

**Synthese und Untersuchung der  
photochemischen und photophysikalischen  
Eigenschaften  
Donor-Akzeptor-substituierter Anthracenderivate**

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

vorgelegt von  
**Christian J. Mohrschladt**  
aus Oldenburg (Oldb.)

Würzburg 2003

Eingereicht am: .....  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: .....  
2. Gutachter: .....  
der Dissertation

1. Prüfer: .....  
2. Prüfer: .....  
3. Prüfer: .....  
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

**Per aspera ad astra.**

**Für Martina**

# Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGEN UND ERLÄUTERUNGEN .....	I
ZUSAMMENFASSUNG .....	II
SUMMARY .....	VI
1 EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND.....	1
1.1 Anthracenderivate .....	1
1.1.1 Emissions- und Absorptionseigenschaften .....	1
1.1.2 Photochemie von Anthracen und seinen Derivaten .....	3
1.2 Ethenoanthracenderivate .....	4
1.2.1 Photochemie der Dibenzobarrelene .....	5
1.2.1.1 Die Bildung von Dibenzosemibullvalenen durch Di- $\pi$ -Methan- Umlagerung.....	6
1.2.1.2 Die Bildung von Dibenzocyclooctatetraenen.....	7
1.2.1.3 Photochemie substituierter Dibenzobarrelene.....	8
2 ANTHRACENE .....	10
2.1 Problemstellung.....	10
2.2 Ergebnisse .....	14
2.2.1 Synthesen .....	14
2.2.1.1 Synthese der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure und ihrer Derivate... 14	
2.2.1.2 Derivatisierungen der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure.....	16
2.2.1.3 Synthese des 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridins.....	19
2.2.1.4 Methylierung des Pyridylanthracens .....	20
2.2.2 Photophysikalische Eigenschaften .....	20
2.2.2.1 Solvatochromie.....	20
2.2.2.2 Einfluss des pH-Werts auf die Absorptions- und Emissions- eigenschaften (V-35).....	23
2.2.2.3 Einfluss von Metallionen auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften (V-36).....	25
2.2.2.4 Wechselwirkung der chiralen Oxazoline mit chiralen Säuren (V-37) ...	27

2.2.3	Photodimerisierungen der Anthracenderivate.....	31
2.3	Diskussion.....	34
2.3.1	Photophysikalische Eigenschaften.....	34
2.3.2	Photochemische Eigenschaften.....	38
3	ETHENOANTHRACENE.....	40
3.1	Problemstellung.....	40
3.2	Ergebnisse.....	42
3.2.1	Synthese der Dibenzobarrelene 9a, 9c und 9n-q.....	42
3.2.2	Photochemische Eigenschaften.....	43
3.2.2.1	Photochemie der unsymmetrisch substituierten Dibenzobarrelene 9a, 9c, 9n und 9o.....	43
3.2.2.2	Photochemie der symmetrisch substituierten Dibenzobarrelene 9p und 9q.....	45
3.3	Diskussion.....	50
3.3.1	Photochemie der unsymmetrisch substituierten Dibenzobarrelene 9a, 9c, 9n und 9o.....	50
3.3.2	Photochemie der symmetrisch substituierten Dibenzobarrelene 9p und 9q.....	53
3.3.3	Die Bildung der Cyclooctatetraene.....	58
4	EXPERIMENTALTEIL.....	60
5	LITERATUR UND ANMERKUNGEN.....	87
	ERKLÄRUNG.....	93
	LEBENS LAUF.....	94
	PUBLIKATIONS LISTE.....	96
	DANKSAGUNG.....	97
	STRUKTUR TAFEL.....	99

# ABKÜRZUNGEN UND ERLÄUTERUNGEN

Im Text sowie in den Schemata und Abbildungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

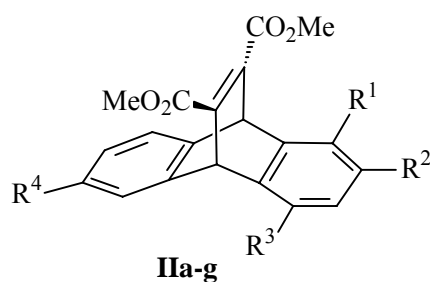
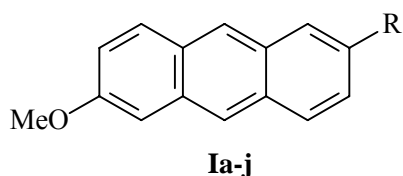
Ar	Aryl-
B3LYP	Becke-Lee-Young-Parr-Parametrisierung
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm], bezogen auf die Referenz TMS
Diglyme	<i>Diethylenglykoldimethylether</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
h	Stunde(n)
IR	Infrarotspektroskopie
i. Vak.	im Vakuum
$J$	Kopplungskonstante, angegeben in Hertz [Hz]
konz.	konzentriert(e)
$M^+$	Molekülion
MS	Massenspektrometrie
$m/z$	Masse/Ladung
MeOH	Methanol
min	Minute(n)
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Nuclear Overhauser Enhancement
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
PPA	Polyphosphorsäure (Polyphosphoric Acid)
$R_f$	Retentionsfaktor bei der Dünnschichtchromatographie
ROESY	Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan (Standard für NMR-Spektroskopie)

Der Arbeit sind eine deutsche und eine englische Zusammenfassung vorangestellt, in denen die Nummerierung von der im Hauptteil verwendeten abweicht und daher mit römischen Ziffern erfolgt.

Am Ende der Arbeit ist eine Faltafel mit allen vorkommenden Strukturen eingefügt.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Donor-Akzeptor-substituierten Anthracenderivate **Ia-j** sowie die Ethenoanthracene (Dibenzobarrelene) **IIa-g** synthetisiert und auf ihre photo-physikalischen und photochemischen Eigenschaften hin untersucht.

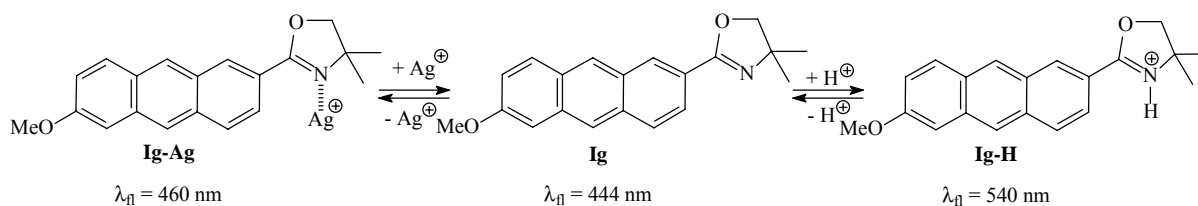


	R
<b>Ia</b>	Me
<b>Ib</b>	CO <sub>2</sub> H
<b>Ic</b>	CO <sub>2</sub> Me
<b>Id</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu
<b>Ie</b>	CONEt <sub>2</sub>
<b>If</b>	
<b>Ig</b>	
<b>Ih</b>	
<b>Ii</b>	
<b>Ij</b>	

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>IIa</b>	H	Me	H	MeO
<b>IIb</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	MeO
<b>IIc</b>	H	H	H	H
<b>II d</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H
<b>IIe</b>	H	H	H	MeO
<b>II f</b>	MeO	H	MeO	H
<b>II g</b>	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H

### Fluoreszenzsensoren und -schalter auf Anthracenbasis

Die Anthracenderivate **Ia-j** zeigen mit Ausnahme von **Ie** moderate solvatochrome Eigenschaften. Darüber hinaus stellen die Oxazoline **Ig,h** sowie das Pyridylanthracen **Ii** Fluoreszenzschalter mit einer „latenten Akzeptorfunktionalität“ dar, deren Absorptions- und Emissionseigenschaften reversibel durch Protonierung oder Komplexbildung mit Silberionen modifiziert werden können (Schema A).



**Schema A.**

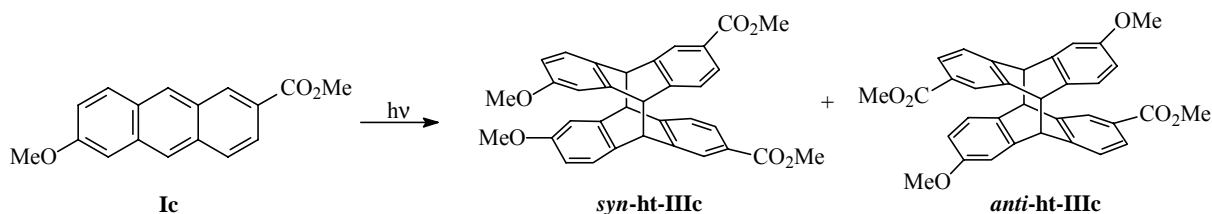
Diese Effekte sind schon mit bloßem Auge zu erkennen. So sind die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von **Ig,h** stark rotverschoben ( $\lambda_{fl} = 540$  nm) gegenüber denen der unprotonierten Spezies ( $\lambda_{fl} = 444$  nm bzw. 448 nm), weil durch die Protonierung ein sehr viel stärkerer Akzeptor generiert wird und somit ein sehr viel ausgeprägteres Donor-Akzeptor-System vorliegt. Auch die Absorptionseigenschaften des Pyridinderivats **Ii** lassen sich durch Protonierung in gleicher Weise signifikant verändern, allerdings wird die Fluoreszenz durch Säurezugabe in den meisten Lösungsmitteln nahezu vollständig gelöscht.

Besonders interessant ist die Tatsache, dass die Emissionsbanden der protonierten und unprotonierten Form von **Ig** im kurzwelligen und im langwelligen Bereich nicht überlappen, so dass fluoreszenzspektroskopisch eindeutig die Information erhalten werden kann, ob die protonierte oder die unprotonierte Spezies vorliegt. Derartig getrennte Emissionsbanden in Fluoreszenzschaltern sind eine wichtige Voraussetzung für eine Anwendung in der Datenspeicherung und -verarbeitung auf molekularer Ebene.

Mit dem chiralen Phenyloxazolin **Ih** wurden erste Untersuchungen für die Entwicklung eines chiralen Fluoreszenzsensors durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen allerdings noch keine eindeutige chirale Differenzierung erkennen.

#### *Regioselektivität der Photodimerisierung von Anthracenderivaten*

Bei der Photodimerisierung des Donor-Akzeptor-substituierten Anthracenderivats **Ic** entstehen regioselektiv nur die Kopf-Schwanz-Dimere (Schema B). Diese Regioselektivität kann nicht durch sterische Wechselwirkungen erklärt werden, sondern ist vermutlich auf die synergistischen elektronischen Effekte der  $\pi$ -konjugierten Donor- und Akzeptor-Substituenten zurückzuführen.



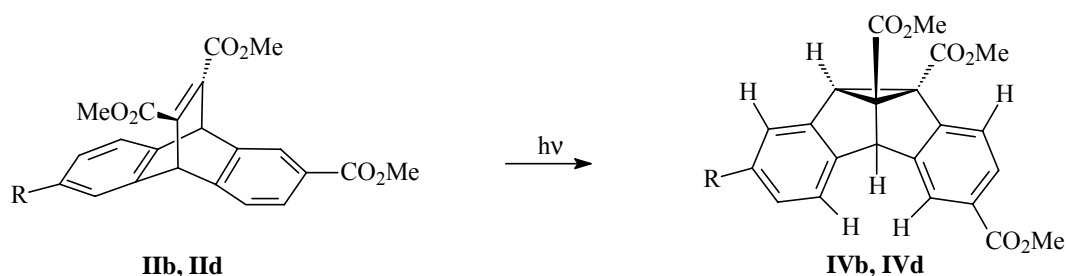
**Schema B.**

#### *Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung von Dibenzobarrelderivaten*

Bei der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der substituierten 9,10-Ethenoanthracene **Iib,d** entstehen fast ausschließlich die Dibenzosemibullvalene **IVb,d** (Schema C). Diese Regioselektivität ist

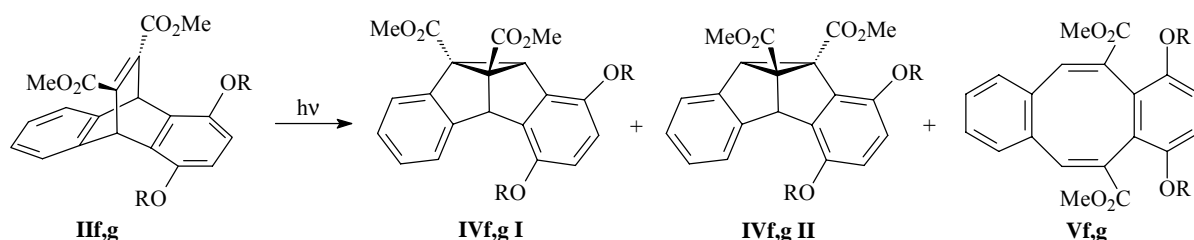


auf die bessere Stabilisierung der entsprechenden intermediären Biradikale, die bei der Bildung von **IVb** und **IVd** durchlaufen werden, durch die Estergruppen zurückzuführen. Interessanterweise vermögen Methyl- und Methoxysubstituenten in **IIb,d** die Regioselektivität dieser Photoreaktion nicht signifikant zu beeinflussen, obwohl derartige Substituenten Radikale in der Regel stabilisieren können.



**Schema C.** (b: R = OMe; d: R = H)

Wenn sich die Alkoxygruppen jedoch wie in **II f,g** in der 1,4-Position befinden, führt dies offenbar durch die bessere Stabilisierung der entsprechenden intermediären Biradikale zur regioselektiven Bildung der Dibenzosemibullvalene **IV f,g I** (Schema D). Weiterhin ergab die Photoreaktion des Dibenzobarrelens **II g** im Festkörper bevorzugt das Dibenzosemibullvalen **IV g I**, welches in Lösung lediglich als Nebenprodukt gebildet wird. Strukturuntersuchungen im Festkörper zeigen, dass diese Umkehr der Regioselektivität auf die sterische Hinderung im kristallinen Zustand zurückzuführen ist, welche die Bildung des anderen Regioisomers verhindert. Bei den Untersuchungen zur Photochemie der Dibenzobarrelene **II f,g** wurde zudem eine neue Photoumlagerung vom Dibenzosemibullvalen **IV f II** zum Cyclooctatetraen **V f** entdeckt, die als Folgereaktion bei der Bestrahlung des Dibenzobarrelens **II f** auftritt und auf das spezielle Donor-Akzeptor-Substitutionsmuster zurückzuführen ist.

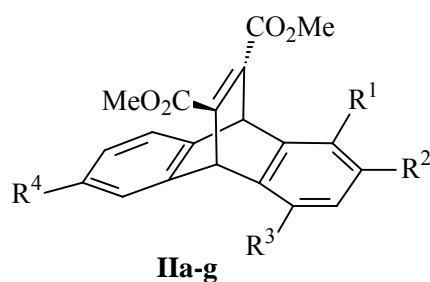
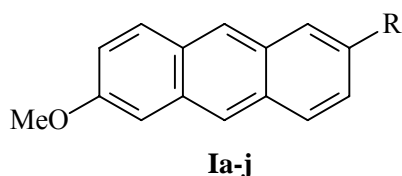


**Schema D.** (f: R = Me; g: R = CH<sub>2</sub>t-Bu)

*Fazit: In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass Donor-Akzeptor-substituierte Anthracen- und Ethenoanthracenderivate bemerkenswerte photophysikalische und photochemische Eigenschaften aufweisen. So bieten derartige Anthracenderivate eine interessante Grundlage sowohl zur Entwicklung von Fluoreszenzsonden beispielsweise für Schwermetallionen wie auch zur Entwicklung von molekularen Schaltern für die Datenverarbeitung. Weiterhin stellen die untersuchten Anthracene und Ethenoanthracene hervorragende Systeme zur systematischen Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf Photoreaktionen dar.*

## SUMMARY

In the present work, the novel donor-acceptor-substituted anthracene derivatives **Ia-j** as well as the ethenoanthracene derivatives (dibenzobarrelenes) **IIa-g** have been synthesized, and their photophysical and photochemical properties have been investigated.

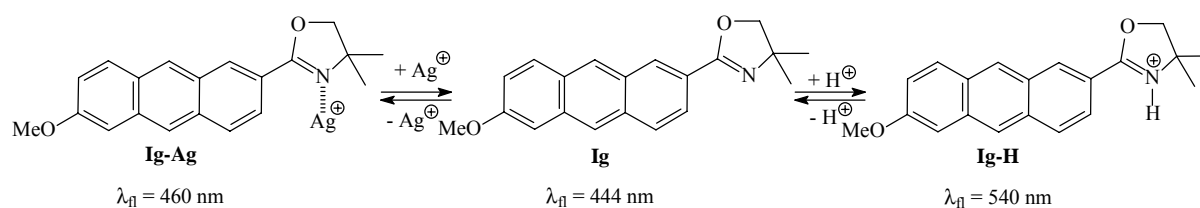


	R
<b>Ia</b>	Me
<b>Ib</b>	CO <sub>2</sub> H
<b>Ic</b>	CO <sub>2</sub> Me
<b>Id</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu
<b>Ie</b>	CONEt <sub>2</sub>
<b>If</b>	
<b>Ig</b>	
<b>Ih</b>	
<b>Ii</b>	
<b>Ij</b>	

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>IIa</b>	H	Me	H	MeO
<b>IIb</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	MeO
<b>IIc</b>	H	H	H	H
<b>IId</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H
<b>IIE</b>	H	H	H	MeO
<b>IIf</b>	MeO	H	MeO	H
<b>IIg</b>	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H

### *Anthracenes as fluorescence sensors and switches*

The anthracene derivatives **Ia-j** show moderate solvatochromic behavior, except for the anthracene **Ie**. In addition, the oxazolines **Ig,h** as well as the pyridylanthracene **Ii** represent fluorescence switches with a „latent acceptor functionality“, i.e. their absorption and emission properties can be modulated reversibly by protonation or complexation with silver ions (Scheme A).



**Scheme A.**

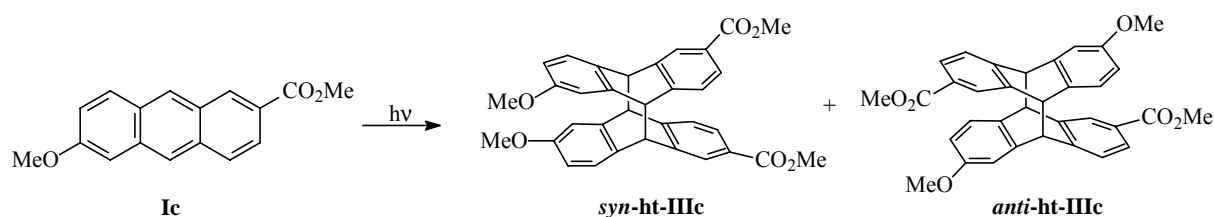
These effects can be seen with the naked eye. The absorption and emission maxima of **Ig,h** are red shifted ( $\lambda_{fl} = 540$  nm) relative to the unprotonated species ( $\lambda_{fl} = 444$  nm and 448 nm respectively), because the protonation generates a much stronger acceptor resulting in a much more pronounced donor-acceptor-system. The absorption properties of the pyridine derivative **Ii** can be changed significantly by protonation, too, but the fluorescence is quenched nearly completely by addition of acid in most of the solvents investigated.

It is of special interest that the emission bands of the protonated and the unprotonated species of **Ig** do not overlap in the short- and long-wavelength regions of the emission spectrum, so that the information, whether the protonated or the unprotonated species is present, may be easily monitored. Such separated emission bands in fluorescence switches are a prerequisite for application in data storage and processing on a molecular level.

With the the chiral phenyloxazoline **Ih** first investigations were performed to develop a chiral fluorescence sensor. Unfortunately, the results do not indicate a clear chiral differentiation so far.

#### *Regioselective photodimerisation of anthracenes*

The regioselective photodimerisation of the donor-acceptor-substituted anthracene derivative **Ic** gives the head-to-tail dimers exclusively (Scheme B). This regioselectivity cannot be rationalized by steric interactions. Presumably, it is caused by synergistic effects of the  $\pi$ -conjugated donor- and acceptor-substituents.

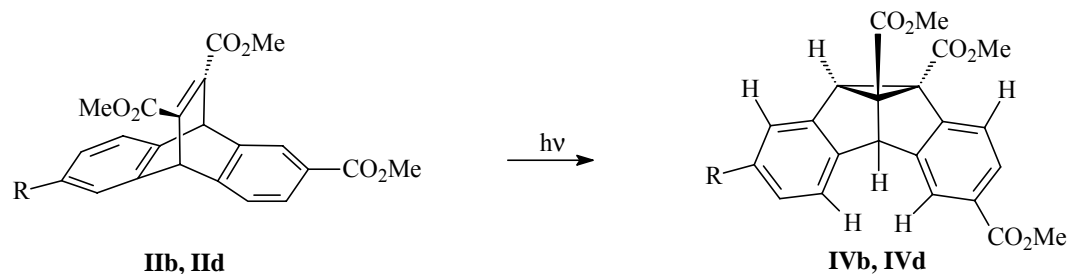


**Scheme B.**

#### *Di- $\pi$ -methane-rearrangement of dibenzobarrelenes*

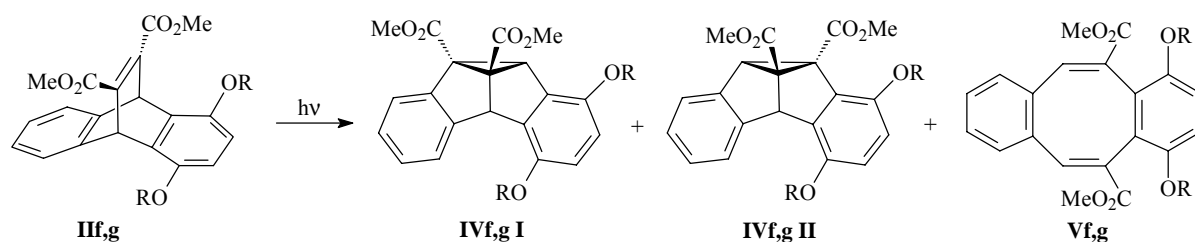
The di- $\pi$ -methane rearrangement of the substituted 9,10-ethenoanthracenes **Iib,d** gives the dibenzosemibullvalenes **IVb,d** almost exclusively (Scheme C). This regioselectivity may be explained by better stabilization of the intermediate biradicals, through which the formation

of **IVb** and **IVd** proceeds, by the ester functionalities. Notably, that the methyl and methoxy substituents in **IIb,d** do not influence the regioselectivity of this photoreaction significantly, although such substituents are generally able to stabilize radicals.



**Scheme C.** (b: R = OMe; c: R = H)

The irradiation of 1,4-dialkoxy substituted dibenzobarrelenes such as **IIe,g** yields the dibenzosemibullvalenes **IVe,g I** regioselectively (Scheme D) because of the stabilization of the corresponding intermediate biradicals. Furthermore, the solid-state photoreaction of dibenzobarrelene **IIg** leads to the dibenzosemibullvalene **IVg I**, which is the minor product in solution. Structural investigations in the solid state reveal that this change of regioselectivity is attributed to steric hindrance in the crystalline state, which prevents formation of the other regioisomer. In addition, investigations of the photochemistry of the dibenzobarrelenes **IIe,g** showed a new photorearrangement of dibenzosemibullvalene **IVe II** to cyclooctatetraene **Ve** as a secondary reaction of the irradiation of dibenzobarrelene **IIe** caused by the special donor-acceptor substitution pattern.



**Scheme D.** (f: R = Me; g: R = CH<sub>2</sub>*t*-Bu)

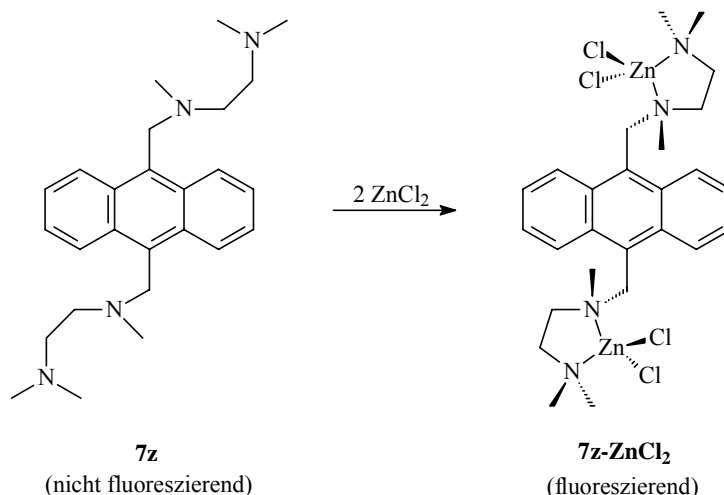
*Conclusion: It has been demonstrated that donor-acceptor-substituted anthracene and ethenoanthracene derivatives exhibit remarkable photophysical and photochemical properties. Such anthracene derivatives serve as an useful basis for the development of fluorescence sensor e.g. for metall ions as well as molecular switches for data processing. Moreover, the anthracenes and ethenoanthracenes present excellent systems for systematic investigation of substituent effects on photoreactions.*

# 1 Einleitung und Kenntnisstand

## 1.1 Anthracenderivate

### 1.1.1 Emissions- und Absorptionseigenschaften

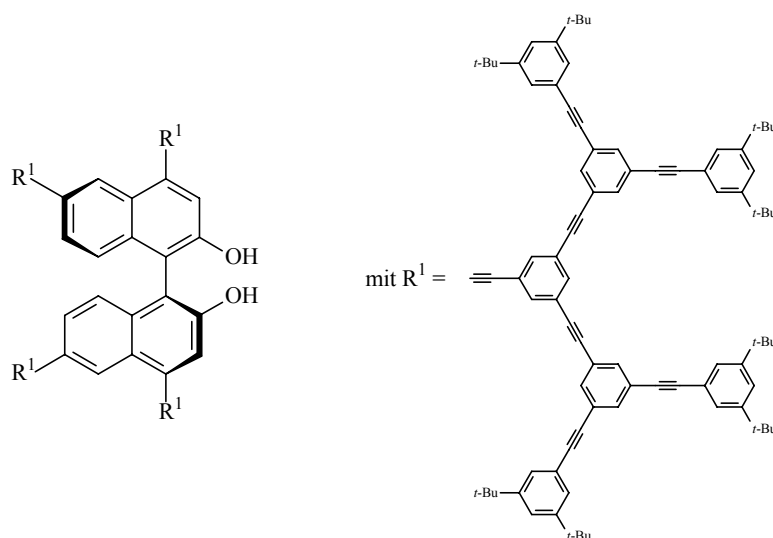
Chemiker, Biologen, Mediziner und Materialwissenschaftler nutzen in großem Umfang fluoreszenzspektroskopische Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von diversen Analyten.<sup>1</sup> So spielt beispielsweise in der Medizin die Fluoreszenzmarkierung von Biomolekülen eine zentrale Rolle bei der Detektion biochemischer Vorgänge und bei der Lokalisierung von biologisch aktiven Molekülen. Große Bedeutung haben dabei Markierungen mit Fluorophoren wie z.B. Fluorescein, Acridinorange, Rhodamin, Tetracyclinen und Porphyrinen.<sup>2</sup> Auch die Stoffklasse der Anthracene ist in den letzten Jahrzehnten unter diesem Aspekt intensiv untersucht worden. Zum einen gehören sie zur Klasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die als Umweltschadstoffe erkannt wurden. Daher wurde die Analytik dieser Verbindung weit vorangetrieben.<sup>3</sup> Zum anderen zeigen Anthracenderivate im Allgemeinen ausgeprägte und charakteristische Absorptions- und Emissionseigenschaften, die signifikant durch das jeweilige Substitutionsmuster am Anthracengerüst beeinflusst werden.<sup>4</sup> Zudem verlaufen die Emissionsprozesse oftmals mit hohen Quantenausbeuten. Das macht sie interessant für die Fluoreszenzsensorik in biologischen, polymeren oder supramolekularen Systemen. Die Vorteile der Fluoreszenzdiagnostik liegen auf der Hand: Hohe Empfindlichkeit bis hin zur Detektion einzelner Moleküle,<sup>5</sup> selektive Erkennung sowie ein breites Anwendungsspektrum bezüglich der zu detektierenden Substanz wie auch des umgebenden Mediums. Czarnik *et al.*<sup>6</sup> stellten 1987 den Fluoreszenzsensor **7z** vor, dessen Fluoreszenz durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) vom Stickstoffatom zum Anthracen gelöscht wird. Bei Zugabe von  $\text{ZnCl}_2$  erfolgt eine Chelat-verstärkte Fluoreszenz, da durch die Komplexbildung der freien Elektronen am Stickstoff mit den Zinkionen die freien Elektronenpaare des Amins nicht mehr für den PET zur Verfügung stehen. Daher wird der angeregte  $S_1$ -Zustand des Anthracens im **7z-ZnCl<sub>2</sub>** nicht mehr gelöscht und das Molekül fluoresziert wesentlich stärker (Schema 1.1). Somit läßt sich die Präsenz von Zinkionen in einer Analyselösung über die Fluoreszenzmessung nachweisen.



**Schema 1.1.**

Ganz allgemein lassen sich durch spezifische und reversible Modifikation eines Substituenten mit dem Analyten die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Chromophors verändern, so dass diese Eigenschaft zum Nachweis des Analyten genutzt werden kann. Auch solvatochrome Verbindungen werden häufig in der Fluoreszenzsensorik verwendet. So kann beispielsweise die Polarität des umgebenden Mediums über die Verschiebung des Emissionsmaximums eines solvatochromen Sensors charakterisiert werden.<sup>7</sup>

Die stereodifferenzierende Erkennung chiraler Moleküle mittels Fluoreszenzspektroskopie ist ein weiteres wichtiges Gebiet in der Analytik, welches in den Bereichen Chemie, Biologie und Medizin eine hohe Relevanz hat.<sup>8</sup> Pu *et al.*<sup>9</sup> zeigten beispielsweise, dass ein chirales Dendrimer als enantioselektiver Fluoreszenzsensor für Aminoalkohole verwendbar ist, da das eine Enantiomer des chiralen Aminoalkoholes die Fluoreszenz deutlich stärker löscht als sein Antipode (Schema 1.2).



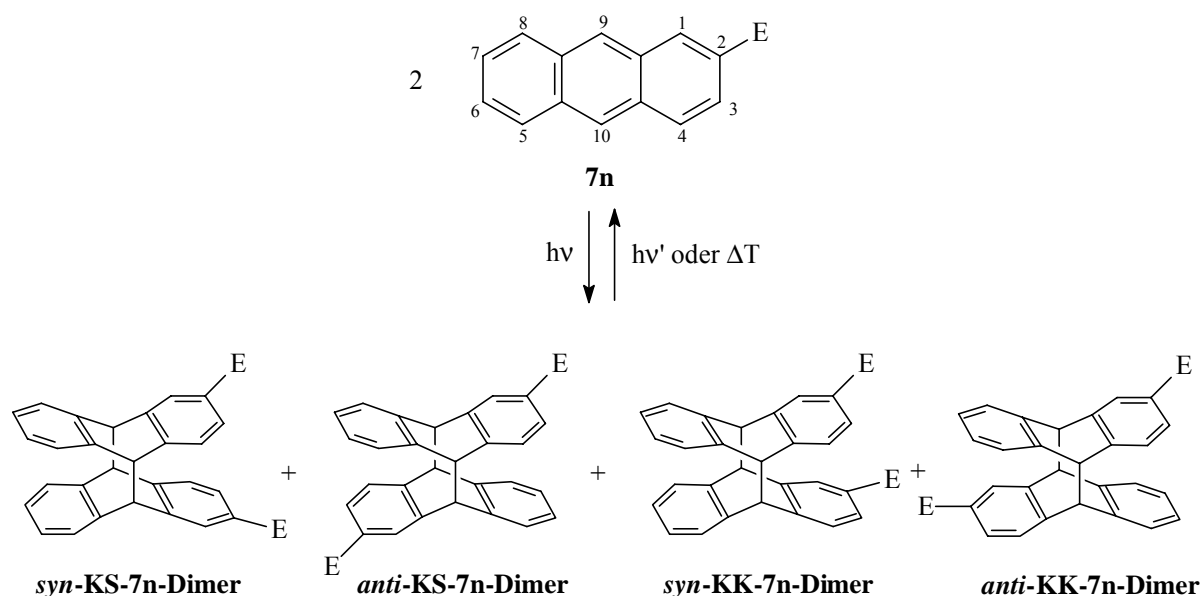
**Schema 1.2.** Ein Dendrimer als enantioselektiver Fluoreszenzsensor.



### 1.1.2 Photochemie von Anthracen und seinen Derivaten

Anthracene dimerisieren in einer photochemisch oder thermisch umkehrbaren<sup>10</sup> [4+4]-Photocycloaddition unter Verlust des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems (Schema 1.3). Durch die umkehrbare Unterbrechung des  $\pi$ -Elektronensystems können die physikalischen Eigenschaften des Anthracens reversibel moduliert werden. Somit stellt diese photochrome Reaktion eine vielversprechende Basis zum Bau von optischen Schaltern dar, mit denen die Speicherung und Verarbeitung von Informationen auf molekularer Ebene möglich ist.<sup>11</sup> Bisher wurden vornehmlich die Photodimerisierungen von 9- und/oder 10-substituierten Anthracenen erforscht. Untersuchungen zur Steuerung der Regioselektivität wurden bisher nur vereinzelt durchgeführt.<sup>12,13,14</sup> Zudem stellt die [4+4]-Photocycloaddition eine interessante Methode zur Synthese achtgliedriger Ringsysteme dar, die eine große Bedeutung in der Organischen Chemie besitzt.<sup>15</sup>

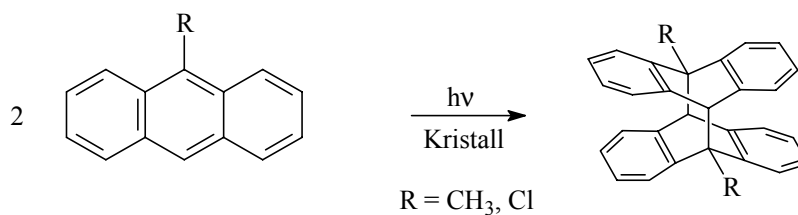
Formal können bei der symmetrischen Photodimerisierung lateral<sup>16</sup> substituierter Anthracenderivate vier Regioisomere gebildet werden. So muß nicht nur zwischen den Kopf-Kopf-(KK) und den Kopf-Schwanz-Dimeren (KS)<sup>17</sup>, sondern auch zwischen den *anti*- und *syn*-Isomeren<sup>18</sup> unterschieden werden (Schema 1.3). Darüber hinaus ist auch die Bildung unsymmetrischer Dimere möglich.<sup>19</sup>



**Schema 1.3.** Mögliche Produkte der Photodimerisierung von Anthracen **7n** (E = CO<sub>2</sub>Me).

Zur Steuerung der Regioselektivität bei der Photodimerisierung substituierter Anthracene in Lösung wurden bisher nur wenige gezielte Untersuchungen durchgeführt.<sup>20</sup> Allerdings gibt es

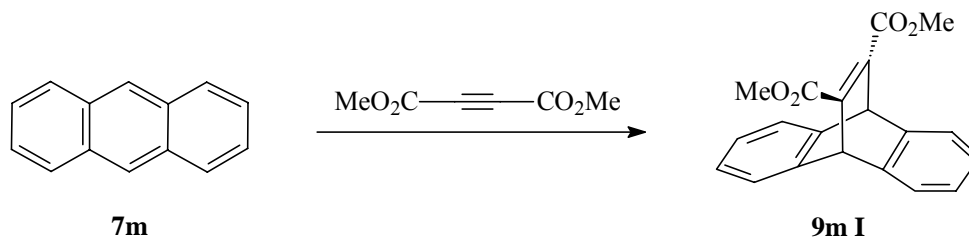
Beispiele für die Regioselektivitätskontrolle in organisierten Medien wie in Cyclodextrinen,<sup>21</sup> bei denen eine verbesserte Regioselektivität erreicht wurde. Die überwiegende Anzahl der Beispiele kommt jedoch aus dem Bereich der Festkörperchemie, bei der die Chemo- und Regioselektivität einer Photoreaktion von der geometrischen Anordnung und der Beweglichkeit der Chromophore im Kristallgitter bestimmt wird.<sup>22</sup> So wurde bei der Bestrahlung substituierter Anthracene wie beispielsweise 9-Methylantracene und 9-Chloranthracen, die paarweise im  $\alpha$ -Typ in einer Kopf-Schwanz-Anordnung kristallisieren, die Ausbildung des entsprechenden KS-Dimers beobachtet (Schema 1.4).<sup>23</sup>



**Schema 1.4.** Bildung des Kopf-Schwanz-Dimers bei der Photodimerisierung von 9-substituierten Anthracenen.

## 1.2 Ethenoanthracenderivate

Durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Acetylderivaten wie Acetylendicarbonsäuredimethylester gelangt man von den Anthracenen zu den Dibenzobarrelenen (9,10-Dihydro-9,10-Ethenoanthracene, Schema 1.5).



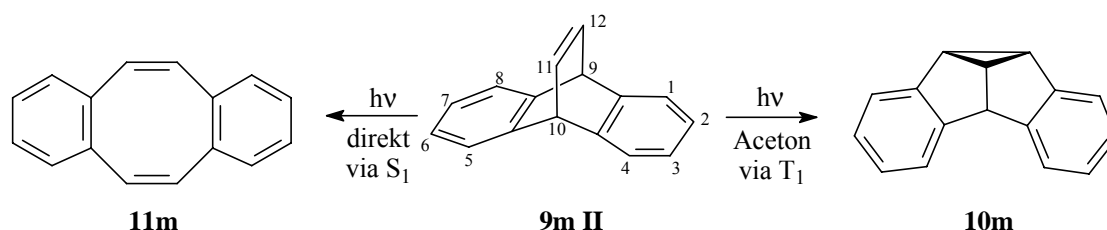
**Schema 1.5.** Synthese von Dibenzobarrelen **9m I**.

Dibenzobarrelene zeigen interessante photochemische Eigenschaften,<sup>24</sup> deren Studium das Verständnis der Steuerung der chemischen Reaktivität angeregter Zustände erheblich

erweitert hat. Wie das Barrelen (Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien), von dem sich die Dibenzobarrelene ableiten, können letztere bei Bestrahlung eine Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung eingehen. Einige Dibenzosemibullvalenderivate – die Photoprodukte der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der Dibenzobarrelene – sind auf ihre Anwendung als Antidepressiva untersucht worden.<sup>25</sup>

### 1.2.1 Photochemie der Dibenzobarrelene

1966 veröffentlichte Cyganek erste Untersuchungen zur Photochemie des unsubstituierten Dibenzobarrelels.<sup>26</sup> Die Bestrahlung einer Lösung von Dibenzobarrelen **9m II** in Aceton führte mit einer Ausbeute von 85% zum Dibenzosemibullvalen **10m** (Schema 1.6). Kurz zuvor hatten Zimmerman *et al.*<sup>27</sup> Barrelen synthetisiert und über eine analoge Photoumlagerung berichtet. Das entstandene Umlagerungsprodukt wurde in Anlehnung an das bekannte Bullvalen (Tricyclo[3.3.2.0]deca-3,6,9-trien) als Semibullvalen bezeichnet, da es ebenso wie dieses fluktuierende Bindungen besitzt. 1968 berichteten Rabideau *et al.*<sup>28</sup> über die Bildung des Cyclooctatetraens (COT) **11m** bei der direkten Bestrahlung von Dibenzobarrelen in Cyclohexan oder THF. Brewer und Heany<sup>29</sup> zeigten, dass die direkte Bestrahlung von Monobenzobarrelderivaten zu einer Mischung von Benzosemibullvalen und Benzocyclooctatetraen führt. Sie schlugen die bis heute für Barrelene gültige Multiplizitätskorrelation vor, dass die Bildung des Semibullvalens aus dem Triplett-Zustand und die Bildung des COT aus dem Singulett-Zustand erfolgt (was allerdings bei offenkettigen Systemen so nicht gilt).



