, C-4b/8b), 71.9 (C_q, C-12d), 61.9 (C_t, C-12b), 22.0 (C_p, C(1/12)-CH₃), 17.4 (C_p, C(12d)CH₃) ppm

MS (EI, 70 eV): $m/z = 354$ (M⁺, 100%), 337 (M⁺-OH, 77), 321 (45), 293 (19), 279 (15), 263 (12), 245 (10), 224 (14), 202 (11), 195 (14), 165 (10), 149 (16), 132 (14).

6.2.6 Synthese von 3-Benzoyl-2-phenyl-1-naphthonitril (115)

Benzolsulfonsäure(cyanophenyl)methylester (109)^[i.Anl.99]



109

Zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus Benzaldehyd (12.1 g, 114 mmol) und Benzolsulfonsäurechlorid **108** (20.1 g, 114 mmol) wurde eine Lösung von NaCN (5.60 g, 114 mmol) in Wasser (30 ml) gegeben und 3 h kräftig gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, in EtOH (30 ml) aufgeschlämmt und erneut abfiltriert, um **109** als farblose Kristalle zu erhalten (19.2 g). Aus dem Filtrat kristallisierte weiteres Produkt aus (4.71 g) und wurde abfiltriert.

Ausbeute: 23.9 g (87.4 mmol, 77%); Lit.^[99] 84%

Schmp.: 57-58 °C; Lit.^[99] 58-59 °C (EtOH)

R_f: 0.40 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:3)

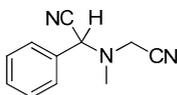
FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3067$ (w, ν (C-H_{arom})), 2942 (w, ν (C-H)), 1905 (w), 1584 (w), 1496 (w), 1476 (w), 1449 (m), 1376 (s), 1348 (w), 1314 (w), 1185 (s), 1176 (s), 1092 (m), 1072 (w), 1027 (w), 968 (s), 935 (s), 854 (s), 822 (vs), 754 (vs), 721 (s), 699 (s), 686 (vs), 643 (w), 618 (w) cm⁻¹.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.97-7.94 (2H, m, CH), 7.74-7.69 (1H, m, CH), 7.61-7.56 (2H, m, CH), 7.49-7.40 (5H, m, CH), 6.13 (1H, s, CHCN) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 135.7 (C_q), 134.9 (C_v , CH), 131.2 (C_v , CH), 130.4 (C_q), 129.7 (C_v , CH), 129.5 (C_v , CH), 128.3 (C_v , CH), 128.1 (C_v , CH), 114.6 (C_q , CN), 68.5 (C_v , CHCN) ppm.

Die Substanz wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[99]

2-((Cyanomethyl)(methyl)amino)-2-phenylacetonitril (**111**)^[i.Anl.100]



111

Methylaminoacetonitril-Hydrochlorid **110** (9.32 g, 87.4 mmol), Benzolsulfonat **109** (23.9 g, 87.4 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (5.64 g, 17.5 mmol) wurden in Acetonitril (100 ml) suspendiert und zum Sieden erhitzt, wobei sich eine farblose Lösung bildete. Innerhalb von 45 min wurde Na_2CO_3 (18.6 g, 175 mmol) portionsweise zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 4.5 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser (100 ml) und CH_2Cl_2 (50 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (2x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ i.Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:1), um **111** als farbloses Öl zu erhalten.

Ausbeute: 10.2 g (55.1 mmol, 63%); Lit.^[100] 80%

R_f: 0.19 (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:3)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3067 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2997 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2961 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2915 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2847 (w), 2796 (w), 2231 (w, $\nu(\text{CN})$), 1495 (m), 1467 (w), 1448 (s), 1412 (m), 1359 (w), 1338 (w), 1323 (w), 1272 (w), 1193 (w), 1155 (m), 1125 (m),

1080 (w), 1037 (s), 1028 (s), 1004 (w), 957 (m), 917 (s), 861 (s), 835 (w), 735 (vs), 693 (vs), 665 (m) cm^{-1} .

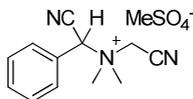
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55\text{-}7.51$ (2H, m, CH), 7.48-7.41 (3H, m, CH), 4.88 (1H, s, CHCN), 3.45 (2H, s, CH_2CN), 2.54 (3H, s, NCH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.0$ (C_q), 130.0 (C_t , CH), 129.4 (C_t , CH), 128.1 (C_t , CH), 114.8 (C_q , CN), 114.8 (C_q , CN), 60.6 (C_t , CHCN), 42.1 (C_s , CH_2CN), 39.8 (C_p , NCH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 185$ (M^+ , 11%), 116 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCN}^+$, 100), 89 (10), 69 (7).

Die Substanz wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[100]

N-(Cyanomethyl)-N-(1-Cyano-1-phenylmethyl)-N,N-dimethylammonium-methylsulfat (112)^[100]



112

Aminonitril **111** (10.2 g, 55.1 mmol) wurde in Dimethylsulfat (23 ml) 70.5 h auf 50-60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit einer gekühlten Benzol/Aceton-Mischung (2:1), sowie mit Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wurde i.Vak. getrocknet und unter Lichtausschluss im Exsikkator aufbewahrt.

Ausbeute: 16.3 g (52.4 mmol, 95%); Lit.^[100] 94%

Schmp.: 140-142 °C; Lit.^[100] 142-144 °C

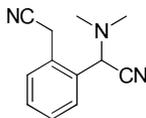
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3046$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2984 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2949 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2929 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1465 (m), 1435 (w), 1416 (w), 1254 (s), 1227 (m), 1200 (s), 1145 (m), 1057 (m), 1001 (s), 963 (m), 900 (w), 871 (m), 835 (w), 792 (w), 738 (vs), 699 (s), 609 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.80\text{-}7.73$ (3H, m, CH), 7.70-7.65 (2H, m, CH), 6.64 (1H, s, CHCN), 4.98 (1H, d, $^2J = 16.4$ Hz, CH_2CN), 4.93 (1H, d, $^2J = 16.4$ Hz, CH_2CN), 3.42 (3H, s, NCH_3), 3.40 (3H, s, NCH_3), 3.37 (3H, s, MeSO_4^-) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 133.0$ (C_v , CH), 132.1 (C_v , CH), 130.0 (C_v , CH), 123.8 (C_q), 112.8 (C_q , CHCN), 111.1 (C_q , CH_2CN), 67.1 (C_v , CHCN), 52.7 (C_p , MeSO_4^-), 51.6 (C_p , NCH_3), 50.6 (C_s , CH_2CN), 50.4 (C_p , NCH_3) ppm.

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[100]

2-(2-(Cyanomethyl)phenyl)-2-(dimethylamino)acetonitril (**113**)^[100]



113

Eine Mischung aus wässriger Ammoniaklösung (25%, 25 ml) und CH_2Cl_2 (25 ml) wurde auf -35 bis -30 °C gekühlt und das Methylsulfat **112** (3.15 g, 10.1 mmol) innerhalb von 10 min portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h 15 min bei -30 °C gerührt, wobei sich der Feststoff allmählich löste. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (40 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ i.Vak. entfernt, um das Aminonitril **113** als blassgelbes Öl zu erhalten.

Ausbeute: 1.90 g (9.54 mmol, 94%); Lit.^[100] 100%

R_f: 0.16 (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:3)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3067$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3037 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2984 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2953 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2870 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2832 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2788 (w), 2249 (w, $\nu(\text{CN})$), 1492 (m), 1455 (m), 1418 (w), 1319 (w), 1259 (w), 1217 (w), 1173 (m), 1100 (w), 1045 (m), 1021 (s), 932 (m), 901 (w), 852 (m), 834 (m), 749 (vs, $\delta(\text{C-H})_{1,2\text{-subst.}}$), 661 (w), 607 (m) cm^{-1} .

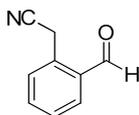
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (1H, dd, ³J = 7.4 Hz, J = 1.4 Hz, CH), 7.49-7.48 (1H, m, CH), 7.46-7.40 (2H, m, CH), 4.96 (1H, s, CHCN), 3.99 (1H, d, ²J = 18.2 Hz, CH₂CN), 3.94 (1H, d, ²J = 18.2 Hz, CH₂CN), 2.29 (6H, s, NCH₃) ppm.

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 131.3 (C_q), 130.4 (C_v, CH), 130.1 (C_v, CH), 129.5 (C_q), 129.3 (C_v, CH), 128.7 (C_v, CH), 117.5 (C_q, CH₂CN), 114.1 (C_q, CHCN), 61.7 (C_v, CHCN), 41.5 (C_p, NCH₃), 21.1 (C_s, CH₂CN) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 199 (M⁺, 30%), 155 (M⁺-NMe₂, 19), 128 (28), 83 (46), 45 (Me₂NH⁺, 100).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[100,101]

2-(2-Formylphenyl)acetonitril (**107**)^[i.Anl.100]



107

Eine Mischung aus Aminonitril **113** (1.90 g, 9.54 mmol), Benzol (25 ml), CuSO₄·5H₂O (4.77 g, 19.1 mmol) und Wasser (25 ml) wurde zum Sieden erhitzt. Nach 6 h bzw. weiteren 1.5 h wurde jeweils erneut CuSO₄·5H₂O (477 mg, 1.91 mmol) zugegeben. Nach einer halben Stunde wurde die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit CH₂Cl₂ (30 ml) und Wasser (30 ml) gewaschen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (4x10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2x10 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Hilfe einer MPLC an Kieselgel gereinigt (Pentan/EtOAc 82:18), um **107** als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 1.23 g (8.47 mmol, 89%); Lit.^[100] 88%

Schmp.: 35-37 °C; Lit.^[100] 37-38 °C

R_f: 0.33 (Pentan/EtOAc 5:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 2977 (w, ν (C-H)), 2961 (w, ν (C-H)), 2933 (w, ν (C-H)), 2842 (w, ν (C-H)), 2775 (w), 2750 (m), 2244 (w, ν (CN)), 1685 (vs, ν (C=O)), 1632 (w), 1602 (m), 1576 (m), 1498 (w), 1486 (w), 1455 (w), 1409 (m), 1393 (m), 1308 (w), 1296 (m), 1200 (s), 1111 (w), 1015 (w), 954 (w), 942 (w), 915 (w), 854 (m), 761 (s), 749 (s, δ (=C-H)_{1,2-subst.}), 718 (m), 701 (w), 660 (s), 619 (w) cm^{-1} .

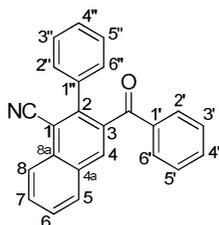
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 (1H, s, CHO), 7.87-7.84 (1H, m, CH), 7.70-7.64 (2H, m, CH), 7.64-7.58 (1H, m, CH), 4.28 (2H, s, CH₂CN) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 193.3 (C_q, CHO), 136.3 (C_t, CH), 134.5 (C_t, CH), 133.2 (C_q), 131.3 (C_q), 130.4 (C_t, CH), 129.0 (C_t, CH), 117.5 (C_q, CH₂CN), 22.3 (C_s, CH₂CN) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 145 (M⁺, 57%), 118 (M⁺-HCN, 100), 90 (54), 63 (13).

Die Substanz wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[100]

3-Benzoyl-2-phenyl-1-naphthonitril (115)



115

Aldehyd **107** (176 mg, 1.21 mmol) und Dibenzoylmethan **22** (272 mg, 1.21 mmol) wurden in Toluol (45 ml) gelöst und mit jeweils katalytischen Mengen Piperidin und Buttersäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde in einer mit Molekularsieb (4 Å) gefüllten Soxhlet-Apparatur refluxiert (Badtemperatur: 150 °C). Nach 1 d wurden erneut jeweils katalytische Mengen Piperidin und Buttersäure zugegeben und einen weiteren Tag refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wurde mit 10%iger NaHCO₃-Lösung (25 ml), 5%iger HOAc (20 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das

Lösungsmittel destillativ i.Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde zunächst mittels einer MPLC an Kieselgel (Pentan/EtOAc 5:1) und danach säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan/EtOAc 10:1-5:1), um **115** als blassgelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 87.2 mg (262 μmol , 22%)

Schmp.: 194-196 °C

R_f 0.48 (Pentan/EtOAc 5:1)

EA: gem.: C, 86.1; H, 4.8; N, 4.4, ber. für C₂₄H₁₅NO: C, 86.5; H, 4.5; N, 4.2%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lg ϵ) = 306 (3.89) (sh), 255 (4.50) (sh), 235 (4.61), 209 (4.60) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}}$)), 2952 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2852 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2224 (m, $\nu(\text{CN})$), 1660 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1623 (w), 1593 (m), 1577 (m), 1493 (m), 1450 (m), 1433 (w), 1375 (w), 1331 (m), 1311 (m), 1293 (m), 1273 (m), 1238 (m), 1214 (m), 1179 (w), 1168 (m), 1074 (w), 1049 (w), 1030 (w), 1003 (m), 990 (m), 961 (w), 929 (m), 887 (m), 874 (m), 802 (m), 785 (w), 756 (vs), 730 (vs), 714 (m), 688 (vs), 668 (s), 639 (m), 608 (m) cm^{-1} .

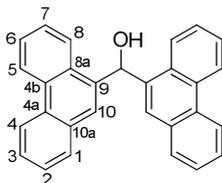
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.42-8.39 (1H, m, 8-H), 8.21 (1H, s, 4-H), 8.02-8.00 (1H, m, 5-H), 7.84 (1H, ddd, $^3J_{7,6}$ = 7.0 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.0 Hz, $^4J_{7,5}$ = 1.3 Hz, 7-H), 7.72 (1H, ddd, $^3J_{6,5}$ = 7.0 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.0 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.2 Hz, 6-H), 7.62-7.59 (2H, m, 2'/6'-H), 7.49-7.45 (1H, m, 4'-H), 7.38-7.27 (7H, m, 3'/5'/2''/3''/4''/5''/6''-H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 196.5 (C_q, C=O), 144.6 (C_q, C-2), 138.1 (C_q), 137.2 (C_q), 136.5 (C_q), 133.5 (C_q, C-8a), 133.5 (C_t, C-4'), 132.9 (C_t, C-4), 131.3 (C_q, C-4a), 130.5 (C_t, C-7), 129.9 (C_t, C-2'/6'), 129.9 (C_t, CH), 129.3 (C_t, C-5), 129.0 (C_t, CH), 128.5 (C_t, CH), 128.4 (C_t, CH), 128.4 (C_t, CH), 125.9 (C_t, C-8), 116.8 (C_q, CN), 111.1 (C_q, C-1) ppm.

HRMS (EI): gem.: 333.11418, ber. für C₂₄H₁₅NO⁺: 333.11482.

MS (EI, 70 eV): m/z = 333 (M⁺, 100%), 256 (M⁺-C₆H₅, 84), 227 (33), 201 (11), 166 (11), 105 (C₆H₅CO⁺, 48), 77 (29).

6.2.7 Synthese des Acenaphthylen-Derivats 125

Di(phenanthren-9-yl)methanol (**125**)^[105]**125**

Das aus 9-Bromphenanthren (8.00 g, 31.1 mmol) und Mg (765 mg, 31.1 mmol) in THF (28 ml) hergestellte Grignard-Reagenz wurde unter Ar-Atmosphäre auf 0 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 9-Phenanthrenaldehyd (**127**) (5.00 g, 24.2 mmol) in Benzol/THF (32 ml/15 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h 50 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit Wasser (100 ml) und konz. H₂SO₄ (5 ml) versetzt, wobei eine milchige Zwischenphase entstand. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das 3-Phasen-Gemisch filtriert und der erhaltene Feststoff i.Vak. getrocknet. Dieser wurde aus CH₂Cl₂ umkristallisiert, um **125** als farblose Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 7.37 g (19.2 mmol, 79%); Lit.^[105] 60%

Schmp.: 239-240 °C (CH₂Cl₂); Lit.^[105] 239 °C (Benzoessäureethylester)

R_f 0.33 (Cyclohexan/EtOAc 5:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3541 (w), 3462 (w), 3278 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3074 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3047 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3028 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 1603 (w), 1529 (w), 1493 (m), 1448 (m), 1429 (w), 1402 (w), 1327 (w), 1306 (w), 1246 (m), 1217 (w), 1198 (w), 1149 (w), 1105 (w), 1070 (m), 1036 (m), 966 (w), 899 (m), 804 (m), 744 (s), 719 (vs), 633 (m), 617 (m) cm⁻¹.

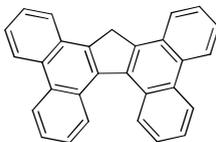
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.81-8.79 (2H, m, 5-H), 8.71 (2H, d, $^3J_{4,3}$ = 8.3 Hz, 4-H), 8.15 (2H, d, $^3J_{8,7}$ = 8.4 Hz, 8-H), 7.83 (2H, s, 10-H), 7.76 (2H, dd, $^3J_{1,2}$ = 7.9 Hz, J = 1.3 Hz, 1-H), 7.70-7.65 (4H, m, 3/6-H), 7.59-7.54 (4H, m, 2/7-H), 7.35 (1H, s, CHOH), 2.48 (1H, br s, OH) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 136.6 (C_q), 131.5 (C_q), 131.1 (C_q), 130.6 (C_q), 130.3 (C_q), 129.3 (C_t , C-1), 127.2 (C_t , CH), 127.2 (C_t , CH), 126.9 (C_t , CH), 126.7 (C_t , CH), 126.4 (C_t , C-10), 124.6 (C_t , C-8), 123.5 (C_t , C-5), 122.6 (C_t , C-4), 70.1 (C_t , CHOH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 384 (M^+ , 60%), 365 (12), 205 ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CO}^+$, 100), 178 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$, 53).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[105,124]

17H-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (128)



128

Indandion **15** (1.00 g, 6.84 mmol), Alkohol **125** (2.64 g, 6.87 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (204 mg, 1.07 mmol) wurden in Benzol (50 ml) gelöst und 4 d am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde destillativ vom Filtrat entfernt und der Rückstand in CHCl_3 (90 ml) aufgenommen. Es wurde mit 5%iger Na_2CO_3 Lösung (4x50 ml) und Wasser (50 ml) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit CHCl_3 (120 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde einer Säulenchromatographie an Al_2O_3 unterzogen (Pentan/ CH_2Cl_2 100:0-5:1-4:1- CH_2Cl_2 /MeOH 10:1). Der bei der Filtration zu Beginn der Aufarbeitung isolierte Feststoff wurde ebenfalls einer Säulenchromatographie an Kieselgel unterzogen (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1-5:1-1:1- CH_2Cl_2 /MeOH 10:1).

Bei beiden Säulenchromatographien konnte als einziges definiertes Produkt das Fluorenderivat **128** identifiziert werden.

R_f 0.38 (Pentan/ CH_2Cl_2 5:1)

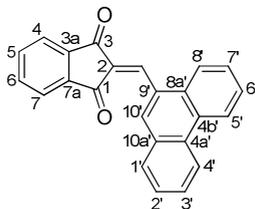
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.82-8.80 (2H, m, CH), 8.78-8.76 (2H, m, CH), 8.73-8.70 (2H, dd, 3J = 8.2 Hz, J = 1.4 Hz, CH), 8.21-8.19 (2H, m, CH), 7.72-7.61 (8H, m, CH), 4.62 (2H, s, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 140.2 (C_q), 137.6 (C_q), 131.5 (C_q), 130.3 (C_q), 129.7 (C_q), 128.5 (C_q), 127.4 (C_t , CH), 127.2 (C_t , CH), 126.3 (C_t , CH), 125.9 (C_t , CH), 125.3 (C_t , CH), 124.5 (C_t , CH), 123.8 (C_t , CH), 123.5 (C_t , CH), 36.4 (C_s , CH_2) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 366 (M^+ , 100%), 182 (10).

Die Identität der Substanz wurde durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[125] Ausbeute und Schmelzpunkt von **128** wurden aufgrund von Verunreinigungen in den meisten Fraktionen nicht bestimmt.

2-(Phenanthren-9-ylmethylen)-1H-inden-1,3(2H)-dion (**129**)



129

Das Indandion **15** (731 mg, 5.00 mmol) wurde in Eisessig (5 ml) gelöst und mit einer Lösung von 9-Phenanthrenaldehyd (**127**) (1.03 g, 5.00 mmol) in Eisessig (6 ml) versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Piperidin färbte sich die gelbe Lösung rotbraun und wurde 21 h bei RT gerührt, wobei sich ein gelber Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit Eisessig und EtOH gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Der Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/EtOAc 8:1-Cyclohexan/EtOAc/ CH_2Cl_2 8:2:1- CH_2Cl_2 100%), um **129** als orange-gelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 1.21 g (3.62 mmol, 72%)

Schmp.: 233-234 °C

R_f 0.38 (Cyclohexan/EtOAc 4:1)

EA: gem.: C, 86.3; H, 4.1, ber. für C₂₄H₁₄O₂: C, 86.2; H, 4.2%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 391 (4.26), 309 (4.13) (sh), 293 (4.29) (sh), 253 (4.83), 206 (4.74) nm.

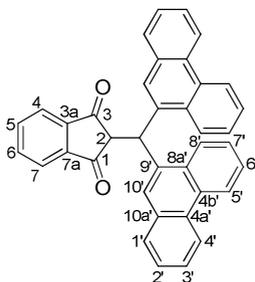
FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3084 (w, ν(C-H_{arom})), 3049 (w, ν(C-H_{arom})), 3014 (w, ν(C-H_{arom})), 1729 (m, ν(C=O)), 1686 (s, ν(C=O)), 1628 (w), 1600 (m, ν(C=C_{arom})), 1570 (s), 1528 (w), 1493 (w), 1454 (w), 1443 (w), 1394 (m), 1355 (m), 1336 (m), 1286 (w), 1231 (m), 1206 (s), 1160 (w), 1146 (w), 1109 (w), 1095 (m), 1070 (w), 1049 (w), 1036 (w), 1012 (w), 975 (m), 947 (s), 912 (m), 889 (m), 861 (w), 842 (w), 784 (w), 757 (w), 743 (s), 735 (vs), 717 (vs), 652 (m), 622 (m) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.02 (1H, s, 10'-H), 8.80 (1H, s, CH=C), 8.78-8.76 (1H, m, CH), 8.70 (1H, d, ³J = 8.0 Hz, CH), 8.28-8.26 (1H, m, CH), 8.10-8.03 (3H, m, CH), 7.88-7.82 (2H, m, CH), 7.79-7.65 (4H, m, CH) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.3 (C_q, C=O), 188.9 (C_q, C=O), 143.8 (C_v, CH=C), 142.8 (C_q), 140.3 (C_q), 135.7 (C_v, CH), 135.5 (C_v, CH), 134.4 (C_v, C-10'), 132.5 (C_q), 130.8 (C_v, CH), 130.8 (C_q), 130.8 (C_q), 130.7 (C_q), 130.6 (C_q), 129.3 (C_v, CH), 127.6 (C_v, CH), 127.4 (C_v, CH), 127.3 (C_q), 127.2 (C_v, CH), 124.7 (C_v, CH), 123.6 (C_v, CH), 123.6 (C_v, CH), 123.5 (C_v, CH), 122.8 (C_v, CH) ppm.

HRMS (EI): gem.: 334.09901, ber. für C₂₄H₁₄O₂⁺: 334.09883.

MS (EI, 70 eV): m/z = 334 (M⁺, 100%), 305 (25), 289 (15), 276 (31), 202 (13), 104 (10), 76 (10).

2-(Di(phenanthren-9-yl)methyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion (124)**124**

Das Grignard-Reagenz, dessen Darstellung durch Reaktion von 9-Bromphenanthren (4.92 g, 19.1 mmol) und Mg (476 mg, 19.6 mmol) in THF (30 ml) erfolgte, wurde unter Ar-Atmosphäre langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von **129** (3.20 g, 9.57 mmol) in THF (450 ml) getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Eiskühlung mit 2 M HCl (40 ml) versetzt. Das organische Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand in CHCl₃ (150 ml) sowie Wasser (50 ml) aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CHCl₃ (2x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der feste Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1) und danach mit Hilfe einer MPLC (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1) gereinigt, um **124** als blassgelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 4.42 g (8.62 mmol, 90%)

Schmp.: 263-265 °C

R_f 0.13 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1)

EA: gem.: C, 88.7; H, 5.1, ber. für C₃₈H₂₄O₂: C, 89.0; H, 4.7%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 294 (4.09), 251 (4.81), 224 (4.68), 211 (4.65) nm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w, ν(C-H_{arom})), 2924 (m, ν(C-H)), 2848 (w, ν(C-H)), 1741 (m, ν(C=O)), 1707 (s, ν(C=O)), 1595 (m, ν(C=C_{arom})), 1495 (w, ν(C=C_{arom})), 1448 (m), 1431 (w), 1396 (w), 1348 (m), 1252 (s), 1159 (w), 1041 (w), 947 (w), 908 (w), 862 (w), 793 (m), 746 (vs), 725 (vs), 667 (w), 636 (m), 613 (m) cm⁻¹.

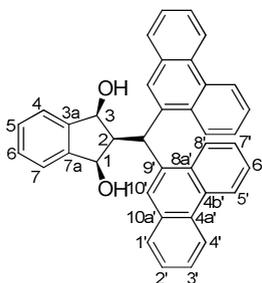
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.70-7.68 (2H, m, CH), 8.60 (2H, d, 3J = 7.8 Hz, CH), 8.22-8.20 (2H, m, CH), 7.84 (2H, s, 10'-H), 7.80-7.77 (2H, m, CH), 7.70-7.65 (4H, m, CH), 7.61-7.57 (4H, m, CH), 7.54-7.48 (4H, m, CH), 6.67 (1H, d, 3J = 3.0 Hz, $\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$), 4.26 (1H, d, 3J = 3.0 Hz, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 199.6 (C_q , C=O), 142.5 (C_q), 135.6 (C_t , CH), 134.9 (C_q), 131.4 (C_q), 131.1 (C_q), 130.4 (C_q), 130.1 (C_q), 129.1 (C_t , CH), 129.0 (C_t , CH), 127.2 (C_t , CH), 126.8 (C_t , CH), 126.8 (C_t , CH), 126.4 (C_t , CH), 124.2 (C_t , CH), 123.5 (C_t , CH), 123.2 (C_t , CH), 122.4 (C_t , CH), 57.2 (C_t , C-2), 42.3 (C_t , $\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$) ppm.