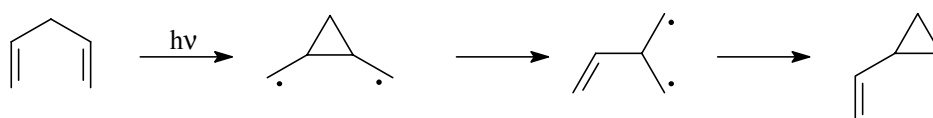
**Schema 1.6.** Photoreaktionen des Dibenzobarrelels

Die meisten Dibenzobarrelene ergeben keine Dibenzocyclooctatetraene bei direkter Bestrahlung. Das gilt vor allem für Dibenzobarrelene, die an den Vinylpositionen elektronenziehende Substituenten wie beispielsweise Carbonylgruppen tragen. Diese Verbindungen gehen offensichtlich – wie andere  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylssysteme auch – ein schnelles

Intersystemcrossing vom Singulett- in den Triplett-Zustand ein, aus dem heraus dann die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung zu den Dibenzosemibullvalenen erfolgt.

### 1.2.1.1 Die Bildung von Dibenzosemibullvalenen durch Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung

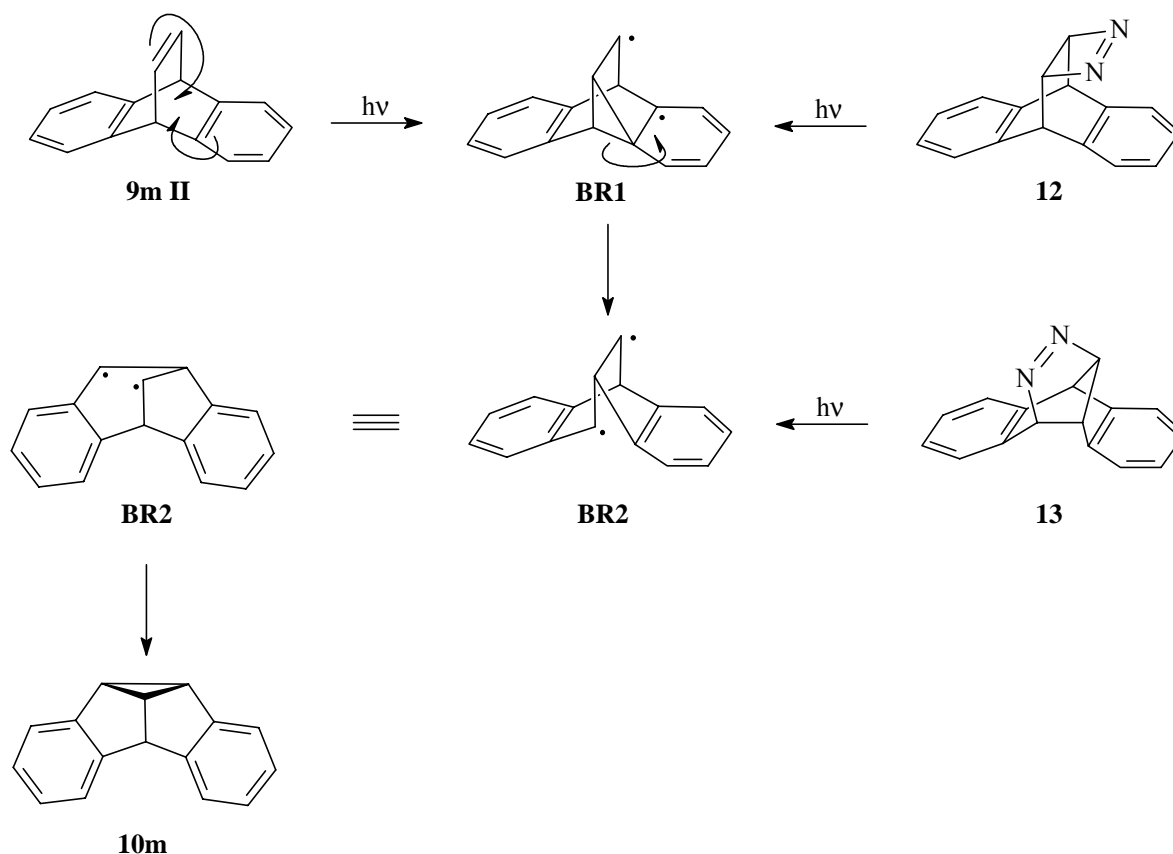
Die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung (Zimmerman-Umlagerung) wurde 1967 von Zimmerman *et al.*<sup>30</sup> als allgemein gültiger Reaktionstyp erkannt und stellt eine Valenzisomerisierung dar. Eine wesentliche strukturelle Voraussetzung für diese Reaktion ist ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, das zwei Vinyl- oder Arylsubstituenten trägt (Schema 1.7).



**Schema 1.7.** Die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung von Penta-1,4-dien

Die Umlagerung ist sowohl aus dem Singulett- als auch aus dem Triplett-Zustand bekannt. Cyclische Systeme lagern sich in der Regel aus dem  $T_1$ -Zustand heraus um, während konformationell flexible acyclische Verbindungen vorwiegend aus dem  $S_1$ -Zustand heraus reagieren. Die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerungen sind nicht auf 1,4-Diene beschränkt. Andere 1,4-ungesättigte Systeme wie  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Ketone und 1-Aza-1,4-diene gehen ähnliche Prozesse ein, die entsprechend als Oxa-Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung bzw. Aza-Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung bezeichnet werden.<sup>31</sup>

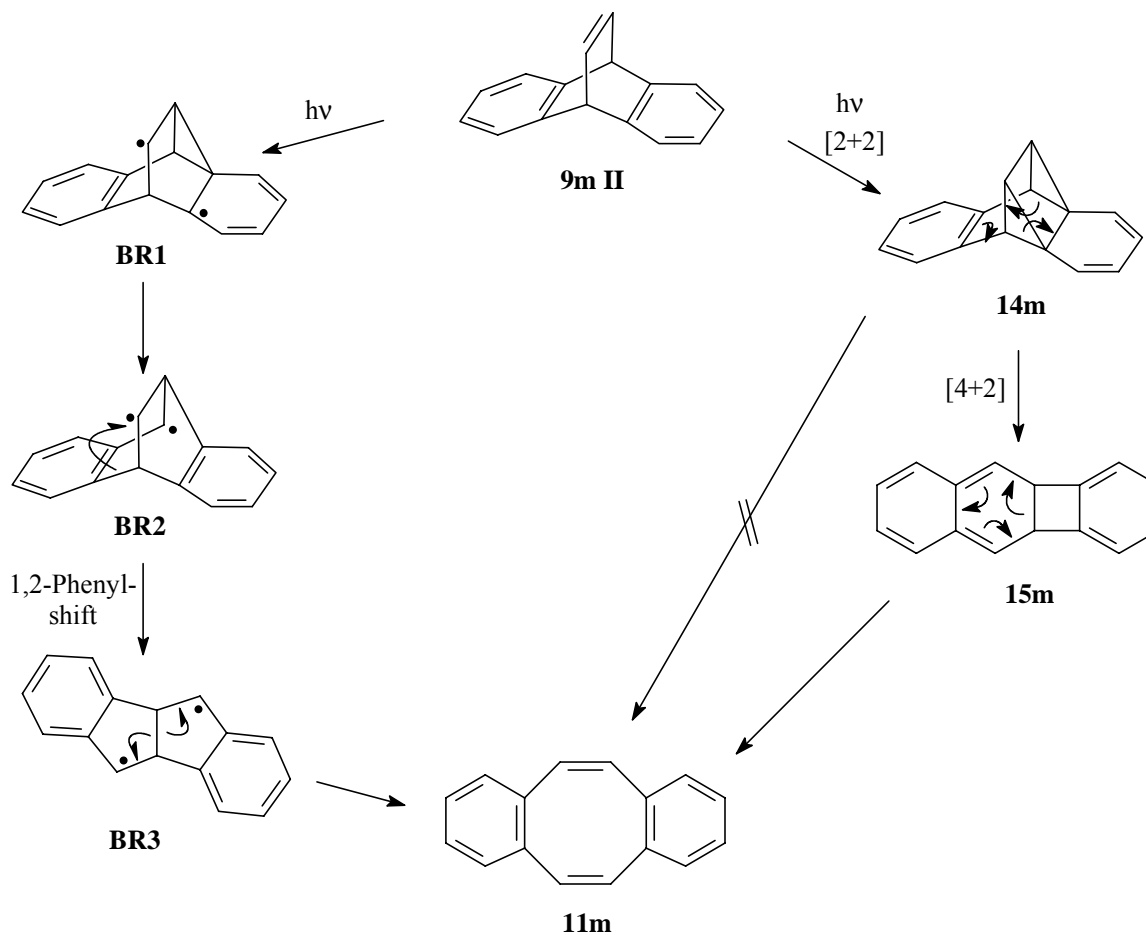
Die Photoreaktion vom triplettangeregten Dibenzobarrelen zum Dibenzosemibullvalen verläuft ebenfalls nach dem Mechanismus der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung (Schema 1.8): Im ersten Schritt wird durch Vinyl-Benzo-Verbrückung das Biradikal **BR1** gebildet. Unter Rearomatisierung bildet sich das Biradikal **BR2**, welches sich umlagert und schließlich durch Bindungsbildung zwischen den beiden Radikalzentren in das Dibenzosemibullvalen **10m** übergeht. Die Biradikale **BR1** und **BR2** wurden in Arbeiten von Adam *et al.*<sup>32</sup> durch Photolyse der entsprechenden Azoalkanderivate **12** und **13** nachgewiesen. Bei der Benzophenon-sensibilisierten Photolyse dieser Azoalkanderivate entstand ausschließlich das Dibenzosemibullvalen **10m**, es wurde kein Dibenzobarrelen **9m II** oder etwa ein Cyclo-octatetraen gebildet, welche nur aus dem Biradikal **BR1** im Singulett-Zustand entstehen. Ebenso bestätigen diese Ergebnisse die Irreversibilität der Vinyl-Benzo-Verbrückung im Biradikal **BR1** im Triplett-Zustand.



**Schema 1.8.** Mechanismus der Dibenzosemibullvalen-Bildung aus Dibenzobarrelen.

### 1.2.1.2 Die Bildung von Dibenzocyclooctatetraenen

Für die Bildung von Dibenzocyclooctatetraenen durch Photolyse von Dibenzobarrelenen werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Die zwei wichtigsten Mechanismen sollen hier kurz vorgestellt werden (Schema 1.9). Aufgrund ausgiebiger Studien der Photochemie von Benzo- und Naphthobarrelenen<sup>33</sup> wurde vorgeschlagen, dass aus dem Dibenzobarrelen **9m II** durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition aus dem angeregten Singulettzustand das Derivat **14m** entsteht, welches durch eine thermisch erlaubte [4+2]-Retrocycloaddition zum Derivat **15m** umlagert. Über einen symmetrieerlaubten electrocyclischen Prozess lagert **15m** sich in das Dibenzocyclooctatetraen **11m** um. Die direkte thermische Umlagerung von **14m** nach **11m** ist symmetrieverboten<sup>34</sup> und daher nicht möglich. Ein anderer Mechanismusborschlag von M. V. George *et al.*<sup>35</sup> geht davon aus, dass zunächst genau wie bei der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung eine Vinyl-Benzo-Verbrückung zum Biradikal **BR1** stattfindet, auf die eine Rearomatisierung zum Biradikal **BR2** folgt. Ein anschließender 1,2-Phenylshift führt dann allerdings zum Biradikal **BR3**, welches sich zum Dibenzocyclooctatetraen **11m** umlagert.

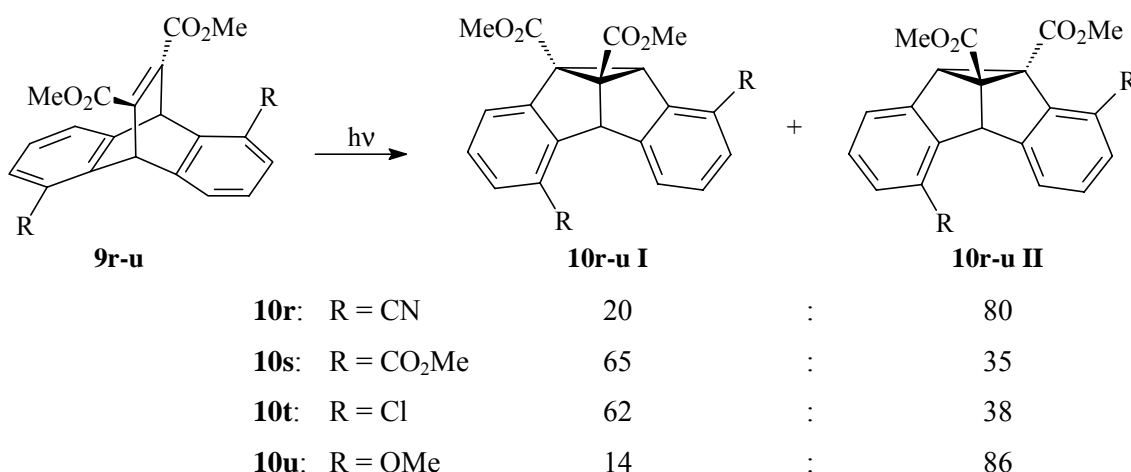


**Schema 1.9.** Mechanismus der Dibenzocyclooctatetraen-Bildung aus Dibenzobarrelen.

### 1.2.1.3 Photochemie substituierter Dibenzobarrelene

Bisher sind vor allem die photochemischen Eigenschaften von den synthetisch verhältnismäßig einfach zugänglichen Dibenzobarrelenen untersucht worden, die an den Vinyl- (C-11 und C-12) und/oder an den Brückenkopfpositionen (C-9 und C-10) substituiert sind. Nur wenige Arbeitsgruppen haben sich bislang mit der Photochemie von Dibenzobarrelenen beschäftigt, die an den Benzolringen am C-2 substituiert sind oder an den 1,5-Arylpositionen gleiche Substituenten aufweisen.<sup>36</sup> Bis heute sind weder unsymmetrische 2,6- noch symmetrische 1,4-substituierte Dibenzobarrelene synthetisiert und auf ihre photochemischen Eigenschaften hin untersucht worden. Das liegt zum einen vermutlich an den bei unsymmetrischen Ethenoanthracenen zu erwartenden komplexen Produktgemischen, da vier sehr ähnliche Dibenzosemibullvalen-Produkte nur sehr schwer aufzutrennen und zu identifizieren sein dürften. Zum anderen spielt sicherlich auch die Tatsache eine Rolle, dass die entsprechenden unsymmetrisch 2,6-substituierten Ethenoanthracene nicht einfach zugänglich sind. Zu ihrer Synthese muss das komplette Anthracengerüst aufgebaut werden, da

im unsubstituierten Anthracen das Einführen von Substituenten an den Positionen 2 und 6 nicht möglich ist. Scheffer *et al.*<sup>36a</sup> haben die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der 1,5-disubstituierten Dibenzobarrelenderivate **9r–u** untersucht. Direkte und Aceton-sensibilisierte Bestrahlung ergaben identische Ergebnisse, es wurden keine Dibenzocyclooctatetraene gebildet. (Schema 1.10).



**Schema 1.10.** Photoreaktionen der 1,5-substituierten Dibenzobarrelene **9r–u**.

Ähnlich wie bei Ergebnissen von Paquette *et al.*<sup>37</sup> bei der Bestrahlung von *ortho*-substituierten Benzonorbornadienen erfolgt die Vinyl-Benzo-Verbrückung bevorzugt in *meta*-Position zu den Cyano- bzw. Methoxy-Substituenten, während bei Halogen-Substituenten nur eine geringe Regioselektivität beobachtet wurde. Diese Ergebnisse sind auf eine Stabilisierung der Radikalzentren in *meta*-Position zu Cyano- sowie zu Methoxy-Gruppen zurückzuführen. Das 1,5-Dimethoxycarbonyl-substituierte Dibenzobarrelene **9s** hingegen zeigt eine entgegengesetzte Regioselektivität. Diese Beobachtung wurde mit möglicherweise vorliegenden sterischen Effekten, die in diesem Fall eine Rolle spielen könnten, erklärt.

## 2 Anthracene

### 2.1 Problemstellung

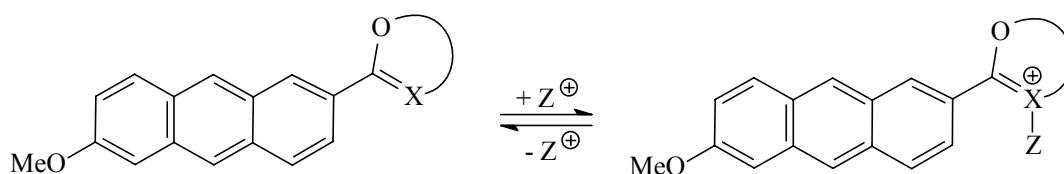
Im Rahmen dieser Arbeit sollten neuartige 2,6-Donor-Akzeptor-substituierte Anthracenderivate synthetisiert und auf ihre photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht werden. Bislang sind kaum Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt worden, obwohl 2,6-Donor-Akzeptor-substituierte Anthracenderivate der generellen Struktur **7DA** (Schema 2.2) interessante photochemische Eigenschaften aufweisen sollten. Die Donor- und Akzeptor-Substituenten sind über ein ausgedehntes  $\pi$ -System konjugiert, was sich darin äußert, dass diese Chromophore relativ zum Stammsystem rotverschobene Absorptions- und Emissionsmaxima, d.h. im sichtbaren Bereich des Lichts, aufweisen. Daher kann zur Untersuchung der photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen mit relativ energiearmer langwelliger Strahlung gearbeitet werden, was die Gefahr von unerwünschten Nebenreaktionen beim Einsatz energiereicherer Photonen verringert. Die Basis für diese Studien sollte die erstmals 1999 zugänglich gemachte 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure **7b** darstellen.<sup>38</sup>

#### *Fluoreszenzsonden*

Die Entwicklung von Fluoreszenzsonden auf Basis von 2,6-Donor-Akzeptor-substituierten Anthracenderivaten sollte nach folgendem neuen Konzept betrieben werden: Durch gezielte und reversible Modifikation eines Akzeptorsubstituenten mit einem Analyten sollten sich die Emissions- und Absorptionseigenschaften des Anthracens derart verändern lassen, dass der Analyt durch eben diese Änderung der Fluoreszenzeigenschaften (im günstigsten Fall eine Verschiebung des Emissionsmaximums) nachgewiesen werden kann. Es sind mittlerweile sehr viele Anwendungen in der Fluoreszenzdiagnostik bekannt, bei denen ein Donorsubstituent mit einem Analyten wechselwirkt.<sup>7</sup> Doch bisher gibt es für solche Donor-Akzeptor-substituierten Chromophore, bei denen der Nachweis eines Analyten über die chemische Modifikation eines Akzeptorsubstituenten durchgeführt wird, nur wenige Beispiele.<sup>39</sup> Heterocyclen wie Oxazoline, Imidazoline, Thiazoline oder Pyridine und Pyrimidine stellen beispielsweise einen recht schwachen Elektronenakzeptor dar, während die protonierte oder komplexierte Form eine deutlich stärkere Akzeptorwirkung haben dürfte. Die Protonierung oder Komplexbildung mit Metallkationen<sup>40</sup> sollte somit eine signifikante und reversible bathochrome Verschiebung sowohl der Emissions- als auch der Absorptionsmaxima hervorrufen. Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit neue Anthracenderivate synthetisiert und



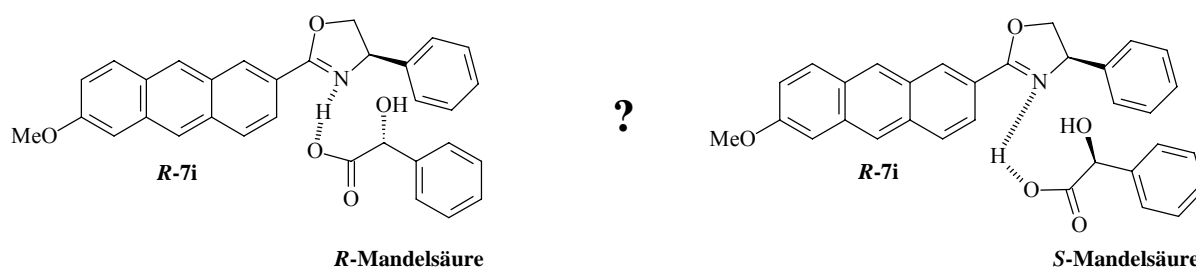
untersucht werden, bei denen solche Heterocyclen als „latente Akzeptorsubstituenten“ genutzt werden (Schema 2.1).



**Schema 2.1.** Komplexierung eines Heteroaromaten (X = O, NH, S; Z = H oder Lewisäure).

### Chirale Erkennung

Zudem sollten in dieser Arbeit neue stereodifferenzierende Fluoreszenzsonden entwickelt werden. So sollten die bisher unbekannten chiralen Phenylloxazolinderivate **R-7i** und **S-7i** vor allem auf eine Wechselwirkung mit chiralen organischen Säuren, die den Oxazolin-Stickstoff protonieren oder komplexieren können, hin untersucht werden. Ein bestimmtes Enantiomer sollte sich dabei selektiv an ein Anthracen-Enantiomer komplexieren, was über die Beobachtung der Emission und Absorption zu verfolgen sein sollte. So könnte aus sterischen Gründen beispielsweise ein Enantiomer der Mandelsäure, die über zusätzliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit der Phenylgruppe oder dem Anthracen einen weiteren Verknüpfungspunkt herstellen kann, eine stärkere Fluoreszenzlöschung bewirken, oder durch stärkere Koordination an den Oxazolin-Stickstoff eine stärkere Verschiebung des Emissionsmaximums bewirken (Abbildung 2.1).

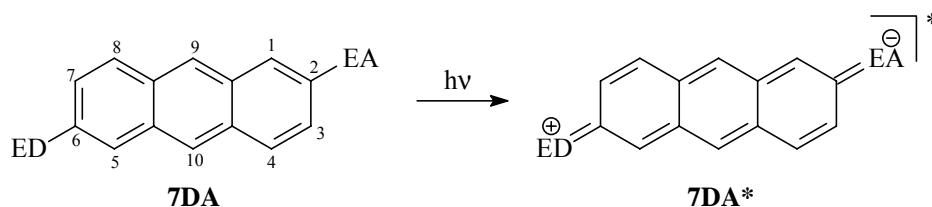


**Abbildung 2.1.** Das Phenylloxazolin **7i** als mögliche chirale Fluoreszenzsonde.

So sollten die Phenylloxazoline **R-/S-7i** mit verschiedenen chiralen Säuren titriert werden, und es sollte untersucht werden, ob die beiden Enantiomere einer Säure einen unterschiedlichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften (Fluoreszenzquantenausbeute, Verschiebung des Emissionsmaximums) haben.

*Solvatochromie*

Weiterhin lassen 2,6-Donor-Akzeptor-Systeme ein solvatochromes Verhalten erwarten: Nach Anregung des Anthracens **7DA** sollte in **7DA\*** ein intramolekularer Ladungstransfer erfolgen (Schema 2.2), der das Dipolmoment im Vergleich zum Grundzustand signifikant verändert. Ein polares Lösungsmittel stabilisiert dann den angeregten Zustand, der durch den Ladungstransfer ein größeres Dipolmoment aufweist, besser als den Grundzustand. Die daraus resultierende bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima ist daher abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Diese Eigenschaft erlaubt es, mit Hilfe der Absorptions- und Emissionseigenschaften die direkte Umgebung der solvatochromen Verbindungen zu charakterisieren. Die Solvatochromie der 2,6-Donor-Akzeptor-Systeme sollte entsprechend untersucht werden.



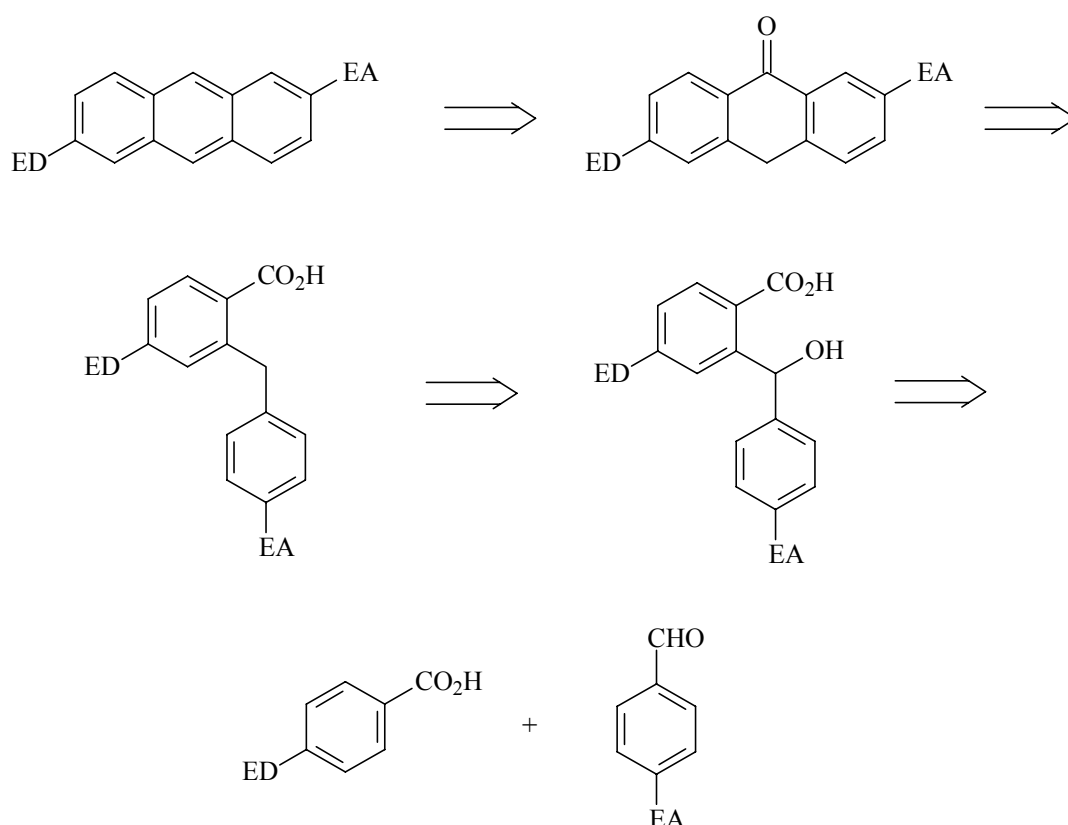
**Schema 2.2.** (EA = Elektronenakzeptor, ED = Elektronendonor).

*Photodimerisierung der Anthracene*

Auch die [4+4]-Photodimerisierung von Anthracenderivaten könnte durch das Donor-Akzeptor-System beeinflusst werden. Bei der Dimerisierung reagiert ein Molekül im angeregten Zustand mit einem Molekül im Grundzustand. Daher könnten durch die unterschiedlichen Dipolmomente der beiden Spezies **7DA** und **7DA\*** abstoßende und anziehende Wechselwirkungen zum Tragen kommen, was eine präferentielle Anordnung der beiden Moleküle und damit eine Regioselektivität der Photoreaktion zur Folge haben könnte. Die Substituenten an Position 2 und 6 sollten zudem einen wesentlich geringeren sterischen Einfluss auf die Photodimerisierung ausüben als die bisher untersuchten 9- und 10-substituierten Anthracenderivate.<sup>41</sup> Daher lassen sich bei den hier vorliegenden 2,6-substituierten Anthracenderivaten die elektronischen Einflüsse auf die Photodimerisierung bei nur sehr kleinem sterischen Einfluss untersuchen.

*Synthese der Anthracenderivate*

Zur Synthese der 2,6-Donor-Akzeptor-substituierten Anthracenderivate muss das Anthracengerüst neu aufgebaut werden, da die Einführung von Substituenten an den gewünschten Positionen im unsubstituierten Anthracen nicht selektiv möglich ist. Die Retrosynthese der Donor-Akzeptor-substituierten Anthracene führt über die bekannte Route des entsprechenden Anthrons, des Benzylbenzoesäurederivats und dessen Hydroxy-Vorstufe zurück zu Benzaldehyd- und Benzoesäurederivaten (Schema 2.3).



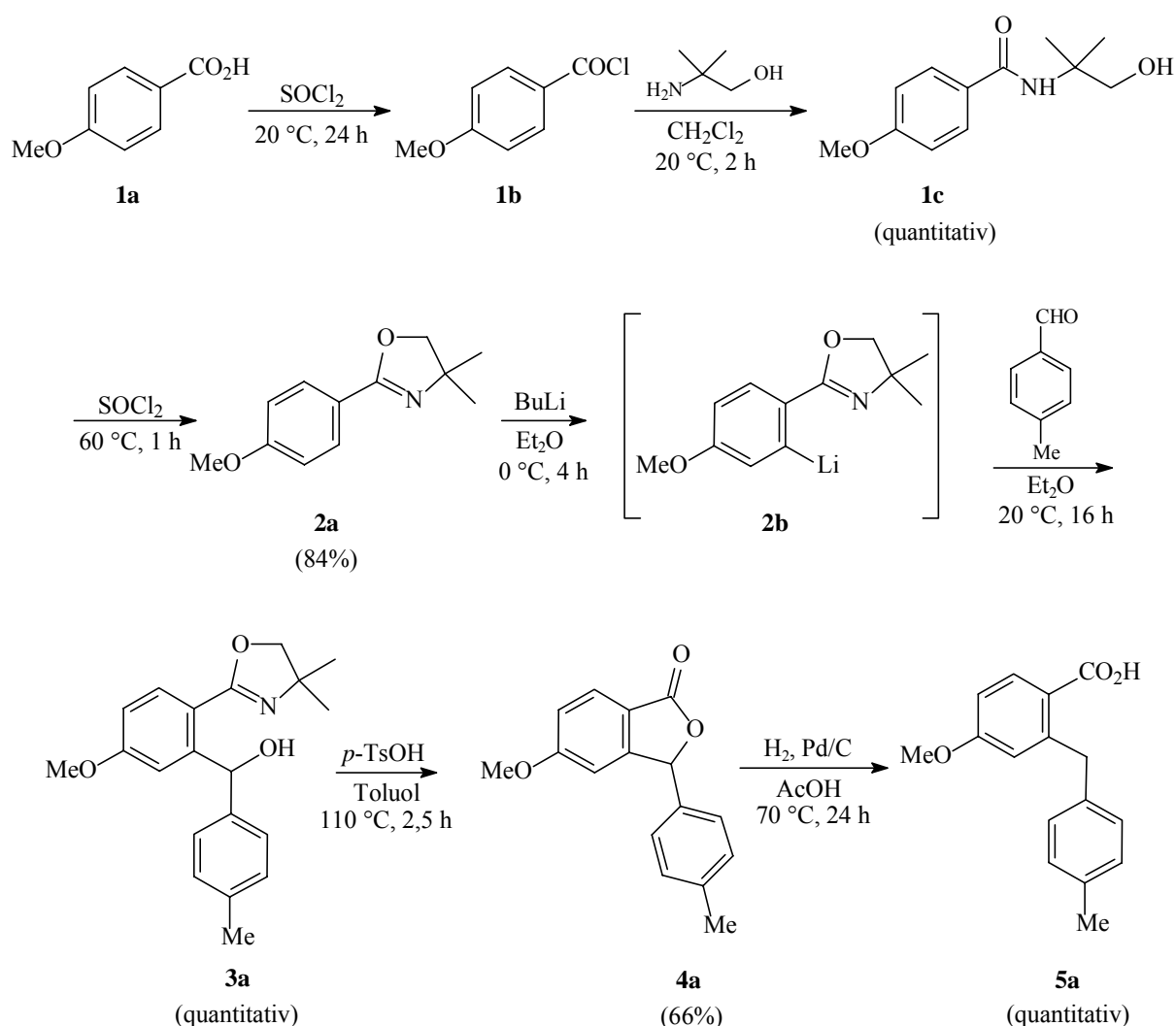
**Schema 2.3.** Retrosynthetische Analyse der 2,6-Donor-Akzeptor-substituierten Anthracene (EA = Elektronenakzeptor, ED = Elektronendonor).

## 2.2 Ergebnisse

### 2.2.1 Synthesen

#### 2.2.1.1 Synthese der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure und ihrer Derivate

Die Anthracencarbonsäure **7b** wurde in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt. Dazu wurde ausgehend von *p*-Methoxybenzoesäure (**1a**) nach Standardmethoden das Oxazolin **2a** hergestellt,<sup>42</sup> das mit Butyllithium *ortho*-lithiiert und mit *p*-Methylbenzaldehyd zum Carbinol-derivat **3a** umgesetzt wurde, welches <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein erhalten und ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet wurde.<sup>43</sup> Mit *p*-Toluolsulfonsäure wurde das Oxazolin zur freien Carbonsäure hydrolysiert, die weiter mit der Hydroxygruppe zum Lacton **4a** weiterreagierte.<sup>44</sup> Durch reduktive Lactonöffnung mit Wasserstoff und Palladium/Aktivkohle wurde das Benzylbenzoesäurederivat **5a** dargestellt, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein erhalten und ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet wurde (Schema 2.4).<sup>45</sup>

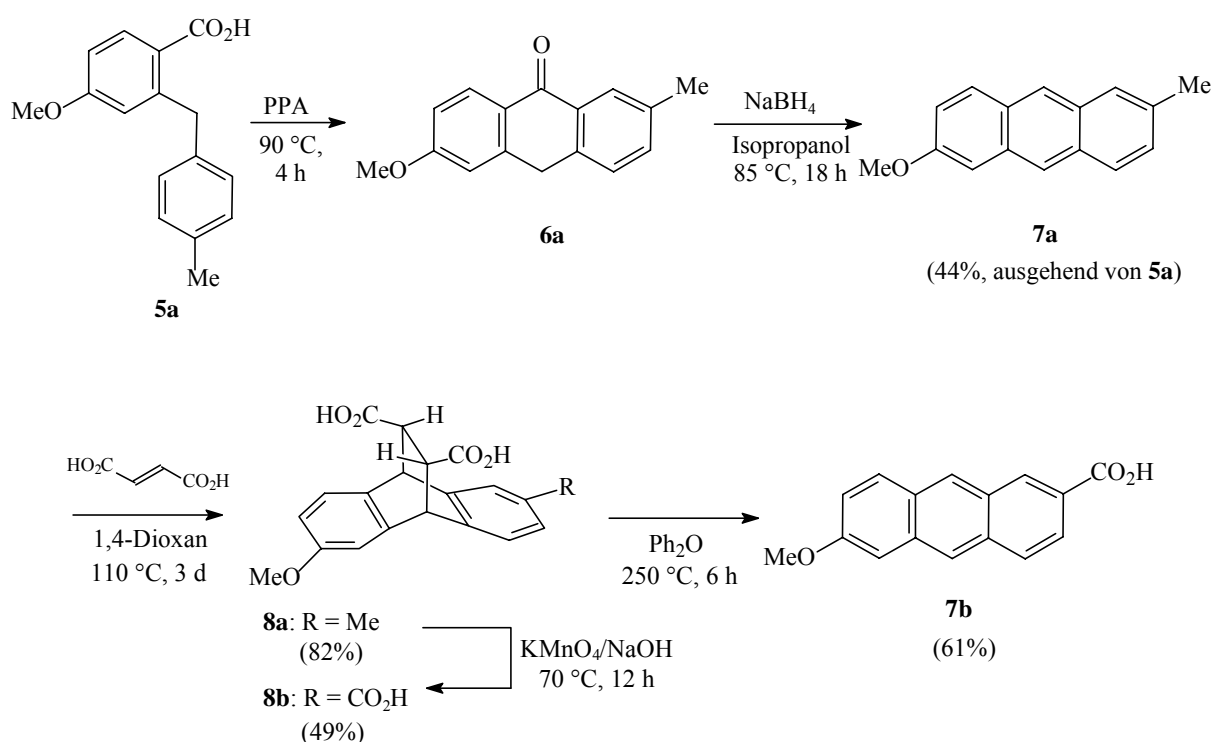


**Schema 2.4.** Synthese der 4-Methoxy-2-[(4'-methylphenyl)methyl]-benzoesäure (**5a**).

Durch intramolekulare Acylierung mit Polyphosphorsäure (PPA)<sup>46</sup> und anschließende Reduktion des intermediär gebildeten Anthrons **6a** wurde das 2-Methoxy-6-methylanthracen (**7a**) erhalten (V-1).

Bei der Reduktion des Anthrons mit Natriumborhydrid wurde das ursprüngliche Lösungsmittelsystem MeOH/Diglyme durch Isopropanol<sup>47</sup> ausgetauscht. Damit wurden sowohl zwei giftige bzw. fortpflanzungsgefährdende Chemikalien ersetzt als auch ein saubereres Rohprodukt erhalten.

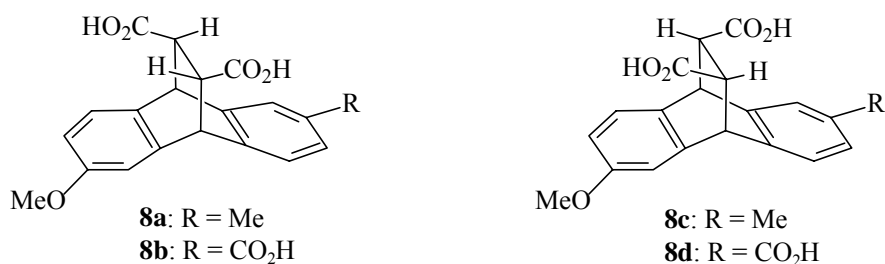
Nach Schutz der oxidationsempfindlichen Positionen 9 und 10 des Anthracens durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Fumarsäure (V-2) wurde das entsprechende Cycloadditionsprodukt **8a** zur Tricarbonsäure **8b** oxidiert (V-3).<sup>48</sup> Durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion wurde die Anthracencarbonsäure **7b** in einer Gesamtausbeute von 6%, ausgehend von Anissäure (**1a**), erhalten (V-4) (Schema 2.5).<sup>38</sup>



**Schema 2.5.** Synthese der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure (**7b**).

Bei der Diels-Alder-Reaktion des Anthracens **7a** mit Fumarsäure entstanden zwei Diastereomere **8a** und **8c** im Verhältnis 1:1, die wiederum jeweils als Enantiomerenpaare vorliegen (Abbildung 2.2). Entsprechend waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei verschiedene Signalsätze mit gleicher Intensität zu beobachten. Nach der Oxidation mit Kaliumpermanganat ließen sich die beiden Diastereomere **8b** und **8d** (Abbildung 2.2) ebenfalls

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch unterscheiden. Eine Auftrennung und Untersuchung der beiden Diastereomere wurde allerdings nicht durchgeführt, da in der folgenden Retro-Diels-Alder-Reaktion die stereochemische Information wieder verloren geht und somit keine weitere Bedeutung hat.