HRMS (EI): gem.: 512.17697, ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2^+$: 512.17708.

MS (EI, 70 eV): m/z = 512 (M^+ , 18%), 367 ($\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2^+$, 100), 352 (19), 334 (12), 182 (17), 176 (17), 165 (43).

(1R,2r,3S)-2-(Di(phenanthren-9-yl)methyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1,3-diol (130)



130

Das Dion **124** (2.79 g, 5.44 mmol) wurde unter Ar-Atmosphäre in trockenem CH_2Cl_2 (75 ml) vorgelegt und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Eine Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (27.2 ml, 27.2 mmol; 1.0 M in CH_2Cl_2) wurde langsam zutropft, wobei sich die gelbe Lösung rot färbte. Diese wurde 17 h bei RT gerührt und entfärbte sich allmählich. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (100 ml) und CH_2Cl_2 (50 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (2x50 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt

(Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:5-1:15-1:20), sowie umkristallisiert (Acetonitril/H₂O). Das Diol **130** wurde in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 2.13 g (4.12 mmol, 76%)

Schmp.: 278-279 C (Acetonitril)

R_f 0.34 (Cyclohexan/EtOAc 3:1)

EA: gem.: C, 88.0; H, 5.7, ber. für C₃₈H₂₈O₂: C, 88.3; H, 5.5%

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 351 (3.82), 335 (3.87), 299 (4.30), 270 (4.58) (sh), 250 (4.93), 226 (4.67) (sh), 207 (4.93) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3383 (m, ν(O-H)), 3053 (w, ν(C-H_{arom})), 3022 (w, ν(C-H_{arom})), 2931 (w, ν(C-H)), 1599 (w, ν(C=C_{arom})), 1529 (w), 1495 (w, ν(C=C_{arom})), 1448 (w), 1427 (w), 1392 (m), 1309 (w), 1248 (w), 1203 (m), 1153 (w), 1119 (w), 1032 (s, ν(C-O)), 947 (w), 889 (m), 858 (w), 812 (w), 773 (w), 744 (vs), 721 (vs), 630 (w) cm⁻¹.

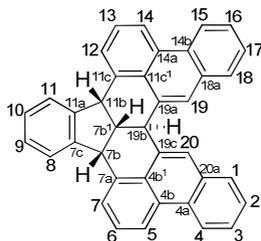
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.92-8.90 (2H, m, CH), 8.75-8.73 (2H, m, CH), 8.66 (2H, d, ³J = 8.2 Hz, CH), 8.13 (2H, s, 10'-H), 7.85 (2H, d, ³J = 7.7 Hz, CH), 7.65-7.55 (8H, m, CH), 7.38-7.36 (2H, m, 4-H), 7.34-7.32 (2H, m, 5-H), 6.33 (1H, br d, ³J_{CH,2} = 11.3 Hz, CH(C₁₄H₉)₂), 4.99 (2H, br s, 1/3-H), 3.51 (1H, br d, 2-H), 2.22 (2H, br d, ³J_{OH,1/3} = 6.3 Hz, OH) ppm.

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 145.4 (C_q, C-3a/7a), 138.2 (C_q), 131.7 (C_q), 131.2 (C_q), 131.2 (C_q), 129.9 (C_q), 129.4 (C_v, C-5/6), 128.6 (C_v, CH), 126.9 (C_v, CH), 126.8 (C_v, CH), 126.8 (C_v, CH), 126.6 (C_v, CH), 126.5 (C_v, CH), 125.4 (C_v, C-4/7), 125.2 (C_v, CH), 123.5 (C_v, CH), 122.6 (C_v, CH), 76.0 (C_v, C-1/3), 57.5 (C_v, C-2), 35.6 (C_v, CH(C₁₄H₉)₂) ppm.

HRMS (ESI,+): gem.: 539.19825, ber. für C₃₈H₂₈O₂+Na⁺: 539.19815.

MS (EI, 70 eV): m/z = 516 (M⁺, 54%), 480 (M⁺-2H₂O, 23), 367 (CH(C₁₄H₉)₂⁺, 100), 352 (14), 303 (10), 165 (34).

cis,trans-7b,7b¹,11b,19b-Tetrahydrobenzo[fg]indeno[1,2,3-ij]naphtho[1,2,3-pq]-pentaphen (131a)



131a

Zu einer Lösung des Diols **130** (1.00 g, 1.94 mmol) in Chlorbenzol (50 ml) wurde Phosphorsäure (2 ml, 85%) und Molekularsieb (4 Å, 0.5 g) gegeben und die Reaktionsmischung unter starkem Rühren auf 120 °C erhitzt. Nach 12 d sowie weiteren 3 d wurde jeweils Phosphorsäure (3 ml) und etwas Molekularsieb (4 Å) zugegeben und die Temperatur auf 130 °C erhöht. Nach insgesamt 19 d wurden mehrmals täglich insgesamt 20 ml Chlorbenzol abdestilliert und das gleiche Volumen Lösungsmittel, sowie einige Tropfen Phosphorsäure zugegeben. Diese Prozedur wurde 9 d wiederholt. Während der gesamten Reaktionszeit wurde der Reaktionsfortschritt dünnschichtchromatographisch verfolgt. Das Ende der Reaktion zeigte sich dadurch an, dass das abdestillierte Lösungsmittel kein Wasser mehr enthielt.

Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt und mit CH₂Cl₂ (50 ml) sowie Wasser (50 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase erneut mit CH₂Cl₂ (30 ml) versetzt. Der unlösliche Feststoff wurde abfiltriert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (30 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (30 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan/CH₂Cl₂ 5:1) gereinigt, um das Acenaphthylen-Derivat **131a** als farblosen Feststoff zu erhalten. Für Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung wurde ein Teil der Substanz aus Toluol umkristallisiert, um minimale Spuren von CH₂Cl₂ zu entfernen.

Ausbeute: 115 mg (239 μmol , 12%)

Schmp.: 275 °C; Zersetzung (Toluol)

R_f: 0.30 (Pentan/ CH_2Cl_2 3:1)

EA: gem.: C; 94.9; H, 5.2.^[119] ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{24}$: C, 95.0; H, 5.0%

UV/Vis (Acetonitril, $\text{lg}\epsilon$): λ_{max} = 353 (3.64), 337 (3.68), 303 (4.22), 292 (4.26), 254 (4.93), 212 (4.90) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3055 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3033 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2832 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1621 (w), 1595 (w), 1493 (w), 1466 (w), 1454 (m), 1403 (w), 1372 (w), 1305 (w), 1285 (w), 1253 (w), 1200 (w), 1174 (w), 1137 (w), 1063 (w), 1023 (w), 948 (w), 910 (w), 879 (m), 854 (w), 835 (w), 811 (m), 786 (s), 766 (s), 745 (vs), 739 (vs), 696 (s), 672 (w), 636 (m), 622 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.77-8.73 (4H, m, CH_{phen}), 8.21 (2H, s, C-19/20), 7.87-7.81 (6H, m, CH_{phen}), 7.69-7.65 (2H, m, CH_{phen}), 7.63-7.59 (2H, m, CH_{phen}), 7.36-7.32 (2H, m, C-8/11), 7.21-7.17 (2H, m, C-9/10), 4.88 (2H, d, 3J = 5.1 Hz, 7b/11b-H), 4.49 (1H, d, 3J = 11.8 Hz, 19b-H), 3.39 (1H, dt, 3J = 12.0 Hz, 3J = 5.2 Hz, 7b¹-H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 144.3 (C_q , C-7c/11a), 134.7 (C_q), 132.8 (C_q), 131.6 (C_q), 131.5 (C_q), 130.4 (C_q), 129.6 (C_q), 128.7 (C_t , CH), 128.4 (C_t , C-7/12), 127.3 (C_t , C-9/10), 127.1 (C_t , CH), 126.6 (C_t , CH), 126.4 (C_t , CH), 124.9 (C_t , C-8/11), 124.7 (C_t , C-19/20), 122.9 (C_t , CH), 121.9 (C_t , CH), 49.9 (C_t , C-7b/11b), 46.2 (C_t , C-7b¹), 38.0 (C_t , C-19b) ppm.

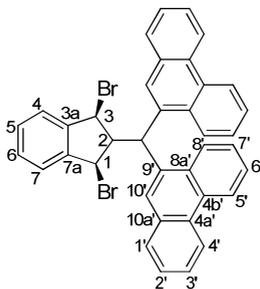
HRMS (EI): gem.: 480.18671, ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{24}^+$: 480.18725.

MS (EI, 70 eV): m/z = 480 (M^+ , 100%), 403 (66), 302 (10), 201 (31).

9,9'-(((1R,3S)-1,3-Dibrom-2,3-dihydro-1H-inden-2-yl)methylen)diphenanthren (132) und all-trans-7b,7b',11b,19b-tetrahydrobenzo[fg]indeno[1,2,3-ij]-naphtho[1,2,3-pq]-pentaphen (131b)

Eine Lösung des Diols **130** (500 mg, 968 μmol) in trockenem Chloroform (23 ml) wurde bei RT langsam zu einer Lösung von PBr_3 (1.55 g, 5.73 mmol) in Chloroform (6 ml) getropft und die Reaktionsmischung 16 h zum Sieden erhitzt. Das unverbrauchte PBr_3 wurde durch Zusatz von destilliertem Wasser (30 ml) zerstört und die Reaktionsmischung mit zusätzlichem Chloroform (20 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser (20 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Säulenchromatographie des Rückstandes an Kieselgel (Pentan/ CH_2Cl_2 5:1) ergab eine Mischung des Dibromids **132** und **131b**, sowie Spuren von Verunreinigungen. Die Substanzmischung wurden mittels semipräparativer HPLC getrennt (Acetonitril/ H_2O 95:5 $R_t(\mathbf{132}) = 14.0$ min, $R_t(\mathbf{131b}) = 15.0$ min; Acetonitril/ H_2O 90:10 $R_t(\mathbf{131b}) = 25.0$ min), um **131b** und **132** als farblose Feststoffe zu erhalten.

Experimentelle Daten des Dibromids 132:



132

Ausbeute: 64 mg (100 μmol , 10%)

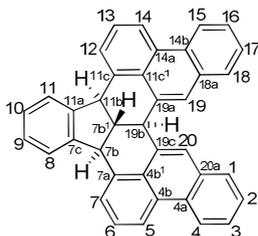
FT-IR (ATR): $\bar{\nu} = 3060$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2954 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2922 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2852 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1599 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1527 (w), 1493 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1450 (w), 1429 (w), 1390 (w), 1304 (w), 1236 (w), 1201 (w), 1165 (w), 1103 (w), 1041 (w), 978 (w), 949 (w), 897 (w), 858 (w), 835 (w), 812 (w), 787 (w), 742 (vs), 725 (vs), 667 (m), 634 (w), 615 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.75 (2H, d, 3J = 8.0 Hz, CH), 8.66 (2H, d, 3J = 8.1 Hz, CH), 8.13 (2H, s, 10'-H), 7.91 (2H, dd, 3J = 8.0 Hz, J = 1.4 Hz, CH), 7.84 (2H, d, 3J = 8.2 Hz, CH), 7.68-7.59 (6H, m, CH), 7.44-7.34 (6H, m, CH), 5.49 (2H, s, 1/3-H), 5.23 (1H, d, 3J = 11.5 Hz, 2-H), 4.51 (1H, d, 3J = 12.0 Hz, $\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 143.1 (C_q), 136.2 (C_q), 131.6 (C_q), 131.2 (C_q), 131.2 (C_q), 130.4 (C_v , CH), 130.1 (C_q), 129.2 (C_v , CH), 127.2 (C_v , CH), 127.2 (C_v , CH), 127.1 (C_v , CH), 126.7 (C_v , CH), 126.5 (C_v , CH), 123.9 (C_v , CH), 123.6 (C_v , CH), 122.6 (C_v , CH), 65.0 (C_v , C-2), 52.0 (C_v , C-1/3), 44.0 (C_v , $\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$) ppm.

Aufgrund der Zersetzungsneigung der Verbindung musste auf eine weitere Charakterisierung verzichtet werden.

Experimentelle Daten des all-trans-Acenaphthylenderivats 131b:



131b

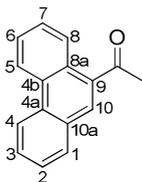
Ausbeute: 23 mg (48 μmol , 5%)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.69-8.66 (4H, m, CH), 7.87-7.79 (4H, m, CH), 7.61-7.57 (4H, m, CH), 7.50-7.46 (2H, m, CH), 7.14 (2H, s, C-19/20), 6.81-6.78 (2H, m, CH), 6.75-6.72 (2H, m, CH), 5.12 (2H, d, 3J = 7.9 Hz, 7b/11b-H), 4.76 (1H, d, 3J = 9.5 Hz, 19b-H), 4.32 (1H, dt, 3J = 9.4 Hz, 3J = 8.1 Hz, 7b¹-H) ppm.

Aufgrund der Zersetzungsneigung der Verbindung musste auf eine weitere Charakterisierung verzichtet werden.

6.2.8 Synthese von BDPTQ 123

9-Acetylphenanthren (**136**)^{li.Anl.1071}

**136**

Zu dem frisch hergestellten Grignard-Reagenz aus Mg (665 mg, 27.4 mmol) und Methyljodid (3.67 g, 25.8 mmol) in Et₂O (21 ml) wurden Benzol (25 ml) und 9-Cyanophenanthren (**138**) (3.50 g, 17.2 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung refluxiert. Nach ca. jeweils 16 h wurde erneut Grignard-Reagenz aus Mg (665 mg, 27.4 mmol) und MeI (3.67 g, 25.8 mmol) in Et₂O (8 ml) zugegeben. Nach 2 d Reaktionszeit wurde die eisgekühlte Reaktionsmischung mit eisalter gesättigter NH₄Cl-Lösung versetzt, wobei sich ein gelber Feststoff bildete. Die Mischung wurde mit eisalter verdünnter HCl (150 ml) sowie Et₂O (50 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit verdünnter HCl (2x30 ml) extrahiert, wobei sich die etherische Phase gelb färbte und ein oranger klebriger Feststoff entstand. Die organische Phase und der Feststoff wurden vereinigt und mit CH₂Cl₂ (50 ml) versetzt, mit verdünnter HCl (50 ml) extrahiert und das Lösungsmittel destillativ entfernt, um ein orange-braunes Öl zu erhalten (1.71 g). Die milchig gelbe wässrige Phase der ersten Extraktion wurde 1 h refluxiert, wobei sich ein oranges Öl bildete und die Lösung farblos wurde. Nach dem Abkühlen wurde mit CH₂Cl₂ (2x60 ml) extrahiert. Die organischen Phasen der Extraktion wurden vereinigt und das Lösungsmittel destillativ entfernt, um ein orange-braunes Öl zu erhalten (2.23 g). Die erhaltenen Rohprodukte wurden jeweils mit Hilfe einer MPLC an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1 bzw. Cyclohexan/CH₂Cl₂ 60:40-55:45-50:50), um **136** als blassgelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 2.78 g (12.6 mmol, 73%); Lit.^[107] 57%

Schmp.: 73-74 °C; Lit.^[107] 73-74 °C (Alkohol)

R_f 0.15 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3097 (w, ν (C-H_{arom})), 3060 (w, ν (C-H_{arom})), 1668 (s, ν (C=O)), 1612 (w), 1572 (w), 1525 (w), 1491 (w), 1442 (m), 1389 (m), 1350 (m), 1294 (m), 1248 (m), 1230 (m), 1213 (m), 1161 (m), 1140 (m), 1005 (w), 957 (w), 912 (m), 893 (m), 860 (w), 791 (w), 750 (s), 721 (s), 642 (m), 617 (w) cm⁻¹.

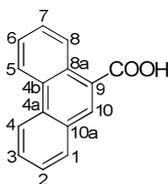
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.74-8.68 (3H, m, CH), 8.20 (1H, s, 10-H), 7.97-7.95 (1H, m, 1-H), 7.76 (1H, ddd, ³J_{3,2} = 7.0 Hz, ³J_{3,4} = 7.0 Hz, ⁴J_{3,1} = 1.4 Hz, 3-H), 7.72-7.63 (3H, m, CH), 2.83 (3H, m, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 200.0 (C_q, C=O), 135.5 (C_q, C-9), 132.2 (C_q, C-4a), 131.0 (C_q), 130.7 (C_v, C-10), 130.2 (C_q), 129.9 (C_v, C-1), 129.1 (C_v, C-3), 128.5 (C_q, C-8a), 127.7 (C_v, CH), 127.3 (C_v, CH), 127.0 (C_v, CH), 123.0 (C_v, CH), 122.9 (C_v, CH), 30.2 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 220 (M⁺, 61%), 205 (M⁺-Me, 100), 177 (M⁺-COMe, 78), 151 (16), 88 (15).

Die Substanz wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[107,126]

9-Phenanthren-carbonsäure (139)^[106]



139

Eine Mischung aus 9-Cyanophenanthren (138) (2.36 g, 11.6 mmol), NaOH (1.25 g, 31.3 mmol) und Diethylenglycol (38 ml) wurde 7.5 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde Wasser (50 ml) zugegeben und mit konz. HCl angesäuert, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über P₄O₁₀ i.Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/EtOAc 1:1 + 1% TFA), wobei zur Isolierung des Produktes die Produktfraktion eingengt und

der dabei ausgefallene Feststoff abfiltriert wurde, um **139** als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 2.01 g (9.04 mmol, 78%); Lit.^[106] 86%

Schmp.: 251 °C; Lit.^[106] 252 °C (Methanol)

R_f 0.40 (Cyclohexan/EtOAc 1:1 + 1% TFA)

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3051 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}}$)), 2922 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2852 (w), 2798 (w), 2607 (m, $\nu(\text{O-H})$), 1678 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1618 (m), 1572 (w), 1527 (w), 1496 (w), 1444 (m), 1415 (m), 1292 (m), 1255 (s), 1213 (m), 1190 (m), 1173 (w), 1142 (m), 985 (w), 953 (w), 885 (m), 856 (m), 785 (s), 735 (s), 717 (s), 619 (w) cm^{-1} .

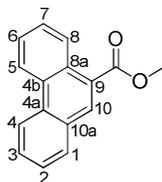
¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 11.46 (br s, 1H, COOH), 9.07-9.05 (1H, m, CH), 8.92-8.89 (1H, m, CH), 8.87 (1H, d, 3J = 8.3 Hz, CH), 8.65 (1H, s, 10-H), 8.15-8.13 (1H, m, CH), 7.85-7.81 (1H, m, CH), 7.77-7.70 (3H, m, CH) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 168.8 (C_q , COOH), 133.3 (C_v , C-10), 133.0 (C_q), 131.7 (C_q), 131.1 (C_q), 130.9 (C_v , CH), 130.2 (C_q), 130.1 (C_v , CH), 128.2 (C_v , CH), 128.2 (C_v , CH), 127.9 (C_v , CH), 127.6 (C_v , CH), 127.1 (C_q), 123.9 (C_v , CH), 123.7 (C_v , CH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 222 (M^+ , 100%), 205 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 25), 177 ($\text{M}^+ - \text{COOH}$, 31), 165 (7), 151 (7), 88 (9).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[106]

9-Phenanthrencarbonsäuremethylester (**137**)^[106]



137

Zur Säure **139** (1.95 g, 8.77 mmol), suspendiert in Methanol (27 ml), wurde konz. H_2SO_4 (1.1 ml) gegeben und die Reaktionsmischung 18.5 h refluxiert. Nach

Abkühlen auf RT bildeten sich farblose nadelförmige Kristalle, die abfiltriert und mit Methanol bis zur pH-Neutralität gewaschen wurden, um einen ersten Teil des Produktes **137** zu erhalten (1.67 g, 81%). Das Filtrat wurde mit CH₂Cl₂ (80 ml) und Wasser (30 ml) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2x30 ml) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (2x30 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt, um einen zweiten Teil des Esters **137** zu erhalten (375 mg, 18%).

Ausbeute: 2.05 g (8.68 mmol, 99%); Lit.^[106] 91%

Schmp.: 117 °C (MeOH); Lit.^[106] 115 °C

R_f 0.27 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1)

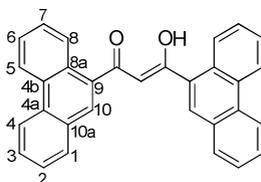
FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3003 (w, ν (C-H_{arom})), 2952 (w, ν (C-H)), 2844 (w), 1703 (s, ν (C=O)), 1614 (w), 1570 (w), 1525 (w), 1495 (w), 1442 (s), 1396 (w), 1348 (w), 1294 (m), 1252 (s), 1234 (s), 1207 (s), 1194 (s), 1157 (s), 1142 (s), 1103 (m), 1028 (s), 958 (w), 912 (m), 872 (w), 785 (s), 735 (s), 717 (s), 617 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.94-8.91 (1H, m, 6-H), 8.75-8.73 (1H, m, 5-H), 8.70 (1H, d, ³J_{4,3} = 7.9 Hz, 4-H), 8.48 (1H, s, 10-H), 7.98-7.96 (1H, m, 1-H), 7.76 (1H, ddd, ³J_{3,2} = 7.0 Hz, ³J_{3,4} = 7.0 Hz, ⁴J_{3,1} = 1.4 Hz, 3-H), 7.74-7.68 (2H, m, 7/8-H), 7.64 (1H, ddd, ³J_{2,1} = 7.0 Hz, ³J_{2,3} = 7.0 Hz, ⁴J_{2,4} = 1.2 Hz, 2-H), 4.05 (3H, s, CH₃) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 168.2 (C_q, COOMe), 132.6 (C_t, C-10), 132.3 (C_q, C-4a), 130.9 (C_q, C-4b), 130.3 (C_q, C-10a), 130.1 (C_t, C-1), 129.2 (C_q, C-8a), 129.1 (C_t, C-3), 127.6 (C_t, C-7), 127.2 (C_t, C-8), 127.1 (C_t, C-2), 126.8 (C_t, C-6), 126.4 (C_q, C-9), 123.0 (C_t, C-5), 122.8 (C_t, C-4), 52.4 (C_p, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 236 (M⁺, 100%), 205 (M⁺-OMe, 73), 177 (M⁺-COOMe, 58), 151 (9), 88 (15).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[106,126]

(Z)-3-Hydroxy-1,3-di(phenanthren-9-yl)prop-2-en-1-on (135)**135**

Der Ester **137** (2.51 g, 10.6 mmol) wurde unter Ar-Atmosphäre in trockenem THF (25 ml) gelöst und mit NaH (1.22 g, 60% Suspension in Mineralöl, 30.5 mmol) versetzt. Eine Lösung des Ketons **136** (1.87 g, 8.41 mmol) in THF (28 ml) wurde langsam zu der Suspension getropft und die Reaktionsmischung 20 h refluxiert. Nach Zugabe von weiterem NaH (122 mg, 3.05 mmol) wurde 4 h refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde mit CH₂Cl₂ (110 ml) und Wasser (60 ml) versetzt, sowie mit konz. HCl (30 ml) angesäuert. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der feste Rückstand wurde umkristallisiert (EtOAc), um **135** als gelb-orange Kristalle zu erhalten (2.72 g, 76%). Die Mutterlauge wurde bis zur Trockne eingengt und der feste Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan/CH₂Cl₂ 2:1-1:1), um weiteres Produkt **135** zu erhalten (391 mg, 11%).

Ausbeute: 3.11 g (7.33 mmol, 87%)

Schmp.: 194-196 °C (EtOAc)

R_f 0.25 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1)

EA: gem.: C, 87.7; H, 4.7, ber. für C₃₁H₂₀O₂: C, 87.7; H, 4.75%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lg ε) = 351 (4.17), 289 (4.17) (sh), 249 (4.73), 206 (4.60) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3081 (w, ν(C-H_{arom})), 3058 (w, ν(C-H_{arom})), 3028 (w, ν(C-H_{arom})), 1614 (m), 1598 (m), 1526 (s), 1502 (s), 1446 (s), 1381 (m), 1315 (w), 1287 (w), 1252 (m), 1208 (m), 1180 (w), 1165 (w), 1148 (w), 1134 (m), 1046 (w), 996 (w), 973 (w),

943 (w), 904 (m), 872 (m), 849 (w), 809 (m), 769 (s), 741 (vs), 722 (vs), 687 (m), 626 (m), 615 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 16.76 (1H, s, OH), 8.79-8.76 (2H, m, CH), 8.73-8.71 (2H, m, CH), 8.66-8.63 (2H, m, CH), 8.15 (2H, s, 10-H), 7.98-7.95 (2H, m, CH), 7.76-7.70 (6H, m, CH), 7.69-7.63 (2H, m, CH), 6.75 (1H, s, CH) ppm.

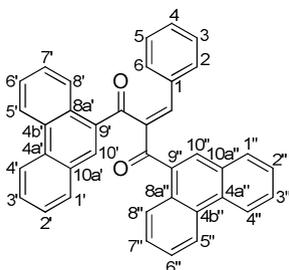
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 189.6 (C_q , C=O), 133.6 (C_q , C-9), 131.8 (C_q), 131.0 (C_q), 130.6 (C_q), 129.8 (C_v , CH), 129.3 (C_v , C-10), 128.7 (C_v , CH), 128.7 (C_q), 127.4 (C_v , CH), 127.4 (C_v , CH), 127.3 (C_v , CH), 126.7 (C_v , CH), 123.2 (C_v , CH), 122.9 (C_v , CH), 103.3 (C_v , CH), ppm.

HRMS (EI): gem.: 424.14621, ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_2^+$: 424.14578.

MS (EI, 70 eV): m/z = 424 (M^+ , 40%), 405 (10), 219 (20), 205 ($\text{C}_{15}\text{H}_9^+$, 100), 177 ($\text{C}_{14}\text{H}_9^+$, 43).

Die hier vorgestellte Synthese liefert bessere Ergebnisse als die in Lit.^[108] berichtete Vorgehensweise. Die Identität der Substanz wurde durch Vergleich mit Literaturdaten belegt.^[108] Zur Vervollständigung des Datensatzes wurde eine komplette Charakterisierung durchgeführt.