**Abbildung 2.2.** Die Diastereomere **8a, c** und **8b, d**.

### 2.2.1.2 Derivatisierungen der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure

Ausgehend von der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure (**7b**) wurden durch Derivatisierungen an der Säurefunktion verschiedene Derivate hergestellt:

#### *Synthese der Carbonsäureester 7c (V-5) und 7d (V-6)*

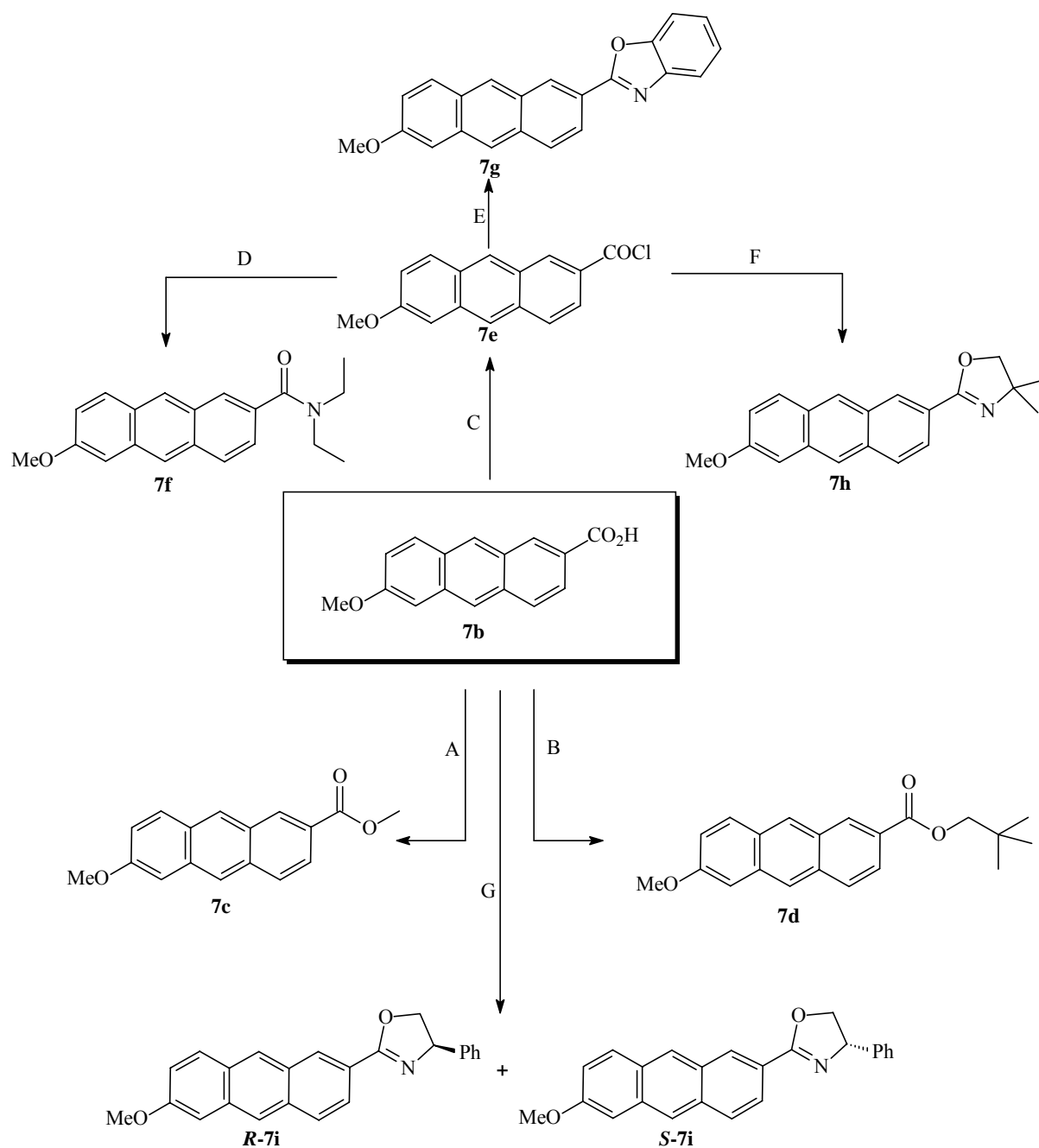
Ausgehend von der Anthracencarbonsäure **7b** wurde der Methyl ester **7c** durch Umsetzung mit Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure mit einer Ausbeute von 67% dargestellt.<sup>49</sup> Die Synthese des Neopentoxiesters **7d** gelang aus der Anthracencarbonsäure **7b** mit einem Überschuß 2,2-Dimethylpropan-1-ol und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator mit einer Ausbeute von 71% (Schema 2.6).<sup>49</sup>

#### *Synthese des Diethylamids 7f (V-7)*

Die Synthese des Diethylamids **7f** erfolgte ausgehend vom Säurechlorid, welches aus der Anthracencarbonsäure **7b** durch Umsatz mit Oxalylchlorid<sup>50</sup> zugänglich ist. Das Säurechlorid **7e** wurde jeweils frisch dargestellt und ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt. Durch Umsetzung mit Diethylamin wurde das Amid **7f** mit einer Ausbeute von 58% erhalten (Schema 2.6).<sup>42</sup>

*Synthese des Benzoxazols 7g (V-8) und der Oxazoline 7h (V-9) und 7i (V-10, V-11)*

Die Synthese des Benzoxazols **7g** und des Dimethyloxazolins **7h** erfolgte ebenfalls ausgehend vom Säurechlorid (Schema 2.6). Durch Reaktion mit 2-Aminophenol konnte das Benzoxazol **7g** mit einer Ausbeute von 34% hergestellt werden.<sup>51</sup> Die Umsetzung des Säurechlorids mit 2-Amino-2-methylpropanol und anschließende Cyclisierung mit Thionylchlorid ergab das Dimethyloxazolin **7h** mit einer Ausbeute von 60%.<sup>42</sup> Die chiralen Phenyloxazoline **R-7i** und **S-7i** wurden mit einer Ausbeute von bis zu 38% synthetisiert (Schema 2.6). Dazu wurde die Anthracencarbonsäure **7b** mit D-(-)- bzw. L-(+)- $\alpha$ -Phenylglycinol, Triethylamin und Tetrachlorkohlenstoff in Acetonitril/Pyridin gerührt und mit Triphenylphosphin versetzt.<sup>52</sup> Diese Reaktion wird in der Literatur als sehr milde und gut funktionierende Methode beschrieben. Aber obwohl alle Edukte jeweils vor der Reaktion frisch aufgereinigt bzw. getrocknet wurden, konnte die Ausbeute nicht weiter gesteigert werden.



A: MeOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 65 °C, 5 h (67%)

B: *t*-BuCH<sub>2</sub>OH, *p*-TsOH, Toluol, 110 °C, 3 d (71%)

C: Oxalylchlorid, 80 °C, 18 h (quantitativ)

D: Et<sub>2</sub>NH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C, 18 h (58%)

E: 1.) 2-(NH<sub>2</sub>)-Phenol, Pyridin, 100 °C, 1 h; 2.) 200 °C, 0.5 h (34%)

F: 1.) HOCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C, 2 h; 2.) SOCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 °C, 2 h (60%)

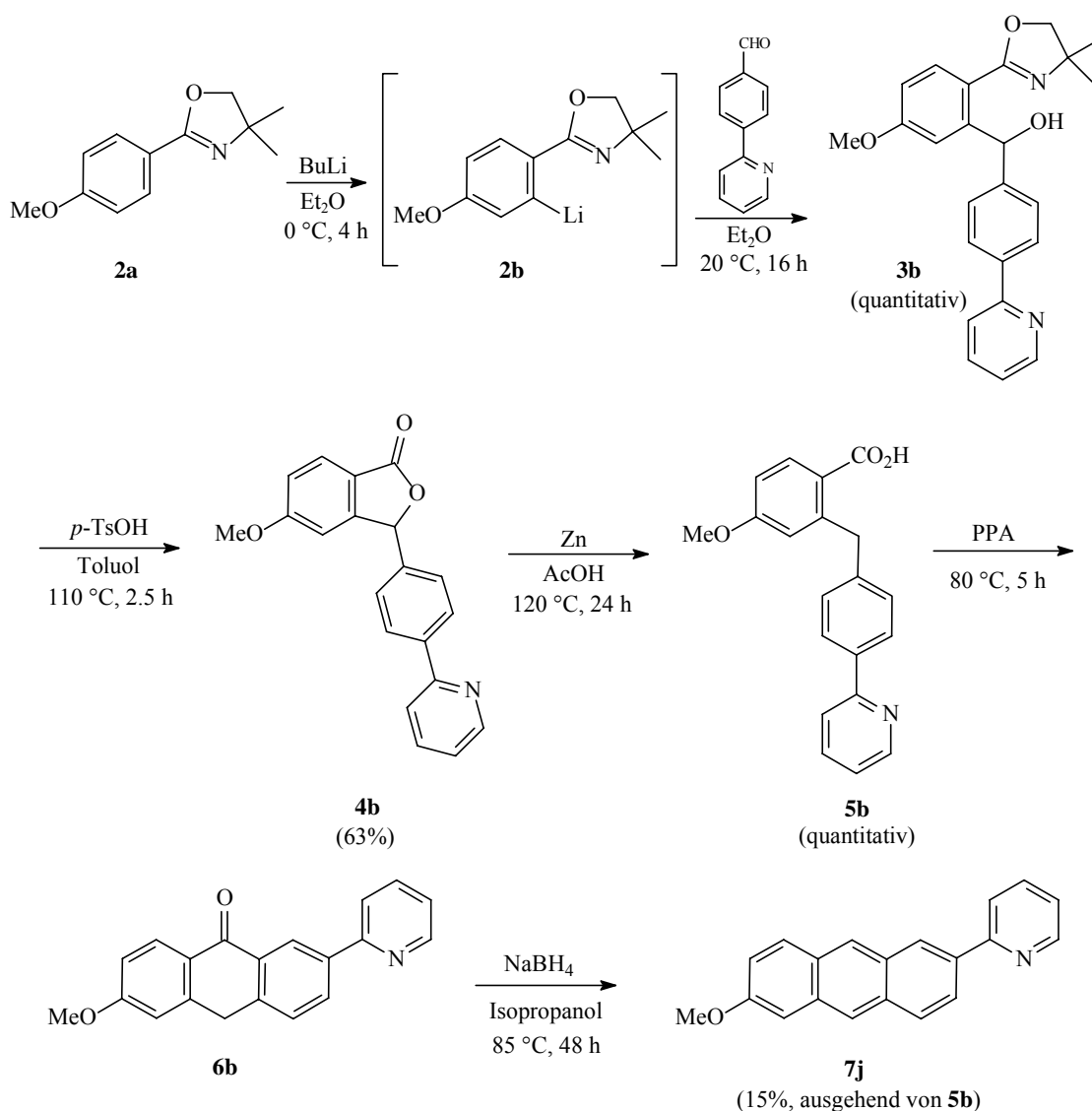
G: HOCH<sub>2</sub>CHPhNH<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, PPh<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN/Pyridin, 20 °C, 18 h (38%)

**Schema 2.6.** Derivatisierungen der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure (7b).



### 2.2.1.3 Synthese des 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridins

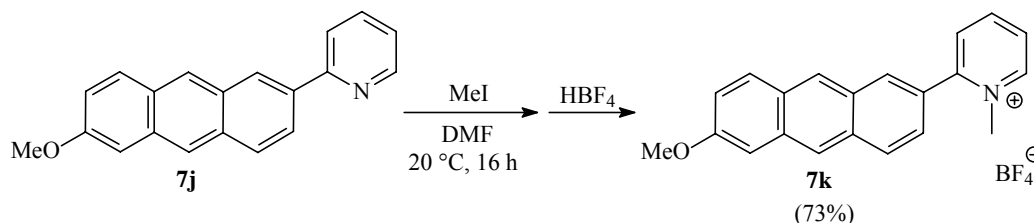
Das 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridin (**7j**) wurde analog zur Synthese der 6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure synthetisiert. Das *ortho*-lithiierte Oxazolin **2a** wurde mit 4-(2-Pyriyl)benzaldehyd zum Carbinol **3b** umgesetzt (V-12), welches <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein erhalten und ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet wurde.<sup>43</sup> Mit *p*-Toluolsulfonsäure wurde das Oxazolin zur freien Carbonsäure hydrolysiert, die weiter mit der Hydroxygruppe zum Lacton **4b** weiterreagierte (V-13).<sup>44</sup> Durch reduktive Lactonöffnung mit Zink/Essigsäure wurde das 4-(2-Pyriyl)benzylbenzoesäurederivat **5b** dargestellt (V-14), das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein erhalten und ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet wurde (Schema 2.7).<sup>45</sup> Die intramolekulare Cyclisierung mit PPA<sup>46</sup> und anschließende Reduktion des intermediären Anthrons **6b** mit Natriumborhydrid in Isopropanol<sup>47</sup> führte schließlich mit einer Gesamtausbeute von 8%, ausgehend von Anissäure **1a**, zum 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridin (**7j**) (V-15).



**Schema 2.7.** Synthese des 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridins (**7j**).

### 2.2.1.4 Methylierung des Pyridylanthracens

Das 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridin (**7j**) wurde mit Iodmethan methyliert.<sup>53</sup> Ausfällung mit HBF<sub>4</sub> aus Methanol/Wasser und anschließende Kristallisation ergab das 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-1-methyl-pyridinium-tetrafluoroborat (**7k**) als Gemisch farbloser Nadeln, grünbrauner und schwarzer Kristalle einer Ausbeute von 73% (V-16) (Schema 2.8).



**Schema 2.8.** Synthese des 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-1-methyl-pyridinium-tetrafluoroborats (**7k**).

## 2.2.2 Photophysikalische Eigenschaften

### 2.2.2.1 Solvatochromie

Die Anthracenderivate **7c-i** weisen moderate solvatochrome Eigenschaften auf. Lediglich das Diethylamid **7f**, das in Methanol, Acetonitril und Benzol bei  $\lambda = 448$  nm emittiert, zeigt keine solche Solvatochromie. Die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln ist in den Tabellen 2.1 und 2.2 dargestellt (V-33, V-34).

**Tabelle 2.1.** Absorptions- und Emissionsmaxima der Anthracenderivate **7c**, **7d** und **7f** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungs- mittel	<b>7c</b>		<b>7d</b>		<b>7f</b>		<b>7i</b>					
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, c}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, c}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, c}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>			
Cyclo- hexan	-	-	-	399	3.67	425, 451 (0.68)	-	-	-	-	-	
Benzol	402	3.66	438, 459	402	3.71	437, 459 (0.57)	395	3.88	448	397	3.68	431
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	-	401	3.64	446 (0.64)	-	-	-	-	-	-
1-BuCN	-	-	-	399	3.59	447 (0.59)	-	-	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	403	3.62	456 (0.59)	-	-	-	-	-	-
MeCN	397	3.48	453	398	3.67	452 (0.46)	392	3.73	448	394	3.64	442
MeOH	397	3.63	462	398	3.69	460 (0.47)	392	3.60	448	397	3.38	449

<sup>a</sup> In nm; <sup>b</sup> Maximum mit größter Wellenlänge; <sup>c</sup>  $c = 10^{-4}$  M; <sup>c</sup>  $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm; <sup>d</sup> bestimmt relativ zu Chininsulfat in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

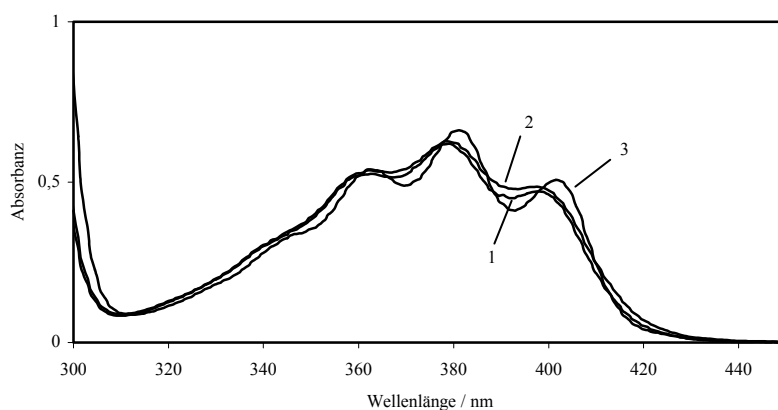
## Anthracene

Die Absorptionsmaxima zeigen mit bis zu 6 nm nur geringfügige Verschiebungen in den untersuchten Lösungsmitteln. Einzig das Absorptionsmaximum von Anthracenderivat **7k** verschiebt sich von 363 nm in Methanol bzw. Acetonitril zu 385 nm in DMF. Die Bandenstruktur verändert sich in den unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht signifikant (Abbildung 2.3).

**Tabelle 2.2.** Absorptions- und Emissionsmaxima der Anthracenderivate **7g-k** in verschiedenen Lösungsmitteln.

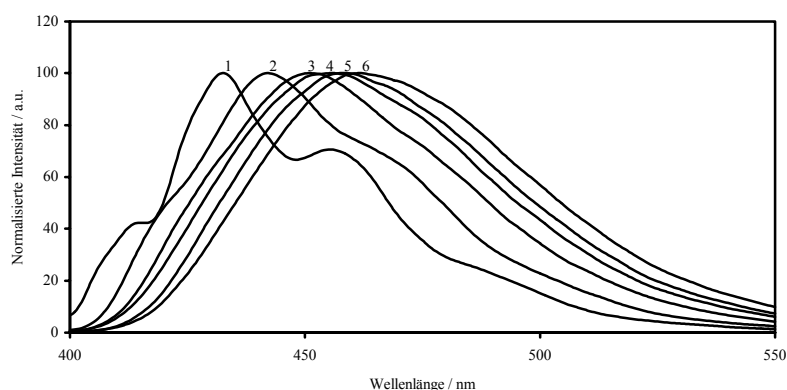
Lösungs- mittel	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, c}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>	<b>7g</b>			<b>7h</b>			<b>7j</b>			<b>7k</b>		
				$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, c}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, c}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, e}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a, b}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{a, f}}$ ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) <sup>d</sup>
Cyclo- hexan	404	4.05	433, 456	-	-	-	398	3.73	451 (0.26)	-	-	-			
Toluol	-	-	-	395	3.60	430 (0.43)	-	-	-	-	-	-			
Benzol	407	3.99	442 (0.43)	396	3.66	430	402	3.72	434 (0.28)	370	4.15	434			
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	406	3.97	452 (0.44)	395	3.64	438 (0.49)	401	3.69	438 (0.26)	364	4.21	438, 556			
Pyridin	-	-	-	-	-	-	404	3.73	439 (0.30)	369	4.14	439			
1-BuCN	405	3.97	453 (0.48)	394	3.63	435 (0.42)	-	-	-	-	-	-			
DMF	407	3.97	458 (0.45)	396	3.64	441 (0.50)	-	-	-	385	3.62	441			
DMSO	409	3.97	461 (0.43)	397	3.64	444 (0.58)	404	3.70	444 (0.34)	369	4.14	444			
MeCN	404	3.95	456 (0.45)	392	3.59	439 (0.42)	398	3.67	438 (0.29)	363	4.19	434			
AcOH	-	-	-	-	-	-	399	3.84	547 (0.01)	-	-	-			
MeOH	403	4.01	462 (0.43)	395	3.61	444 (0.48)	398	3.70	440 (0.28)	363	3.94	440			

<sup>a</sup> In nm; <sup>b</sup> Maximum mit größter Wellenlänge; <sup>c</sup>  $c = 10^{-4}$  M; <sup>c</sup>  $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm; <sup>d</sup> bestimmt relativ zu Chininsulfat in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, beim Anthracenderivat **7k** konnten aufgrund der schwachen Fluoreszenz keine Quantenausbeuten bestimmt werden; <sup>e</sup>  $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm; <sup>f</sup>  $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  nm.



**Abbildung 2.3.** Absorptionsspektren des Neopentoxyesters **7d** ( $c = 10^{-4}$  M) in verschiedenen Lösungsmitteln. 1: Acetonitril, 2: Methanol, 3: Benzol.

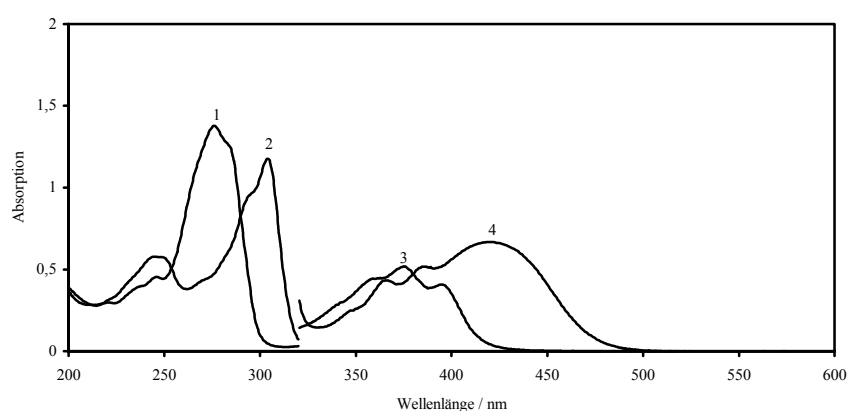
Generell sind die Fluoreszenzmaxima der Anthracenderivate mit steigender Solvenspolarität bathochrom verschoben. Zudem treten in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril breite, unstrukturierte Banden mit einem Maximum auf, während in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Cyclohexan zusätzliche Maxima und/oder Schultern zu beobachten sind. Dies ist exemplarisch am Beispiel des Benzoxazols **7g** in Abbildung 2.4 dargestellt. Beim methylierten Anthracenderivat **7k** war in Dichlormethan im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Anthracenen neben dem Fluoreszenzmaximum bei  $\lambda = 438$  nm ein zweites Maximum bei  $\lambda = 556$  nm von etwa gleicher Intensität zu beobachten (Abbildung 2.5).



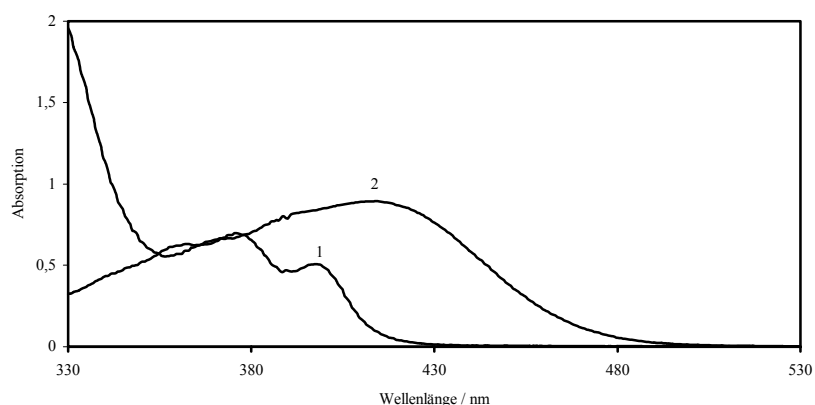
**Abbildung 2.4.** Normalisierte Fluoreszenzspektren des 2-[2'-(6'-Methoxyanthracenyl)]-benzoxazols (**7g**) ( $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm) in verschiedenen Lösungsmitteln. 1: Cyclohexan, 2: Benzol, 3: Dichlormethan, 4: Acetonitril, 5: DMF, 6: Methanol.

### 2.2.2.2 Einfluss des pH-Werts auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften (V-35)

Die Absorptionsspektren der Oxazolinderivate **7h** und **7i** veränderten sich bei Säurezugabe signifikant. Es trat eine neue breite Bande bei etwa 419 nm auf, die beim Neutralisieren der Lösung wieder verschwand (Abbildung 2.6). Das Pyridylanthracen **7j** zeigte das gleiche Verhalten wie die Oxazolinderivate **7h** und **7i**, d.h. es trat beim Ansäuern der methanolischen Lösung eine neue breite Bande bei etwa 414 nm auf (Abbildung 2.6). Das Ansäuern des Benzoxazols **7g** in methanolischer Lösung zeigte keine solchen Effekte im Absorptionsspektrum.



**Abbildung 2.5.** Absorptionsspektren des Oxazolins **7h** in Methanol; 1:  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  M; 2:  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  M, angesäuert mit 0.5 M HCl; 3:  $c = 10^{-4}$  M; 4:  $c = 10^{-4}$  M, angesäuert mit 0.5 M HCl.



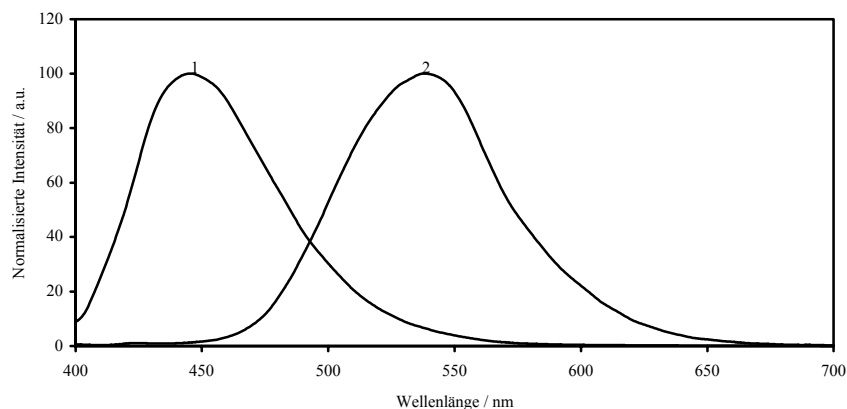
**Abbildung 2.6.** Absorptionsspektren des Pyridylanthracens **7j** in Methanol; 1:  $c = 10^{-4}$  M; 2:  $c = 10^{-4}$  M, angesäuert mit 0.5 M HCl.

Die Fluoreszenzspektren der Oxazolinderivate **7h** und **7i** zeigten ebenfalls eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit. So wurde das Emissionsmaximum des Dimethyloxazolins **7h** bei  $\lambda = 444$  nm beim leichten Ansäuern ( $\text{pH} = 3$ ) in methanolischer Lösung signifikant gelöscht (90%). Darüber hinaus trat ein neues Maximum bei  $\lambda = 540$  nm auf. Weitere Zugabe von Säure führte zum vollständigen Verschwinden der Fluoreszenzbande bei  $\lambda = 444$  nm (Abbildung 2.8). Dieser Effekt ist schon mit bloßem Auge sehr deutlich zu sehen (Abbildung 2.7).

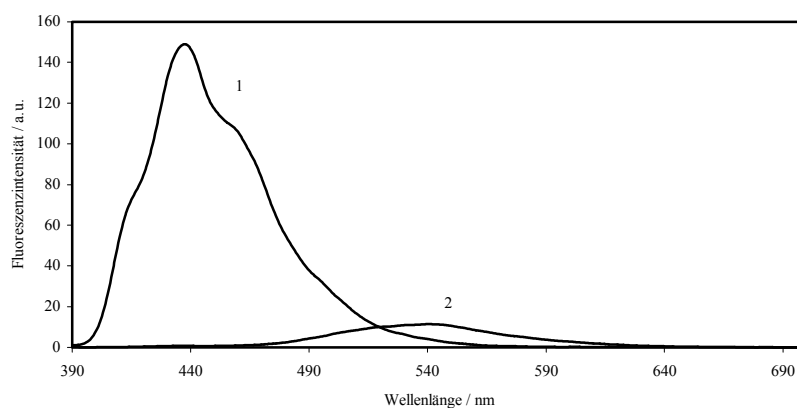


**Abbildung 2.7.** Fluoreszenz des Oxazolins **7h** ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 366$  nm) in methanolischer Lösung (A), nach Zugabe von Silberkationen (B) und nach Zugabe von 0.5 M HCl (C)

Ebenso verhält sich das Phenyloxazolin **7i**, das nach Säurezugabe ein neues Emissionsmaximum bei  $\lambda = 540$  nm zeigt während das ursprüngliche Maximum bei  $\lambda = 448$  nm verschwindet. Durch Neutralisation der Lösungen wurden die ursprünglichen Emissionsbanden unter Verschwinden der langwelligeren Maxima zurückerhalten. Das protonierte Oxazolin **7h-H** zersetzte sich allerdings langsam bei Raumtemperatur. Schon nach 24 h ist das Fluoreszenzspektrum deutlich verändert und zeigt eine verbreiterte Emissionsbande geringerer Intensität. Das Ansäuern des Benzoxazolins **7g** in methanolischer Lösung zeigte keine solchen Effekte in der Emission. Bei Säurezugabe zum Pyridylanthracen **7j** wurde die Fluoreszenz in methanolischer Lösung nahezu vollständig gelöscht. In Chloroform hingegen wurde unter vollständigem Verschwinden der Emissionsbande bei  $\lambda = 438$  nm eine neue Bande bei  $\lambda = 541$  nm beobachtet, die allerdings sehr geringe Intensität aufwies (weniger als 10% relativ zur ursprünglichen Intensität, Abbildung 2.9).



**Abbildung 2.8.** Normalisierte Fluoreszenzspektren des Oxazolins **7h** ( $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm) in Methanol (1) und in 0.5 M HCl in Methanol (2).

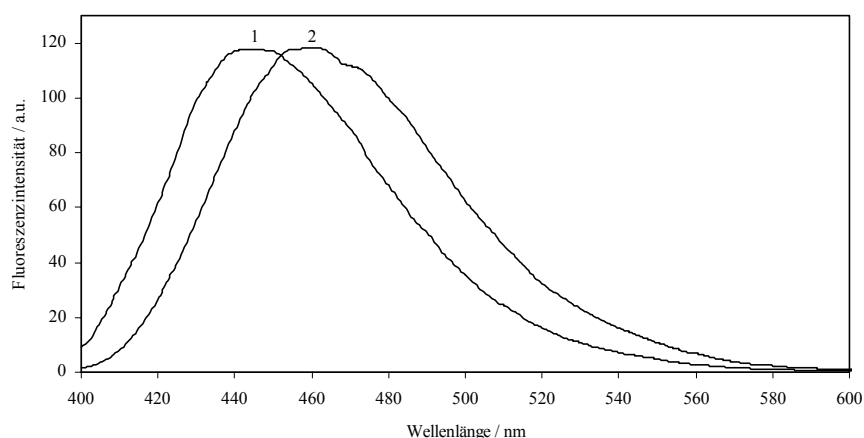


**Abbildung 2.9.** Relative Emission des Pyridylanthracens **7j** ( $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm) in Chloroform (1) und in 0.5 M HCl in Chloroform (2).

### 2.2.2.3 Einfluss von Metallionen auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften (V-36)

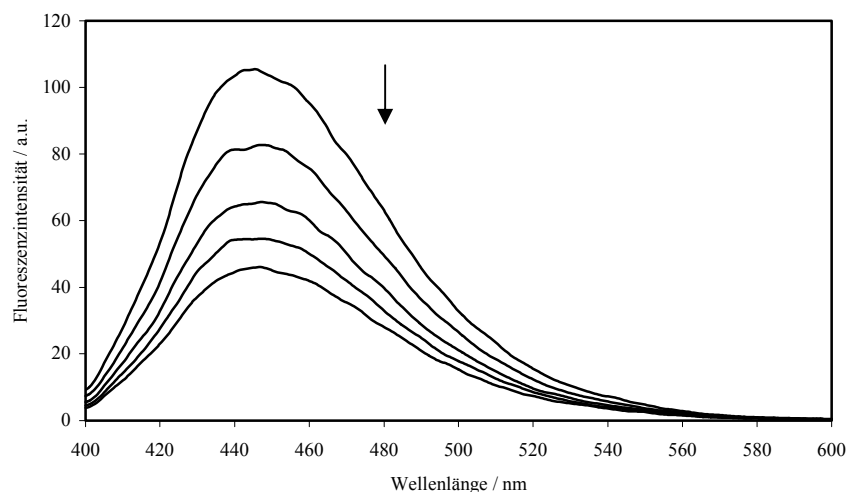
In methanolischer Lösung zeigen die Anthracenderivate bei Zugabe von Schwermetallkationen wie  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  unterschiedliches Verhalten bezüglich der Verschiebung der Maxima sowie der Fluoreszenzlöschung. Bei der Zugabe von Silberkationen zum Dimethyloxazolin **7h** wurde eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums um 16 nm ohne Fluoreszenzlöschung beobachtet (Abbildung 2.10). Durch Zugabe einer äquimolaren Menge EDTA-Lösung wurde dieser Effekt wieder rückgängig gemacht. Die Zugabe von  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  bewirkte keine Verschiebung des Maximums, löschte aber

die Fluoreszenzintensität im Fall von  $\text{Hg}^{2+}$  relativ stark (Abbildung 2.11). Das Phenyloxazolin **7i** zeigte ebenfalls eine Rotverschiebung der Fluoreszenz um 16 nm bei Zugabe von Silberionen, wobei allerdings die Intensität um 15% gelöscht wurde. Das Benzoxazol **7g** zeigte bei Zugabe von Silberkationen eine Verschiebung des Emissionsmaximums um 12 nm, die mit einer relativ starken Fluoreszenzlöschung einhergeht. Mit  $\text{Cd}^{2+}$  zeigte sich kein Effekt,  $\text{Hg}^{2+}$  löschte die Fluoreszenz hingegen recht stark. Das Anthracenderivat **7a**, wie auch unsubstituiertes Anthracen **7m**, zeigte in Kontrollexperimenten zwar einen deutlichen Rückgang der Fluoreszenzintensität bei der Zugabe von Schwermetallkationen, es wurde aber keine Rotverschiebung der Emissionsbande beobachtet (Abbildung 2.12). Die Fluoreszenz des Pyridylanthracens **7j** wurde bei Zugabe von  $\text{Ag}^+$  relativ stark gelöscht (um etwa 75%), und das Emissionsmaximum wurde leicht um 5 nm rotverschoben. Mit  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  wurde nur eine leichte Fluoreszenzlöschung beobachtet, während mit  $\text{Hg}^{2+}$  eine relativ starke Löschung (50%) auftrat.

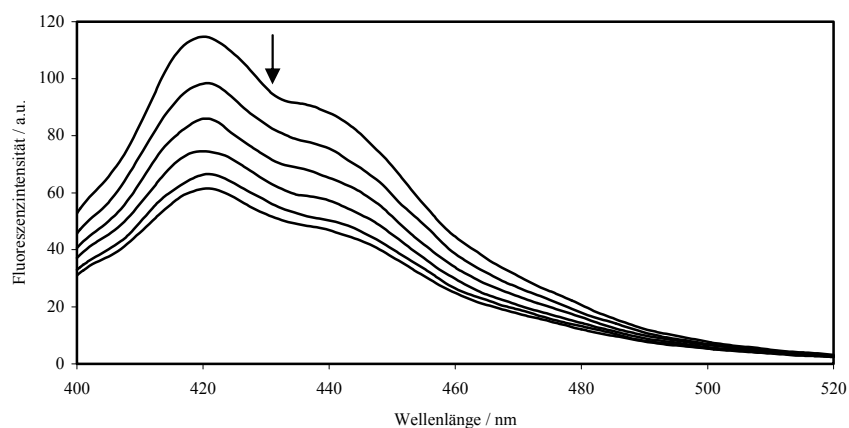


**Abbildung 2.10.** Relative Emission des Oxazolins **7h** ( $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm) in Methanol (1) und nach Zugabe von Silberkationen (2).





**Abbildung 2.11.** Emission des Oxazolins **7h** ( $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm) in Methanol bei Zugabe von Quecksilberkationen.



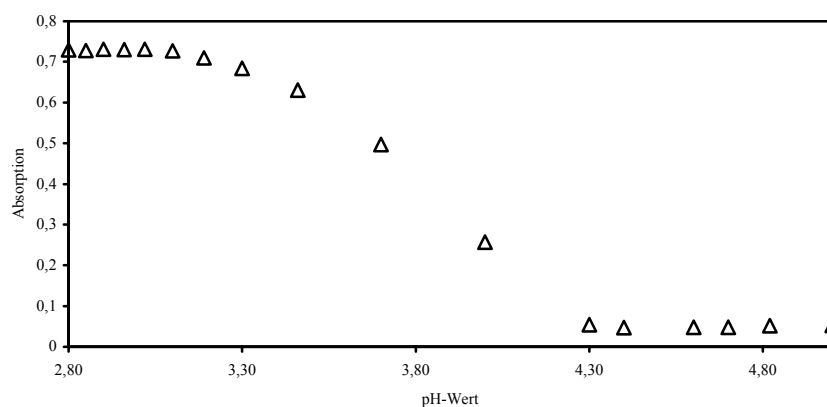
**Abbildung 2.12.** Emission von 2-Methoxy-6-methylantracen (**7a**) ( $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm) in Methanol bei Zugabe von Silberkationen.

#### 2.2.2.4 Wechselwirkung der chiralen Oxazoline mit chiralen Säuren (V-37)

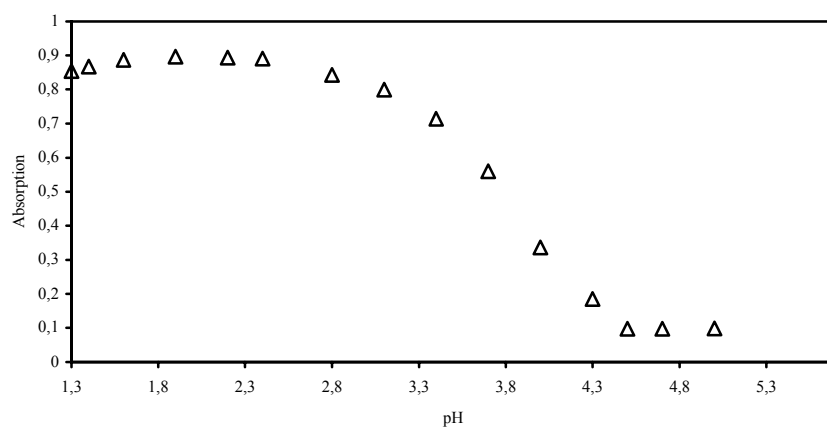
##### *Spektrophotometrische Bestimmung der $pK_S$ -Werte des Oxazolins **7i** und des Pyridylanthracens **7j***

Zunächst wurde durch eine Säure-Base-Titration spektrophotometrisch der  $pK_S$ -Wert des Oxazolins **7i** und des Pyridylanthracens **7j** abgeschätzt, um ausreichend starke chirale Säuren zur Protonierung des Oxazolin-Stickstoffs auswählen zu können (V-37). Durch die UV-

Titration einer methanolischen Lösung des Phenyloxazolins **7i** mit Salzsäure und anschließende Auftragung der Absorption gegen den pH-Wert der Lösung wurde der  $pK_S$ -Wert von **7i** zu  $pK_S \approx 3.8$  bestimmt (Abbildung 2.13). Nach derselben Methode wurde als Vergleich zum Phenyloxazolins **7i** der  $pK_S$ -Wert des Pyridylanthracens **7j** zu  $pK_S \approx 3.8$  bestimmt (Abbildung 2.14).