2-Benzyliden-1,3-di(phenanthren-9-yl)propan-1,3-dion (140)



140

Zu **135** (1.90 g, 4.48 mmol), gelöst in Toluol (180 ml), wurden Benzaldehyd (**23**) (2.37 g, 22.4 mmol), Molekularsieb (4 Å, 1 g) sowie Piperidin (1 ml) und Buttersäure (1 ml) gegeben und 30 min refluxiert. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde mit Wasser (150 ml) und CH_2Cl_2 (150 ml) versetzt und die Phasen ge-

trennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (50 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:1) und anschließend umkristallisiert (Acetonitril/ H_2O), um **140** als blassgelbe Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 1.76 g (3.43 mmol, 77%)

Schmp.: 199-201 °C (Acetonitril/ H_2O)

R_f 0.17 (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 2:3)

EA: gem.: C, 89.0; H, 4.7, ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 89.0; H, 4.7%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, $\lg \epsilon$) = 297 (4.57), 287 (4.58), 265 (4.78) (sh), 250 (5.05), 203 (4.91) (sh) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3059 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 1660 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1635 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1604 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1572 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$), 1527 (w), 1493 (w), 1444 (m), 1402 (w), 1371 (w), 1319 (w), 1246 (m), 1230 (m), 1207 (m), 1184 (m), 1165 (m), 1146 (m), 1124 (m), 1097 (w), 1082 (w), 1041 (w), 1003 (w), 944 (w), 897 (m), 872 (w), 849 (w), 825 (s), 789 (w), 741 (vs), 721 (vs), 690 (vs), 648 (w), 613 (w) cm^{-1} .

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.08 (1H, dd, 3J = 8.1 Hz, J = 1.0 Hz, CH), 8.67-8.62 (4H, m, CH), 8.42 (1H, s, 10'-H), 8.15 (1H, dd, 3J = 8.2 Hz, J = 0.9 Hz, CH), 8.06 (1H, s, 10''-H), 7.95 (1H, dd, 3J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, CH), 7.89 (1H, dd, 3J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, CH), 7.77-7.72 (2H, m, CH), 7.72 (1H, s, CH=C), 7.68-7.59 (5H, m, CH), 7.53-7.49 (3H, m, CH), 7.28-7.18 (3H, m, CH) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 198.7 (C_q , $\text{C}(9')\text{C=O}$), 197.2 (C_q , $\text{C}(9'')\text{C=O}$), 145.5 (C_t , CH=C), 142.6 (C_q , C=CH), 135.2 (C_q), 134.6 (C_t , C-10'), 133.2 (C_q), 133.0 (C_q), 131.4 (C_q), 131.1 (C_t , CH), 131.0 (C_q), 130.8 (C_t , CH), 130.7 (C_q), 130.4 (C_t , CH), 130.1 (C_q), 130.0 (C_q), 129.8 (C_t , CH), 129.7 (C_t , CH), 129.0 (C_t , CH), 129.0 (C_q), 128.7 (C_t , C-10''), 128.6 (C_q), 128.5 (C_t , CH), 128.0 (C_t , CH), 127.5 (C_t , CH), 127.4 (C_t , CH), 127.4 (C_t , CH), 127.2 (C_t , CH), 127.0 (C_t , CH), 126.3 (C_t , CH), 123.0 (C_t , CH), 122.9 (C_t , CH), 122.8 (C_t , CH), 122.7 (C_t , CH) ppm.

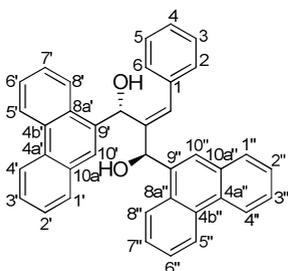
HRMS (ESI,+): gem.: 513.18509, ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2+\text{H}^+$: 513.18491.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 512$ (M^+ , 11%), 494 (3), 307 ($M^+ - C_{14}H_9CO$, 11), 291 (12), 276 (24), 205 ($C_{14}H_9CO^+$, 53), 176 ($C_{14}H_8^+$, 100), 151 (14).

2-Benzyliden-1,3-di(phenanthren-9-yl)propan-1,3-diol (133)

Das Diketon **140** (1.67 g, 3.26 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (30 ml) gelöst und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer 0.2 M Lösung von $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (2.55 g, 6.84 mmol) in MeOH (34 ml) versetzt und die Suspension 20 min gerührt. Nach Zugabe von $NaBH_4$ (370 mg, 9.78 mmol) wurde 1 h 10 min bei $-78^\circ C$ gerührt und dann auf RT erwärmt. Nach weiteren 3 h Rühren bei RT war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten und eine dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte noch wenig Diketon. Weiteres $NaBH_4$ (19.0 mg, 502 μmol) wurde bei RT zugegeben und 20 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Et_2O (20 ml) und CH_2Cl_2 (150 ml), sowie mit Wasser (ca. 5 ml) und 1 M HCl (50 ml) versetzt. In der organischen Phase sammelte sich ein milchig weißer Feststoff, der sich durch Zugabe von CH_2Cl_2 (ca. 1 l) löste. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mittels MPLC an Kieselgel (Pentan/ CH_2Cl_2 9:91-5:95-0:100- CH_2Cl_2 /MeOH 99:1-95:5-90:10) gereinigt. Es wurden zwei isomere Dialkohole **133** als farblose Feststoffe erhalten.

Experimentelle Daten für R,S/S,R-Diastereomer 133:



rac-**133**

Ausbeute: 383 mg (741 μmol , 23%)

Schmp.: 153-155 $^{\circ}\text{C}$

R_f 0.25 (Pentan/ CH_2Cl_2 1:10)

EA: gem.: C, 88.0; H, 5.5, ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2$: C, 88.3; H, 5.5%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, $\lg \epsilon$) = 347 (3.46), 297 (4.18), 286 (4.19) (sh), 252 (4.85), 208 (4.73) nm.

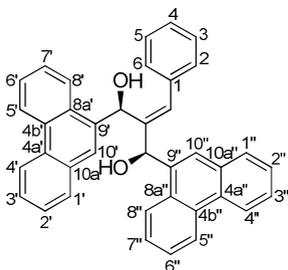
FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3539 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3392 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3026 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2984 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1713 (w), 1600 (w), 1530 (w), 1495 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$), 1447 (m), 1396 (w), 1336 (w), 1304 (w), 1269 (w), 1247 (m), 1219 (w), 1158 (w), 1129 (w), 1104 (w), 1067 (s), 1038 (w), 991 (w), 949 (w), 917 (w), 897 (w), 880 (w), 825 (w), 795 (w), 787 (w), 768 (s), 744 (vs), 721 (vs), 699 (vs), 668 (w), 616 (s) cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.72-8.70 (2H, m, CH), 8.66-8.63 (2H, m, CH), 8.23 (1H, d, 3J = 8.5 Hz, CH), 7.92 (1H, s, 10'-H), 7.86 (1H, s, 10''-H), 7.75 (1H, dd, 3J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, CH), 7.67-7.53 (10H, m, CH), 7.50-7.46 (1H, m, CH), 7.45-7.38 (3H, m, CH), 7.34-7.30 (1H, m, CH), 7.16 (1H, s, CH=C), 6.53 (1H, s, (C9')CHOH), 6.02 (1H, s, (C9'')CHOH), 2.37 (1H, br s, (C9')CHOH), 1.77 (1H, br s, (C9'')CHOH) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 142.4 (C_q , C=CH), 136.5 (C_q), 136.1 (C_q), 135.9 (C_q), 132.8 (C_t , CH=C), 131.4 (C_q), 131.3 (C_q), 130.9 (C_q), 130.7 (C_q), 130.5 (C_q), 130.4 (C_q), 129.9 (C_q), 129.6 (C_q), 129.2 (C_t , CH), 129.1 (C_t , CH), 129.1 (C_t , CH), 128.7 (C_t , CH), 127.9 (C_t , CH), 127.0 (C_t , CH), 127.0 (C_t , CH), 126.9 (C_t , CH), 126.9 (C_t , CH), 126.8 (C_t , CH), 126.7 (C_t , CH), 126.7 (C_t , CH), 126.6 (C_t , CH), 126.5 (C_t , CH), 125.0 (C_t , CH), 124.9 (C_t , CH), 124.1 (C_t , CH), 123.4 (C_t , CH), 123.2 (C_t , CH), 122.6 (C_t , CH), 122.6 (C_t , CH), 70.8 (C_t , CHOH), 69.7 (C_t , CHOH) ppm.

HRMS (EI): gem.: 516.20756, ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2^+$: 516.20838.

MS (EI, 70 eV): m/z = 516 (M^+ , 34%), 498 (35, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 407 (56), 291 (57), 215 (34), 205 (73), 178 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$, 100).

Experimentelle Daten für *R,R/S,S*-Diastereomer 133:*rac*-133

Ausbeute: 1.16 g (2.25 mmol, 69%)

Schmp.: 218-220 °C

R_f 0.1 (Pentan/CH₂Cl₂ 1:10)

EA: gem.: C, 88.1; H, 5.7, ber. für C₃₈H₂₈O₂: C, 88.3; H, 5.5%.

UV/Vis: λ_{max} (Acetonitril, lgε) = 347 (3.15), 332 (3.21), 298 (4.23), 286 (4.19) (sh), 253 (5.03), 210 (4.75) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3288 (m, ν(O-H)), 3074 (w, ν(C-H_{arom})), 3060 (w, ν(C-H_{arom})), 3021 (w, ν(C-H_{arom})) 1603 (w), 1496 (w, ν(C=C_{arom})), 1436 (w), 1420 (w), 1387 (w), 1327 (w), 1308 (w), 1279 (w), 1246 (m), 1105 (w), 1064 (m), 1042 (w), 1003 (m), 948 (w), 928 (w), 899 (m), 860 (w), 846 (w), 822 (w), 797 (w), 785 (w), 746 (vs), 723 (vs), 707 (s), 696 (s), 644 (w), 636 (w), 617 (w), 608 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (1H, d, ³J = 8.5 Hz, CH), 8.71 (1H, d, ³J = 8.0 Hz, CH), 8.55-8.50 (2H, m, CH), 8.43 (1H, s, 10'-H), 8.03-8.01 (1H, m, CH), 7.98 (1H, s, 10''-H), 7.82 (1H, dd, ³J = 7.8 Hz, J = 1.5 Hz, CH), 7.73-7.52 (5H, m, CH), 7.45-7.29 (8H, m, CH), 6.69 (1H, m, CH), 6.55 (1H, br d, ³J = 7.1 Hz, (C9')CHOH), 6.41 (1H, d, ³J = 8.5 Hz, CH), 6.22 (1H, s, CH=C), 5.64 (1H, br d, ³J = 2.8 Hz, (C9'')CHOH), 4.33 (1H, br d, ³J = 7.8 Hz, (C9')CHOH), 2.73 (1H, br d, ³J = 3.4 Hz, (C9'')CHOH) ppm.

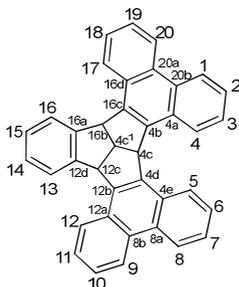
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.4 (C_q, C=CH), 136.7 (C_q), 136.1 (C_q), 135.3 (C_q), 134.5 (C_t, CH=C), 131.6 (C_q), 131.4 (C_q), 130.9 (C_q), 130.4 (C_q), 130.2 (C_q), 130.1 (C_q), 129.6 (C_q), 129.4 (C_q), 129.2 (C_t, CH), 129.0 (C_t, CH), 128.7 (C_t, CH), 128.1 (C_t,

CH), 127.1 (C_v, CH), 126.9 (C_v, CH), 126.8 (C_v, CH), 126.6 (C_v, CH), 126.6 (C_v, CH), 126.1 (C_v, CH), 126.1 (C_v, CH), 125.6 (C_v, CH), 124.6 (C_v, CH), 124.4 (C_v, CH), 124.1 (C_v, CH), 123.5 (C_v, CH), 122.8 (C_v, CH), 122.7 (C_v, CH), 122.5 (C_v, CH), 72.2 (C_v, (C9'')CHOH), 71.0 (C_v, (C9')CHOH) ppm.

HRMS (EI): gem.: 516.20914, ber. für C₃₈H₂₈O₂⁺: 516.20838.

MS (EI, 70 eV): m/z = 516 (M⁺, 10%), 498 (M⁺-H₂O, 100), 407 (90), 292 (74), 291 (73), 215 (43) 205 (84), 178 (C₁₄H₁₀⁺, 94).

4c,4c¹,12c,16b-Tetrahydroindeno[1',2',3':3,4]pentaleno[1,2-l:5,6-l']diphenanthren (DPBTQ) (123)



123

Zu einer Suspension des Diols **133** (99.7 mg, 193 μ mol) in Chlorbenzol (14 ml) wurde PPA (487 mg) gegeben und die Reaktionsmischung 1 d auf 130 °C erhitzt, wobei sich zunächst eine farblose Lösung bildete, die sich allmählich dunkelgrün bis braun verfärbte. Es wurde auf RT abgekühlt und die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ (30 ml) sowie Wasser (30 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (4x10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (10 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/CH₂Cl₂ 3:1) wurde der unpolarste Teil des Rückstandes als dunkelrot-brauner Feststoff erhalten, welcher umkristallisiert (Toluol) wurde, um DPBTQ **123** als extrem feine, farblose Nadeln zu erhalten.

Ausbeute: 3.8 mg (7.9 μ mol, 4%)

Schmp.: 316-317 °C

R_f: 0.25 (Pentan/CH₂Cl₂ 3:1)

EA: gem: C; 94.7; H, 4.7,^[127] ber. für C₃₈H₂₄: C, 95.0; H, 5.0%.

UV/Vis (Acetonitril, lgε): λ_{max} = 356 (3.68), 240 (3.71), 309 (4.33), 296 (4.35), 272 (4.65) (sh), 257 (4.98), 227 (4.72), 207 (4.89) nm.

FT-IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3088 (w, ν (C-H_{arom})), 3057 (w, ν (C-H_{arom})), 3023 (w, ν (C-H_{arom})), 2912 w, ν (C-H)), 2869 (w, ν (C-H)), 1609 (w), 1590 (w), 1497 (w), 1474 (w), 1446 (w), 1424 (w), 1260 (w), 1235 (w), 1157 (w), 1108 (w), 1041 (w), 1003 (w), 976 (w), 949 (w), 935 (w), 882 (m), 870 (w), 838 (w), 822 (w), 791 (w), 770 (w), 748 (vs), 725 (vs), 708 (m), 687 (w), 670 (w), 657 (w), 628 (w), 616 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.74 (2H, d, ³J = 8.3 Hz, 9/20-H), 8.71 (2H, d, ³J = 8.2 Hz, 1/8-H), 8.54 (2H, d, ³J = 7.6 Hz, 12/17-H), 8.44 (2H, dd, ³J = 8.3 Hz, J = 0.8 Hz, 4/5-H), 7.81-7.78 (2H, m, 11/18-H), 7.74-7.69 (4H, m, 10/13/16/19-H), 7.60-7.58 (2H, m, 2/7-H), 7.46-7.43 (2H, m, 3/6-H), 7.02-6.99 (2H, m, 14/15-H), 5.77 (1H, d, ³J = 9.9 Hz, 4c-H), 5.64 (2H, d, ³J = 9.1 Hz, 12c/16b-H), 5.04 (1H, dt, ³J = 9.2 Hz, ³J = 9.2 Hz, 4c¹-H) ppm.

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 146.6 (C_q, C-12d/16a), 143.7 (C_q, C-12b/16c), 138.4 (C_q, C-4b/4d), 131.7 (C_q, C-8b/20a), 131.1 (C_q, C-8a/20b), 130.6 (C_q, C-4a/4e), 129.8 (C_q, C-12a/16d), 127.5 (C_t, C-4/5), 127.1 (C_t, C-14/15), 126.8 (C_t, C-11/18), 126.4 (C_t, C-10/19), 126.3 (C_t, C-12/17), 125.9 (C_t, C-2/7), 125.8 (C_t, C-3/6), 125.6 (C_t, C-13/16), 123.5 (C_t, C-1/8), 123.5 (C_t, C-9/20), 58.2 (C_t, C-4c), 54.2 (C_t, C-4c¹), 53.9 (C_t, C-12c/16b) ppm.

HRMS (EI): gem.: 480.18660, ber. für C₃₈H₂₄⁺: 480.18725.

MS (EI, 70 eV): m/z = 480 (M⁺, 100%), 302 (20), 278 (10), 201 (13).

Versuche zur Scholl-Reaktion des BDPTQs 123**Variante A:**

Durch eine Lösung des BDPTQs **123** (9.0 mg, 19 μmol) in unstabilisiertem CH_2Cl_2 (20 ml) wurde zur Entgasung konstant Argon geleitet. Nach 10 min wurde eine Lösung von FeCl_3 (13.6 mg, 83.8 μmol) in Nitromethan (0.5 ml) langsam zugetropft, wobei sich die farblose Reaktionsmischung zunächst blass violett und später dunkelblau färbte. Nach 1.5 h wurde mit MeOH (10 ml) versetzt und die resultierende gelbe Lösung mit Wasser (2x10 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 6.5 mg, blass beiger Feststoff).

MS (MALDI,+): $m/z = 510$ (16%), 480 (BDPTQ **123**, 100).

Variante B:

$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (46.2 mg, 128 μmol) wurde zum Trocknen i. Vak. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Kupfersalz unter Argon-Atmosphäre zusammen mit AlCl_3 (19.6 mg, 147 μmol) in entgastem CS_2 (10 ml) suspendiert. Unter Rühren wurde bei RT eine Suspension von BDPTQ **123** (9.0 mg, 19 μmol) in entgastem CS_2 (7.5 ml) zugetropft und die blassgrüne Reaktionsmischung, welche sich allmählich dunkelblau färbte, weiter gerührt. Nach 2 d und nochmals einem weiteren Tag wurde jeweils $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (55.2 mg, 153 μmol ; 49.2 mg, 136 μmol) sowie AlCl_3 (21.0 mg, 157 μmol ; 29.2 mg, 219 μmol) zugegeben, bis die dünnschichtchromatographische Kontrolle den vollständigen Verbrauch von **123** anzeigte. Die Reaktionsmischung wurde mit CH_2Cl_2 (20 ml) sowie Wasser (10 ml) versetzt und mit CH_2Cl_2 (2x10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel destillativ entfernt (Rohproduktmischung: 16.3 mg, brauner Feststoff).

MS (MALDI,+): $m/z = 987$ (17%), 986 (12), 985 (14), 476 (BDPTQ **123-4H**, 81).

6.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

6.3.1 Allgemeine Ausführungen

Die Messungen wurden von *Dr. Alexander Damme* und *Dr. Thomas Kupfer* (Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg), sowie *Dr. Christian Burschka* (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt.

Die Kristalldaten von **39**, **40**, **44**, **45**, **61** und **78** wurden mit einem Bruker X8 APEX II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gesammelt.

Die Kristalldaten von **131a** wurden mit einem Bruker D8 QUEST Diffraktometer mit Photon100_CMOS-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) gesammelt.

Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit Fourier-Techniken entwickelt und nach der Methode *full-matrix least-squares on F^2* unter Verwendung des Programmpakets Shelx verfeinert.^[128] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen und in die Berechnungen der Strukturfaktoren einbezogen.

Kristallographische Daten (CIFs) der veröffentlichten Verbindungen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Im Folgenden sind wichtige Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung sowie, falls vorhanden, CCDC Nummern der untersuchten Verbindungen in tabellarischer Form angegeben.

6.3.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung

Tabelle 11: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen Me₂-TBTQ **44** und Me₃-TBTQ **45**.

Verbindung	44	45
CCDC-Nummer	-	837041
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₀	C ₂₅ H ₂₂
M [g·mol ⁻¹]	308.40	322.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	4.6490(10)	9.6681(9)
<i>b</i> [Å]	37.159(8)	23.199(2)
<i>c</i> [Å]	9.238(2)	15.9130(14)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	101.283(8)	104.037(4)
γ [°]	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1565.1(6)	3462.5(5)
Z	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.309	1.237
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.074	0.070
<i>F</i> (000)	656	1376
Beugungsbereich	2.19 bis 26.83°	1.58 bis 26.16°
Gemessene Reflexe	38204	265328
Unabhängige Reflexe	3259	6834
Min./ Max. Transmission	0.6612/0.7454	0.6174/0.6849
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	3259 / 220 / 0	6834 / 457 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.043	1.147
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0417, <i>w</i> R ² = 0.0988	R ₁ = 0.0512, <i>w</i> R ² = 0.1145
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0580, <i>w</i> R ² = 0.1075	R ₁ = 0.0653, <i>w</i> R ² = 0.1227
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.255 / -0.202	0.298 / -0.257

Tabelle 12: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen Me₆-TBTQ **39** und Me₇-TBTQ **40**.

Verbindung	39	40
CCDC-Nummer	837044	837042
Empirische Formel	C ₂₈ H ₂₈	C ₂₉ H ₃₀
M [g·mol ⁻¹]	364.50	378.53
Temperatur [K]	103(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.5014(4)	12.2086(9)
<i>b</i> [Å]	13.1875(5)	13.1797(10)
<i>c</i> [Å]	13.0975(6)	14.0845(10)
α [°]	90.00	70.585(3)
β [°]	102.852(2)	76.790(3)
γ [°]	90.00	87.887(3)
Volumen [Å ³]	1936.79(13)	2079.0(3)
Z	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.250	1.209
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.070	0.068
<i>F</i> (000)	784	816
Beugungsbereich	2.13 bis 26.76°	1.58 bis 25.94°
Gemessene Reflexe	4131	85497
Unabhängige Reflexe	4131	8025
Min./ Max. Transmission	0.6390/0.7453	0.6308/0.7453
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	4131 / 259 / 0	8025 / 537 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.095	1.071
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0447, <i>w</i> R ² = 0.1170	R ₁ = 0.0385, <i>w</i> R ² = 0.1030
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0481, <i>w</i> R ² = 0.1199	R ₁ = 0.0434, <i>w</i> R ² = 0.1121
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.367 / -0.357	0.340 / -0.292

Tabelle 13: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Umlagerungsprodukte **61** und **78**.

Verbindung	61	78
CCDC-Nummer	-	837043
Empirische Formel	C ₃₃ H ₃₂	C ₂₉ H ₃₀
M [g·mol ⁻¹]	428.59	378.53
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	14.9194(9)	9.7227(9)
<i>b</i> [Å]	13.5369(8)	9.7586(9)
<i>c</i> [Å]	11.9155(7)	23.813(2)
α [°]	90.00	98.641(4)
β [°]	90.863(2)	95.323(4)
γ [°]	90.00	106.968(4)
Volumen [Å ³]	2406.2(2)	2114.1(3)
<i>Z</i>	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.183	1.189
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.066	0.067
<i>F</i> (000)	920	816
Beugungsbereich	1.37 bis 26.37°	1.75 bis 26.56°
Gemessene Reflexe	27236	60649
Unabhängige Reflexe	4917	8664
Min./ Max. Transmission	0.8325/0.9143	0.9764/0.9920
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	4917 / 299 / 0	8664 / 537 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.035	1.175
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0385, <i>w</i> R ² = 0.0913	R ₁ = 0.0655, <i>w</i> R ² = 0.1565
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0469, <i>w</i> R ² = 0.0967	R ₁ = 0.0681, <i>w</i> R ² = 0.1578
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.289 / -0.234	0.882 / -0.396

Tabelle 14: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für das Acenaphthylen-Derivat **131a**

Verbindung	131a
CCDC-Nummer	-
Empirische Formel	C ₃₈ H ₂₄
M [g·mol ⁻¹]	480.57
Temperatur [K]	200(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	13.0240(6)
<i>b</i> [Å]	16.7510(8)
<i>c</i> [Å]	43.924(2)
α [°]	90.00
β [°]	95.900(2)
γ [°]	90.00
Volumen [Å ³]	9531.9(8)
<i>Z</i>	16
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.340
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.576
<i>F</i> (000)	4032
Beugungsbereich	2.83 bis 72.34°
Gemessene Reflexe	49323
Unabhängige Reflexe	17464
Min./ Max. Transmission	0.6375/0.7536
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	17464 / 1369 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.023
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0447, <i>w</i> R ² = 0.1078
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0690, <i>w</i> R ² = 0.1213
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.179 / -0.224

7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	Angström	Et ₂ O	Diethylether
Abb.	Abbildung	EtOAc	Ethylacetat
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid	EtOH	Ethanol
AIBN	Azobisisobutyronitril	FT-IR	Fourier-Transformation
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>	FWHM	Infrarotspektroskopie <i>full width at half maximum height</i>
arom.	aromatisch	gem.	gemessen
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>	GOF	<i>Goodness-of-fit</i>
ber.	berechnet	h	Stunde
BDPTQ	Benzodiphenanthreno- triquinacen	HBC	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen
BPO	Benzoylperoxid	HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
bzw.	beziehungsweise	HOAc	Essigsäure
CCD	<i>charge-coupled device</i>	HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>	HRMS	<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>
cf.	<i>confer</i>	HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>	HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
CMOS	<i>complementary metal-oxide- semiconductor</i>	i.Anl.	in Anlehnung
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>	IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
d	Tag	i.Vak.	im Vakuum
DC	Dünnschichtchromato- graphie	INADEQUATE	<i>Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer</i>
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphe- nyl)-2-methyl-2-propen- yliden]malononitril	KOAc	Kaliumacetat
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- 1,4-benzochinon	konz.	konzentriert
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>	Lit.	Literatur
DIBAL-H	Diisobutylaluminium- hydrid	M	Molarität
DMSO	Dimethylsulfoxid	MALDI-TOF	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization - Time of Flight</i>
ε	Extinktionskoeffizient	Max.	maximal
EA	Elementaranalyse	Me	Methyl
EI	Elektronenstoß-Ionisation	MeOH	Methanol
ESI	Elektrospray-Ionisation	Min.	minimal
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>		

min	Minute	Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie	
MPLC	<i>Medium Pressure Liquid Chromatography</i>	s	Singulett
MS	Massenspektrometrie	d	Dublett
N	Normalität	t	Triplet
NBS	<i>N-Bromsuccinimid</i>	q	Quartett
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	m	Multiplet
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy</i>	br s	verbreitertes Singulett
PAK	polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff	br d	verbreitertes Dublett
PCC	Pyridiniumchlorochromat	C _q	quartärer Kohlenstoff
PE	Petrolether	C _t	tertiärer Kohlenstoff
Ph	Phenyl	C _s	sekundärer Kohlenstoff
phen	phenanthryl	C _p	primärer Kohlenstoff
PPA	Polyphosphorsäure	J	Kopplungskonstante
ppm	<i>parts per million</i>	δ	chemische Verschiebung
R _f	Retentionsfaktor	Abkürzungen in der IR-Spektroskopie	
RP	<i>Reversed-Phase</i>	vs	<i>very strong</i>
RT	Raumtemperatur	s	<i>strong</i>
R _t	Retentionszeit	m	<i>medium</i>
Schmp.	Schmelzpunkt	w	<i>weak</i>
sh	<i>shoulder</i>		
subst.	substituiert		
TBAB	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid		
TBTQ	Tribenzotriquinacen		
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie		
TFA	Trifluoressigsäure		
THF	Tetrahydrofuran		
TPTQ	Triphenanthrenotriquinacen		
UV/Vis	Ultraviolett/Visible		
v/v	Volumenverhältnis		
ū	Wellenzahl		
vgl.	vergleiche		
λ _{max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums		
z.B.	zum Beispiel		