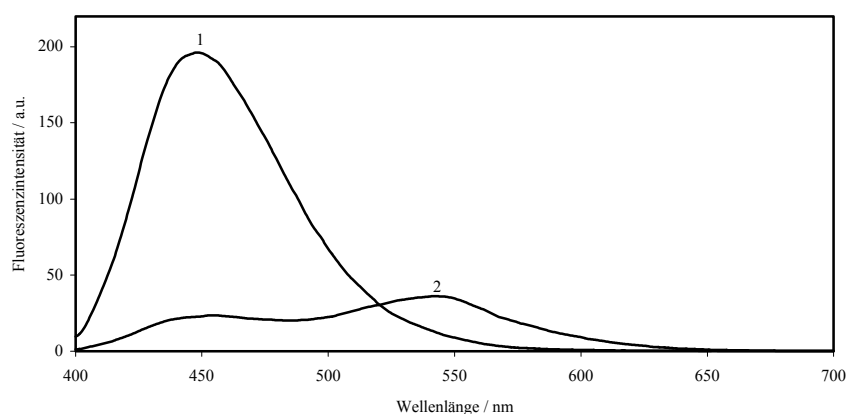
**Abbildung 2.13.** Spektrophotometrische Titration von HCl zu **7i**; Absorption bei  $\lambda = 423$  nm ( $c(\mathbf{7i}) = 10^{-4}$  M).



**Abbildung 2.14** Spektrophotometrische Titration von HCl zu **7j**; Absorption bei  $\lambda = 414$  nm ( $c(\mathbf{7j}) = 10^{-4}$  M).

*Titrationen der Phenyloxazoline **R-7i** und **S-7i** mit chiralen Säuren (V-38)*

Die enantiomeren Phenyloxazoline **R-7i** und **S-7i** wurden mit *S*-Ketopinsäure, *S*-Mandelsäure, *S*-Camphersulfonsäure und *L*-Weinsäure in unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Acetonitril und Dichlormethan titriert. Bei Zugabe von relativ konzentrierter Camphersulfonsäurelösung (0.2 M in Acetonitril) zum Phenyloxazolin zeigte sich unter starker Fluoreszenzlöschung eine deutliche Rotverschiebung des Emissionsmaximums von  $\lambda = 449$  nm nach  $\lambda = 540$  nm (Abbildung 2.15).



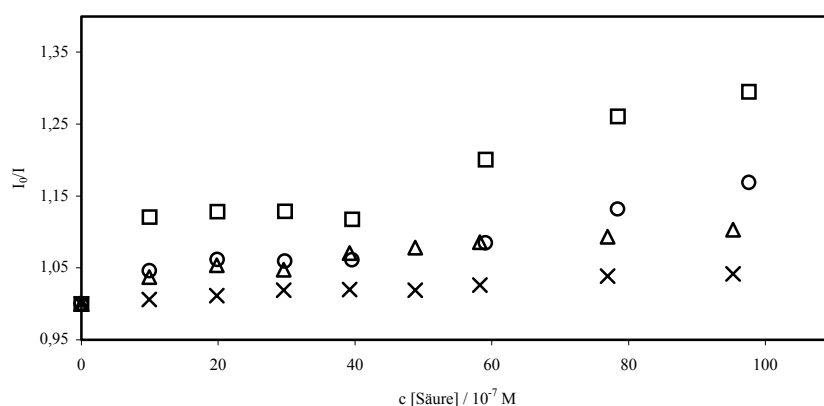
**Abbildung 2.15.** Fluoreszenzspektren des Oxazolins **7i** ( $c = 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm) in Methanol (1) und nach Zugabe von konz. Camphersulfonsäure (2).

Entsprechende Verschiebungen der Emissionsmaxima des Phenyloxazolins zeigten sich auch mit den anderen verwendeten Säuren. Um einen Unterschied in der Fluoreszenzlöschung des Emissionsmaximums bei  $\lambda = 449$  nm der beiden Enantiomere **R-7i** und **S-7i** durch die Säurezugabe festzustellen und zu quantifizieren, wurden für die spektrofluorimetrischen Titrations der Phenyloxazoline die relativen Intensitäten  $I_0/I$  gegen die Säure-Konzentration aufgetragen (Stern-Volmer-Plots). Der im idealen Fall lineare Abschnitt dieser Stern-Volmer-Auftragungen sollte dazu genutzt werden, um die Stern-Volmer-Konstante  $K_{\text{SV}}$  zu bestimmen.

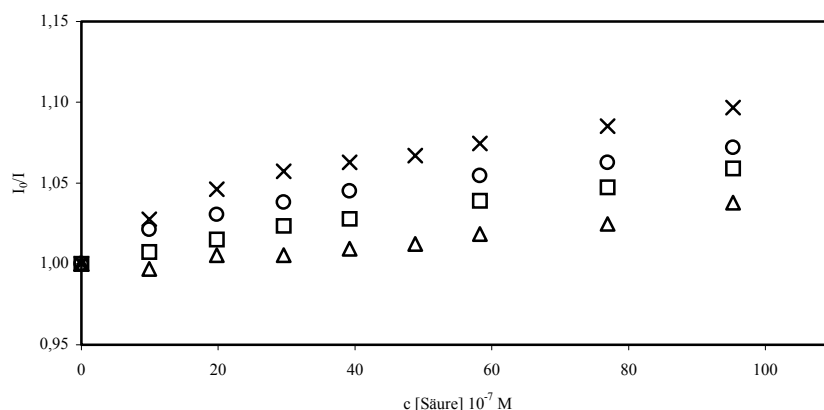
Allerdings erwies sich relativ hohe Konzentration der Säuren, die für die signifikante Verschiebung des Emissionsmaximums notwendig war, als zu groß, um durch Stern-Volmer-Auftragungen zu sinnvollen Ergebnissen zu kommen. Selbst mit  $2 \cdot 10^{-3}$  M Säurelösungen wurden keine linearen Bereiche in den Stern-Volmer-Plots erhalten. In diesen Konzentrationsbereichen trat eine Sättigung der Phenyloxazoline mit den Säuren ein (Sättigungskurven in der Stern-Volmer-Auftragung). Mit  $2 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen der Säuren in Acetonitril wurden schließlich Titrations der Phenyloxazoline in Acetonitril und Dichlormethan durchgeführt, die zu annähernd linearen Bereichen in den Stern-Volmer-Auftragungen führten

(Abbildungen 2.16 und 2.17). Es wurde allerdings kein signifikanter Unterschied zwischen den Steigungen der linearen Ausgleichsgeraden der beiden untersuchten Enantiomere **R-7i** und **S-7i** beobachtet. Die Stern-Volmer-Konstanten liegen im Bereich  $K_{SV} = 4\text{--}7 \cdot 10^4$ .

Es wurde versucht, die relativ schwache Fluoreszenzlöschung in Acetonitril durch Verwendung eines unpolaren Lösungsmittelgemisches (größere Anteile an Dichlormethan) zu steigern. Unter diesen Bedingungen sollten die Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zwischen der chiralen Säure und dem Phenyloxazolin deutlich ausgeprägter sein.<sup>9b</sup> Allerdings zeigten sich recht schnell die Grenzen der Löslichkeit der Säuren in Dichlormethan auf. So fiel beispielsweise die Weinsäure in reinem Dichlormethan sofort aus.



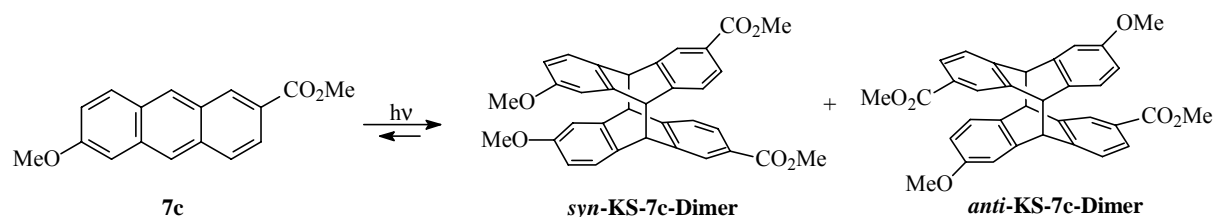
**Abbildung 2.16.** Stern-Volmer-Auftragungen der Titrations von **R-7i** (x) und **S-7i** ( $\Delta$ ) mit *S*-Mandelsäure und von **R-7i** (o) und **S-7i** ( $\square$ ) mit *S*-Camphersulfonsäure in Acetonitril ( $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$ ).



**Abbildung 2.17.** Stern-Volmer-Auftragungen von **R-7i** (o) und **S-7i** ( $\square$ ) mit *S*-Ketopinsäure und von **R-7i** (x) und **S-7i** ( $\Delta$ ) mit *L*-Weinsäure ( $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$ ).

### 2.2.3 Photodimerisierungen der Anthracenderivate

Die Anthracenderivate **7c** und **7d** wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (DMSO, Benzol, Acetonitril) bei unterschiedlichen Wellenlängen bestrahlt (V-32). Die Produktverhältnisse wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des Photolysats über die Integration der Brückenkopf-Protonen ( $\delta = 4.75/4.80$ , AB System,  $J = 11$  Hz) bestimmt.



Schema 2.9.

Die Photoreaktion des Methylesters bei  $\lambda > 300$  nm in Benzol ergab selektiv das Photodimer **anti-KS-7-Dimer**, bei Wellenlängen von  $\lambda > 385$  nm wurde sowohl das **anti-KS-7-Dimer** als auch das **syn-KS-7-Dimer** gebildet. Bei der Bestrahlung von **7c** über 8 h in DMSO entstanden ebenfalls die beiden Dimere **anti-KS-7-Dimer** und **syn-KS-7-Dimer** (Tabelle 2.3). Die Bestrahlung bei  $\lambda > 395$  nm ergab einen wesentlich größeren Umsatz (81%) der Photoreaktion als bei  $\lambda > 305$  nm (37%). In Acetonitril wurde die Photodimerisierung von **7c** bei Wellenlängen von  $\lambda > 320$  nm und  $\lambda > 335$  nm untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Es überwog in den ersten Minuten der Photoreaktion leicht das **anti-KS-7c-Dimer**, mit fortlaufender Reaktionsdauer aber dreht sich das Verhältnis von **syn-** zu **anti-KS-7c-Dimer** um. Nach 30 min nahm der Umsatz der Photodimerisierung durch langsame Zersetzung der Dimere wieder ab. Nach 120 min war der Überschuss an **syn-KS-7c-Dimer** am größten, und nach 5 h hatten sich die Dimere vollständig zersetzt.

**Tabelle 2.3.** Zeitabhängige Photodimerisierung des Methylesters **7c** in Acetonitril bei unterschiedlichen Wellenlängen.

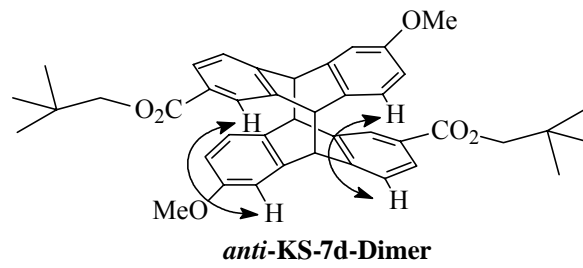
Lösungsmittel	$\lambda$ [nm]	Zeit [min]	Umsatz [%] <sup>a</sup>	<i>syn</i> -ht : <i>anti</i> -ht
[D <sub>3</sub> ]Acetonitril	> 320	10	53	1 : 1.4
		30	62	1.6 : 1
		60	48	3.7 : 1
		90	41	4.0 : 1
		120	32	5.8 : 1
		150	15	2.3 : 1
		180	20	4.7 : 1
		210	9	3.7 : 1
		300	<5	-
	> 335	10	57	1 : 1.3
		30	65	1.6 : 1
		60	53	3.3 : 1
		90	52	5.2 : 1
		120	43	5.2 : 1
		150	42	2.3 : 1
[D <sub>6</sub> ]DMSO	> 305	480	37	n.b.
	> 395	480	81	n.b.

<sup>a</sup> Bestimmt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Integralen der Brückenkopfprotonen, Fehler:  $\pm 5$  % der angegebenen Werte. n.b.: nicht bestimmt.

Bei den Photoreaktionen mit dem Neopentylester **7d** entstanden komplexere Produktgemische. Eine eindeutige Zuordnung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Gemische zu bestimmten Strukturen war nicht möglich. Durch chromatographische Auftrennung der Produkte der Photodimerisierung ließ sich eines der Dimere in einer Ausbeute von 20% isolieren. Die Struktur wurde mittels NOE-Experimenten aufgeklärt. Danach handelt es sich um das ***anti*-KS-7d-Dimer**. Die Struktur des Photoprodukts wurde durch zweidimensionale <sup>1</sup>H-NMR-Experimente aufgeklärt. So zeigen sich in einem ROESY-Experiment unter anderem schwache NOE-Wechselwirkungen (vgl. Pfeile) zwischen 4-H ( $\delta = 7.01$ ) und 8'-H ( $\delta = 6.83$ ) sowie zwischen 1-H ( $\delta = 7.60$ ) und 5'-H ( $\delta = 6.53$ ).

## Anthracene

---



Der Versuch der Photodimerisierung des Esters **7d** im Festkörper führte auch nach drei Tagen Bestrahlung zu keiner Reaktion.

## 2.3 Diskussion

### 2.3.1 Photophysikalische Eigenschaften

#### *Quantenausbeuten*

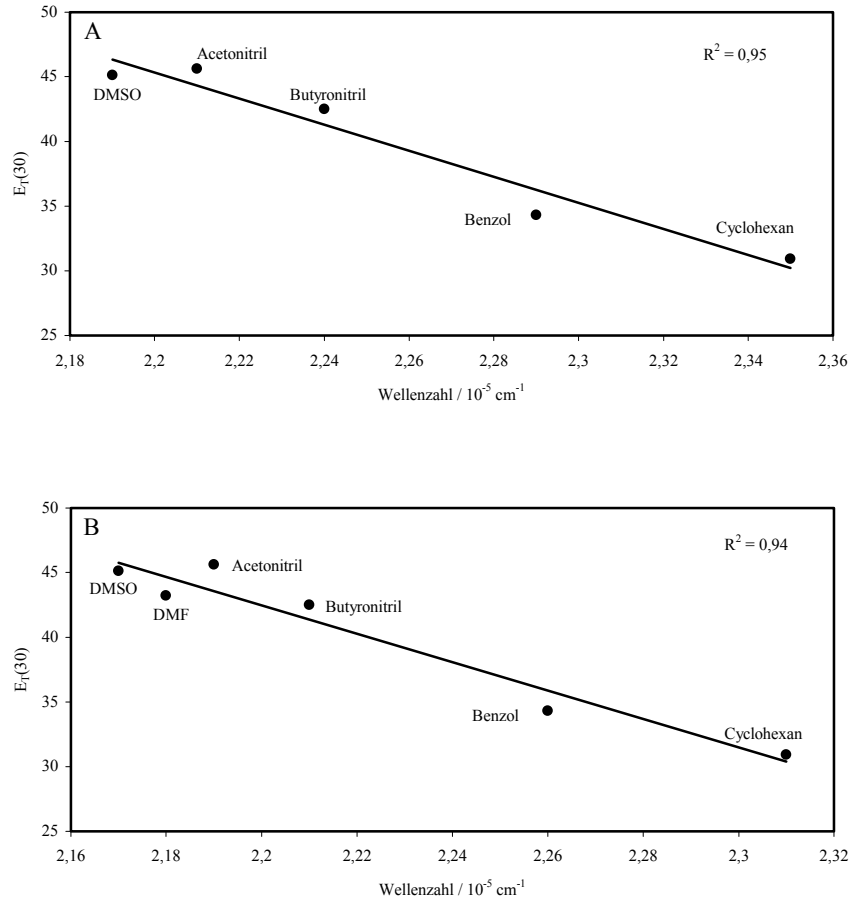
Die Fluoreszenzquantenausbeuten der untersuchten Anthracenderivate liegen etwa im Bereich von 0.4 bis 0.6. Das Benzoxazol **7g** und das Oxazolin **7h** zeigen keine signifikanten Unterschiede der Quantenausbeuten in den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Der Neopentylester **7d** hingegen weist in dem unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan seine größte Quantenausbeute (0.68) auf während sie im protischen polaren Methanol den kleinsten Wert erreicht (0.47). Die Quantenausbeute des Pyridylanthracens **7g** ist im Vergleich mit den anderen Anthracenderivaten relativ klein (0.26–0.30). Das methylierte Pyridinderivat **7k** zeigt nur eine sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeute, die so klein ist, dass sie nicht durch Vergleich mit dem Standard Chininsulfat bestimmt werden konnte. Hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der Protonierung des Pyridinderivats **7j**, die zur Löschung der Fluoreszenz führt.

#### *Solvatochromie*

Die Absorptionsmaxima zeigen eher geringfügige Verschiebungen in den untersuchten Lösungsmitteln. Die Bandenstruktur verändert sich in den unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht signifikant. Allerdings korreliert die Verschiebung bei allen Anthracenen nicht mit steigender Solvenspolarität. Das ist aus den Tabellen 2.1 und 2.2 ersichtlich, in denen die Lösungsmittel nach steigender Polarität ( $E_T(30)$ -Werte) geordnet sind.

Die Anthracenderivate zeigen mit Ausnahme des Diethylamids **7f**, das mit der Amid-Gruppe einen relativ schwachen Elektronenakzeptor trägt, eine deutliche Solvens-Abhängigkeit der Fluoreszenzmaxima. Es wurde für den Neopentylester **7d** sowie für das Benzoxazol **7g** eine gute Korrelation ( $R^2 = 0.95$  bzw.  $0.94$ ) der Rotverschiebung der Emissionsmaxima mit dem Polaritätsparameter  $E_T(30)^{7e}$  von aprotischen Lösungsmitteln gefunden (Abbildung 2.18). Protische Lösungsmittel wie Methanol passen wegen spezifischer Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen nicht in diese Korrelation.<sup>54</sup>





**Abbildung 2.18.** Korrelation der Emissionsmaxima vom Neopentylester **7d** (A) und vom Benzoxazol **7g** (B) mit den  $E_T(30)$ -Werten.

Es zeigte sich die allgemeine Tendenz, dass sich die Fluoreszenzmaxima mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu höheren Wellenlängen hin verschieben. Der erste angeregte Zustand  $S_1$  der Chromophore wird offensichtlich durch polarere Lösungsmittel stabilisiert. Er sollte ein größeres Dipolmoment besitzen als der Grundzustand, was durch einen photoinduzierten internen Ladungstransfer vom Elektronendonator zum -akzeptor zu erklären ist. Durch diese Stabilisierung des angeregten Zustands durch das polare Lösungsmittel wird dieser energetisch abgesenkt. Der relativ zum angeregten Zustand unpolare Grundzustand wird nicht signifikant durch das polare Lösungsmittel beeinflusst, sodass eine Absenkung der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand resultiert. Die Anregungsenergie sinkt, was sich in der Verschiebung des Emissionsmaximums zu größeren Wellenlängen hin beobachten lässt.

*Wechselwirkung mit Säure*

Die Oxazolinderivate **7h** und **7i** wie auch das Pyridylanthracen **7j** zeigen eine deutliche Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima bei Säurezugabe, was auf die Protonierung des Stickstoffs der Oxazoline bzw. des Pyridins zurückzuführen ist. Die protonierte Form **7h-H**, **7i-H** bzw. **7j-H** wirkt als wesentlich stärkerer Akzeptor als die unprotonierte Form, wodurch die elektronischen Eigenschaften des Moleküls verändert werden und ein sehr viel ausgeprägteres Donor-Akzeptor-System vorliegt. Die Fluoreszenz des protonierten **7j-H** wird allerdings in den meisten untersuchten Lösungsmitteln gelöscht, wahrscheinlich durch Verlust der Anregungsenergie durch Protonenabspaltung.

Durch Neutralisation wurde wieder die ursprüngliche Absorption bzw. Emission der Anthracenderivate erhalten. Besondere Bedeutung findet die Tatsache, dass die Emissionsbanden der protonierten und unprotonierten Form des Oxazolins **7h** im kurz- (400–450 nm) sowie im langwelligen (600–650 nm) Bereich nicht überlappen, sodass fluoreszenzspektroskopisch eindeutig die Information erhalten werden kann, ob die protonierte oder die unprotonierte Spezies vorliegt. Damit ist die Voraussetzung für eine Anwendung in der Datenspeicherung und -verarbeitung auf molekularer Ebene gegeben. Einzig die Säurelabilität der Oxazolin-Gruppe (säurekatalysierte Öffnung des Oxazolinrings) stellt hier einen wirklichen Nachteil für eine Anwendung als molekularer Schalter dar. Das Pyridylanthracen **7j** ist in diesem Punkt deutlich vorteilhafter, da der Pyridylsubstituent wesentlich säurestabiler ist.

Das Benzoxazol **7g** zeigt in seinen Absorptions- und Emissionsspektren keine Veränderung bei Säurezugabe; d.h. dass **7g** unter den gegebenen Bedingungen nicht durch Salzsäure protoniert wird. Benzoxazole sind ähnlich wie Oxazole relativ schwache Basen, die einen kleineren  $pK_S$ -Wert besitzen als die Oxazoline und somit nicht so leicht protoniert werden wie diese.

*Wechselwirkung mit Metallionen*

Das Dimethyloxazolin **7h** zeigt bei der Zugabe von Silberkationen eine reversible bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 16 nm, ohne dabei an Fluoreszenzintensität zu verlieren. Damit bietet sich dieses Anthracenderivat als Sensor für Silberionen an. Die Rotverschiebung resultiert aus der Komplexierung des Silberions durch das Oxazolin-Stickstoffatom und der daraus folgenden Verstärkung der Akzeptorfunktion analog des Effekts bei Säurezugabe. Da bei der Zugabe von Silberkationen zu den Anthracenderivaten **7a** wie auch **7m** zwar ein leichter Rückgang der Fluoreszenzintensität aber keine Rotverschiebung der Emissionsbande beobachtet wurde, kann ausgeschlossen werden, dass

die Rotverschiebung im Fall des Oxazolins **7h** ausschließlich auf Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen beruht. Da für die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums allerdings ein relativ großer Überschuss an Silberionen benötigt wird, darf vermutet werden, dass die Komplexierung zwischen dem Oxazolin-Stickstoffatom und dem Silberion relativ schwach ist. Das Benzoxazol **7g** zeigt bei Zugabe von Silberionen eine Rotverschiebung der Emission um 12 nm, die aber mit einer relativ starken Fluoreszenzlöschung einhergeht. Quecksilberionen hingegen zeigten sowohl beim Oxazolin **7h** wie auch beim Benzoxazol **7g** keine Verschiebung des Maximums, aber eine deutliche Löschung der Fluoreszenz. Das lässt darauf schließen, dass die Quecksilberionen nicht wie die Silberionen am Oxazolin- bzw. Benzoxazol-Stickstoffatom koordinieren, sondern eher mit dem aromatischen  $\pi$ -System der Anthracenderivate in Wechselwirkung treten. Die daraus resultierende Fluoreszenzlöschung ist auf den Schweratomeffekt zurückzuführen.<sup>55</sup> Diese Vermutung wird durch die gleiche Beobachtung der Fluoreszenzlöschung bei der Zugabe von Quecksilberionen zu den Anthracenderivaten **7a** wie auch **7m**, die keine entsprechende Akzeptorgruppe tragen, untermauert.

#### *Wechselwirkung der chiralen Oxazoline mit chiralen Säuren*

Die Ergebnisse der Zugabe von *S*-Ketopinsäure, *S*-Mandelsäure, *S*-Camphersulfonsäure und *L*-Weinsäure zu den chiralen Phenyloxazolinenantomeren **R-7i** und **S-7i** lassen leider keine eindeutige chirale Differenzierung erkennen. Zudem sind die resultierenden Steigungen der Stern-Volmer-Auftragungen relativ klein, d.h. die verwendeten Säuren vermögen die Fluoreszenz der Phenyloxazoline nur schwach zu löschen. Prinzipiell werden die Phenyloxazoline zwar von diesen Säuren protoniert, aber sobald größere Säurekonzentrationen ( $c > 2 \cdot 10^{-4}$  M) zum Titrieren verwendet wurden, zeigten sich Sättigungskurven in den Stern-Volmer-Plots. Im Vergleich dazu wurden mit Systemen anderer Arbeitsgruppen leichte bis deutliche Unterschiede in der chiralen Erkennung gefunden. So erreichten Pu *et al.*<sup>9b</sup> mit einem Phenylenethynylen-basierten Dendrimer einen Unterschied in der Fluoreszenzlöschung durch chirale Aminoalkohole um den Faktor 1.18. Irie *et al.*<sup>56</sup> konnten beim Löschen der Fluoreszenz von (R)-(-)-1,1'-Binaphthyl mit chiralen Phenyethylaminderivaten einen Unterschied um den Faktor 1.9 feststellen. In den Arbeiten von Pu *et al.*<sup>57</sup> gelang die Entwicklung eines enantioselektiven Fluoreszenzsensors für Mandelsäure, der durch *S*-Mandelsäure im Vergleich zu *R*-Mandelsäure eine 2.5fache Intensitätserhöhung der Fluoreszenz erfährt.

### 2.3.2 Photochemische Eigenschaften

Während bei der Photodimerisierung von 2-Alkoxyanthracenen sowie 1- und 2-Anthracencarbonsäure in Lösung alle vier möglichen regioisomeren Dimere entstehen,<sup>58</sup> führt die Photodimerisierung des Donor-Akzeptor-substituierten Anthracenderivats **7c** regioselektiv nur zu den Kopf-Schwanz-Dimeren. Diese Regioselektivität kann nicht durch sterische Wechselwirkungen erklärt werden, sondern ist vermutlich auf die synergistischen elektronischen Effekte der  $\pi$ -konjugierten Donor- und Akzeptor-Substituenten zurückzuführen. Solch ein Synergismus wurde schon bei der exklusiven KS-Dimer-Bildung eines Acridiniumsalzes beobachtet.<sup>59</sup> Das Anthracenderivat **7c** zeigt damit das gleiche Verhalten wie die 6-Methoxy-anthracen-2-carbonsäure, an der zum ersten Mal die Kopf-Schwanz-Selektivität bei der Photodimerisierung in Lösung beobachtet wurde.<sup>38</sup> Wenn man ausschließlich sterische Gründe bei der Bildung der Photodimere betrachtet, dann müsste eigentlich bevorzugt das **anti-KK-7c-Dimer** entstehen, bei dem die Substituenten den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen. Da die Bildung des **anti-KK-7c-Dimers** nicht beobachtet wurde, kann auch eine möglicherweise vorhandene elektrostatische Anziehung zwischen einem Methoxy-substituierten und einem Ester-substituierten Benzolring als Erklärung der Regioselektivität vernachlässigt werden. Die Dimerisierung der 6-Methoxy-anthracen-2-carbonsäure konnte weder durch die Betrachtung der Molekülorbitalkoeffizienten noch der Atomladungen erklärt werden. Diese Ergebnisse dürften auf das Anthracenderivat **7c** übertragbar sein. Ähnliche Beobachtungen wurden bei [2+2]-Photodimerisierungen einiger substituierter Alkene gemacht, deren bevorzugte Bildung von Kopf-Schwanz-Dimeren durch theoretische Studien mit einer konischen Durchdringung mit einem Energieminimum für die Kopf-Schwanz-Anordnung erklärt werden konnte.<sup>60</sup> Zudem wurde auf derselben theoretischen Basis mit dem Zwei-Elektronen-zwei-Orbitale-Modell ein KS-steuernder elektronischer Substituenteneinfluss aufgezeigt. Anhand dieses Modells war beispielsweise auch die Erklärung der bevorzugten Bildung von Kopf-Schwanz-Dimeren bei der Photodimerisierung von 9-substituierten Anthracenen möglich, ohne dafür sterische Gründe anzuführen.<sup>61</sup> Zur vollständigen Erklärung der hier erhaltenen Ergebnisse der Photodimerisierung von 2,6-disubstituierten Anthracenen ist jedoch noch weitere theoretische wie praktische Arbeit nötig.

Bei den ersten Untersuchungen zur Photodimerisierung des Methylesters **7c** zeigte sich eine relativ schlechte Löslichkeit der Photoprodukte. Neopentoxygruppen erhöhen die Löslichkeit von Triptycenderivaten im Vergleich zu Methoxygruppen.<sup>62</sup> Der Neopentylester **7d** und seine Photoprodukte sollten somit eine höhere Löslichkeit aufweisen, was sich auch experimentell

bestätigte. Die Photodimerisierung des Methylesters **7c** in Acetonitril zeigt im Gegensatz zur Reaktion in Benzol, bei der bei  $\lambda > 300$  nm selektiv das **anti-KS-7c-Dimer** entsteht, die bevorzugte Bildung von **syn-KS-7c-Dimer**. Aus den Daten der Bestrahlung von **7c** in DMSO bei  $\lambda > 305$  nm und  $\lambda > 395$  nm lässt sich folgern, dass die Bestrahlung bei  $\lambda > 305$  nm zur Cycloreversion der Dimere führt.

Eine mögliche Erklärung für die selektive Cycloreversion des **syn-KS-7c-Dimer** in Benzol liefert die folgende Überlegung. Durch photoinduzierten Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor im angeregten Zustand entstehen die beiden angeregten Dimere **anti-** und **syn-KS-7c-Dimer\*** (Abbildung 2.19). Bedenkt man, dass Radikalkationen von Anthracendimeren einer schnellen Cycloreversion unterliegen,<sup>63</sup> und vergleicht die beiden angeregten Dimere, so fällt auf, dass das **syn-KS-7c-Dimer** eher einer Cycloreversion unterliegt. Durch die räumliche Nähe von Donor und Akzeptor im **anti-KS-7c-Dimer** wird zwar möglicherweise auch die photoinduzierte Elektronenübertragung unter Ausbildung des entsprechenden Radikationenpaares zunächst begünstigt. Doch genauso wird natürlich der Rückelektronentransfer zum ungeladenen Zustand begünstigt. Damit könnte es zu einer Relaxation des angeregten Dimers kommen, bevor es in die Monomere zerfällt. Das ist aus elektronischen und sterischen Gründen beim **syn-KS-7c-Dimer** nicht möglich, da die Radikationen weit voneinander entfernt an den gegenüberliegenden Enden der Moleküle liegen. Das einmal gebildete Radikationenpaar kann nicht relaxieren, sondern zerfällt in die Monomere.

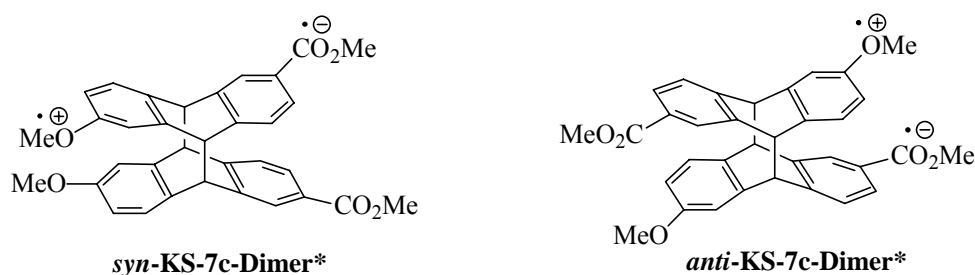
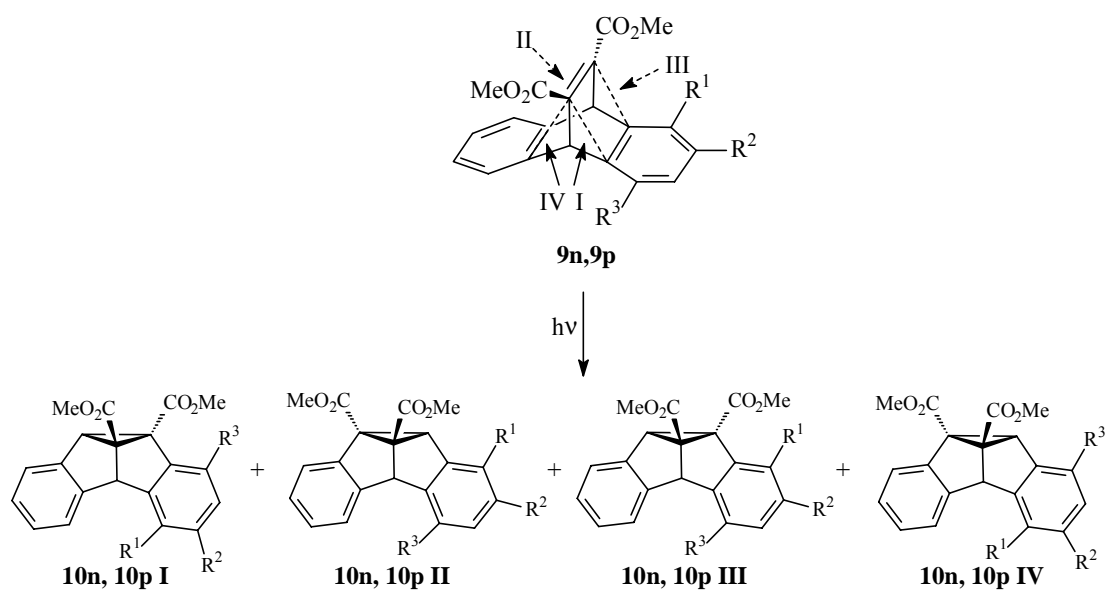


Abbildung 2.19.

### 3 Ethenoanthracene

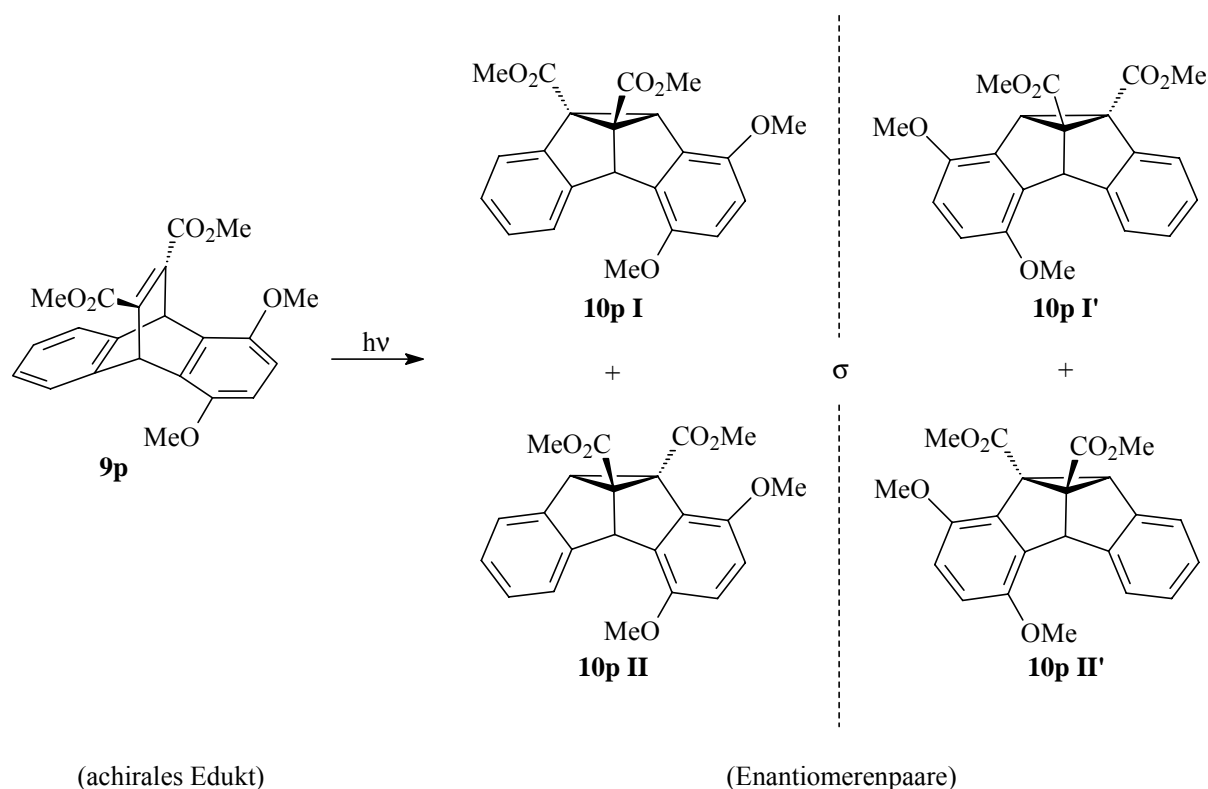
#### 3.1 Problemstellung

Die Untersuchung des elektronischen Substituenteneinflusses auf den Verlauf von Photoreaktionen ist ein intensiv untersuchtes Gebiet der organischen Photochemie. Beispielsweise haben sich zur Diskussion der Stereo- und Regioselektivität bei der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung<sup>64</sup> Benzo-annelierte Barrelenderivate (Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien)<sup>65</sup> und Norbornadienderivate (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)<sup>37</sup> als geeignete Modellsysteme bewährt. Im Rahmen von Studien über kooperative Effekte elektronenschiebender und -ziehender Substituenten bei ausgewählten Photoreaktionen<sup>66</sup> sollte die Reaktivität der Donor-Akzeptor-substituierten Dibenzobarrelene (9,10-Dihydro-9,10-ethenoanthracene) **9a**, **9c** und **9m-q** untersucht werden. Bei der photoinduzierten Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung des triplettangeregten symmetrischen Dibenzobarrelens **9m II** (Schema 1.8) entsteht aus Symmetriegründen nur ein einziges Dibenzosemibullvalen. Hingegen können bei Derivaten, die am Aromaten substituiert sind, mehrere Regioisomere gebildet werden, da die zu Anfang der Umlagerung erfolgende Vinyl-Benzo-Verbrückung an vier verschiedenen Positionen (I bis IV in Schema 3.1) des Edukts erfolgen kann. Symmetrisch am Benzolring substituierte Dibenzobarrelene wie **9p** ( $R^1 = R^3 = \text{OMe}$ ;  $R^2 = \text{H}$ ), die eine Spiegelebene aufweisen, können sich bei Bestrahlung in zwei verschiedene Photoprodukte umlagern. Unsymmetrisch am Benzolring substituierte Dibenzobarrelene wie **9n** ( $R^1 = R^3 = \text{H}$ ;  $R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ ) können bei Bestrahlung formal vier verschiedene Regioisomere ergeben.



**Schema 3.1.** Mögliche Vinyl-Benzo-Verbrückungen und resultierende Photoprodukte bei der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung.

Weiterhin ist erwähnenswert, dass sowohl die achiralen symmetrisch substituierten als auch die chiralen unsymmetrisch substituierten Dibenzobarrelene bei der Photolyse chirale Dibenzosemibullvalene ergeben. Es entstehen demnach immer Enantiomerenpaare der Dibenzosemibullvalene (Schema 3.2). Die Enantiomere werden im Rahmen dieser Arbeit aber nicht explizit unterschieden, sondern jeweils von einem der beiden Antipoden repräsentiert.



**Schema 3.2.** Entstehung von chiralen Photoprodukten **10p I/10p I'** und **10p II/10p II'** aus dem achiralen Edukt **9p**.

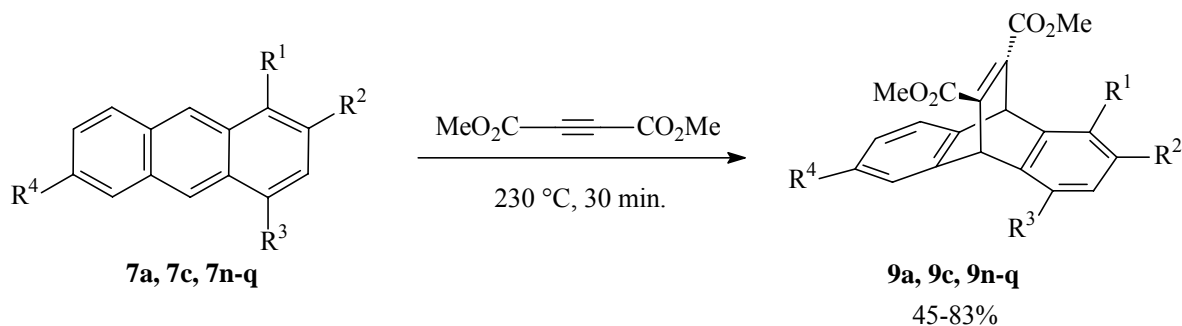
Somit eignen sich derartige Systeme sehr gut, um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Regioselektivität dieser Photoreaktion zu untersuchen. Es sollte daher der Einfluss verschiedener Kombinationen von Donor-Akzeptor-Substituenten auf die Photoumlagerung der Dibenzobarrelene **9a**, **9b**, **9n** und **9o** untersucht werden. Weiterhin sollte vor allem anhand der 1,4-Dialkoxy-substituierten Dibenzobarrelene **9p** und **9q** untersucht werden, wie sich der Einfluss des Mediums und die Größe der Substituenten auf den Verlauf der Photoreaktion auswirkt. Die Dibenzobarrelene **9p** und **9q** boten sich für diese Untersuchungen besonders an, da die Analytik ihrer Photoprodukte wesentlich einfacher zu bewältigen sein sollte. Die Strukturen dieser Produkte sollten sich eindeutig durch zweidimensionale  $^1\text{H-NMR}$ - und

$^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente aufklären lassen. Derartige Studien an Dibenzobarrelenderivaten sind sehr selten, denn bislang gibt es nur zwei Berichte zur Photochemie von Dibenzobarrelenen, die an ihren Benzolringen substituiert sind.<sup>36</sup>

## 3.2 Ergebnisse

### 3.2.1 Synthese der Dibenzobarrelene **9a**, **9c** und **9n-q**

Die Dibenzobarrelene **9a**, **9c** und **9n-q** wurden über Diels-Alder-Reaktionen der Anthracene **7a**, **7c** und **7n-q** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester synthetisiert.<sup>67</sup> (Schema 3.3).



<b>7a, 9a:</b>	$\text{R}^1 = \text{H};$	$\text{R}^2 = \text{Me};$	$\text{R}^3 = \text{H};$	$\text{R}^4 = \text{MeO};$	(68%)V-18
<b>7c, 9c:</b>	$\text{R}^1 = \text{H};$	$\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Me};$	$\text{R}^3 = \text{H};$	$\text{R}^4 = \text{MeO};$	(72%)V-19
<b>7n, 9n:</b>	$\text{R}^1 = \text{H};$	$\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Me};$	$\text{R}^3 = \text{H};$	$\text{R}^4 = \text{H};$	(83%)V-20
<b>7o, 9o:</b>	$\text{R}^1 = \text{H};$	$\text{R}^2 = \text{H};$	$\text{R}^3 = \text{H};$	$\text{R}^4 = \text{MeO};$	(45%)V-21
<b>7p, 9p:</b>	$\text{R}^1 = \text{MeO};$	$\text{R}^2 = \text{H};$	$\text{R}^3 = \text{MeO};$	$\text{R}^4 = \text{H};$	(76%)V-22
<b>7q, 9q:</b>	$\text{R}^1 = t\text{-BuCH}_2\text{O};$	$\text{R}^2 = \text{H};$	$\text{R}^3 = t\text{-BuCH}_2\text{O};$	$\text{R}^4 = \text{H};$	(78%)V-23

**Schema 3.3.** Synthese der Dibenzobarrelene **9a**, **9c** und **9n-q**.

Die Rohprodukte wurden durch Flash-Chromatographie aufgereinigt. Die Ethenoanthracene wurden anschließend aus Methanol kristallisiert.

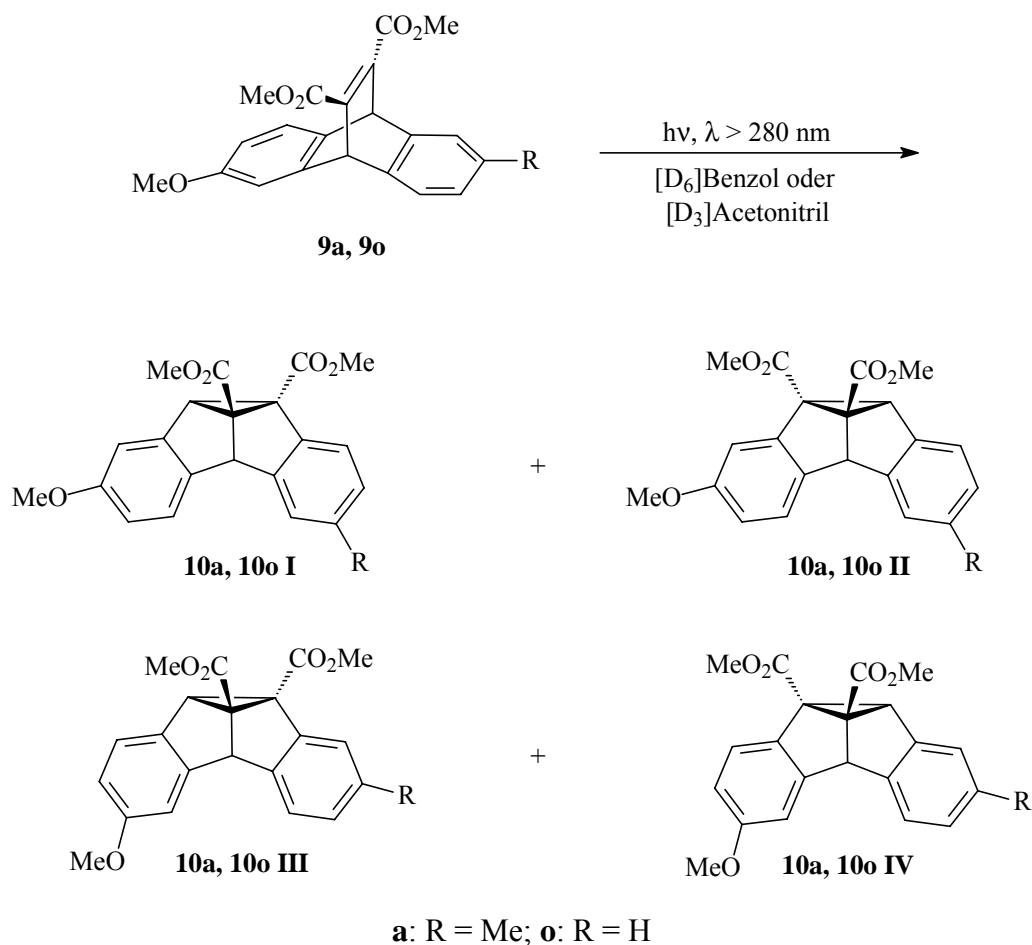


### 3.2.2 Photochemische Eigenschaften

Zur Untersuchung der Photochemie der Dibenzobarrelene wurden Experimente in verschiedenen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, Benzol, DMSO und THF sowie im Festkörper durchgeführt. Die polykristallinen Proben wurden durch Kristallisation aus Ethanol, Methanol oder Dichlormethan/*n*-Hexan gewonnen. Die Produktverhältnisse wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse der bestrahlten Lösungen bestimmt. In vielen Fällen wurden die Photoprodukte isoliert und vollständig charakterisiert.

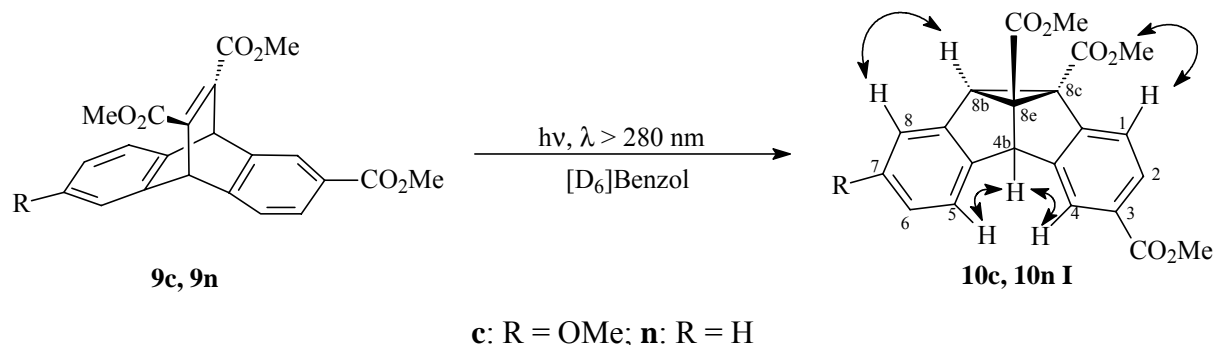
#### 3.2.2.1 Photochemie der unsymmetrisch substituierten Dibenzobarrelene **9a**, **9c**, **9n** und **9o**

Die Bestrahlung des Dibenzobarrelens **9a** in Acetonitril (V-24) führte zu einem Produktgemisch aller vier möglichen Regioisomere im Verhältnis 36:29:21:14 (bestimmt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Integralen der Cyclopropyl-Protonen ( $\delta = 4.40\text{--}4.42$ ), das nicht chromatographisch aufzutrennen war (Schema 3.4). Die NMR-Signale des Gemisches konnten selbst durch zweidimensionale <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Experimente den einzelnen Photoprodukten nicht zugeordnet werden. Auch die Photoumlagerungen des Dibenzobarrelens **9o** (V-25) zeigten keine signifikante Regioselektivität der Umlagerung in Benzol oder Acetonitril (Schema 3.4). Es wurden alle vier möglichen Regioisomere etwa im Verhältnis 35:25:25:15 (abgeschätzt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Integralen der Cyclopropyl-Protonen) gebildet. Die charakteristischen NMR-Signale der Cyclopropyl-Protonen und der benzylständigen Protonen der einzelnen Isomere überlappen teilweise, so dass eine Zuordnung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch heraus nicht möglich ist. Auch das Produktverhältnis ist daraus nur grob abschätzbar. Die Bestrahlung in Methanol hat nach 4.5 h keinen Umsatz ergeben.



**Schema 3.4.** Photoreaktionen der Dibenzobarrelene **9a** und **9o**.

Die Photoreaktionen der beiden Dibenzobarrelene **9c** und **9n** verliefen hingegen regioselektiv. Bei der Bestrahlung des Donor-Akzeptor-substituierten Ethenoanthracens **9c** in Benzol (Schema 3.5) entstand fast ausschließlich das Dibenzosemibullvalenderivat **10c I** in einer Ausbeute von 92% neben geringen Mengen der drei anderen möglichen Isomere (V-26). Diese konnten jedoch weder durch chromatographische Methoden noch durch Kristallisation abgetrennt werden, so dass von **10c I** keine analytisch reine Probe erhalten wurde. Die Struktur des Photoprodukts wurde durch zweidimensionale <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Experimente aufgeklärt. So zeigen sich in einem ROESY-Experiment unter anderem deutliche NOE-Wechselwirkungen zwischen 4b-H ( $\delta = 4.92$ ) und 4-H ( $\delta = 7.94$ ), 4b-H und 5-H ( $\delta = 6.65$ ) sowie zwischen 8b-H ( $\delta = 4.64$ ) und 8-H ( $\delta = 6.59$ ). Damit ist die Position des 8b-H festgelegt und die Struktur eindeutig bestimmt.



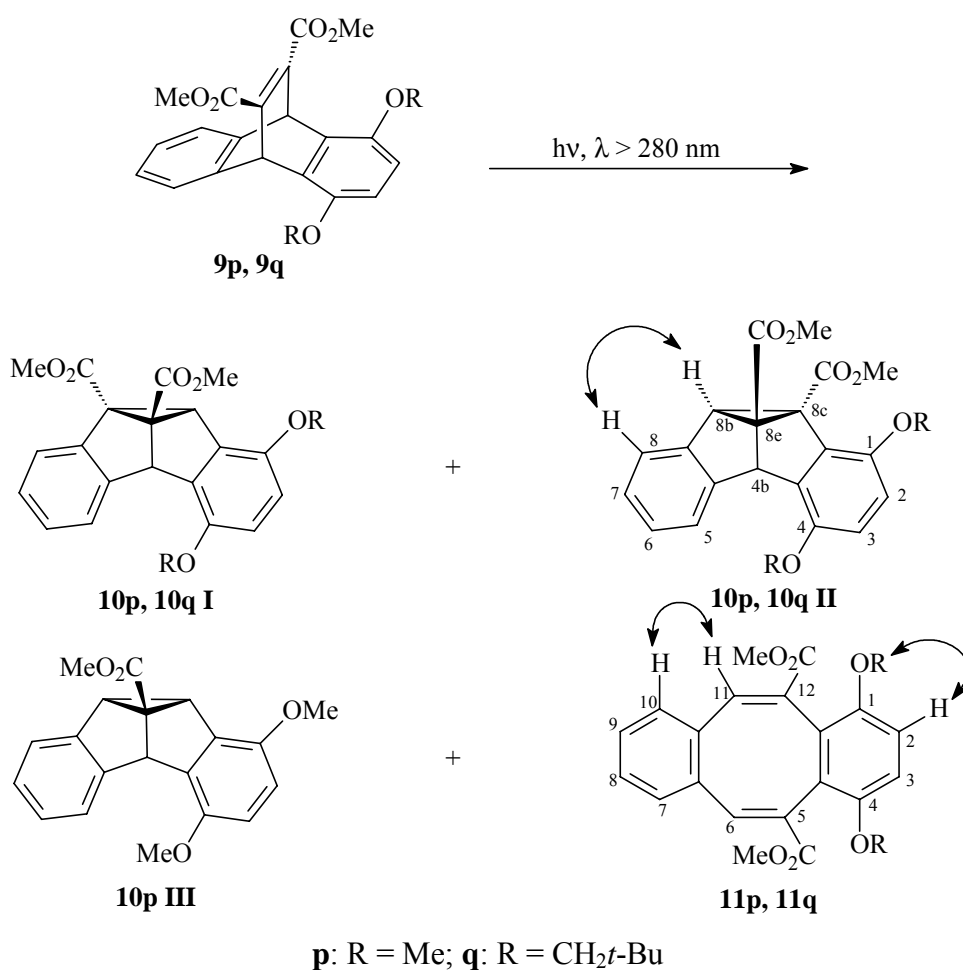
**Schema 3.5.** (Die Pfeile geben die charakteristischen NOE-Effekte an).

Die Bestrahlung des Akzeptor-substituierten Dibenzobarrelens **9n** in Benzol (Schema 3.5) ergab als Hauptprodukt das Dibenzosemibullvalenderivat **10n I** in einer Ausbeute von 91% neben geringen Mengen der drei anderen möglichen Isomere (V-27). Diese konnten jedoch ebenfalls weder durch chromatographische Methoden noch durch Kristallisation abgetrennt werden, so dass von **10n I** keine analytisch reine Probe erhalten wurde. Die Struktur des Photoprodukts wurde durch zweidimensionale  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Experimente aufgeklärt. So zeigen sich in einem NOESY-Experiment unter anderem deutliche NOE-Wechselwirkungen zwischen 4b-H ( $\delta = 4.95$ ) und 4-H ( $\delta = 7.91$ ), 4b-H und 5-H ( $\delta = 6.76\text{--}6.82$ ), zwischen 8b-H ( $\delta = 4.67$ ) und 8-H ( $\delta = 6.97$ ) sowie zwischen den Methyl-Protonen der Methylcarboxygruppe an C-8 ( $\delta = 3.50$ ) und 1-H ( $\delta = 7.18$ ). Dadurch ist Position des 8b-H festgelegt und die Struktur eindeutig bestimmt.

### 3.2.2.2 Photochemie der symmetrisch substituierten Dibenzobarrelene **9p** und **9q**

Die Bestrahlung des 1,4-Dimethoxy-substituierten Dibenzobarrelens **9p** in Benzol (V-28) ergab die regioisomeren Dibenzosemibullvalene **10p II** und **10p I** im Verhältnis 4:1 (bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse, Schema 3.6 und Tabelle 3.1). Beide Produkte wurden in Ausbeuten von 44% und 12% isoliert. Die Strukturen wurden mittels ein- und zweidimensionaler  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie aufgeklärt. So zeigen sich beim Dibenzosemibullvalenderivat **10p II** in einem NOESY-Experiment unter anderem NOE-Wechselwirkungen zwischen 8b-H und 8-H. Damit ist Position des Cyclopropyl-Protons festgelegt und die Struktur eindeutig bestimmt. Die Protonen-Spektren zeigen die erwarteten Verschiebungen für die Brückenkopf-Protonen 4b-H (**10p II**:  $\delta = 5.23$ , **10p I**:  $\delta = 5.19$ ) und die Cyclopropyl-Protonen 8b-H bzw. 8c-H (**10p II**:  $\delta = 4.39$ , **10p I**:  $\delta = 4.62$ ). Zusätzlich

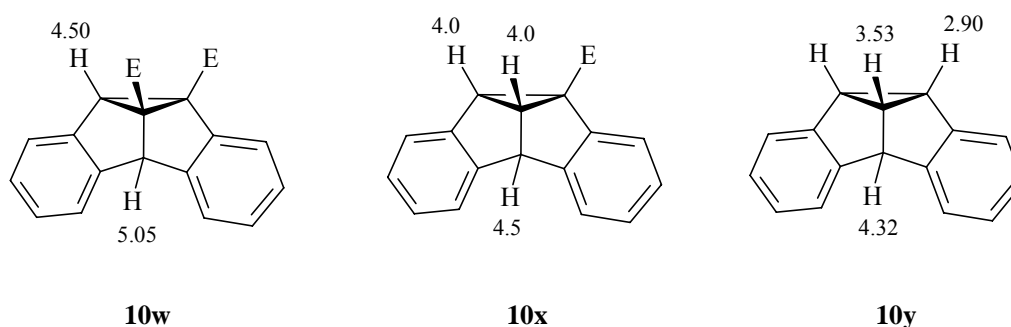
wurde ein weiteres Produkt in größerer Menge gebildet, das nach Bestrahlung von **9p** in Acetonitril (V-29) mit einer Ausbeute von 11% isoliert wurde und bei dem es sich um das symmetrische Cyclooctatetraen **11p** handelt. Dieses reicherte sich bei langanhaltender Bestrahlung in Lösung an, sogar nachdem das Edukt **9p** komplett verbraucht worden war. Die Struktur von **11p** wurde durch die charakteristische Verschiebung der Vinyl-Protonen 6-H und 11-H ( $\delta = 7.89$ ) abgeleitet. Zudem zeigte sich in NOESY-Experimenten ein NOE-Effekt zwischen den Vinyl-Protonen 6-/11-H und den Phenyl-Protonen 7-/10-H ( $\delta = 7.22$ ) sowie zwischen den Protonen der Methoxygruppe und den 2- und 3-Wasserstoffatomen ( $\delta = 6.73$ ). Bei der Reaktion in Acetonitril (V-29) wurde neben **11p** auch das sekundäre Photoprodukt **10p III** mit einer Ausbeute von 3% isoliert und identifiziert. Dem Dibenzosemibullvalen **10p III** fehlen im Vergleich zu den Photoprodukten **10p I** und **10p II** die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale einer Estergruppe, und anstelle eines Cyclopropyl-Protons wurde ein AB System bei 3.90/3.80 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR beobachtet.



**Schema 3.6.** (Die Pfeile geben die charakteristischen NOE-Effekte an).

Bei der Photoumlagerung des 1,4-Dineopentoxy-substituierten Dibenzobarrelens **9q** in Acetonitril wurden die drei Produkte **10q I**, **10q II** und **11q** gebildet (bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse, Schema 3.6 und Tabelle 3.1). In einer präparativen Photoreaktion von Dibenzobarrelen **9q** in Benzol wurde das Dibenzosemibullvalen **10q II** in einer Ausbeute von 21% isoliert (V-30). Die Struktur wurde anhand ein- und zweidimensionaler  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Experimente aufgeklärt. So zeigen sich bei **10q II** in einem NOESY-Experiment unter anderem NOE-Wechselwirkungen zwischen 8b-H und 8-H. Damit ist Position des Cyclopropyl-Protons festgelegt und die Struktur eindeutig bestimmt. Das Protonen-Spektrum zeigt die charakteristischen Verschiebungen für das Brückenkopf-Proton 4b-H ( $\delta = 5.22$ ) und das Cyclopropyl-Proton 8b-H ( $\delta = 4.40$ ).

Der Vergleich der NMR-Daten mit denen einiger bekannter Semibullvalene<sup>68</sup> zeigt Übereinstimmung in der relativen Verschiebung der Cyclopropyl-Protonen und der benzylständigen Protonen, die immer eine etwas größere Verschiebung aufweisen (Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1.** Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen ausgewählter Semibullvalene (E =  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

Die Regioselektivität der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der Dibenzobarrelene **9p** und **9q** wurde in verschiedenen Lösungsmitteln und im Festkörper untersucht (Tabelle 3.1).

**Tabelle 3.1.** Photoreaktionen der Dibenzobarrelene **9p** und **9q** in verschiedenen Medien (V-31)

Medium	Bestrahlungs- dauer [h]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	Produktbilanz <sup>a</sup> [%]	Produktverhältnis <sup>a</sup> <b>10p, q II : 10p,q I : 11p, q</b>
<b>9p</b> [D <sub>6</sub> ]Benzol	0.6	66	>95	79 : 20 : 1
[D <sub>6</sub> ]Benzol	1.0	84	73	79 : 20 : 1
[D <sub>6</sub> ]Benzol	1.7	>95	69	79 : 20 : 1
[D <sub>3</sub> ]Acetonitril	5.0	>95	51	59 : 14 : 27
[D <sub>8</sub> ]THF	1.0	>95	38	71 : 21 : 8
[D <sub>6</sub> ]DMSO	20	>95	77	62 : 9 : 29
[D <sub>6</sub> ]Aceton	2.0	>95	91	81 : 12 : 7
Festkörper <sup>b</sup>	15.0	87	>95	74 : 26 : 0
Festkörper <sup>c</sup>	15.0	60	>95	69 : 31 : 0
<b>9q</b> [D <sub>6</sub> ]Benzol	2.0	>95	>95	78 : 13 : 9
[D <sub>3</sub> ]Acetonitril	13.0	93	94	86 : 8 : 6
Festkörper <sup>d</sup>	4.5	67	>95	10 : 90 : 0

<sup>a</sup> aus den <sup>1</sup>H-NMR-Integralen, Fehler ± 5%; <sup>b</sup> kristallisiert aus Dichlormethan/*n*-Hexan; <sup>c</sup> kristallisiert aus Ethanol;

<sup>d</sup> kristallisiert aus Methanol.

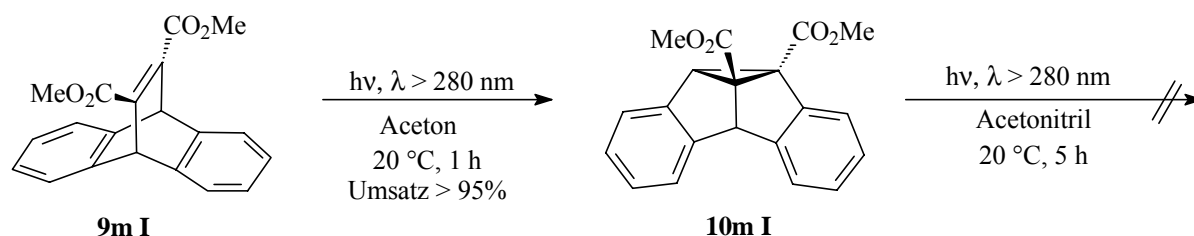
Bei der Bestrahlung des Dibenzobarrelens **9p** in Aceton wurden die Dibenzosemibullvalene **10p II** und **10p I** im Verhältnis 7:1 gebildet. Außer in Benzol wurden in den anderen Lösungsmitteln auch beträchtliche Mengen des Cyclooctatetraens **11p** gebildet. Es zeigt sich deutlich, dass bei längeren Reaktionszeiten wesentlich größere Mengen des Cyclooctatetraens **11p** gebildet wurden. Die Photoreaktion verlief in THF (Umsatz >95% nach 20.0 h) wesentlich langsamer als in Benzol (Umsatz >95% nach 1.7 h).

Das Dibenzobarrelen **9q** ergab bei der Bestrahlung in Benzol die Dibenzosemibullvalene **10q II** und **10q I** im Verhältnis 6:1. In Acetonitril verlief die Reaktion wesentlich langsamer und es wurde mehr Dibenzosemibullvalen **10q II** gebildet (**10q II:10q I** = 11:1). In beiden Lösungsmitteln wurden auch deutliche Mengen des Cyclooctatetraens **11q** gebildet.

Das Dibenzobarrelen **9p** wurde aus Dichlormethan/*n*-Hexan oder aus Ethanol kristallisiert. Die polykristallinen Proben ergaben bei Bestrahlung Gemische der Isomere **10p II** und **10p I** im Verhältnis von etwa 3:1 und 2:1. Bei der Photolyse von polykristallinen Proben des Ethenoanthracens **9q**, die durch Kristallisation aus Methanol gewonnen worden waren, wurde hingegen das Dibenzosemibullvalen **10q I** als Hauptprodukt erhalten. Vom Isomeren **10q II** wurden nur geringe Mengen gebildet (**10q I:10q II** = 9:1). Ferner wurde bei den Festkörper-Photoreaktionen des 1,4-Dineopentoxydibenzobarrelens **9q** bei gleicher Bestrahlungsdauer mehr Umsatz beobachtet als bei dem 1,4-Dimethoxy-substituierten Ethenoanthracen **9p**. Die Bildung von Cyclooctatetraenen wurde bei den Festkörper-Photolysen nicht beobachtet. Es

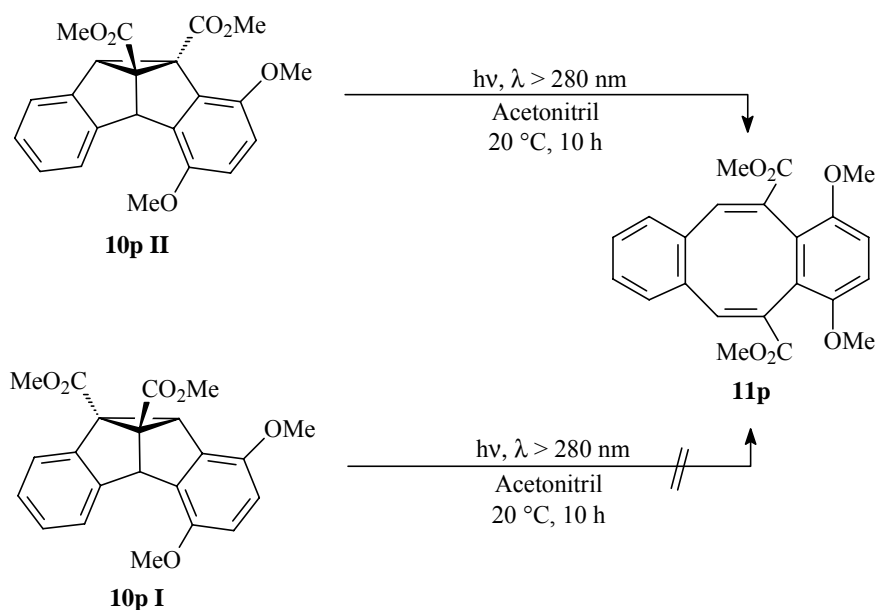
wurden Einkristalle von **9q** aus Methanol/Dichlormethan gezüchtet und damit eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, um eine Erklärung für diese Selektivitätsumkehr in der Festkörperphotoreaktion zu finden.

Um die Bildung der Cyclooctatetraene **9p** und **9q** zu erörtern, wurde die Photochemie der Dibenzosemibullvalene **10p I**, **10p II**, **10m I** und des Dibenzobarrelens **9m I** untersucht. Das Dibenzosemibullvalen **10m I** diente als Referenzsystem zur Erörterung des Einflusses der Alkoxysubstituenten und wurde durch Bestrahlung des Dibenzobarrelens **9m I** in Aceton erhalten (Schema 3.7).<sup>26</sup> Bei dieser Reaktion, wie auch bei der Bestrahlung des isolierten Dibenzosemibullvalens **10m I** in Acetonitril, wurde die Bildung eines Cyclooctatetraens nicht beobachtet.



**Schema 3.7.** Photoreaktion des Dibenzobarrelens **9m I**.

Bei der Bestrahlung der isolierten Dibenzosemibullvalene **10p I** und **10p II** wurde hingegen beobachtet, dass das Cyclooctatetraen **11p** aus dem Dibenzosemibullvalen **10p II** entsteht (Schema 3.8).

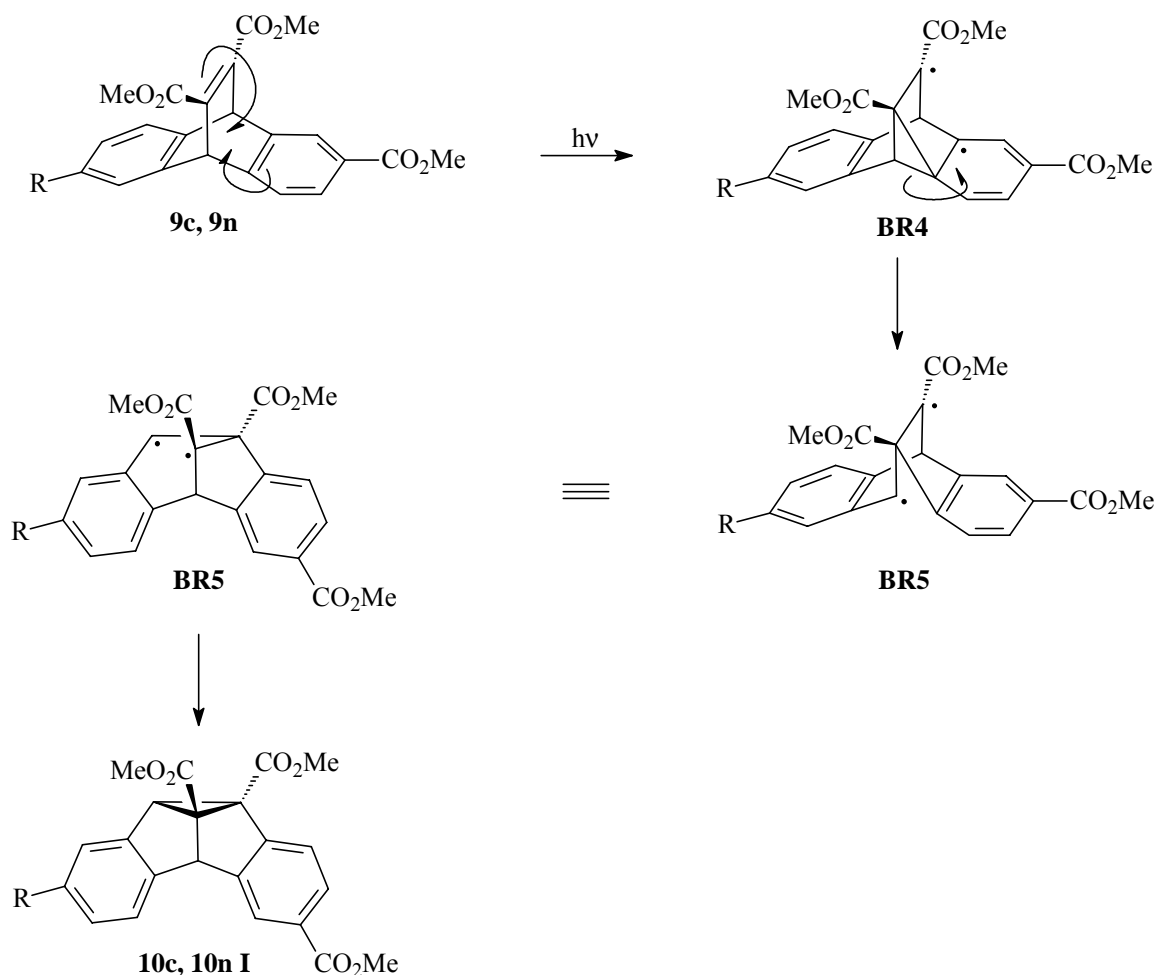


**Schema 3.8.** Bildung des Cyclooctatetraens **11p** aus dem Dibenzosemibullvalen **10p II**.

### 3.3 Diskussion

#### 3.3.1 Photochemie der unsymmetrisch substituierten Dibenzobarrelene **9a**, **9c**, **9n** und **9o**

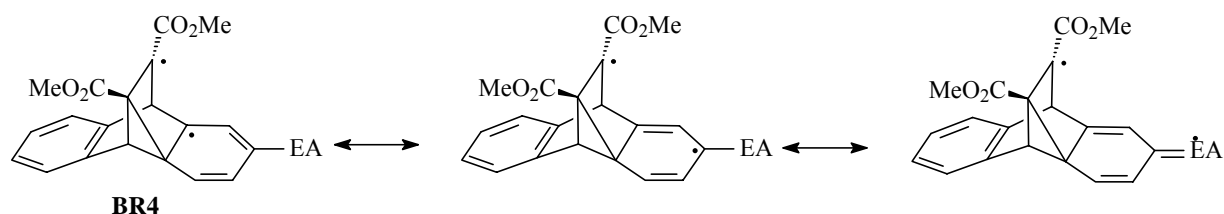
Die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerungen der (Donor-) Donor-substituierten Dibenzobarrelene **9a** und **9o** weisen keine signifikante Regioselektivität in Benzol oder Acetonitril auf, d.h. es werden alle vier Regioisomere gebildet. Die Umlagerung der (Donor-) Akzeptor-substituierten Ethenoanthracene **9c** und **9n** verläuft hingegen regioselektiv, es wird fast ausschließlich jeweils nur ein Regioisomer gebildet. Dabei wird in beiden Fällen der gleiche Reaktionsweg eingeschlagen, d.h. die zu Beginn der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung einsetzende Vinyl-Benzo-Verbrückung findet an der gleichen Position (*para* zum Akzeptorsubstituenten) statt (Schema 3.9).



**Schema 3.9.** Mechanismus der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der Akzeptor-substituierten Dibenzobarrelenderivate (c: R = OMe; n: R = H)

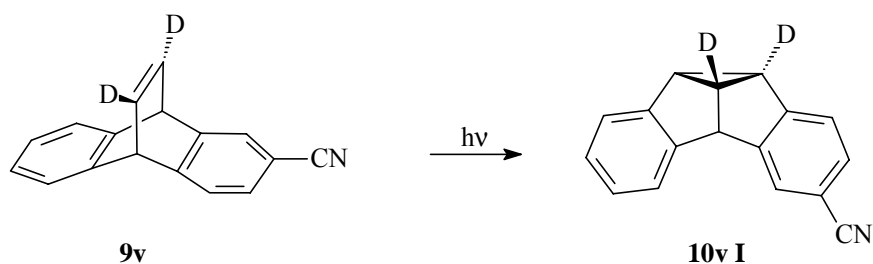


Daraus lässt sich schließen, dass die Donor-Substituenten praktisch keinen Einfluss auf die Regioselektivität der Photoreaktion nehmen. Allein die Akzeptor-Substituenten steuern bei den 2- bzw. 2,6-substituierten Dibenzobarrelenen den regioselektiven Verlauf der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung. Die Reaktion verläuft nach folgendem Mechanismus: Zunächst findet in *para*-Position des Methoxycarbonyl-Substituenten in **9c** bzw. **9n** die Vinyl-Benzo-Verbrückung statt, und es bildet sich das Biradikal **BR4**. Unter Rearomatisierung bildet sich das Biradikal **BR5**, welches sich umlagert und schließlich durch Bindungsbildung in das Dibenzosemibullvalen **10c** bzw. **10n I** übergeht. Die beobachtete Regioselektivität kann darauf zurückgeführt werden, dass der Akzeptor-Substituent am Benzolring eine wesentlich bessere Stabilisierung eines der vier denkbaren Biradikale bewirkt als die Donor-Substituenten. Allein die Methoxycarbonyl-Gruppe vermag in diesem Fall das Radikalzentrum in *meta*-Position deutlich zu stabilisieren (Schema 3.10).



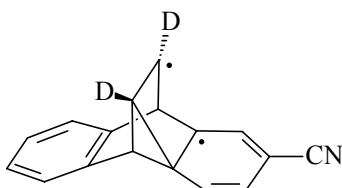
**Schema 3.10.** Stabilisierung des Biradikals **BR4** durch einen Elektronenakzeptor EA.

Bei den weiter unten diskutierten 1,4- und 1,5-Methoxy-substituierten Dibenzobarrelenen stabilisieren die Methoxy-Gruppen das Radikalzentrum ebenfalls in *meta*-Position, was sich in der Beobachtung einer entsprechenden Regioselektivität der Photoreaktionen äußert. Aber bei den 2- bzw. 2,6-substituierten Dibenzobarrelenen vermögen die gleichen Donor-Substituenten keines der möglichen Radikalzentren signifikant zu stabilisieren. Wenigstens im Fall des 2-Methoxy-substituierten Dibenzobarreleins **9o** hätte man eine ausgeprägte Regioselektivität erwartet. Zudem ist auf den ersten Blick nicht verständlich, warum die Methoxycarbonyl-Gruppe im Dibenzobarrelen **9c** eine wesentlich größere Fähigkeit zur Stabilisierung eines Radikalzentrums haben soll als die Methoxy-Gruppe. Die Ergebnisse von Zimmerman *et al.*<sup>36b</sup> zur Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung des 2-Cyano-substituierten Dibenzobarreleinderivats **9v** entsprechen denen des 2-Methoxycarbonyl-substituierten Dibenzobarreleins **9n**: Es wird selektiv das Dibenzosemibullvalen **10v I** gebildet, die 2-Cyano-Gruppe stabilisiert das Radikalzentrum in *meta*-Position (Schema 3.11).