8 LITERATUR- UND ANMERKUNGSVERZEICHNIS

- [1] J. Schummer in *Ästhetik in der Wissenschaft – Interdisziplinärer Diskurs über das Gestalten und Darstellen von Wissen* (Hrsg.: W. Krohn), Felix Meiner Verlag, Hamburg, **2006**, S. 59-78.
- [2] H. P. Schultz, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1361-1364.
- [3] W. Grahn, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 52-61.
- [4] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien - Eine Einführung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [6] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132-145.
- [7] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, *446*, 60-63.
- [8] G. Compagnini, F. Giannazzo, S. Sonde, V. Raineri, E. Rimini, *Carbon* **2009**, *47*, 3201-3207.
- [9] A. Chuvilin, J. C. Meyer, G. Algara-Siller, U. Kaiser, *New. J. Phys.* **2009**, *11*, 083019.
- [10] L. D. Carr, M. T. Lusk, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 316-317.
- [11] J. Ma, D. Alfe, A. Michaelides, E. Wang, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 033407.
- [12] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, *Nature* **2004**, *430*, 870-873.
- [13] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 326-329.
- [14] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nature Nanotech.* **2008**, *3*, 563-568.
- [15] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706-710.
- [16] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3394-3398.
- [17] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7758-7773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.
- [18] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768-1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609-1611.
- [19] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
- [20] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099-2109.

- [21] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424-1429.
- [22] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920-1921.
- [23] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [24] J. Tellenbröker, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1000-1004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 919-922.
- [25] R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3162-3164.
- [26] Für eine Zusammenfassung der Synthesewege: H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [27] S. P. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, R. Haag, S. I. Kozhushkov, T. Zywietz, A. de Meijere, H. Jiao, P. v. Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11130-11135.
- [28] R. Haag, D. Schröder, T. Zywietz, H. Jiao, H. Schwarz, P. v. Ragué Schleyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1413-1416.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1317-1319.
- [29] D. Kuck, A. Schuster, B. Ohlhorst, V. Sinnwell, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 626-628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 595-597.
- [30] J. G. Brandenburg, S. Grimme, P. G. Jones, G. Markopoulos, H. Hopf, M. K. Cyranski, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9930-9938.
- [31] D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, J. Tellenbröker, C. P. Exner, M. Penk, H. Bögge, A. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3587-3613.
- [32] D. Kuck, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 749-775.
- [33] G. Markopoulos, Dissertation, TU Braunschweig, **2013**.
- [34] D. Kuck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 515-516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 508-509.
- [35] D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449-1460.
- [36] D. Kuck, E. Neumann, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 151-164.
- [37] G. Markopoulos, L. Henneicke, J. Shen, Y. Okamoto, P. G. Jones, H. Hopf, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13057-13060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12884-12887.
- [38] R. Saravanakumar, G. Markopoulos, L. G. Bahrin, P. G. Jones, H. Hopf, *Synlett* **2013**, *24*, 453-456.
- [39] A. Schuster, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1717-1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1699-1702.
- [40] D. Kuck, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *196*, 167-220.
- [41] E. U. Mughal, D. Kuck, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5383-5389.
- [42] J. Tellenbröker, D. Kuck, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 329-337.
- [43] D. Kuck, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4885-4925.
- [44] X.-P. Cao, D. Barth, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3482-3488.

- [45] L. Zhou, X.-P. Cao, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *Synlett*, **2005**, 18, 2771-2775.
- [46] T. Wang, Z.-Y. Li, A.-L. Xie, X.-J. Yao, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3231-3238.
- [47] M. Harig, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2381-2397.
- [48] L. Zhou, T.-X. Zhang, B.-R. Li, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6382-6389.
- [49] W.-X. Niu, T. Wang, Q.-Q. Hou, Z.-Y. Li, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6704-6707.
- [50] T. Wang, Q.-Q. Hou, X.-F. Teng, X.-J. Yao, W.-X. Niu, X.-P. Cao, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12412-12424.
- [51] T. Wang, Y.-F. Zhang, Q.-Q. Hou, W.-R. Xu, X.-P. Cao, H.-F. Chow, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1062-1069.
- [52] J. Strübe, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2256-2260.
- [53] W.-X. Niu, E.-Q. Yang, Z.-F. Shi, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1422-1434.
- [54] B. Bredenkötter, S. Henne, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9931-9938.
- [55] P. E. Georghiou, L. N. Dawe, H.-A. Tran, J. Strübe, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9040-9047.
- [56] H. Langhals, M. Rauscher, J. Strübe, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1113-1116.
- [57] C. A. Dullaghan, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **2000**, 19, 2233-2236.
- [58] E. U. Mughal, D. Kuck, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8880-8882.
- [59] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012-3043.
- [60] S. K. Collins, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5122-5128.
- [61] T. Lectka in *Active Metals – Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1995**, S. 85-131.
- [62] R. Grigg, A. Teasdale, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3859-3862.
- [63] L. A. Carpino, S. Göwecke, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2824-2830.
- [64] D. M. Hall, M. S. Leslie, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1950**, 711-713.
- [65] G. W. Schriver, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1521-1524.
- [66] W. Mosher, R. Soeder, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1561-1563.
- [67] D. Bottalico, V. Fiandanese, G. Marchese, A. Punzi, *Synthesis* **2009**, 14, 2316-2318.
- [68] B. Zeynizadeh, T. Behyar, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 453-457.
- [69] M. L. de Winter, W. T. Nauta, *Eur. J. Med. Chem.- Chim. Théor.* **1977**, 12, 125-130.

- [70] D. Hellwinkel, S. Bohnet, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1151-1173.
- [71] Die synthetischen Vorarbeiten zur Darstellung von Me₇-TBTQ **40** wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführt und zum Teil während der Promotion optimiert. Die entscheidende Umsetzung sowie die Isolation von **40** waren Teil der Dissertation, sodass zum Zwecke der Vollständigkeit die gesamte Synthese aufgezeigt wird.
Y. Göbel, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2009**.
- [72] M. S. Newman, B. T. Lord, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 733-735.
- [73] J. Literák, L. Hroudná, P. Klán, *J. Photoch. Photobio. A* **2008**, *194*, 59-66.
- [74] D. F. Taber, M. R. Sethuraman, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 254-255.
- [75] Ein Bericht über die Darstellung ähnlicher Strukturen mit dem gleichen Grundkörper auf einem anderen Syntheseweg findet sich in:
K. Okada, H. Kawai, K. Okubo, T. Uesugi, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2333-2334.
- [76] D. R. Buckle, N. J. Morgan, J. W. Ross, H. Smith, B. A. Spicer, *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 1334-1339.
- [77] Zum Zeitpunkt der Durchführung der Synthesen war die Veröffentlichung von Hopf *et al.*^[37] noch nicht publiziert, was die Abweichung der Synthesevorschriften erklärt.
- [78] T. Choshi, S. Horimoto, C. Y. Wang, H. Nagase, M. Ichikawa, E. Sugino, S. Hibino, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 1047-1049.
- [79] A. Hu, W. Lin, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 455-458.
- [80] J. Zawadiak, M. Mrzyczek, T. Piotrowski, *Eur. J. Chem.* **2011**, *2*, 289-294.
- [81] J. Zawakiak, M. Mrzyczek, *Spectrochim. Acta A* **2010**, *75*, 925-929.
- [82] J. B. Baell, R. W. Gable, A. J. Harvey, N. Toovey, T. Herzog, W. Hänsel, H. Wulff, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2326-2336.
- [83] C. Zhang, P. Yang, Y. Yang, X. Huang, X.-J. Yang, B. Wu, *Synthetic Commun.* **2008**, *38*, 2349-2356.
- [84] H. Gnichtel, U. Boehringer, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1507-1513.
- [85] Reduktion von 1-Phenyl-2,2-dibenzoylolethen mit LiAlH₄ in:
N. J. Head, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11205-11210.
- [86] A. L. Gemal, J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5454-5459.
- [87] R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, H. Vahedi, *Synlett* **2005**, *18*, 2769-2770.
- [88] L. Syper, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *37*, 4493-4498.
- [89] F. Antognoli, P. Rys, *Internationales Patent (Anmeldung) WO 2004/043891 A1*, **2004**.
- [90] M. Rybáčková, M. Bělohradský, P. Holý, R. Pohl, V. Dekoj, J. Závada, *Synthesis* **2007**, *10*, 1554-1558.

- [91] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung*, 1. Aufl., Salle, Sauerländer, Frankfurt am Main, Aarau, **1988**, S. 791-795.
- [92] H. Friebohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie – Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [93] J. H. Rupard, T. de Paulis, A. Janowsky, H. E. Smith, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2261-2268.
- [94] C. Doll, Dissertation, TU Braunschweig, **1999**.
- [95] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2393-2402.
- [96] A. Necula, L. T. Scott, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2000**, *54*, 65-87.
- [97] V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868-4884.
- [98] Die Bromierungsversuche von **99a** und **100a** wurden von Rachel Knott im Rahmen ihrer von mir betreuten Masterarbeit durchgeführt.
Hierzu wurden zur Bromierung des TBTQs **100a** jeweils 155 μmol der Substanz mit 3.1, 6.1 und 9.1 Äquivalenten NBS und katalytischen Mengen AIBN in CCl_4 mehrere Stunden refluxiert, die Reaktionsmischung aufgearbeitet und das Rohprodukt säulenchromatographiert.
99a (717 μmol) wurde mit 3.1 Äquivalenten NBS und katalytischen Mengen AIBN in CCl_4 über Nacht refluxiert, die Reaktionsmischung aufgearbeitet und das Rohprodukt säulenchromatographiert.
R. Knott, Masterarbeit, Universität Würzburg, **2013**.
- [99] R. M. Dodson, H. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4517-4519.
- [100] A. Jonczyk, M. Panasiewicz, T. Zdrojewski, *Synthetic Commun.* **2003**, *33*, 4095-4100.
- [101] A. Jonczyk, D. Lipiak, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6933-6937.
- [102] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 4. Aufl., Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, **2000**.
- [103] R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 111-177.
- [104] B. T. King, J. Kroulik, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288.
- [105] F. Bergmann, S. Israelashwili, *J. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1951-1956.
- [106] A. V. Nikolaitchik, M. A. J. Rodgers, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1065-1072.
- [107] W. E. Bachmann, C. H. Boatner, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2097-2101.
- [108] X. Jiang, A. K.-Y. Jen, D. Huang, G. D. Phelan, T. M. Londergan, L. R. Dalton, *Synthetic Met.* **2002**, *125*, 331-336.
- [109] Z. Wang, Z. Tomović, M. Kastler, R. Pretsch, F. Negri, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7794-7795.

- [110] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1751-1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1583-1586.
- [111] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676-1679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1604-1607.
- [112] L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748-4760.
- [113] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143-216.
- [114] L. Strekowski, R. L. Wydra, M. T. Cegla, A. Czarny, S. Patterson, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6120-6123.
- [115] T. Ishiyama, J. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12043-12044.
- [116] N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3044-3051.
- [117] J. Bertram, *Arch. Pharm.* **1980**, *314*, 44-51.
- [118] Die Reinheit der Substanz wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt (siehe Anhang B, Abb. B.1).
- [119] Die Überschreitung des maximal möglichen Wertes von 100% liegt im Rahmen der Messungenauigkeit des Gerätes zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung.
S. Timmroth, Persönliche Mitteilung, Würzburg **2013**.
- [120] M. L. de Winter, W. T. Nauta, *Eur. J. Med. Chem.- Chim. Théor.* **1977**, *12*, 131-136.
- [121] G. Schön, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 165-180.
- [122] K. Elbs, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 465-509.
- [123] F. Blasberg, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7435-7445.
- [124] A. M. Hay, S. Hobbs-Dewitt, A. A. MacDonald, R. Ramage, *Synthesis* **1999**, *11*, 1979-1985.
- [125] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, *Organometallics* **2006**, *25*, 3824-3836.
- [126] Y. H. Kim, H. Lee, Y. J. Kim, B. T. Kim, J.-N. Heo, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 495-501.
- [127] Aufgrund der geringen Ausbeute wurde für die Elementaranalyse Material verwendet, welches in einem zweiten, von der Durchführung identischen Ansatz, isoliert wurde. Die Reinheit der jeweils isolierten Produkte ist aufgrund der Identität der weiteren physikalischen und spektroskopischen Daten gewährleistet.
- [128] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.