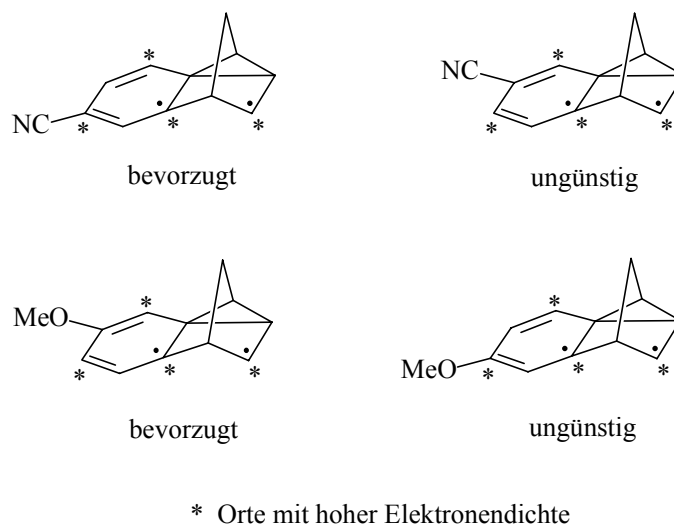
**Schema 3.11.** Photoumlagerung von 2-Cyano-11,12-Dideutero-dibenzobarrelen (**9v**).

Zimmerman erklärt diese Selektivität und Reaktivität von elektronenziehenden Substituenten damit, dass bevorzugt die Vinyl-Benzo-Verbrückung stattfindet, welche der elektronenziehenden Cyano-Gruppe die Stabilisierung des benachbarten Radikalzentrums ermöglicht.<sup>64</sup> Die Radikalzentren des entsprechenden Cyclopropyldicarbonyldiradikals (Abbildung 3.2) sind elektronenreich und werden daher durch elektronenziehende Substituenten stabilisiert, während Elektronendonoren diese Radikalzentren destabilisieren.<sup>69</sup>



**Abbildung 3.2.** Stabilisierung des Cyclopropyldicarbonyldiradikals durch die Cyano-Gruppe.

Dieses Verhalten steht auch in Einklang mit einem einfachen Molekül-Orbital-Modell von Santiago und Houk.<sup>70</sup> Sowohl für Methoxy- als auch für Cyano-substituierte Benzonorborennadiene lassen sich damit die beobachteten Vinyl-Benzo-Verbrückungen vorhersagen (Abbildung 3.3).<sup>71</sup> Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung eines Donor-substituierten Benzonorborennadiens ergibt hauptsächlich Vinyl-Benzo-Verbrückung in *meta*-Position, während ein Akzeptor-Substituent die Verbrückung in *para*-Position begünstigt.



**Abbildung 3.3.** Der Donor-/Akzeptor-Substituenteneffekt auf Dicyclopolyldicarbonyldiradikale.

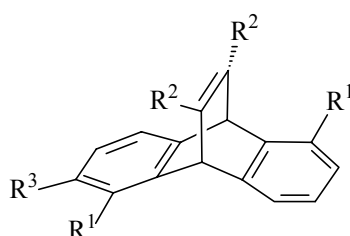
Bei den Untersuchungen an 1,5-disubstituierten Dibenzobarreleenderivaten beobachteten Scheffer *et al.*<sup>36a</sup> ebenfalls eine hohe Regioselektivität der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung, was auf eine Stabilisierung der Radikalzentren in *meta*-Position zu Cyano- sowie zu Methoxy-Gruppen zurückzuführen ist. Das 1,5-Dimethoxycarbonyl-substituierte Dibenzobarrelen **9s** hingegen zeigt keine solche Regioselektivität. Scheffer erklärt dies mit möglicherweise vorliegenden sterischen Effekten, die in diesem Fall eine Rolle spielen könnten. Betrachtet man alle hier diskutierten Ergebnisse zusammen, so kann man folgende Schlussfolgerung ziehen: Bei der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung von am Benzolring substituierten Dibenzobarreleenderivaten stabilisiert die Cyano-Gruppe das Radikalzentrum in *meta*-Position sowohl von C-1 als auch von C-2 aus. Die Methoxy-Gruppe hingegen stabilisiert das Radikalzentrum in *meta*-Position nur von C-1 aus, und die Methoxycarbonyl-Gruppe vermag das nur von C-2 aus. Die Position des Methoxy- bzw. Methoxycarbonyl-Substituenten scheint eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Radikalzentren bei der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung von Dibenzobarreleenderivaten zu spielen.

### 3.3.2 Photochemie der symmetrisch substituierten Dibenzobarrelene **9p** und **9q**

Die Regioselektivität der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der 1,4-disubstituierten Dibenzobarrelene mag auf den ersten Blick nur mit Vorsicht diskutiert werden. So sind zum einen die Produktbilanzen manchmal recht schlecht, zum anderen ist das Photoprodukt **10p II** nicht photostabil, sondern reagiert zum Cyclooctatetraen **11p** weiter. Sieht man sich aber die Photoumlagerungen von **9p** in Benzol an, so fällt auf, dass das Verhältnis von **10p II**:**10p I** nach 66%

Umsatz bei einer Produktbilanz von >95% das gleiche ist wie nach komplettem Umsatz (siehe Tabelle 3.1). So beeinflusst zumindest in diesem Fall die Bildung unidentifizierter Nebenprodukte nicht das Verhältnis **10p II**:**10p I**. Zudem wurde bei gleichem Produktverhältnis in Aceton eine wesentlich bessere Produktbilanz beobachtet als in Benzol. Somit deuten diese Experimente darauf hin, dass die Regioselektivität in Lösung nicht von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängt.

Die bevorzugte Bildung der Photoprodukte **10p II** und **10q II** bei der Bestrahlung der Ethenoanthracene **9p** und **9q** in Lösung ähnelt den Ergebnissen, die von Scheffer *et al.*<sup>36a</sup> und Zimmerman *et al.*<sup>36b</sup> bei der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der Dibenzobarrelderivate **9r-v** (Abbildung 3.4) beobachtet worden waren.

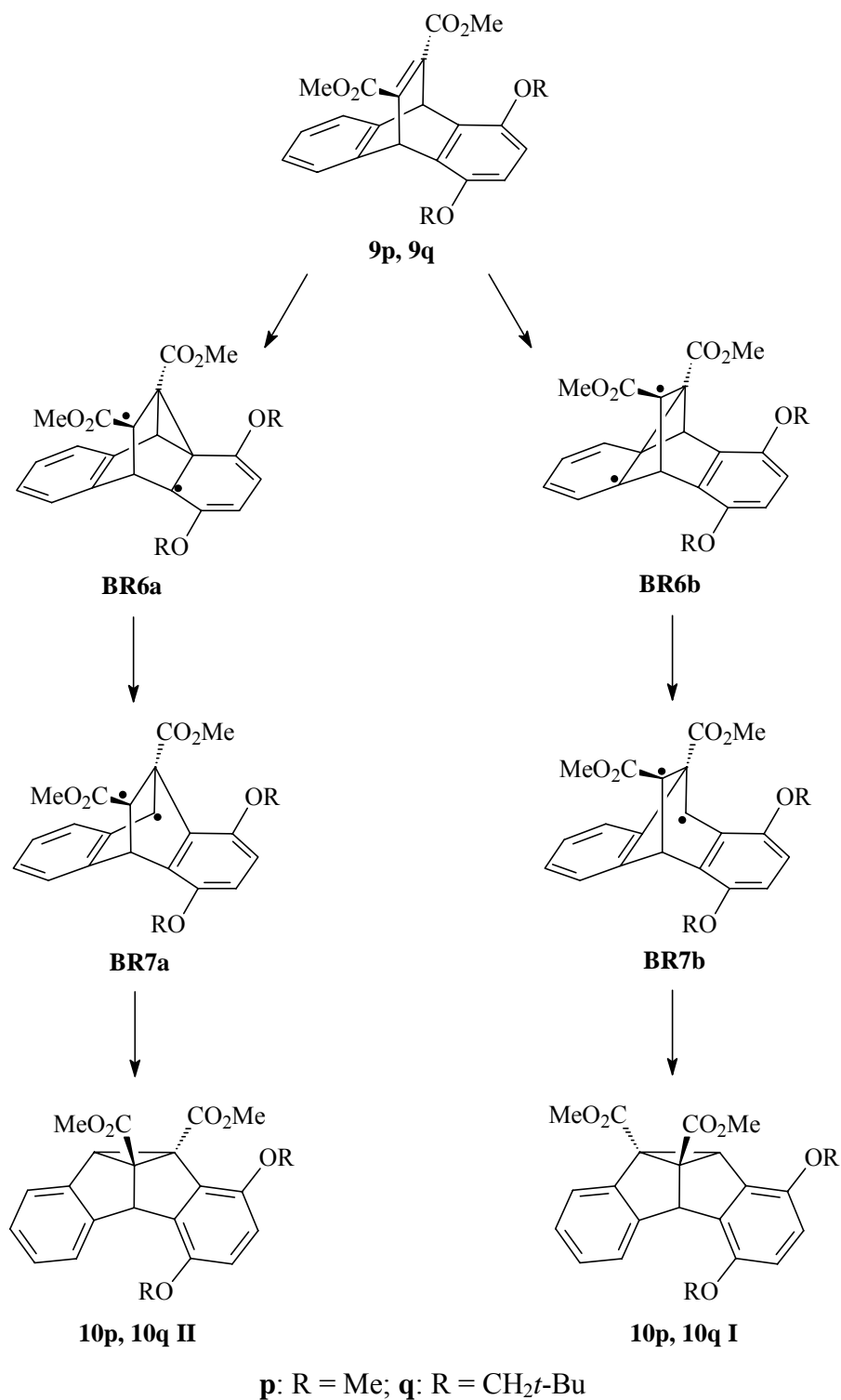
**9r-v**

<b>9r</b> :	R <sup>1</sup> = CN;	R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> Me;	R <sup>3</sup> = H;
<b>9s</b> :	R <sup>1</sup> = CO <sub>2</sub> Me;	R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> Me;	R <sup>3</sup> = H;
<b>9t</b> :	R <sup>1</sup> = Cl;	R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> Me;	R <sup>3</sup> = H;
<b>9u</b> :	R <sup>1</sup> = OMe;	R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> Me;	R <sup>3</sup> = H;
<b>9v</b> :	R <sup>1</sup> = H;	R <sup>2</sup> = D;	R <sup>3</sup> = CN;

**Abbildung 3.4.** Die Dibenzobarrelderivate **9r-v**.

In all diesen Fällen wird die beobachtete Regioselektivität auf die bessere Stabilisierung eines der zwei (oder vier) denkbaren Biradikale durch die Substituenten am Benzolring zurückgeführt. Bei der Photoreaktion der 1,4-Dialkoxy-substituierten Dibenzobarrele **9p** und **9q** wird die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung durch die Bildung der Biradikale **BR6a** und **BR6b** eingeleitet. Die Produktverhältnisse der Photoreaktionen lassen darauf schließen, dass das bei der Vinyl-Benzo-Verbrückung entstehende Biradikal **BR6a** durch die Alkoxygruppen zusätzlich stabilisiert wird (Schema 3.12). Über eine entsprechende Stabilisierung ähnlicher Biradikale durch Alkoxygruppen bei der Photolyse von Dibenzobarrelenen und Benzonorborenen ist bereits berichtet worden.<sup>72</sup> Erste Berechnungen (B3LYP/SVP) der Biradikalstruk-

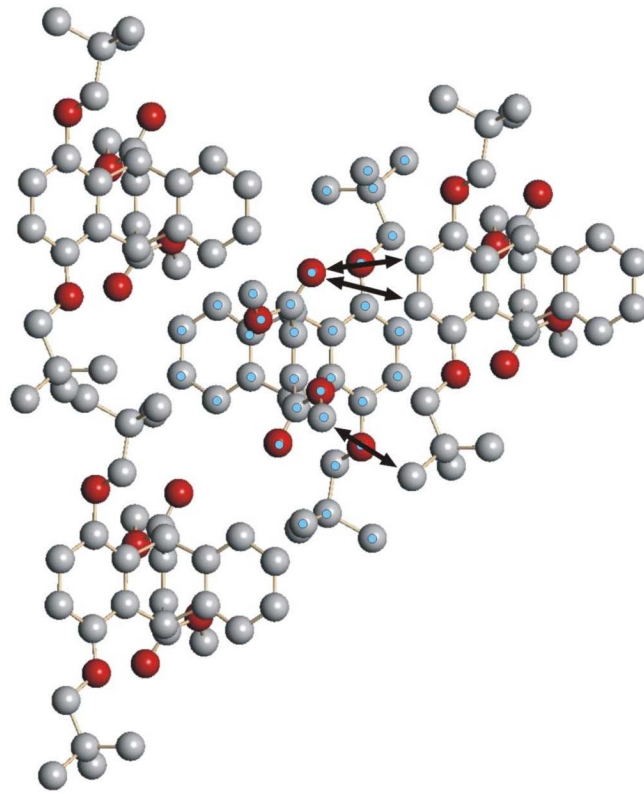
turen bestätigen eine Stabilisierung des Biradikals **BR6a**, es lassen sich aber noch keine gesicherten Aussagen über die Gründe dafür treffen.



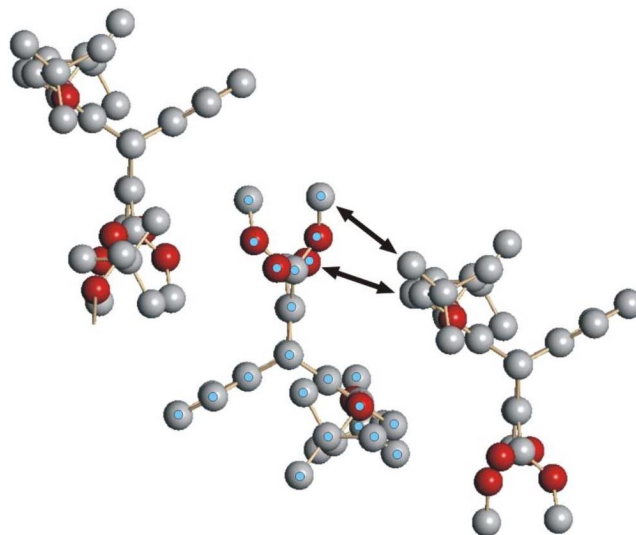
**Schema 3.12.** Mechanismus der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der 1,4-Dialkoxy-substituierten Dibenzobarrelenderivate.

Um den Effekt der, verglichen mit dem 1,4-Dimethoxydibenzobarrelen **9p**, sterisch sehr viel anspruchsvolleren Neopentoxysubstituenten im Dibenzobarrelen **9q** auf die Regioselektivität zu untersuchen, wurden die Produktverhältnisse der Photoreaktionen in Benzol und Acetonitril verglichen. Es ist gezeigt worden, dass die Regioselektivität der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung von Benzo- und Dibenzobarrelenen in Lösung auch durch sterische Effekte beeinflusst wird.<sup>73</sup> Daher sollte im Vergleich mit der Regioselektivität des 1,4-Dimethoxydibenzobarrelen **9p** durch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Methoxycarbonyl- und den raumerfüllenden Neopentoxygruppen beim 1,4-Dineopentoxydibenzobarrelen **9q** ein kleineres Verhältnis von **10q II**:**10q I** als 4:1 zu erwarten sein. Es wurde aber genau das Gegenteil beobachtet, d.h. die Bildung von **10q II** wird bevorzugt (siehe Tabelle 3.1). Die Photolyse des Dibenzobarrelen **9q** in Benzol ergab ein Verhältnis der Dibenzosemibullvalene **10q II** und **10q I** von 6:1, in Acetonitril betrug das Verhältnis sogar etwa 11:1. Daraus lässt sich schließen, dass die Regioselektivität der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung der Dibenzobarrelene **9p** und **9q** in Lösung nicht durch sterische Wechselwirkungen der Methoxycarbonyl- und Alkoxy substituenten beeinflusst wird. Vielmehr lässt sich aus diesen Ergebnissen folgern, dass die Neopentoxy-Gruppe das Biradikal **BR6a** noch besser stabilisiert als die Methoxy-Gruppe.

Bei der Photoreaktion im Festkörper spielen die sterischen Wechselwirkungen allerdings eine sehr viel größere Rolle als die elektronischen Effekte. Bei der Festkörper-Photolyse des Ethenoanthracens **9q** wurde das Dibenzosemibullvalen **10q I** als Hauptprodukt erhalten. Vom Isomeren **10q II**, das in Lösung bevorzugt gebildet wird, wurden nur geringe Mengen gebildet (**10q I**:**10q II** = 9:1). Die Röntgenstrukturanalyse von **9q** liefert eine Erklärung für diese Umkehr der Regioselektivität in der Festkörperphotoreaktion. So ist deutlich zu erkennen, dass im Festkörper die Umlagerung des Biradikals **BR7a** zum Dibenzosemibullvalen **10q II** (Schema 3.12) behindert ist. Die Methoxycarbonylgruppen, die sich bei der Umlagerung von **BR7a** in Richtung der Neopentoxysubstituenten drehen müssen, haben durch die unmittelbare Nachbarschaft der Aryleinheit und der Neopentoxygruppe eines zweiten Moleküls dazu offensichtlich keinen Raum (Abbildungen 3.5 und 3.6). Damit verläuft die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung bevorzugt über das Biradikal **BR7b**, welches zum Dibenzosemibullvalen **10q I** führt (Schema 3.12).



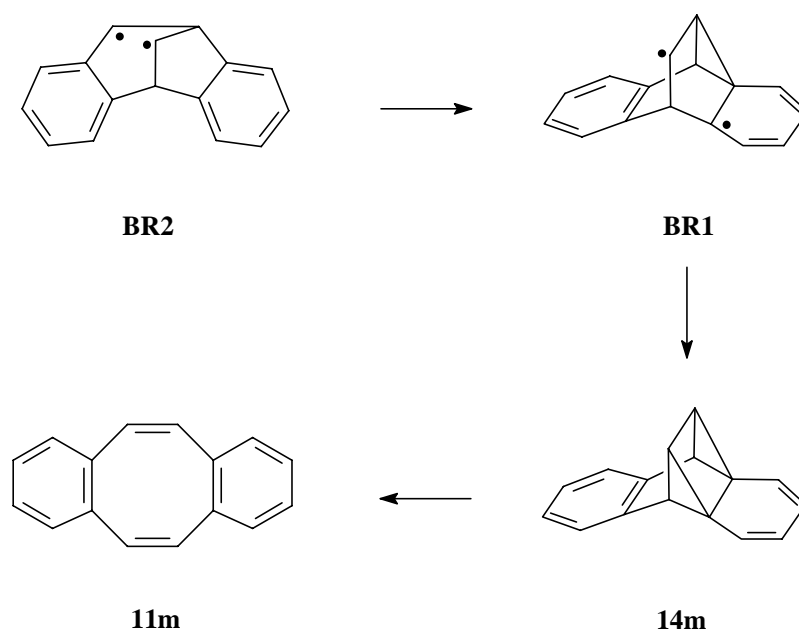
**Abbildung 3.5.** Struktur von **9q** im Festkörper (Blick von oben auf die Etheno-Brücke; die Pfeile zeigen die sterische Hinderung durch ein benachbartes Molekül).



**Abbildung 3.6.** Struktur von **9q** im Festkörper (Blick von der Seite; die Pfeile zeigen die sterische Hinderung durch ein benachbartes Molekül).

### 3.3.3 Die Bildung der Cyclooctatetraene

Das Dibenzocyclooctatetraen **11p** wurde als sekundäres Photoprodukt vom Dibenzosemibullvalen **10p II** erhalten. Da weder das Isomer **10p I** noch das Dibenzosemibullvalen **10m I** bei Bestrahlung unter gleichen Bedingungen ein Dibenzocyclooctatetraen ergeben, muss das spezielle Substitutionsmuster von **10p II** die Voraussetzung für die Photoisomerisierung sein. Während die Isomerisierung von Semibullvalenen und Monobenzosemibullvalenen zu Cyclooctatetraenen durch Thermolyse und Photolyse bekannt ist,<sup>74</sup> wurde bisher noch nicht über eine solche Photoisomerisierung von Dibenzosemibullvalenen berichtet. Für die thermische Umlagerung des unsubstituierten Dibenzosemibullvalens **10m** zum Dibenzocyclooctatetraen **11m** wurde der Weg über die Biradikale **BR2** und **BR1** vorgeschlagen, welche im Verlauf einer Retro-Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung entstehen.<sup>75</sup> Es wird angenommen, dass das Biradikal **BR1** zu **14m** cyclisiert, welches schließlich in einer [2+2+2]-Cycloreversion in das Dibenzocyclooctatetraen **11m** übergeht (Schema 3.13).<sup>32</sup>

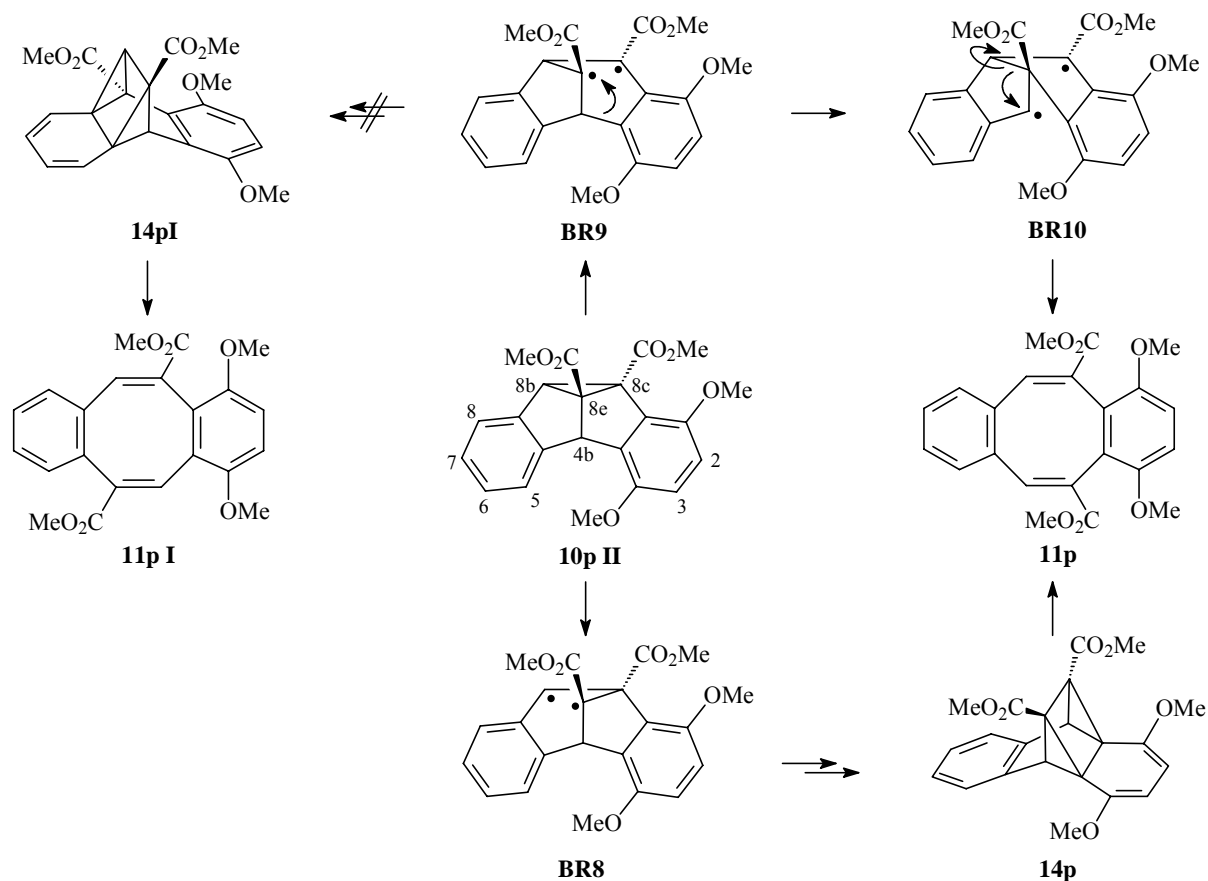


**Schema 3.13.** Mechanismus der Thermolyse von Dibenzosemibullvalen

Legt man diesen Mechanismus auch für die Bildung des Dibenzocyclooctatetraens **11p** zugrunde, dann muss die C(8b)-C(8e) Bindung des Dibenzosemibullvalens **10p II** photolytisch gebrochen werden, um über das Biradikal **BR8** zum Produkt **11p** zu gelangen. Allerdings ist die Bildung des Biradikals **BR9** wahrscheinlicher entsprechend der relativ schwachen C(8c)-C(8e) Bindung und der Stabilisierung der beiden entstehenden Radikalzentren durch die Methoxycarbonylgruppen. Zudem könnten die benzylicischen Radikalzentren von **BR9** durch einen capto-dativen Effekt<sup>76</sup> stabilisiert werden, der aus dem synergistischen



Zusammenspiel der Estergruppe und des Alkoxybenzolteils resultiert. Die kooperative Stabilisierung von Benzylradikalen durch Elektrondonoren und -akzeptoren ist experimentell und theoretisch demonstriert worden.<sup>77</sup> Wenn nun der zuvor diskutierte thermische Mechanismus hier anwendbar ist, sollte die Bildung des bevorzugten Biradikals **BR9** zu dem isomeren Dibenzocyclooctatetraen **11p I** führen, welches aber nicht beobachtet wurde. Daher wird hier ein anderer Mechanismus für die Bildung des Dibenzocyclooctatetraens **11p** vorgeschlagen. So dürfte ein 1,2-Aryl-Shift zum Biradikal **BR10** führen, welches sich zum **11p** umlagern kann (Schema 3.14). Dieser Shift dürfte durch die große Wanderungsfähigkeit von Methoxyphenylgruppen erleichtert werden. Anschließender Bruch der zentralen C-C Bindung von **BR10** ergibt das Dibenzocyclooctatetraen **11p**.



**Schema 3.14.** Bildung des Cyclooctatetraens **11p**.

## 4 Experimentaltteil

### Allgemeine Vorbemerkungen

#### Analytische Methoden und verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie: Bruker AC 200 ( $^1\text{H-NMR}$ : 200 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 50 MHz), Bruker Advance 400 (NOESY  $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz;  $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 101 MHz); Bruker DMX 600 (ROESY  $^1\text{H-NMR}$ : 600 MHz). Die Signale der quartären C, CH, CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> wurden mit der DEPT-Pulssequenz bestimmt. Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale sind bezogen auf  $\delta_{\text{TMS}} = 0.0$  ppm. UV/VIS-Spektroskopie: Hitachi U-3200 Spektrophotometer in spektral ausgemessenen Hellma Quarzglasküvetten 110-QS mit einer Schichtdicke von 10 mm. Emissionsspektroskopie: Perkin Elmer LS 50 Spektrophotometer in Hellma Quarzglasküvetten 222-QS und 117.100F-QS mit einer Schichtdicke von  $10 \times 10$  mm. Massenspektrometrie: Finnigan MAT 8200 (EI, 70 eV), Finnigan MAT 90 (HRMS), Finnigan TSQ 7000 (ESI, Stoßgas: Argon, Kapillartemperatur 200 °C, Hilfsgas Stickstoff). IR-Spektroskopie: Perkin Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer, Jasco FT-IR 410 (KBr-Pressling). Schmelzpunktbestimmungsapparatur: Büchi B-545, die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Würzburg durchgeführt.

#### Chromatographische Methoden

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-Aluminiumfolien Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> (40 x 80 mm) und Aluminiumoxid-Aluminiumfolien Polygram ALOX N/UV<sub>254</sub> (40 x 80 mm) der Fa. Macherey-Nagel, Düren, verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung im UV-Licht. Für die Säulenchromatographie und Flash-Chromatographie<sup>78</sup> wurde Kieselgel der Korngröße 63–32  $\mu\text{m}$  der Fa. ICN Biomedicals GmbH, Eschwege, oder Aluminiumoxid 90 aktiv neutral (Aktivitätsstufe I) der Korngröße 200–63  $\mu\text{m}$  der Fa. Merck, Darmstadt, verwendet. Das Elutionsmittel ist in der jeweiligen Versuchsbeschreibung angegeben.

Zur präparativen Trennung von geringen Mengen an Substanzgemischen wurden PSC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Kantenlänge 20 cm, Schichtdicke 1 mm) der Fa. Merck, Darmstadt, verwendet.

### Reagenzien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reinigung und Trocknung der im Labor vorhandenen Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden.<sup>79</sup>

2-(4'-Methoxyphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazolin<sup>43</sup> (**2a**) und 4-Methoxy-2-[(4'-methylphenyl)-methyl]-benzoesäure<sup>80</sup> (**5a**) wurden nach leicht modifizierten Literaturvorschriften synthetisiert. Das 1,4-Dimethoxyanthracen **7p** wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.<sup>81</sup>

### Bestrahlungen

Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Probe wurde jeweils in einem Abstand von etwa 5 cm vor dem Kühlmantel der Lichtquelle platziert. Ein Kantenfilter (Schott) wurde zwischen Lampe und Probe platziert. Alle Lösungen (Konzentration ca.  $3 \times 10^{-2}$  M) wurden vor der Bestrahlung durch Einleiten von Argon für 30 min von Sauerstoff befreit. Die Bestrahlung von Feststoffen wurde in Quarzgefäßen (Quarz-NMR-Röhrchen von Fa. Spintec, Remshalden; Quarz-Reagenzgläser von Fa. Saint-Gobain Quartz, Wiesbaden) unter Argon durchgeführt. Dazu wurde der Feststoff fein gemörsert und an der Innenseite des Quarzgefäßes verteilt; es wurde ab und zu geschüttelt, um den Feststoff wieder neu zu verteilen.

### Methoden

Zum Rühren der Reaktionsmischungen wurde ein Rührfisch mit Magnetrührer verwendet. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf das das Reaktionsgefäß umgebende Medium (Öl- oder Sandbad). Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert. Sämtliche Reaktionen mit Anthracenderivaten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt, und die isolierten Anthracene wurden unter Argonatmosphäre und unter Lichtausschluss aufbewahrt.

## Synthese der Anthracenderivate

### V-1: 2-Methoxy-6-methylantracen (**7a**) (cjm-A-23)

Es wurden 65 g 84%ige Polyphosphorsäure unter Argonatmosphäre auf 85 °C erwärmt und innerhalb 45 min mit 6.09 g (23.8 mmol) 4-Methoxy-2-[(4'-methylphenyl)methyl]-benzoesäure (**5a**) versetzt. Während 4 h Rühren bei 80 °C verfärbte sich die Reaktionsmischung langsam dunkel. Anschließend wurden portionsweise 140 ml Wasser zugegeben und weitere 30 min bei 80 °C gerührt. Der entstandene schwarze Rückstand wurde abfiltriert und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach Aufnahme des Rückstandes in Chloroform wurde eine violette Lösung erhalten, die über MgSO<sub>4</sub> getrocknet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 140 ml Isopropanol gelöst. Unter Rühren wurde für 30 min Argongas durch die Lösung geleitet. Nach Zugabe von 3.51 g (92.5 mmol) NaBH<sub>4</sub> wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 18 h gerührt. Die Lösung wurde auf Eiswasser geschüttet, überschüssiges NaBH<sub>4</sub> wurde durch vorsichtige Zugabe von konz. Salzsäure (10 N) zersetzt. Es wurde dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Sublimation des Rohprodukts (120 °C, 8–10 mbar) ergab das Anthracen **7a** (2.31 g, 10.4 mmol, 44%) als gelben, voluminösen Feststoff, Schmp. 197–198 °C. – UV (Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 (4.52), 254 (4.51), 259 (4.52), 313 (3.45), 328 (3.65), 346 (3.63), 371 (3.60), 392 (3.64). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 2.51 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.13 (dd,  $J$  = 9 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.15 (s, 1 H, Ar-H), 7.26 (dd,  $J$  = 9 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.69 (s, 1 H, Ar-H), 7.83 (d,  $J$  = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 7.84 (d,  $J$  = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 8.21 (s, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 21.9 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (OCH<sub>3</sub>), 103.6 (CH), 120.3 (CH), 123.9 (CH), 125.2 (CH), 126.4 (CH), 127.4 (CH), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (C<sub>q</sub>), 130.8 (C<sub>q</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 133.9 (C<sub>q</sub>), 156.6 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 222 (82) [M<sup>+</sup>], 179 (100). – El. Anal. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O (222.3) berechnet C: 86.45, H: 6.35; gefunden C: 86.06, H: 5.89.

### V-2: 2-Methoxy-6-methyl-9,10-ethanoanthracen-trans-11,12-dicarbonsäure (**8a**) (cjm-A-21)

1.29 g (5.80 mmol) 2-Methoxy-6-methylantracen (**7a**) und 2.61 g (22.5 mmol) Fumarsäure wurden in 80 ml 1,4-Dioxan gelöst. Unter Rühren wurde für 30 Minuten Argongas durch die Lösung geleitet und für drei Tage zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels

wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die unlösliche, überschüssige Fumarsäure abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein hellbrauner, schaumiger Rückstand zurück, der aus Chloroform/Hexan umkristallisiert wurde. Es wurden 1.71 g (4.75 mmol, 82%) eines schwach gefärbten, feinkristallinen Gemisches von Stereoisomeren erhalten, Schmp. 128–129 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 2.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.32 (m, 4 H, 11-H, 12-H), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.60 (m, 4 H, 9-H, 10-H), 6.57–6.63 (m, 2 H, Ar-H), 6.84–6.90 (m, 4 H, Ar-H), 7.06–7.21 (m, 6 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 21.3 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 47.5 (CH), 47.5 (CH), 49.9 (CH), 55.7 (OCH<sub>3</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 110.9 (CH), 111.7 (CH), 112.3 (CH), 124.3 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 125.5 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 134.1 (C<sub>q</sub>), 136.3 (C<sub>q</sub>), 137.0 (C<sub>q</sub>), 138.8 (C<sub>q</sub>), 140.9 (C<sub>q</sub>), 142.3 (C<sub>q</sub>), 143.6 (C<sub>q</sub>), 144.6 (C<sub>q</sub>), 145.7 (C<sub>q</sub>), 159.5 (C<sub>q</sub>), 159.7 (C<sub>q</sub>), 175.9 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 338 (6) [M<sup>+</sup>], 222 (100). – El. Anal. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (338.4) berechnet C: 71.00, H: 5.36; gefunden C: 70.13, H: 5.89.

V-3: *6-Methoxy-9,10-ethanoanthracen-trans-2,11,12-tricarbonsäure (8b)* (*cjm-A-27*)

1.88 g (5.56 mmol) 2-Methoxy-6-methyl-9,10-ethanoanthracen-*trans*-11,12-dicarbonsäure (**8a**) wurden in 60 ml 0.5 N Natronlauge gelöst und auf 60 °C erwärmt. Innerhalb einer Stunde wurden 3.56 g (22.5 mmol) Kaliumpermanganat in 5 Portionen zugegeben. Anschließend wurde über Nacht bei 65–75 °C gerührt. Entstandenes Mangandioxid wurde abfiltriert und der Filtrückstand wurde zweimal mit je 100 ml Natronlauge bei 60 °C ausgewaschen. Bei Ansäuern der vereinigten wäßrigen Lösungen mit Salzsäure fiel ein feiner, heller Niederschlag aus. Nach fünfmaligem Ausschütteln mit je 250 ml Diethylether wurden die vereinigten Etherphasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Stereoisomeren-gemisch der Tricarbonsäure **8b** als heller, gelblicher Feststoff (1.14 g, 3.10 mmol, 56%) erhalten, Schmp. 250–260 °C (Zersetzung). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 200 MHz): δ = 3.22 (m, 4 H, 11-H, 12-H), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.87 (m, 4 H, 9-H, 10-H), 6.71–6.79 (m, 2 H, Ar-H), 6.97 (s, 1 H, Ar-H), 7.15 (s, 1 H, Ar-H), 7.27 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 7.46 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.60 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.78–7.87 (m, 3 H, Ar-H), 8.01 (s, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 50 MHz): δ = 44.9 (CH), 46.0 (CH), 46.7 (CH), 46.8 (CH), 47.3 (CH), 55.0 (OCH<sub>3</sub>), 55.1 (OCH<sub>3</sub>), 110.1 (CH), 110.7 (CH), 110.9 (CH), 111.5 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 124.8 (CH), 125.0 (CH), 125.5 (CH), 127.3 (C<sub>q</sub>), 127.5 (C<sub>q</sub>), 128.3 (C<sub>q</sub>), 128.5 (C<sub>q</sub>), 132.0 (C<sub>q</sub>), 134.2 (C<sub>q</sub>),

141.0 (C<sub>q</sub>), 143.1 (C<sub>q</sub>), 143.5 (C<sub>q</sub>), 145.6 (C<sub>q</sub>), 147.5 (C<sub>q</sub>), 157.6 (C<sub>q</sub>), 157.7 (C<sub>q</sub>), 167.1 (C<sub>q</sub>), 167.1 (C<sub>q</sub>), 172.9 (C<sub>q</sub>), 173.0 (C<sub>q</sub>), 173.1 (C<sub>q</sub>), 173.2 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 382 (3) [M<sup>+</sup>], 252 (100). – El. Anal. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (386.3) berechnet C: 63.66, H: 4.54; gefunden C: 63.67, H: 4.70.

V-4: *6-Methoxyanthracen-2-carbonsäure (7b)* (*cjm-A-39*)

Durch eine Suspension von 297 mg (806 μmol) 6-Methoxy-9,10-ethanoanthracen-*trans*-2,11,12-tricarbonsäure (**8b**) in 8 ml Diphenylether wurde für 1.5 h Argongas geleitet. Anschließend wurde für 4 h auf 250 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Argonatmosphäre wurde die Suspension vorsichtig von abgeschiedener Fumarsäure am Kolbenrand abgetrennt und in einen neuen Kolben überführt. Reste wurden dazu in THF aufgenommen. Nach Abdestillieren des THF wurde mit Hexan versetzt und der gebildete gelbe Niederschlag abzentrifugiert. Nach dreimaligem Waschen mit Hexan wurde aus THF/Hexan umkristallisiert. Es wurden 156 mg (618 μmol, 77%) **7b** als gelber Feststoff erhalten, Schmp. 288–289 °C. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 265 (4.16), 358 (3.36), 374 (3.40), 390 (3.32). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 200 MHz): δ = 4.03 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.33 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.52 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.99 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 8.17 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 8.55 (s, 1 H, Ar-H), 8.81 (s, 1 H, Ar-H), 8.83 (s, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 50 MHz): δ = 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 103.6 (CH), 120.9 (CH), 123.7 (CH), 124.2 (CH), 126.5 (C<sub>q</sub>), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (C<sub>q</sub>), 128.5 (C<sub>q</sub>), 130.1 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (C<sub>q</sub>), 134.0 (C<sub>q</sub>), 157.6 (C<sub>q</sub>), 167.5 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 252 (100) [M<sup>+</sup>]. – El. Anal. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (252.3) berechnet C: 76.18, H: 4.97; gefunden C: 76.12, H: 4.70.

V-5: *Methyl-6-methoxyanthracen-2-carboxylat (7c)* (*cjm-B-169*)

Eine Lösung von 205 mg (0.81 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonensäure (**7b**), 40.0 ml (984 mmol) Methanol und 110 mg (1.12 mmol) konz. Schwefelsäure wurde unter Argonatmosphäre für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der feste Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2%) und dann mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan ergab 144 mg (0.54 mmol, 67%) des Methylesters **7c** als gelben Feststoff, Schmp. 228–229 °C. – IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 1748$  (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 (4.43), 268 (4.51), 364 (3.67), 379 (3.75), 397 (3.63); (Benzol): 287 (4.51), 365 (3.69), 381 (3.79), 402 (3.66); (Acetonitril): 244 (4.31), 269 (4.52), 361 (3.52), 378 (3.59), 397 (3.48). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 3.98$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.00 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.16–7.25 (m, 2 H, Ar-H), 8.03–7.90 (m, 3 H, Ar-H), 8.28 (s, 1 H, Ar-H), 8.46 (s, 1 H, Ar-H), 8.77 (s, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 52.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 103.6 (CH), 121.1 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 125.9 ( $\text{C}_q$ ), 127.8 (CH), 128.5 ( $\text{C}_q$ ), 128.6 (CH), 128.9 ( $\text{C}_q$ ), 130.1 (CH), 132.4 (CH), 133.2 ( $\text{C}_q$ ), 134.4 ( $\text{C}_q$ ), 158.1 ( $\text{C}_q$ ), 167.4 ( $\text{C}_q$ ). – MS (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 266 (100) [ $\text{M}^+$ ]. – HRMS: berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  266.0943, gefunden 266.0940.

V-6: *Neopentyl-6-methoxyanthracen-2-carboxylat (7d)* (cjm-A-95)

Zu einer Suspension von 220 mg (0.87 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**7b**) in 70 ml Benzol wurden 1.84 g (20.9 mmol) 2,2-Dimethyl-1-propanol und 126 mg (0.66 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben. Die Mischung wurde unter Argonatmosphäre für 3 Tage am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser, dreimal mit wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (2%) und dann mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan ergab 198 mg (0.61 mmol, 70%) des Neopentylesters **7d** als gelben Feststoff, Schmp. 178–179 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1727$  (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 238 (4.44), 244 (4.46), 271 (4.84), 362 (3.73), 379 (3.80), 398 (3.69); (Benzol): 289 (4.51), 363 (3.73), 381 (3.82), 402 (3.71); (Acetonitril): 237 (4.43), 244 (4.46), 270 (4.90), 363 (3.72), 379 (3.79), 398 (3.67). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.10$  (s, 9 H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.98 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.10 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.17–7.22 (m, 3 H, Ar-H), 7.90–8.05 (m, 3 H, Ar-H), 8.29 (s, 1 H, Ar-H), 8.49 (s, 1 H, Ar-H), 8.77 (s, 1H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 26.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 31.7 ( $\text{C}_q$ ), 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 74.3 ( $\text{CH}_2$ ), 103.6 (CH), 121.1 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 126.3 (CH), 127.8 ( $\text{C}_q$ ), 128.6 ( $\text{C}_q$ ), 128.6 (CH), 129.0 ( $\text{C}_q$ ), 130.1 (CH), 132.2 (CH), 133.3 ( $\text{C}_q$ ), 134.4 ( $\text{C}_q$ ), 158.1 ( $\text{C}_q$ ), 166.9 ( $\text{C}_q$ ). – MS (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 322 (100) [ $\text{M}^+$ ]. – HRMS: berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3$  322.1568, gefunden 322.1565.

V-7: (*N,N*)-Diethyl-6-methoxyanthracen-2-carbonsäureamid (**7f**)

Eine Lösung von 53.0 mg (0.21 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**7b**) in 5.3 ml Oxalylchlorid wurde unter Argonatmosphäre für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Oxalylchlorids i. Vak. wurde der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von 2.0 ml (19 mmol) Diethylamin wurde unter Argonatmosphäre für 2 h bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der feste Rückstand mit Wasser und verdünnter Natronlauge versetzt, bis der pH-Wert auf 8–9 eingestellt war. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2%) und dann mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan ergab 40.0 mg (0.13 mmol, 62%) des Amids **7f** als grünbraunen Feststoff, Schmp. 150–155 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1652 (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 320 (3.43), 334 (3.59), 353 (3.65), 372 (3.65), 392 (3.60); (Benzol): 321 (3.63), 336 (3.81), 355 (3.90), 375 (3.92), 395 (3.88); (Acetonitril): 319 (3.60), 333 (3.73), 351 (3.78), 372 (3.77), 392 (3.73). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.24 (t, *J* = 7 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.30–3.70 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.15–7.21 (m, 2 H, Ar-H), 7.44 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.86–7.99 (m, 3 H, Ar-H), 8.27 (s, 1 H, Ar-H), 8.36 (s, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):<sup>82</sup>  $\delta$  = 13.7 (2 CH<sub>3</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 103.6 (CH), 121.0 (CH), 123.8 (CH), 124.2 (CH), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (C<sub>q</sub>), 129.3 (C<sub>q</sub>), 129.8 (CH), 131.6 (C<sub>q</sub>), 132.9 (C<sub>q</sub>), 133.4 (C<sub>q</sub>), 157.6 (C<sub>q</sub>), 171.5 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 307 (86) [M<sup>+</sup>], 235 (100). – HRMS: berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> 307.1572, gefunden 307.1564.

V-8: 2-[2'-(6'-Methoxyanthracenyl)]-benzoxazol (**7g**) (*cjm-A-101*)

Eine Lösung von 195 mg (0.77 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**7b**) in 19.5 ml Oxalylchlorid wurde unter Argonatmosphäre für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Oxalylchlorids i. Vak. wurde der Rückstand zu einer Lösung von 88.0 mg (0.80 mmol) 2-Aminophenol in 2 ml Pyridin unter Argonatmosphäre zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei 100 °C gerührt. Das Pyridin wurde i. Vak. entfernt und der dunkle Rückstand unter Argonatmosphäre für 0.5 h auf 200 °C erhitzt. Aufreinigung durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 6:1, R<sub>f</sub> = 0.31) und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergab 84.0 mg (0.26 mmol, 34%) des Benzoxazols **7g** als gelben Feststoff, Schmp. 148–149 °C. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 204 (4.16), 248 (4.43), 266 (4.41), 305



(4.95), 318 (4.85), 368 (4.02), 384 (4.10), 403 (4.01); (Benzol): 297 (4.58), 307 (4.60), 320 (4.60), 368 (3.98), 387 (4.09), 407 (3.99); (Acetonitril): 248 (4.39), 266 (4.40), 303 (4.69), 317 (4.68), 368 (3.97), 384 (4.05), 404 (3.95). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 3.98 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.17–7.22 (m, 2 H, Ar-H), 7.34–7.42 (m, 2 H, Ar-H), 7.59–7.66 (m, 1 H, Ar-H), 7.78–7.87 (m, 1 H, Ar-H), 7.94 (d,  $J$  = 10 Hz, 1 H, Ar-H), 8.05 (d,  $J$  = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 8.23–8.29 (m, 2 H, Ar-H), 8.48 (s, 1 H, Ar-H), 8.91 (s, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 103.7 (CH), 110.6 (CH), 119.9 (CH), 121.2 (CH), 122.8 ( $\text{C}_q$ ), 123.2 (CH), 124.3 (CH), 124.6 (CH), 125.1 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.8 ( $\text{C}_q$ ), 129.1 (CH), 129.4 ( $\text{C}_q$ ), 130.1 (CH), 132.7 ( $\text{C}_q$ ), 134.1 ( $\text{C}_q$ ), 142.2 ( $\text{C}_q$ ), 150.8 ( $\text{C}_q$ ), 158.0 ( $\text{C}_q$ ), 163.4 ( $\text{C}_q$ ). – MS (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 325 (100) [ $\text{M}^+$ ]. – El. Anal.  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (334.4) berechnet C: 79.03, H: 4.82, N: 4.19; gefunden C: 79.10, H: 4.85, N: 4.11.

V-9: 2-[2'-(6'-Methoxyanthracenyl)]-4,4-dimethyl-2-oxazolin (**7h**) (*cjm-A-73*)

Eine Lösung von 38.0 mg (0.15 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**7b**) in 3.8 ml Oxalylchlorid wurde unter Argonatmosphäre für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Oxalylchlorids i. Vak. wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und zu einer Lösung von 27.0 mg (0.30 mmol) 2-Amino-2-methylpropanol in 3.8 ml Dichlormethan bei 0 °C zugetropft. Nach Rühren für 2 h bei 20 °C wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 0.1 ml Thionylchlorid versetzt und unter Argonatmosphäre für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der braune Rückstand wurde mit wenig Diethylether gewaschen, dann mit Wasser, Diethylether und verdünnter Natronlauge versetzt, bis der pH-Wert auf 8–9 eingestellt war. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan ergab 25.0 mg (0.09 mmol, 60%) des Oxazolins **7h** als gelben Feststoff, Schmp. 220–225 °C. – UV (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 278 (4.52), 359 (3.68), 375 (3.76), 396 (3.66); (Acetonitril): 276 (4.49), 357 (3.64), 372 (3.71), 392 (3.59). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 1.44 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.96 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.18 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.14–7.19 (m, 2 H, Ar-H), 7.87–8.01 (m, 3 H, Ar-H), 8.24 (s, 1 H, Ar-H), 8.38 (s, 1 H, Ar-H), 8.55 (s, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 28.5 (2  $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 67.7 ( $\text{C}_q$ ), 79.2 ( $\text{CH}_2$ ), 103.6 (CH), 120.9 (CH), 123.8 ( $\text{C}_q$ ), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.5 ( $\text{C}_q$ ), 129.3 ( $\text{C}_q$ ), 129.5 (CH),

130.0 (CH), 132.6 (C<sub>q</sub>), 133.8 (C<sub>q</sub>), 157.8 (C<sub>q</sub>), 162.3 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 305 (82) [M<sup>+</sup>], 290 (100). – HRMS: berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> 305.1416, gefunden 305.1416. – El. Anal. C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>·0.75H<sub>2</sub>O (318.9) berechnet C: 75.33, H: 6.48, N: 4.39; gefunden C: 75.39, H: 6.44, N: 4.15.

V-10: (4*R*)-2-[2-(6-Methoxyanthracenyl)]-4-phenyl-2-oxazolin (**R-7i**) (Ros-50)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.40 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**7b**), 54.0 mg (0.40 mmol) D-(–)-α-Phenylglycinol, 55.0 µl (0.40 mmol) Triethylamin und 0.12 ml (1.24 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 2 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) wurde innerhalb von 3 h eine Lösung von 104 mg (0.40 mmol) Triphenylphosphin in 1 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) zugetropft. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde nochmal 0.11 ml (0.80 mmol) Triethylamin zugegeben und während weiteren Rührens für 3 h eine Lösung von 210 mg (0.80 mmol) Triphenylphosphin in 2 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) zugetropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit eiskaltem Toluol und 2 N Natronlauge gerührt, und anschließend die alkalische Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde kurz mit Diethylether aufgekocht, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aufreinigung durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R<sub>f</sub> = 0.36) und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergab 52.0 mg (0.15 mmol, 38%) Phenyloxazolin **R-7i** als gelben Feststoff, Schmp. > 230 °C (Zersetzung). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.98 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.39 (t, *J* = 8 Hz, 1 H, CH), 4.91 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 8 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 5.49 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 8 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 7.16–7.39 (m, 7 H, Ar-H), 7.90–8.00 (m, 2 H, Ar-H), 8.28 (s, 1 H, Ar-H), 8.44 (s, 1 H, Ar-H), 8.71 (s, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 55.4 (CH<sub>3</sub>), 69.5 (C<sub>q</sub>), 75.3 (CH<sub>2</sub>), 103.6 (CH), 121.0, (CH) 124.2 (CH), 126.8 (2 CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (C<sub>q</sub>), 128.9 (2 CH), 129.1 (C<sub>q</sub>), 130.1 (CH), 130.7 (CH), 132.9 (C<sub>q</sub>), 134.2 (C<sub>q</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 158.0 (C<sub>q</sub>), 165.6 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 353 (100) [M<sup>+</sup>]. – HRMS: berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> 353.1416, gefunden 353.1416.

V-11: (4*S*)-2-[2-(6-Methoxyanthracenyl)]-4-phenyl-2-oxazolin (**S-7i**) (cjm-B-149)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.40 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**7b**), 54.0 mg (0.40 mmol) L-(+)-α-Phenylglycinol, 55.0 µl (0.40 mmol) Triethylamin und 0.12 ml

(1.24 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 2 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) wurde innerhalb von 2.5 h eine Lösung von 104 mg (0.40 mmol) Triphenylphosphin in 1 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) zugetropft. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde nochmal 0.11 ml (0.80 mmol) Triethylamin zugegeben und während weiteren Rührens für 3 h eine Lösung von 210 mg (0.80 mmol) Triphenylphosphin in 2 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) zugetropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit eiskaltem Toluol und 2 N Natronlauge gerührt, und anschließend die alkalische Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde kurz mit Diethylether aufgeköcht, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aufreinigung durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R<sub>f</sub> = 0.36) und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergab 30.0 mg (0.09 mmol, 23%) Phenylloxazolin **S-7i** als gelben Feststoff, Schmp. > 230 °C (Zersetzung). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.98 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.39 (t, *J* = 8 Hz, 1 H, CH), 4.91 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 8 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 5.49 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 8 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 7.16–7.39 (m, 7 H, Ar-H), 7.90–8.00 (m, 2 H, Ar-H), 8.28 (s, 1 H, Ar-H), 8.44 (s, 1 H, Ar-H), 8.71 (s, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 55.4 (CH<sub>3</sub>), 69.5 (C<sub>q</sub>), 75.3 (CH<sub>2</sub>), 103.6 (CH), 121.0, (CH) 124.2 (CH), 126.8 (2 CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (C<sub>q</sub>), 128.9 (2 CH), 129.1 (C<sub>q</sub>), 130.1 (CH), 130.7 (CH), 132.9 (C<sub>q</sub>), 134.2 (C<sub>q</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 158.0 (C<sub>q</sub>), 165.6 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 353 (100) [M<sup>+</sup>]. – HRMS: berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> 353.1416, gefunden 353.1416.

V-12: 2-[2'-(4''-(2'''-Pyridyl)phenyl)-hydroxymethyl-4'-methoxyphenyl]-4,4-dimethyl-2-oxazolin (**3b**) (*cjm-C-125*)

Eine Lösung von 5.04 g (26.6 mmol) 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazolin (**2a**) in 100 ml Diethylether wurde unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von 5 Minuten wurden 19.7 ml *n*-Butyllithium (1.37 M in Hexan, 27.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich dabei von gelb über orange nach braun. Es wurde für 4 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 4.95 g (27.0 mmol) 4-(2'-Pyridyl)benzaldehyd in 50 ml Diethylether bei 0 °C innerhalb von 30 min fiel ein heller, leicht grünlicher Feststoff aus. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei bildete sich eine dunkelrote Suspension. Die Lösung wurde in 50 ml gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen und 15 min kräftig gerührt. Die wässrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit je 30 ml Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Oxazolin als bernsteinfarbener Feststoff (9.99 g, > 95%, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein) erhalten. Aufreinigung einer kleinen Probe durch Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergab einen leicht gelblichen Feststoff als analytisch reine Probe, Schmp. 102–103 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.04 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.92 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 5.94 (s, 1 H, CH), 6.75 (d, *J* = 3 Hz, 1 H, Ar-H), 6.86 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 3 Hz, 1 H, Ar-H), 7.17–7.24 (m, 1 H, Ar-H), 7.44 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.72–7.74 (m, 2 H, Ar-H), 7.84 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 8.66–8.70 (m, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 27.9 (CH<sub>3</sub>), 28.4 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 67.7 (C<sub>q</sub>), 74.9 (CH), 78.6 (CH<sub>2</sub>), 112.0 (CH), 116.7 (CH), 118.9 (C<sub>q</sub>), 120.4 (CH), 121.9 (CH), 126.3 (2 CH), 127.1 (2 CH), 132.6 (CH), 136.7 (CH), 137.8 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 146.7 (C<sub>q</sub>), 149.6 (CH), 157.4 (C<sub>q</sub>), 161.8 (C<sub>q</sub>), 162.2 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 388 (39) [M<sup>+</sup>], 317 (100). – El. Anal. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (397.5) berechnet C: 72.52, H: 6.34, N: 7.05; gefunden C: 72.59, H: 6.40, N: 6.88.

V-13: 3-[4'-(2''-Pyridyl)phenyl]-5-methoxyphthalid (**4b**) (*cjm-C-127*)

Eine Lösung von 9.95 g (25.6 mmol) 2-[2'-(4''-(2'''-Pyridyl)phenyl)-hydroxymethyl-4'-methoxyphenyl]-4,4-dimethyl-2-oxazolin (**3b**) und 8.65 g (45.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 250 ml Toluol wurde unter Rückfluss für 2.5 h gerührt. Die dabei entstandene braune, wässrige Phase wurde abgetrennt. Die organische Phase wurde nacheinander mit je 50 ml wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2%), Wasser und gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Phthalid **4b** als bernsteinfarbenes Öl erhalten. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol wurden feine farblose Nadeln (5.14 g, 16.2 mmol, 63%) isoliert, Schmp. 151–152 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1757 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.82 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.36 (s, 1 H, CH), 6.74 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.06 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.24–7.27 (m, 1 H, Ar-H), 7.39, 8.01 (AA'BB' System, 4 H, Ar-H), 7.71–7.79 (m, 2 H, Ar-H), 7.87 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 8.69 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 1 Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 55.9 (CH<sub>3</sub>), 81.8 (CH), 106.5 (CH), 117.1 (CH), 117.8 (C<sub>q</sub>), 120.7 (CH), 122.5 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (2 CH), 127.6 (2 CH), 137.0 (CH), 137.3 (C<sub>q</sub>), 140.2 (C<sub>q</sub>), 149.7 (CH), 152.5 (C<sub>q</sub>), 156.5 (C<sub>q</sub>), 165.0 (C<sub>q</sub>), 170.2 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 317 (100)

[M<sup>+</sup>]. – El. Anal. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (317.3) berechnet C: 75.70, H: 4.76, N: 4.41; gefunden C: 75.56, H: 4.98, N: 4.41.

V-14: 4-Methoxy-2-[(4'-(2''-pyridyl)phenyl)methyl]-benzoesäure (**5b**) (cjm-C-133)

Es wurden 48.0 g (734 mmol) Zink-Pulver durch Waschen mit verd. Salzsäure, Wasser und dann Methanol aktiviert und anschließend zu einer Lösung von 4.97 g (15.7 mmol) (3-[4'-(2''-Pyridyl)phenyl]-5-methoxyphthalid (**4b**) in 240 ml Eisessig gegeben. Die Suspension wurde für 24 h unter Rückfluß gerührt, und nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das überschüssige Zink abfiltriert. Das Filtrat wurde auf Eis gegossen, mit KOH-Lösung (5 M in H<sub>2</sub>O) neutralisiert und viermal mit je 70 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde die Benzoesäure **5b** als heller Feststoff (5.26 g, > 95%, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein) erhalten. Aufreinigung einer kleinen Probe durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1, R<sub>f</sub> = 0.33) und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergab einen farblosen Feststoff als analytisch reine Probe, Schmp. 176–177 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.48 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.78 (d, *J* = 3 Hz, 1 H, Ar-H), 6.83 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 3 Hz, 1 H, Ar-H), 7.23 (ddd, *J* = 7 Hz, *J* = 5 Hz, *J* = 1 Hz, 1 H, Ar-H), 7.27, 7.88 (AA'BB' System, 4 H, Ar-H), 7.70 (ddd, *J* = 8 Hz, *J* = 1 Hz, *J* = 1 Hz, 1 H, Ar-H), 7.75 (ddd, *J* = 8 Hz, *J* = 7 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 8.68 (ddd, *J* = 5 Hz, *J* = 2 Hz, *J* = 1 Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz):  $\delta$  = 40.0 (CH<sub>2</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 111.8 (CH), 117.8 (CH), 120.9 (CH), 121.3 (C<sub>q</sub>), 122.4 (CH), 127.3 (2 CH), 129.7 (2 CH), 134.5 (CH), 137.3 (C<sub>q</sub>), 137.4 (CH), 142.5 (C<sub>q</sub>), 146.0 (C<sub>q</sub>), 149.8 (CH), 157.6 (C<sub>q</sub>), 163.5 (C<sub>q</sub>), 170.2 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 319 (47) [M<sup>+</sup>], 274 (100). – El. Anal. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>·0.25H<sub>2</sub>O (289.9) berechnet C: 74.17, H: 5.45, N: 4.32; gefunden C: 74.13, H: 5.59, N: 4.28.

V-15: 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridin (**7j**) (cjm-C-145)

Es wurden 24 g 84%ige Polyphosphorsäure unter Argonatmosphäre auf 85 °C erwärmt und innerhalb von 45 min mit 1.60 g (5.01 mmol) **5b** versetzt. Während weiterer 4 h Rühren bei 85 °C verfärbte sich die Reaktionsmischung dunkel. Anschließend wurden portionsweise 50 ml Wasser zugegeben und weitere 30 min bei 85 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktions-

mischung wurde mit KOH-Lösung neutralisiert. Der dabei ausgefallene feine Feststoff wurde viermal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der verbliebene rote Feststoff wurde durch Filtration über Kieselgel von den meisten Verunreinigungen befreit und dann in 110 ml Isopropanol gelöst. Unter Rühren wurde für 30 min Argon durch die Lösung geleitet. Es wurden portionsweise 2.10 g (55.5 mmol) NaBH<sub>4</sub> zugegeben und für 2 Tage unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wurde auf Eiswasser geschüttet, überschüssiges NaBH<sub>4</sub> wurde durch vorsichtige Zugabe von konz. Salzsäure zersetzt. Es wurde dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurden 210 mg (0.74 mmol, 15%) **7j** als blassgelber Feststoff erhalten, Schmp. 231–232 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.98 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.17 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.21 (d, *J* = 3 Hz, 1 H, Ar-H), 7.27 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.82 (ddd, *J* = 8 Hz, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.90–7.93 (m, 2 H, Ar-H), 8.05 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 1 Hz, 1 H, Ar-H), 8.13 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.29 (s, 1 H, Ar-H), 8.45 (s, 1 H, Ar-H), 8.62 (s, 1 H, Ar-H), 8.76 (ddd *J* = 5 Hz, *J* = 2 Hz, *J* = 1 Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 55.3 (CH<sub>3</sub>), 103.7 (CH), 120.7 (CH), 120.7 (CH), 122.0 (CH), 124.0 (CH), 124.4 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (C<sub>q</sub>), 130.0 (CH), 130.3 (C<sub>q</sub>), 132.2 (C<sub>q</sub>), 133.3 (C<sub>q</sub>), 135.1 (C<sub>q</sub>), 136.9 (CH), 149.7 (CH), 157.4 (C<sub>q</sub>), 157.5 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 285 (100) [M<sup>+</sup>]. – El. Anal. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO·0.25H<sub>2</sub>O (289.9) berechnet C: 82.88, H: 5.39, N: 4.83; gefunden C: 82.89, H: 5.42, N: 4.76.

V-16: 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-1-methyl-pyridinium-tetrafluoroborat (**7k**) (*cjm-D-43*)

Es wurden 30.0 mg (0.11 mmol) 2-(6-Methoxyanthracen-2-yl)-pyridin (**7j**) in 12 ml *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 0.11 ml (1.77 mmol) Iodmethan wurde für 2 h bei Raumtemperatur und anschließend für 5 min bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe weiterer 0.11 ml (1.77 mmol) Iodmethan wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein oranger pulveriger Feststoff erhalten, der mit Dichlormethan und anschließend mit Diethylether gewaschen wurde. Der Feststoff wurde in Wasser und wenig Methanol gelöst und die Lösung mit HBF<sub>4</sub> (50% in H<sub>2</sub>O) versetzt. Der erste Niederschlag war stark mit einer unbekanntem Substanz verunreinigt. Nach 3 Tagen wurde aus der wässrigen Lösung das Tetrafluoroborat als schwarzer Bodensatz isoliert.

Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergab 31.0 mg (0.08 mmol, 73%) **7k** als Gemisch farbloser Nadeln, grünbrauner und schwarzer Kristalle (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein), Schmp. nicht bestimmbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 3.99 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.18 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.26 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.55 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.00–8.09 (m, 3 H, Ar-H), 8.22–8.25 (m, 2 H, Ar-H), 8.50 (s, 1 H, Ar-H), 8.56 (ddd, *J* = 8 Hz, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.61 (s, 1 H, Ar-H), 8.74 (d, *J* = 6 Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 101 MHz): δ = 48.3 (CH<sub>3</sub>), 56.2 (CH<sub>3</sub>), 104.8 (CH), 122.5 (CH), 125.1 (CH), 125.5 (CH), 127.7 (CH), 128.4 (C<sub>q</sub>), 129.0 (CH), 129.8 (C<sub>q</sub>), 129.9 (CH), 130.0 (C<sub>q</sub>), 131.0 (CH), 131.5 (CH), 132.0 (CH), 132.8 (C<sub>q</sub>), 135.5 (C<sub>q</sub>), 146.5 (CH), 147.3 (CH), 157.2 (C<sub>q</sub>), 159.3 (C<sub>q</sub>). – MS (ESI, 35 eV); *m/z* (%): 300 (6) [M<sup>+</sup>], 257 (100).

V-17: *1,4-Bis(2,2-dimethylpropoxy)anthracen (7q) (cjm-B-25)*

Eine Suspension von 3.00 g (10.2 mmol) 1,4-Diacetoxyanthracen in 125 ml (1.13 mol) trockenem 2,2-Dimethylpropanol und 125 ml trockenem Toluol wurde unter Rühren auf 95 °C erhitzt. Es wurde für 3 h trockenes HCl (Fa. Fluka) bei 95 °C eingeleitet. Der Umsatz wurde mittels Dünnschichtchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cyclohexan/Toluol 1:1) verfolgt. Die abgekühlte Mischung wurde durch Überführung in einen dunkelbraunen Kolben vor Licht geschützt, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20 Torr) entfernt. Der dunkelgrüne Rückstand wurde in 50 ml Toluol gelöst, die Lösung wurde dann bei 10<sup>-1</sup> Torr destilliert. Diese Prozedur wurde nochmals wiederholt, um den Überschuss an 2,2-Dimethylpropanol zu entfernen. Aufreinigung durch Flash-Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cyclohexan/Toluol 1:1) des dunkelgrünen Rückstands und Kristallisation aus Ethanol ergab 1.84 g (5.25 mmol, 51%) **7q** als grüne Nadeln, Schmp. 155–156 °C (Lit.:<sup>83</sup> Schmp. 150–152 °C).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAVI) zur Synthese der 9,10-Dihydro-9,10-ethenoanthracene*

Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung des entsprechenden Anthracens und Dimethylacetylendicarboxylat langsam in einem Sandbad auf 230 °C erhitzt und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie und Kristallisation aufgereinigt.

V-18: *Dimethyl-2-methoxy-6-methyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarboxylat (9a)* (*cjm-A-174*)

Es wurden 180 mg (0.80 mmol) 2-Methoxy-6-methylanthracen (**7a**) und 165 mg (1.16 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat nach AAV1 umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der dunkelbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R<sub>f</sub> = 0.31) aufgereinigt. Kristallisation aus Methanol ergab 200 mg (0.54 mmol, 68%) **9a** als farblosen Feststoff, Schmp. 107–109 °C. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 286 (3.56); (Hexan): 286 (3.56); (Acetonitril): 287 (3.56). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1726, 1702 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 2.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.34 (s, 1 H, CH), 5.37 (s, 1 H, CH), 6.49 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 6.80 (d, *J* = 7 Hz, 1 H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.19 (s, 1 H, Ar-H), 7.22–7.26 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 21.2 (CH<sub>3</sub>), 52.0 (CH), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 52.7 (CH), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 55.9 (CH<sub>3</sub>), 110.0 (CH), 111.8 (CH), 124.3 (CH), 124.9 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 136.1 (C<sub>q</sub>), 136.8 (C<sub>q</sub>), 141.6 (C<sub>q</sub>), 145.2 (C<sub>q</sub>), 146.6 (C<sub>q</sub>), 147.6 (C<sub>q</sub>), 148.6 (C<sub>q</sub>), 158.5 (C<sub>q</sub>), 167.0 (C<sub>q</sub>), 167.2 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 364 (74) [M<sup>+</sup>], 305 (100) – El. Anal. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>·0.5MeOH (380.4) berechnet C: 71.04, H: 5.83; gefunden C: 71.17, H: 5.75.

V-19: *Trimethyl-6-methoxy-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-2,11,12-tricarboxylat (9c)* (*cjm-B-177*)

Es wurden 125 mg (0.47 mmol) Methyl-6-Methoxyanthracen-2-carboxylat (**7c**) und 115 mg (0.81 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat nach AAV1 umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der dunkelbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R<sub>f</sub> = 0.21) aufgereinigt. Kristallisation aus Methanol ergab 140 mg (0.34 mmol, 72%) **9c** als farblosen Feststoff, Schmp. 71–74 °C. – UV (Hexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 234 (4.46), 275 (3.62), 295 (3.48); (Acetonitril): 234 (4.46), 294 (3.47). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1719 cm<sup>-1</sup> (br, C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.46 (s, 1 H, CH), 5.49 (s, 1 H, CH), 6.53 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.01 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.27 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.43 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.76 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.01 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 51.5 (CH), 52.1 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 109.7 (CH), 111.4 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 127.4 (C<sub>q</sub>), 127.5 (CH), 135.1 (C<sub>q</sub>), 144.4 (C<sub>q</sub>), 144.5 (C<sub>q</sub>), 145.4 (C<sub>q</sub>), 147.8 (C<sub>q</sub>),



148.6 (C<sub>q</sub>), 157.6 (C<sub>q</sub>), 165.4 (C<sub>q</sub>), 165.7 (C<sub>q</sub>), 166.7 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 408 (79) [M<sup>+</sup>], 349 (100). – El. Anal. C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (408.4) berechnet C: 67.64, H: 4.94; gefunden C: 67.19, H: 5.00.

V-20: *Trimethyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-2,11,12-tricarboxylat (9n)* (*cjm-A-186*)

Es wurden 54.0 mg (0.23 mmol) Methyl-anthracen-2-carboxylat (**7n**) und 100 mg (0.70 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat nach AAV1 umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der dunkelbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R<sub>f</sub> = 0.28) aufgereinigt. Kristallisation aus Methanol ergab 71.0 mg (0.19 mmol, 83%) **9n** als farblosen Feststoff, Schmp. 138–140 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1718 cm<sup>-1</sup> (br, C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 221 (4.52), 254 (3.97); (Hexan): 221 (4.54), 251 (3.96); (Acetonitril): 222 (4.52), 253 (3.94). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.55 (s, 1 H, CH), 5.55 (s, 1 H, CH), 7.03, 7.40 (AA'BB' System, 4 H, Ar-H), 7.44 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.76 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.04 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 52.1 (CH), 52.1 (CH), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.6 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (C<sub>q</sub>), 127.7 (CH), 142.7 (C<sub>q</sub>), 143.1 (C<sub>q</sub>), 144.1 (C<sub>q</sub>), 146.1 (C<sub>q</sub>), 147.1 (C<sub>q</sub>), 148.8 (C<sub>q</sub>), 165.6 (C<sub>q</sub>), 165.7 (C<sub>q</sub>), 166.7 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 408 (79) [M<sup>+</sup>], 349 (100). – El. Anal. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (387.39) berechnet C: 68.21, H: 4.94; gefunden C: 68.59, H: 4.60.

V-21: *Dimethyl-2-methoxy-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarboxylat (9o)*

(*cjm-B-79*)

Es wurden 750 mg (3.60 mmol) 6-Methoxyanthracen (**7o**) und 840 mg (5.91 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat nach AAV1 umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der dunkelbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 5:1, R<sub>f</sub> = 0.20) aufgereinigt. Kristallisation aus Methanol ergab 565 mg (1.60 mmol, 45%) **9o** als farblosen Feststoff, Schmp. 57–59 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1716 cm<sup>-1</sup> (br, C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.40 (s, 1 H, CH), 5.42 (s, 1 H, CH), 6.50 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.00 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.25 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.00, 7.36 (AA'BB' System, 4 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 51.6 (CH), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH), 55.4 (CH<sub>3</sub>),

109.3 (CH), 111.1 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 124.1 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 135.7 (C<sub>q</sub>), 143.5 (C<sub>q</sub>), 144.1 (C<sub>q</sub>), 145.4 (C<sub>q</sub>), 146.3 (C<sub>q</sub>), 147.7 (C<sub>q</sub>), 157.4 (C<sub>q</sub>), 165.8 (C<sub>q</sub>), 166.0 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 350 (79) [M<sup>+</sup>], 291 (100). – El. Anal. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (350.4) berechnet C: 71.99, H: 5.18; gefunden C: 71.55, H: 5.11.

V-22: *Dimethyl-1,4-dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarboxylat (9p)* (*cjm-B-93*)

Es wurden 228 mg (0.96 mmol) 1,4-Dimethoxyanthracen (**7p**) und 198 mg (1.39 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat nach AAV1 umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der dunkelbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 5:2, R<sub>f</sub> = 0.31) aufgereinigt. Kristallisation aus Methanol ergab 277 mg (0.73 mmol, 76%) **9p** als farblosen Feststoff, Schmp. 180–184 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1718 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 208 (4.69), 270 (3.36), 275 (3.39), 294 (3.54); (Hexan): 209 (4.75), 270 (3.42), 276 (3.45), 295 (3.59); (Acetonitril): 210 (4.60), 269 (3.39), 275 (3.42), 296 (3.56). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.78 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.90 (s, 2 H, CH), 6.53 (s, 2 H, Ar-H), 7.00, 7.40 (AA'BB' System, 4 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 46.1 (2 CH), 52.4 (2 CH<sub>3</sub>), 56.5 (2 CH<sub>3</sub>), 109.4 (2 CH), 123.9 (2 CH), 125.1 (2 CH), 133.7 (2 C<sub>q</sub>), 144.3 (2 C<sub>q</sub>), 147.7 (2 C<sub>q</sub>), 149.1 (2 C<sub>q</sub>), 166.0 (2 C=O). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 380 (79) [M<sup>+</sup>], 320 (100). – El. Anal. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (380.4) berechnet C: 69.46, H: 5.30; gefunden C: 69.23, H: 5.51.

V-23: *Dimethyl-1,4-(2,2-dimethylpropoxy)-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarboxylat (9q)* (*cjm-B-111*)

Es wurden 306 mg (0.86 mmol) 1,4-Bis(2,2-dimethylpropoxy)anthracen (**7q**) und 183 mg (1.28 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat nach AAV1 umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der dunkelbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 5:2, R<sub>f</sub> = 0.31) aufgereinigt. Kristallisation aus Methanol ergab 332 mg (0.67 mmol, 78%) **9q** als farblosen Feststoff, Schmp. 178–179 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1745 (sh), 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 208 (4.62), 269 (3.42), 275 (3.44), 295 (3.52); (Hexan): 209 (4.61), 269 (3.41), 275 (3.42), 294 (3.48); (Acetonitril): 210 (4.62), 269 (3.39), 275 (3.41), 296 (3.50). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.10 (s, 18 H, CMe<sub>3</sub>), 3.52, 3.57 (AB System, *J* = 9 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.77 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.94 (s, 2 H, CH), 6.47 (s, 2 H,

Ar-H), 7.00, 7.37 (AA'BB' System, 4 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 26.3$  (CH), 31.9 ( $\text{C}_q$ ), 46.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ), 79.2 ( $\text{CH}_2$ ), 110.7 (CH), 124.2 (CH), 125.4 (CH), 134.1 ( $\text{C}_q$ ), 144.7 ( $\text{C}_q$ ), 148.3 ( $\text{C}_q$ ), 149.3 ( $\text{C}_q$ ), 166.5 (C=O). – MS (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 492 (61) [ $\text{M}^+$ ], 292 (100). – El. Anal.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_6$  (492.6) berechnet C: 73.15, H: 7.37; gefunden C: 73.09, H: 7.13.

## Photoreaktionen

### V-24: Bestrahlung von **9a** (cjm-A-184)

Eine Lösung von 55.0 mg (0.15 mmol) Trimethyl-2-methoxy-6-methyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarboxylat (**9a**) in 6 ml Acetonitril wurde bei  $\lambda > 280$  nm für 27 h bei 20 °C bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produktgemisch mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Es waren alle vier möglichen Photoprodukte im Verhältnis 36:29:21:14 entstanden. Das Produktgemisch ließ sich weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation auftrennen.

### V-25: Bestrahlung von **9o** (cjm-B-81)

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 14.0 mg (0.04 mmol) Trimethyl-2-methoxy-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarboxylat (**9o**) in 0.8 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol wurde bei  $\lambda > 280$  nm für 0.8 h bei 20 °C bestrahlt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches zeigte, dass alle vier möglichen Photoprodukte im Verhältnis 35:25:25:15 (abgeschätzt) gebildet wurden. Das Produktgemisch ließ sich nicht durch Chromatographie auftrennen.

### V-26: Trimethyl-4b,8b-dihydro-7-methoxy-dibenzo[a,f]cyclopropa[c,d]pentalen-3,8c,8e-tricarboxylat (**10c I**) (cjm-B-181)

Eine Lösung von 75.0 mg (0.18 mmol) Trimethyl-6-methoxy-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-2,11,12-tricarboxylat (**9c**) in 10 ml Benzol wurde bei  $\lambda > 320$  nm für 5 h bei 20 °C bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Photoprodukt **10c I** durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/Ethylacetat 2:1,  $R_f = 0.29$ ) abgetrennt, wobei geringfügige Verunreinigungen sich nicht vollständig abtrennen ließen. Es wurden 66.0 mg

(0.16 mmol, 89%) **10c I** als leicht verunreinigter farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 200 MHz):  $\delta = 3.11$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.26 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.44 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.50 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.64 (s, 1 H, 8b-H), 4.92 (s, 1 H, 4b-H), 6.46 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 3$  Hz, 1 H, Ar-H), 6.59 (d,  $J = 3$  Hz, 1 H, Ar-H), 6.65 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.21 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.85 (dd,  $J = 8$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.93–7.95 (m, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 49.7$  (CH), 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.5 (CH), 57.2 ( $\text{C}_q$ ), 68.1 ( $\text{C}_q$ ), 121.5 (CH), 122.6 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.8 ( $\text{C}_q$ ), 134.4 ( $\text{C}_q$ ), 138.5 ( $\text{C}_q$ ), 149.5 ( $\text{C}_q$ ), 150.1 ( $\text{C}_q$ ), 166.7 ( $\text{C}_q$ ), 168.0 ( $\text{C}_q$ ), 169.0 ( $\text{C}_q$ ).