ANHANG

A	Tiefemperatur ^1H -NMR-Spektren	200
B	^1H -NMR-Spektren	202
C	MALDI-TOF-Spektren	204
D	Zusammenstellung wichtiger Verbindungen	206

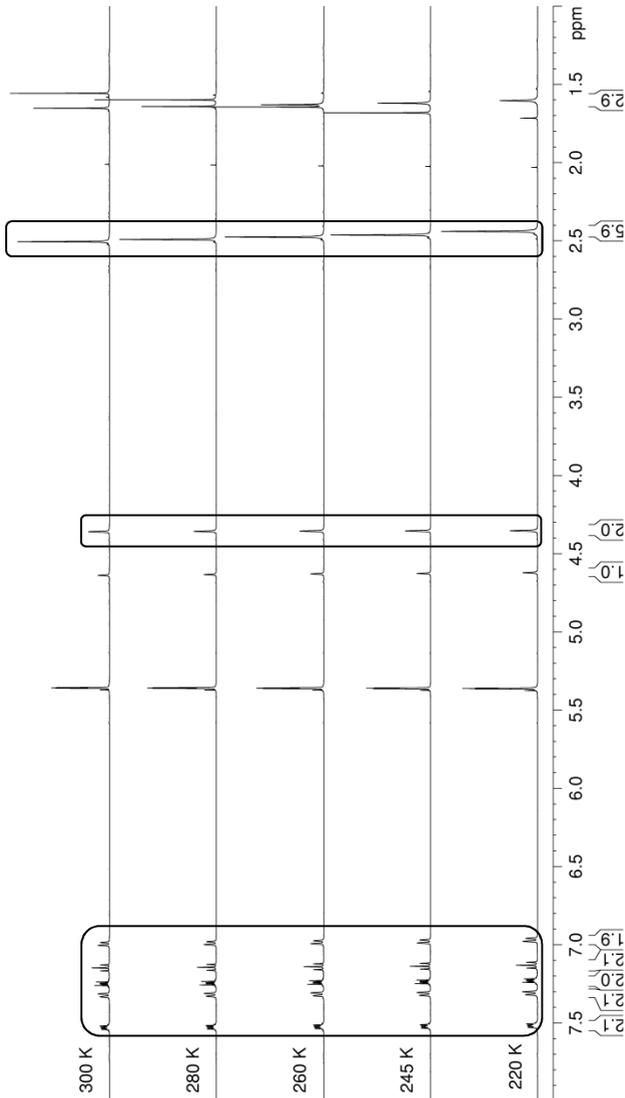
A: Tieftemperatur ^1H -NMR-Spektren

Abb. A.1 Tieftemperatur ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von Me₃-TBTQ 45. Die Spektren wurden bei den angegebenen Temperaturen aufgenommen und zeigen bis 220 K keine Änderung der signifikanten Signale (siehe Markierung).

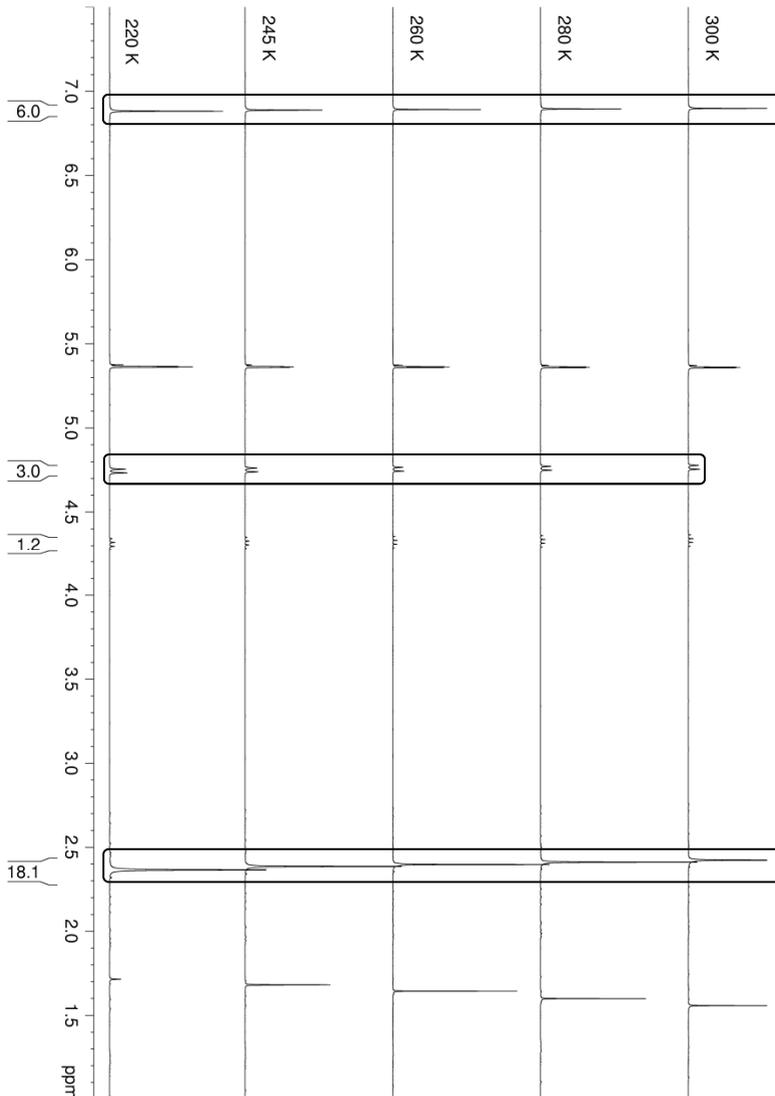


Abb. A.2 Tieftemperatur $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von $\text{Me}_6\text{-TBTQ 39}$. Die Spektren wurden bei den angegebenen Temperaturen aufgenommen und zeigen bis 220 K keine Änderung der signifikanten Signale (siehe Markierung).

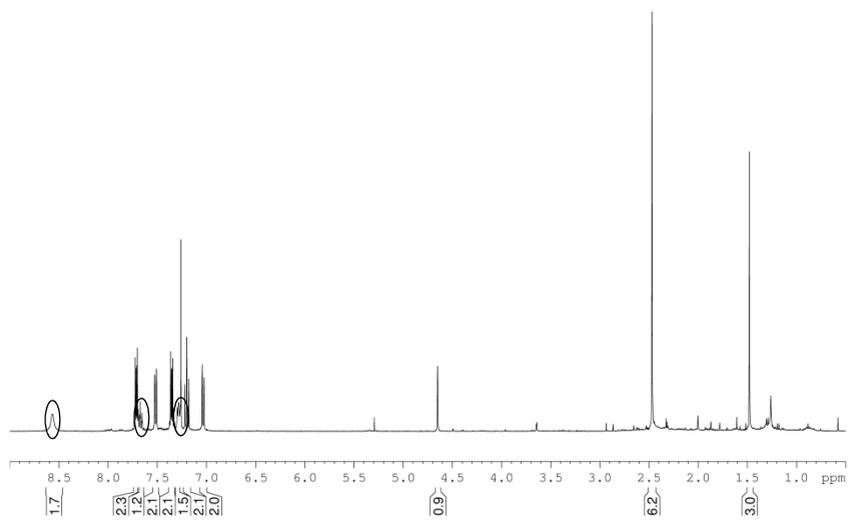


Abb. B.3 ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) des TBtQ-Derivats **98** (geringfügige Verunreinigung und Pyridin (siehe Markierung)).

C: MALDI-TOF-Spektren

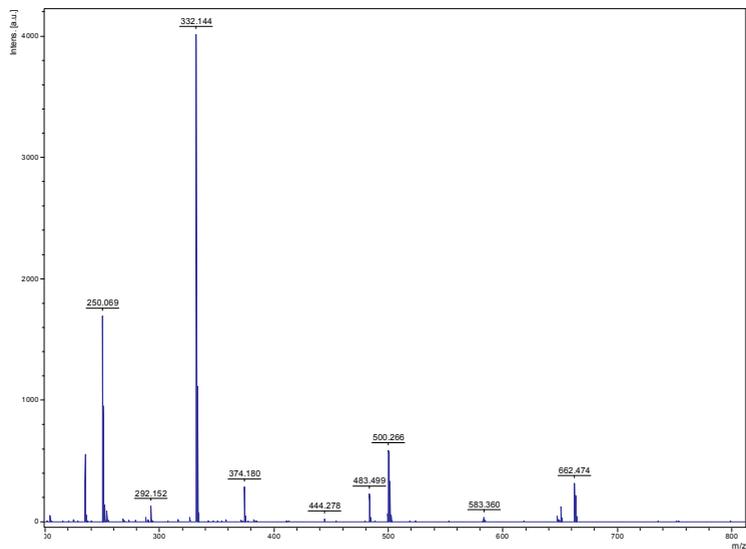


Abb. C.1 MALDI-TOF-Spektrum: DCTB + CDCl_3 (Background Gerät).

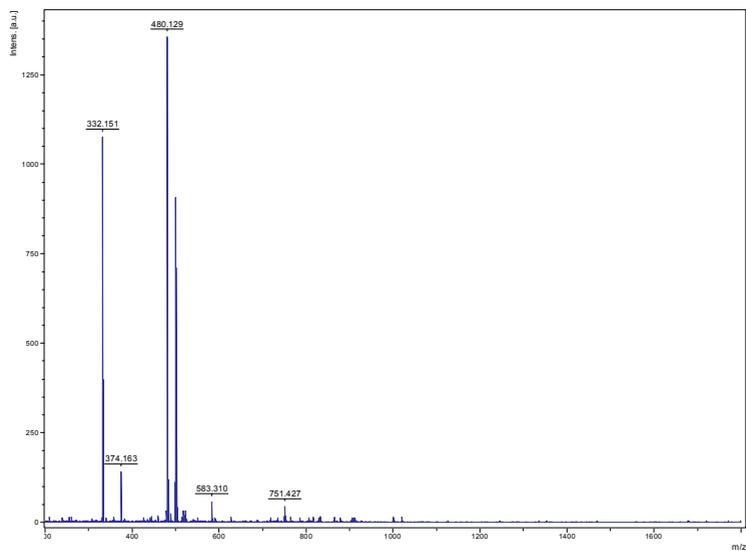


Abb. C.2 MALDI-TOF-Spektrum: BDPTQ 123 (+DCTB/ CDCl_3).

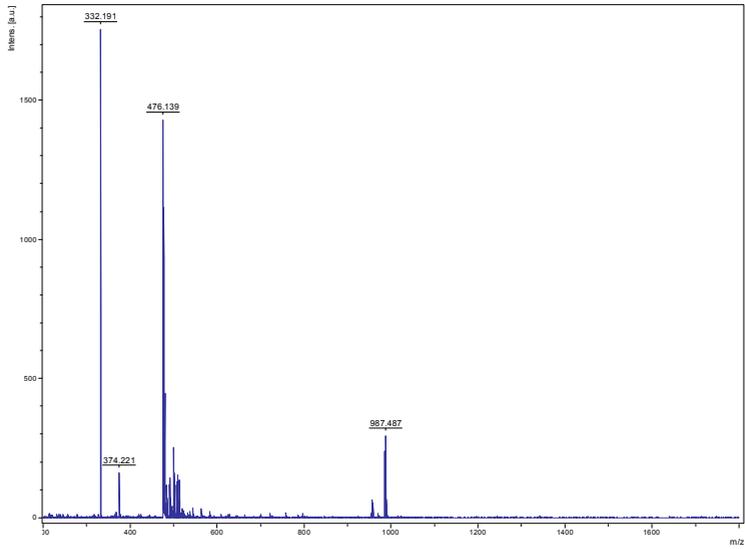


Abb. C.3 MALDI-TOF-Spektrum nach Umsetzung von BDPTQ 123 mit $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{AlCl}_3$ (+DCTB/ CDCl_3).

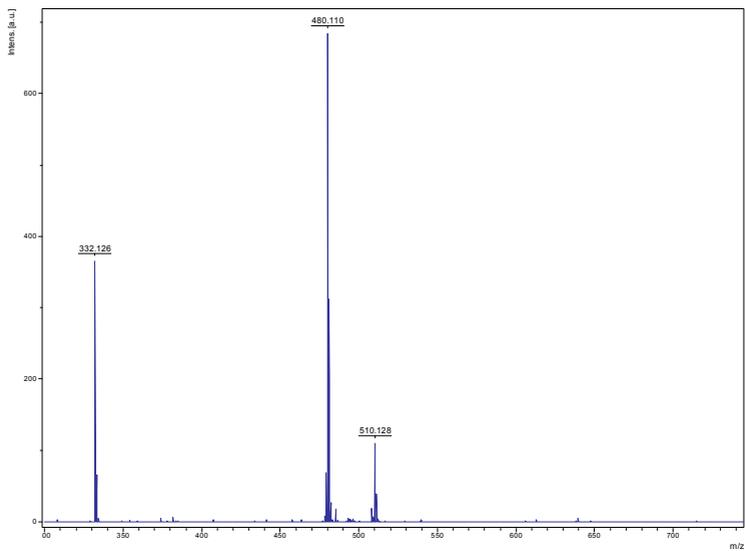


Abb. C.4 MALDI-TOF-Spektrum nach Umsetzung von BDPTQ 123 mit FeCl_3 (+DCTB/ CDCl_3).

D: Zusammenstellung wichtiger Verbindungen