V-27: *Trimethyl-4b,8b-dihydro-dibenzo[a,f]cyclopropa[c,d]pentalen-3,8c,8e-tricarboxylat (10n I) (cjm-B-89)*

Eine Lösung von 95.0 mg (0.25 mmol) Trimethyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-2,11,12-tricarboxylat (**9n**) in 5 ml Benzol wurde bei  $\lambda > 280$  nm für 10.8 h bei 20 °C bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das verunreinigte Photoprodukt **10n I** durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/Ethylacetat 5:2,  $R_f = 0.41$ ) isoliert. Es wurden 38.0 mg (0.10 mmol, 40%) **10n I** als leicht verunreinigter farbloser Feststoff erhalten. Die isomeren Photoprodukte, die als Nebenprodukte in sehr kleiner Menge entstanden waren, konnten nicht abgetrennt werden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 400 MHz):  $\delta = 3.29$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.44 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.50 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.67 (s, 1 H, 8b-H), 4.95 (s, 1 H, 4b-H), 6.76–6.82 (m, 3 H, Ar-H), 6.97 (dd,  $J = 7$  Hz,  $J = 1$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.18 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.80 (dd,  $J = 8$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.91 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 49.8$  (CH), 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.7 (CH), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 57.0 ( $\text{C}_q$ ), 66.4 ( $\text{C}_q$ ), 111.3 (CH), 113.6 (CH), 122.1 (CH), 122.3 (CH), 125.9 (CH), 128.4 (CH), 129.7 ( $\text{C}_q$ ), 135.6 ( $\text{C}_q$ ), 138.4 ( $\text{C}_q$ ), 141.7 ( $\text{C}_q$ ), 150.5 ( $\text{C}_q$ ), 159.4 ( $\text{C}_q$ ), 166.7 ( $\text{C}_q$ ), 168.0 ( $\text{C}_q$ ), 169.0 ( $\text{C}_q$ ). – MS (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 408 (53) [ $\text{M}^+$ ], 349 (100).

V-28: *Dimethyl-4b,8b-dihydro-1,4-dimethoxydibenzo[a,f]cyclopropa[c,d]pentalen-8c,8e-dicarboxylat (10p II) und Dimethyl-4b,8c-dihydro-1,4-dimethoxydibenzo[a,f]cyclopropa[c,d]pentalen-8b,8e-dicarboxylat (10p I) (cjm-B-63)*

Eine Lösung von 101 mg (0.27 mmol) **9p** in 8 ml Benzol wurde bei  $\lambda > 280$  nm für 4.5 h bei 20 °C bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden die Photoprodukte durch

Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 3:1, R<sub>f</sub> (**10p I**) = 0.23; R<sub>f</sub> (**10p II**) = 0.32) isoliert. Kristallisation der vorgereinigten Produkte aus *n*-Hexan/Dichlormethan ergab 44 mg (0.12 mmol, 44%) **10p II** und 12 mg (0.03 mmol, 12%) **10p I** als farblose Feststoffe.

**10p II:**

Schmp. 157–158 °C. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 204 (4.58), 296 (3.65); (*n*-Hexan): 295 (3.64), 301 (3.61); (Acetonitril): 298 (3.65). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1742, 1723 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.39 (s, 1 H, 8b-H), 5.23 (s, 1 H, 4b-H), 6.52 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 6.58 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 7.04–7.11 (m, 2 H, Ar-H), 7.28–7.36 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 48.6 (CH), 52.0 (CH<sub>3</sub>), 52.0 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH), 55.5 (CH<sub>3</sub>), 55.9 (CH<sub>3</sub>), 56.4 (C<sub>q</sub>), 65.7 (C<sub>q</sub>), 110.6 (CH), 110.8 (CH), 121.9 (CH), 123.3 (C<sub>q</sub>), 125.7 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 135.3 (C<sub>q</sub>), 139.4 (C<sub>q</sub>), 148.0 (C<sub>q</sub>), 150.1 (C<sub>q</sub>), 150.9 (C<sub>q</sub>), 169.0 (C=O), 170.2 (C=O). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 380 (91) [M<sup>+</sup>], 320 (100). – El. Anal. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O (389.4) berechnet C: 67.86, H: 5.44; gefunden C: 67.50, H: 5.22.

**10p I:**

Schmp. 165–167 °C. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 205 (4.62), 299 (3.67); (*n*-Hexan): 297 (3.65); (Acetonitril): 299 (3.68). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1728 (br) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.70 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.62 (s, 1 H, 8c-H), 5.19 (s, 1 H, 4b-H), 6.51 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 6.56 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 7.08–7.13 (m, 2 H, Ar-H), 7.29–7.33 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 46.8 (CH), 52.1 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 52.9 (CH), 55.5 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 56.7 (C<sub>q</sub>), 66.9 (C<sub>q</sub>), 110.1 (CH), 110.4 (CH), 121.9 (CH), 124.1 (C<sub>q</sub>), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 133.9 (C<sub>q</sub>), 139.1 (C<sub>q</sub>), 148.0 (C<sub>q</sub>), 150.0 (C<sub>q</sub>), 151.5 (C<sub>q</sub>), 169.2 (C=O), 179.9 (C=O). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 380 (50) [M<sup>+</sup>], 320 (100). – HRMS: berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> 380.1260, gefunden 380.1260.

V-29: *Dimethyl-1,4-dimethoxydibenzo[a,e]cycloocten-5,12-dicarboxylat (11p) und Methyl-4b,8b,8c-trihydro-1,4-dimethoxydibenzo[a,f]cyclopropan-8e-carboxylat (10p III) (cjm-B-109)*

Eine Lösung von 134 mg (0.35 mmol) **9p** in 9 ml Acetonitril wurde bei λ > 280 nm für 4.5 h bei 20 °C bestrahlt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der bestrahlten Lösung zeigte, dass **10p II**, **10p I**,

und **11p** im Verhältnis 66:5:29 gebildet worden waren. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Photoprodukt **11p** durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 5:2, R<sub>f</sub> = 0.17) isoliert. Zudem wurden auch 3 mg (0.01 mmol, 3%) des sekundären Photoprodukts **10p III** isoliert. Kristallisation aus Benzol ergab 15.0 mg (0.04 mmol, 11%) **11p** als farblosen Feststoff, Schmp. 247–248 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1717 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3.69 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 6.73 (s, 2 H, Ar-H), 7.22 (s, 4 H, Ar-H), 7.89 (s, 2 H, 6-H, 11-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):  $\delta$  = 52.1 (2 CH<sub>3</sub>), 56.0 (2 CH<sub>3</sub>), 111.1 (2 CH), 126.3 (2 C<sub>q</sub>), 128.0 (2 CH), 128.6 (2 CH), 133.6 (2 C<sub>q</sub>), 135.7 (2 C<sub>q</sub>), 141.7 (2 CH), 151.5 (2 C<sub>q</sub>), 168.0 (2 C=O). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 380 (100) [M<sup>+</sup>]. – HRMS: berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> 380.1260, gefunden 380.1259.

### **10p III:**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (AB System, *J* = 8 Hz, 1 H, CH), 3.90 (AB System, *J* = 8 Hz, 1 H, CH), 5.11 (s, 1 H, 4a-H), 6.52 (s, 2 H, Ar-H), 7.03–7.07 (m, 2 H, Ar-H), 7.24–7.32 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 44.4 (CH), 46.5 (CH), 51.0 (CH), 51.9 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 61.5 (C<sub>q</sub>), 109.4 (CH), 109.5 (CH), 121.6 (CH), 124.5 (C<sub>q</sub>), 124.7 (CH), 126.6 (CH), 126.6 (CH), 135.6 (C<sub>q</sub>), 138.8 (C<sub>q</sub>), 147.6 (C<sub>q</sub>), 149.7 (C<sub>q</sub>), 151.3 (C<sub>q</sub>), 172.5 (C<sub>q</sub>). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 322 (57) [M<sup>+</sup>], 263 (100). – HRMS: berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 322.1205, gefunden 322.1205.

### *V-30: Dimethyl-4b,8b-dihydro-1,4-(2,2-dimethylpropoxy)dimethoxydibenzo[a,f]cyclopropa[c,d]pentalen-8c,8e-dicarboxylat (10q II) (cjm-B-125)*

Eine Lösung von 120 mg (0.24 mmol) **9q** in 8 ml Benzol wurde bei  $\lambda > 280$  nm für 7.3 h bei 20 °C bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Photoprodukt **10q II** durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 8:1, R<sub>f</sub> = 0.13) isoliert. Kristallisation aus Methanol ergab 24.0 mg (0.05 mmol, 21%) **10q II** als farblosen Feststoff, Schmp. 137–139 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1750, 1735 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.96 (s, 9 H, CMe<sub>3</sub>), 1.15 (s, 9 H, CMe<sub>3</sub>), 3.36, 3.54 (AB System, *J* = 8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.53, 3.61 (AB System, *J* = 8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.40 (s, 1 H, 8b-H), 5.22 (s, 1 H, 4b-H), 6.49 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 6.55 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Ar-H), 7.01–7.11 (m, 2 H, Ar-H), 7.28–7.38 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):  $\delta$  = 26.6 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH<sub>3</sub>), 31.9 (C<sub>q</sub>), 32.0 (C<sub>q</sub>), 49.0 (CH), 52.1 (CH), 52.2 (CH<sub>3</sub>), 52.6

(CH<sub>3</sub>), 56.9 (C<sub>q</sub>), 65.7 (C<sub>q</sub>), 78.1 (CH<sub>2</sub>), 78.6 (CH<sub>2</sub>), 111.1 (CH), 111.3 (CH), 121.8 (CH), 122.9 (C<sub>q</sub>), 125.3 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 135.3 (C<sub>q</sub>), 139.2 (C<sub>q</sub>), 146.9 (C<sub>q</sub>), 149.9 (C<sub>q</sub>), 150.3 (C<sub>q</sub>), 168.1 (C=O), 169.8 (C=O). – MS (EI, 70 eV); *m/z* (%) = 492 (100) [M<sup>+</sup>]. – HRMS: berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> 492.2512, gefunden 492.2509.

V-31: *Bestrahlung von 9p und 9q (cjm-B-3, -95, -99, -105, -101, -103, -107, -119)*

In einem Quarz-NMR-Rohr wurden 6–30 mg des jeweiligen Anthracenderivates in 0.5 ml [D<sub>6</sub>]Aceton, [D<sub>3</sub>]Acetonitril, [D<sub>6</sub>]Benzol, [D<sub>6</sub>]DMSO und [D<sub>4</sub>]THF sowie als Festkörper bei 20 °C bestrahlt ( $\lambda > 280$  nm). Das Reaktionsgemisch wurde anschließend <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 angegeben. Als interner Standard wurde Dimethylisophthalat (5–10 mg, zur Integration wurde das aromatische Protonensingulett verwendet) verwendet.

V-32: *Photodimerisierung von 7c und 7d (cjm-A-93, -99, -103, -107, -109, -111, -113, -164, -166)*

In einem Quarz-NMR-Rohr wurden 10–30 mg des jeweiligen Anthracenderivates in 0.8 ml [D<sub>6</sub>]Benzol, CD<sub>3</sub>CN oder [D<sub>6</sub>]DMSO und bei verschiedenen Wellenlängen ( $\lambda > 280, 305, 320, 335, 395$  nm) bei 20 °C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 angegeben. Als Standard wurde Dimethylisophthalat verwendet (5–10 mg, zur Integration wurde das aromatische Protonensingulett verwendet).

## Fluoreszenz- und UV-Spektroskopie

Absorptions- und Emissionsspektren wurden in spektroskopisch reinen Lösungsmitteln (für UV-Spektroskopie, Fluka bzw. Aldrich) aufgenommen. Destilliertes Wasser wurde zuvor durch Millipore MilliQ Equipment entsalzt.

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2) zur Herstellung der Probelösungen für die Fluoreszenz- und UV- Spektroskopie*

Die Absorptionsspektren der Anthracenderivate wurden, soweit nicht anders angegeben, von  $10^{-4}$  M Lösungen aufgenommen, die durch Verdünnung einer  $10^{-3}$  M Stammlösung hergestellt wurden.

Die Fluoreszenzmessungen wurden bei einer Konzentration von  $10^{-5}$  M durchgeführt, die wiederum durch Verdünnung der  $10^{-4}$  M Lösungen hergestellt wurden. Da der in den Proben enthaltene Sauerstoff die Fluoreszenz erheblich löschen kann, wurden die Maßlösungen vor der Messung jeweils 20–30 Minuten mit Argon gesättigt.

### *Messung der Absorptions- und Emissionsspektren*

Zur Aufnahme der UV-Spektren wurde ein Messbereich von 600 bis 200 nm und eine Messgeschwindigkeit von 60 bis 120 nm/min gewählt. Die Emissionsspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge nahe dem Absorptionsmaximum der Anthracenderivate aufgenommen (siehe Tabellen 2.1 und 2.2). Der Messbereich lag in der Regel zwischen 400 und 700 nm, es wurden jeweils zwei Scans pro Messung durchgeführt. Die Breite der Anregungs- und Emissionsspalten betrug, soweit nichts anderes angegeben ist, jeweils 2.5 nm. Vor der Bestimmung des Fluoreszenzmaximums wurden die Spektren mit der im Fluoreszenzspektrophotometer implementierten "Smooth"-Funktion mit dem Faktor 4 geglättet. Die Titrationsreihen wurden unter jeweils konstanten Bedingungen durchgeführt (gleicher Messbereich, Einfallswinkel des Anregungsstrahls und Messgeschwindigkeit, gleiche Anregungswellenlänge, Temperatur, Breite der Anregungs- und Emissionsspalten).

### **Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute**

Die relativen Quantenausbeuten der zu untersuchenden Anthracene wurden unter konstanten Messbedingungen relativ zu der Fluoreszenzquantenausbeute zu Chininsulfat in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\phi_{\text{Fl}} = 0.546$ )<sup>84</sup> bestimmt.<sup>85</sup> Um zu gewährleisten, dass die zu bestimmende Probe und der Standard unter identischen Bedingungen gemessen werden, wurden jeweils die gleichen Küvetten verwendet und die Messung bei konstanter Temperatur und bei gleichen Einstellungen am Spektrometer (Messbereich, Anregungswellenlänge, Spaltweite, Einfallswinkel des Anregungsstrahls, Messgeschwindigkeit) durchgeführt. Die Fluoreszenzintensitäten wurden durch die Integration des Fluoreszenzsignals ermittelt. Die Quantenausbeute der zu bestimmenden Substanz wurde nach folgender Gleichung berechnet:



$$\Phi_{em} = \frac{I_{fa} \epsilon_s c_s}{I_{fs} \epsilon_a c_a} \Phi_{em\_fs}$$

Hierbei sind  $I_{fa}$  und  $I_{fs}$  die Fluoreszenzintensitäten des Anthracens (Index a) und der Standard-Verbindung (Index s),  $\epsilon_a$  und  $\epsilon_s$  die molaren Absorptionskoeffizienten des Acridiziniumsalzes und des Standards,  $c_a$  und  $c_s$  die Konzentrationen (jeweils  $10^{-5}$  M) und  $\Phi_{fs\_em}$  die Fluoreszenzquantenausbeute der Standard-Verbindung. Der Quotient aus den Quadraten der Brechungsindices  $n$  der verwendeten Lösungsmittel (der für gewöhnlich in obiger Gleichung als Faktor berücksichtigt wird) wurde bei der Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeuten vernachlässigt, da er in der Regel nicht signifikant von 1 abweicht.

### Untersuchung der Solvatochromie

Bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Lösungsmittel auf die Lage der Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima wurden die Proben nach der oben beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift (AAV2) hergestellt.

V-33: *Absorptionsspektren (cjm-A-79, cjm-A-105, cjm-A-123, cjm-A-134, cjm-A-155, cjm-A-178, cjm-B-29, cjm-B-31, cjm-B-54, cjm-B-110, cjm-C-46, cjm-C-156, cjm-D-50)*

Es wurden nach AAV2 Lösungen der Anthracenderivate ( $10^{-4}$  M) hergestellt und UV-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Die Lage der charakteristischen langwelligen Absorptionsbande der untersuchten Anthracenderivate ist in den Tabellen 2.1 und 2.2 aufgeführt.

V-34: *Emissionsspektren (cjm-A-89, cjm-A-105, cjm-A-134, cjm-A-124, cjm-C-47, cjm-C-157, cjm-D-49, cjm-D-51)*

Nach AAV2 wurden Probelösungen der Anthracenderivate ( $10^{-5}$  M) in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt und deren Fluoreszenzeigenschaften bestimmt. Die lösungsmittelabhängige Lage der Emissionsmaxima der Anthracenderivate ist in den Tabellen 2.1 und 2.2 angegeben.

### **Untersuchung der Wechselwirkung der Anthracene mit Metallkationen und Säuren**

V-35: *Wechselwirkung mit Säure (cjm-A-123, -121, -132, -169, cjm-B-155, -164, cjm-C-156, -157, cjm-D-12)*

Zu 2 ml der methanolischen Lösung des Anthracenderivates ( $10^{-4}$  M für die Absorptionsmessungen,  $10^{-5}$  M für die Fluoreszenzmessungen) in der Küvette wurde mittels einer Eppendorf-Pipette 10  $\mu$ l 0.5 M Salzsäure zugegeben und die Lösung durch vorsichtiges Schütteln gemischt. Nach einer Äquilibrierungszeit von 5 min wurde die Lösung vermessen. Die Anregungswellenlänge bei den Emissionsspektren betrug  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm.

V-36: *Wechselwirkung mit Metallkationen (cjm-A-63, -122, -125, -127, -130, -131, -132, -133, -140, -141, -142, cjm-B-158, -164, -165, -166, -167, -168, cjm-C-176, -177, -188, -190, -192)*

Zu 2 ml der methanolischen Lösung des Anthracenderivates ( $10^{-5}$  M) in der Fluoreszenzküvette wurde mittels einer Eppendorf-Pipette jeweils in Titrationsschritten von 5  $\mu$ l die entsprechende Metallsalzlösung (1 M  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in Wasser) zugegeben und die Lösung durch vorsichtiges Schütteln gemischt. Nach einer Äquilibrierungszeit von 5 min wurde die Lösung vermessen. Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm.

V-37: *Spektrophotometrische Bestimmung der  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte des Oxazolins 7i und des Pyridylanthracens 7j (cjm-B-166 und cjm-D-8)*

Durch Wendepunktanalyse einer Säure-Base-Titration wird auf sehr einfachem Weg der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert einer Verbindung bestimmt.<sup>86</sup> Voraussetzung dafür ist ein einigermaßen symmetrischer Kurvenverlauf in Bezug auf den  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert. Der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert wird im Schnittpunkt des Graphen mit der halben Höhe zwischen der unprotonierten und der protonierten Form (entsprechend dem Wendepunkt des Graphen) abgelesen.

Zu 2 ml der Lösung des Anthracenderivates ( $10^{-4}$  M) in Methanol in der UV-Küvette wurde mittels einer Eppendorf-Pipette jeweils in Titrationsschritten von 10  $\mu$ l 0.1 N HCl zugegeben und die Lösung durch vorsichtiges Schütteln gemischt. Nach einer Äquilibrierungszeit von 5 min wurde die Lösung vermessen.

V-38: Wechselwirkung von **7i** mit chiraler Weinsäure (*cjm-B-154, -155, cjm-C-20, -22, -23, -24, -25, -26, -57, -59, -60, -61, -63, -64, -65, -79, -80, -98, -100, -107*), Camphersulfonsäure (*cjm-C-8, -10, -17, -19, -58*), Ketopinsäure (*cjm-C-38, -39, -54, -56, -102, -103*) und Mandelsäure (*cjm-C-53, -55, -99, -101, -108, -109, -110, -111, cjm-D-69, -70, -71, -72, -74*)

Zu 2 ml der Lösung des Anthracenderivates ( $10^{-5}$  M) in Acetonitril oder Dichlormethan in der Fluoreszenzküvette wurde mittels einer Eppendorf-Pipette jeweils in Titrationschritten von 5  $\mu$ l die entsprechende Säure ( $4 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-4}$  M Lösung in Acetonitril) zugegeben und die Lösung durch vorsichtiges Schütteln gemischt. Nach einer Äquilibrierungszeit von 5 min wurde die Lösung vermessen. Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm.

Um einen Unterschied in der Fluoreszenzlöschung des Emissionsmaximums bei  $\lambda = 449$  nm der beiden Enantiomere **R-7i** und **S-7i** durch die Säurezugabe festzustellen und zu quantifizieren, wurden für die spektrofluorimetrischen Titrationsen der Phenyloxazoline die relativen Intensitäten  $I_0/I$  gegen die Säure-Konzentration aufgetragen (Stern-Volmer-Plots). Der im idealen Fall lineare Abschnitt dieser Stern-Volmer-Auftragungen sollte dazu genutzt werden, um nach folgender Formel aus der Steigung des Graphen die Stern-Volmer-Konstante  $K_{\text{SV}}$  zu bestimmen.

$$\frac{I_0}{I} \approx 1 + K_{\text{SV}}[\text{Säure}]$$

## Kristallographische Daten von 9q

**Tabelle 4.1:** Kristallgraphische Daten von **9q**, kristallisiert aus Methanol/Dichlormethan:

Berechnete Formel	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	492.59
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
<i>a</i> [Å]	9.2593(11)
<i>b</i> [Å]	12.8616(15)
<i>c</i> [Å]	13.5952(16)
α [°]	64.259(2)
β [°]	71.206(2)
γ [°]	75.856(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1370.2(3)
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.194
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.082
F <sub>000</sub>	528
Kristallgröße [mm <sup>-3</sup> ]	0.7 × 0.7 × 0.2 mm
θ-Bereich für Datensammlung	1.72 bis 25.41°
Indexbereich <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexe (gesammelt)	5029
Unabhängige Reflexe	4119
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix (kleinste Quadrate von F <sup>2</sup> ) SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)
Genauigkeit von F <sup>2</sup>	1.058
Letzte <i>R</i> -Indices <sup>a, b</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>RI</i> = 0.0574, <i>wR2</i> = 0.1571
<i>R</i> -Indices <sup>a, b</sup> (alle Daten)	<i>RI</i> = 0.0673, <i>wR2</i> = 0.1648

$$^a RI = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}; w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P}; P = \frac{[\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2]}{3}$$

## 5 Literatur und Anmerkungen

- <sup>1</sup> C. Eggeling, J. Widnengren, R. Rigler, C. A. M. Seidel in *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine* (Hrsg.: W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert), Springer Verlag, Berlin, **1999**, Kapitel 10.
- <sup>2</sup> (a) M. Kriegmair, R. Baumgartner *et al.*, *Urology* **1994**, *44*, 836. (b) H. Fukuda, A. M. C. Battle, P. A. Riley, *Int. J. Biochem.* **1993**, *25*, 1407.
- <sup>3</sup> H. Bouas-Laurent, A. Castellán, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43–55.
- <sup>4</sup> (a) T. Brotin, J.-P. Desvergne, F. Fages, R. Utermöhlen, R. Bonneau, H. Bouas-Laurent, *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 34. (b) S. Schoef, H. Güsten, C. von Sonntag, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 305. (c) *Photophysics of Aromatic Molecules*, (Hrsg.: J. B. Birks), Wiley Interscience, London, **1970**.
- <sup>5</sup> P. M. Goodwin, W. P. Ambrose, R. A. Keller, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 607.
- <sup>6</sup> P. Nanjappan, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1826.
- <sup>7</sup> (a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566. (b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, C. P. McCoy, P. R. S. Maxwell, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1443–1448. (c) A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 302–308. (d) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, D. Marquis, L. Perez-Garcia, J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 81–89. (e) C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- <sup>8</sup> (a) R. Y. Tsien in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, (Hrsg.: J.-P. Desvergne, A. W. Czarnik) Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, **1997**, Vol. 492, Kapitel 9. (b) D. Masilamani and M. E. Lucas in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, (Hrsg.: J.-P. Desvergne, A. W. Czarnik) Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, **1997**, Vol. 492, Kapitel 11. (c) H. Yang, C. Bohne, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *86*, 209. (d) W. Iwanek, J. Mattay, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *67*, 209. (e) T. Yorozu, K. Hayashi, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5480. (f) P. Tundo, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1760. (g) T. Grady, S. J. Harris, M. A. Smyth, D. Diamond, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3775.

- <sup>9</sup> (a) V. J. Pugh, Q.-S. Hu, L. Pu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3784–3787. (b) L.-Z. Gong, Q.-S. Hu, L. Pu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2358–2367.
- <sup>10</sup> (a) H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne in *Photochromism, Molecules and Systems*, (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, 561–630. (b) S. McN. Sieburth, N. T. Cunard, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6251–6282. (c) S. Paul, S. Stein, W. Knoll, K. Müllen, *Acta Polymer.* **1996**, *47*, 67–73. (d) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 609–612.
- <sup>11</sup> (a) J. Daub, M. Beck, A. Knorr, H. Spreitzer, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1399–1404. (b) M. Irie, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1367–1371. (c) A. P. de Silva, C. P. McCoy, *Chem. Ind.* **1994**, 992–996.
- <sup>12</sup> H.-D. Becker, H.-C. Becker, V. Langer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1996**, *97*, 25–32.
- <sup>13</sup> (a) D. Marquis, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7984–7996. (b) J.-P. Desvergne, N. Bitit, A. Castellan, M.- Webb, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1988**, 1885–1894. (c) H. Saki, S. Kobayashi, K. Iwasaki, S. Ohara, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3103–3107.
- <sup>14</sup> Y.-C. Lin, B. Kachar, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5542–5551.
- <sup>15</sup> (a) G. Mehta, v. Singh, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 881–930. (b) Ref. 10b.
- <sup>16</sup> Lateral (= seitlich) steht für die Positionen 1–8 im Anthracen. Manche Autoren benutzen synonym den Begriff „*peri*-Substitution“.
- <sup>17</sup> Bei Kopf-Kopf-Dimeren (KK) liegt C-9-C-9'-Verknüpfung und C-10-C-10'-Verknüpfung, bei Kopf-Schwanz-Dimeren (KS) liegt C-9-C-10'-Verknüpfung und C-10-C-9'-Verknüpfung der Anthracene vor.
- <sup>18</sup> Das Präfix *syn* oder *anti* gibt die relative Lage der Aromaten im Dimer zueinander an. *Syn* bedeutet, dass zwei identisch substituierte Aromaten im Dimer übereinander liegen. *Anti* bedeutet, dass zwei verschieden substituierte Aromaten übereinander liegen.
- <sup>19</sup> F. Fages, J.-P. Desvergne, I. Frisch, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1413–1415.
- <sup>20</sup> (a) Ref. 12. (b) Ref. 13a. (c) J.-P. Desvergne, N. Bitit, A. Castellan, M.- Webb, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1988**, 1885–1894. (d) Ref. 13c. (e) Ref. 14.

- 21 A. Ueno, F. Moriwaki, Y. Iwama, I. Suzuki, T. Osa, T. Ohta, S. Nozoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7034–7036.
- 22 Y. Ito, *Synthesis* **1998**, 1–32.
- 23 G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 609–612.
- 24 J. R. Scheffer, J. Yang in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, New York, **1995**, Kapitel 16.
- 25 C. F. Huebner (Ciba Ltd.), Ger. Offen. DE 1957947, **1970**.
- 26 E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2882–2883.
- 27 H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183–184.
- 28 P. W. Rabideau, J. B. Hamilton, L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4465–4466.
- 29 J. Brewer, H. Heaney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 811–812.
- 30 H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3932–3933.
- 31 H. E. Zimmerman, D. Armesto, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3065–3112.
- 32 W. Adam, O. De Lucchi, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5747–5753.
- 33 (a) H. E. Zimmerman, R. S. Givens, R. M. Pagni, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6096–6108. (b) H. E. Zimmerman, C. O. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4366–4376. (c) C. O. Bender, S. S. Shugarman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 934–935. (d) C. O. Bender, D. W. Brooks, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1684–1689.
- 34 R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869.
- 35 C. V. Asokan, S. A. Kumar, S. Das, N. P. Rath, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5890–5893.
- 36 (a) G. Rattray, J. Yang, A. D. Gudmundsdottir, J. R. Scheffer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 35–38. (b) H. E. Zimmerman, H. M. Sulzbach, M. B. Tollefson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6548–6556.
- 37 A. R. Snow, D. M. Cottrell, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3734–3744.
- 38 H. Ihmels, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1595–1600.
- 39 (a) J. Bourson, J. Pouget, B. Valeur, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4552–4557. (b) J. P. Dix, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1981**, *14*, 638–651.
- 40 P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 702–722.

- 41 (a) Ref. 3. (b) H.-D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145–172. (c) J.-P. Desvergne, F. Fages, H. Bouas-Laurent, P. Marsau, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1231–1238.  
 (d) Ref. 10a. (e) S. McN. Sieburth, N. T. Cunard, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6251–6282. (f) Ref. 10c. (g) Ref. 13a. (h) J.-P. Desvergne, N. Bitit, A. Castellan, M. Webb, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1988**, 1885–1894. (i) Ref. 13c.
- 42 A. I. Meyers, D. L. Temple, D. Haidukewych, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2787–2793.
- 43 H. W. Gschwend, A. Hamdan, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2008–2009.
- 44 D. S. English, W. Zhang, G. A. Kraus, J. W. Petrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2980–2986.
- 45 T. R. Kelly, N. D. Parekh, E. N. Trachtenberg, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5009–5013.
- 46 G. Metz, *Synthesis* **1972**, 612–614.
- 47 J.-L. Pozzo, G. M. Clavier, M. Colomes, H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6377–6390.
- 48 F. A. McCormick, D. J. Marquardt, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5169–5172.
- 49 H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum* 19. Auflage, Barth Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1993**, 417–441.
- 50 M. Miyano, C. R. Dorn, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 268–274.
- 51 Y. Isomura, N. Ito, H. Homma, T. Abe, K. Kubo, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 3168–3178.
- 52 H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9353–9372.
- 53 V. Malinowski, L. Tumir, I. Piantanida, M. Zinic, H.-J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3785–3795.
- 54 P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*; The Royal Society of Chemistry: London, **1997**; Kapitel 4.
- 55 J. C. Koziar, D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 334.
- 56 T. Yorozu, K. Hayashi, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5480–5484.
- 57 J. Lin, Q.-S. Hu, M.-H. Xu, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 2088–2089.
- 58 (a) M. A. Fox, M. D. Wooten, *Langmuir* **1997**, *13*, 7099–7105. (b) Y.-C. Lin, B. Kachar, R. G. Weiß, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5542–5551. (c) H.-D. Becker, H.-C.



- Becker, V. Langer, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry* **1996**, *97*, 25–32. (d) Ref. 21.  
 (e) T. Takami, T. Kokubo, K. Ichimura, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1485–1491.
- 59 H. Ihmels, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8641–8642.
- 60 (a) M. Klessinger, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 773–778. (b) M. Klessinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 597–599. (c) J. Bentzien, M. Klessinger, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4887–4894.
- 61 V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216–236.
- 62 J. Schulze, *Dissertation*, Universität Würzburg **1990**.
- 63 R. A. Barber, P. de Mayo, K. Okada, S. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4995–4997.
- 64 H. E. Zimmerman in *Organic Photochemistry*; (Ed. A. Padwa), Marcel Dekker Inc., New York, **1991**, Vol. 11, 1–36.
- 65 (a) J. Chen, J. R. Scheffer, J. Trotter, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3251–3274. (b) Ref. 36b. (c) J. R. Scheffer, J. Yang in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; (Eds. W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, New York, **1995**, 204–221. (d) M. C. Sajimon, D. Ramaiah, S. A. Kumar, N. P. Rath, M. V. George, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5421–5428. (e) V. Nair, G. Anilkumar, J. Prabhakaran, D. Maliakal, G. K. Eigendorf, P. G. Williard, *Photochem. Photobiol., A* **1997**, *111*, 57–59.
- 66 (a) Ref. 38. (b) H. Ihmels, B. Engels, K. Faulhaber, C. Lennartz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2854–2864.
- 67 M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2089–2107.
- 68 (a) M. Garcia-Garibay, *Dissertation*, University of British Columbia, **1989**. (b) Ref. 26.
- 69 (a) H. E. Zimmerman, W. T. Grünbaum, R. T. Klun, M. G. Steinmetz, T. R. Welter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 228–230. (b) H. E. Zimmerman, T. R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4131–4145. (c) H. E. Zimmerman, R. L. Swafford, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3069–3083.
- 70 C. Santiago, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3380–3381.
- 71 C. Santiago, K. N. Houk, R. A. Snow, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7443–7445.
- 72 (a) Ref. 36a. (b) R. A. Snow, D. M. Cottrell, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3734–3744.

- 73 (a) M. C. Sajimon, D. Ramaiah, S. A. Kumar, N. P. Rath, M. V. George, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5421. (b) Ref. 36a.
- 74 (a) C. O. Bender, D. S. Clyne, D. Dolman, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 70–76. (b) R. K. Russell, R. E. Wingard Jr., L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7483–7491. (c) H. E. Zimmerman, R. S. Givens, R. M. Pagni, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6095–6108. (d) Eine neuere Zusammenfassung thermischer Umlagerungen: H. Quast, M. Heubes, T. Dietz, A. Witzel, M. Boenke, W. R. Roth, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 813–822.
- 75 M. D. Banciu, M. D. Stanescu, A. Petride, L. Parvulescu, M. Pop, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2513–2517.
- 76 H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154.
- 77 (a) W. Adam, H. M. Harrer, F. Kita, W. M. Nau, *Adv. Photochem.* 1998, *24*, 205. (b) Y.-D. Wu, C.-L. Wong, K. W. K. Chan, G.-Z. Yi, X.-K. Jiang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 746–750.
- 78 W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- 79 (a) J. Leonard, B. Lygo, G. Procter in *Praxis der organischen Chemie* (Hrsg.: G. Dyker), VCH, Weinheim, Deutschland, **1996**. (b) W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- 80 Ref. 45. Diese Reaktionssequenz beginnt mit der ortho-Lithiierung des N,N-Diethylamids der Anissäure; wesentlich bessere Ausbeuten wurden mit dem lithiierten 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazolin erzielt.
- 81 A. R. Wartini, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1161–1170.
- 82 Das Signal der CH<sub>2</sub>-Gruppe läßt sich nicht eindeutig identifizieren. Bei etwa 40 ppm ist ein sehr breites, schwaches Signal zu erkennen, das nahezu im Rauschen untergeht. Erklärbar ist dies durch die beiden möglichen Mesomeriestrukturen. Das entsprechende Multipllett im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta = 3.30\text{--}3.70$  ppm, für das man eigentlich ein Quartett erwartet, ist ebenfalls sehr breit.
- 83 H. Quast, J. Schulze, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 509–512.
- 84 *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1108–1114.
- 85 J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024.
- 86 J. Polster, H. Lachmann, *Spectrometric Titrations*, VCH, Weilheim, **1989**, 39–48.

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Synthese und Untersuchung der photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften Donor-Akzeptor-substituierter Anthracenderivate“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 19.12.2003

Christian Mohrschladt

# Lebenslauf

## Zur Person

Christian Jens Mohrschladt

Spitalseeplatz 13

97421 Schweinfurt

geboren 14.10.1971 in Oldenburg (Oldb.)

deutsche Staatsangehörigkeit

verheiratet

## Schulbildung

08.1978 – 06.1982 Grundschule Klippkanne in Brake/Unterweser

08.1982 – 06.1984 Orientierungsstufe Nord in Brake/Unterweser

08.1984 – 05.1991 Gymnasium in Brake/Unterweser

28.05.1991 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

## Studium

10.1991 – 05.1999 Studium der Chemie an der Universität Bayreuth

20.10.1994 Vordiplom-Zeugnis

08.1998 – 05.1999 Diplomarbeit in Organischer Chemie bei Prof. Dr. Karlheinz Seifert, Thema: „Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen des Avarol-Typs“

10.05.1999 Diplom-Zeugnis

seit 07.1999 Promotionsstudium in Organischer Chemie bei PD Dr. Heiko Ihmels an der Universität Würzburg

## Berufl. Tätigkeit

seit 04.1995 Arbeitsschutzseminare

06.1997 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl Organische Chemie I der Universität Bayreuth

08.1997 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth

01.1998 – 02.1998 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl Pflanzenökologie I der Universität Bayreuth

11.1998 – 12.1998 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl Organische

		Chemie I/2 der Universität Bayreuth
	01.1999 – 04.1999	Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl Organische Chemie I/2 der Universität Bayreuth
	07.1999 – 04.2003	Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Würzburg
	seit 10.2003	Chemiker bei der Medi-Globe GmbH in Schweinfurt
<b>Weiterbildung</b>	seit 04.1995	Bildungsarbeit zu den Themen Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz
<b>Engagement</b>	04.1992 – 11.1997	Studentische Fachschaftsarbeit Universität Bayreuth (vier Jahre lang gewählter Studentenvertreter): Gründung des Arbeitskreises Labor und der Interessenvertretung Chemie, Erstellung eines Skriptes zur Einführung in die Arbeitssicherheit
	seit 04.1992	Mitarbeit im Arbeitskreis Arbeitssicherheit der Bundesfachtagung Chemie, Co-Autor und Redaktionsmitglied „ <i>Innovation von Unten – Arbeits- und Umweltschutzprojekte in Hochschullaboratorien</i> “ (Bundesfachtagung Chemie 2002)

## Publikationsliste

### Beiträge in Fachzeitschriften

H. Ihmels, A. Meiswinkel, C. J. Mohrschladt, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2865–2867.

*Novel Fluorescence Probes Based on 2,6-Donor-Acceptor-Substituted Anthracene Derivatives*

H. Ihmels, C. J. Mohrschladt, J. W. Grimme, H. Quast, *Synthesis* **2001**, 8, 1175–1180.

*Investigation of the Regioselectivity of the Di- $\pi$ -Methan-Rearrangement of 1,4-Dialkoxy-9,10-bis(methoxycarbonyl)dibenzobarrelenes in Solution and in the Solid State*

H. Ihmels, C. J. Mohrschladt, A. Schmitt, M. Bressanini, D. Leusser, D. Stalke, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2624–2632.

*Highly Regioselective Solid-State Photodimerisation of Naphthoquinolinizinium Salts*

Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, D. Stalke, *Angew. Chemie* **2003**, 115, 807–811.

*Einkristalle des disubstituierten Anthracens 9,10-(Ph<sub>2</sub>P=S)<sub>2</sub>C<sub>14</sub>H<sub>8</sub> detektieren selektiv und reversibel Toluol durch Festkörper-Fluoreszenz-Emission*

### Poster

C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, A. Meiswinkel: *Novel Derivatives of 6-Methoxy-2-anthracene Carboxylic Acid – Solvatochromism and Reversible Switching of Fluorescence Properties*, XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry, Dresden, 22.–27. Juli 2000.

C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, H. Quast: *Regioselectivity of the Di- $\pi$ -Methan-Rearrangement of 1,4-Dialkoxy-9,10-bis(methoxycarbonyl)dibenzobarrelenes in Solution and in the Solid State*, Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Würzburg, 23.–29. September 2001.

## Danksagung

Ganz alleine kann man eine solche Arbeit nicht vollbringen. Daher möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten vier Jahren so tatkräftig unterstützt haben.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Heiko Ihmels für die Überlassung und die gute Betreuung des interessanten Themas sowie die vielen Tipps und Ratschläge für die praktische Arbeit.

Für das ausgesprochen gute Klima möchte ich mich ganz herzlich bei unserer Arbeitsgruppe bedanken, die im Laufe der Jahre von der „Subdivision“ zum „richtigen“ Arbeitskreis Ihmels gewachsen ist: Verena Deutloff, Katja Faulhaber, Andrea Hofmann, Hubert Krauß, Daniela Otto, Andreas Schmitt, Michael Schneider, Michael Schraut, Michael Waidelich, Tina Weigand und Kathrin Wissel. Danke natürlich auch an „meine“ Azubis: Roswitha Skrabala (die einen sehr großen Anteil an der Synthese und Untersuchung der Phenyloxazoline hat), Manuela Deppisch, Saskia Rust und Peggy Seibt (die mich gerade zum Schluss meiner Arbeit tatkräftig unterstützt und motiviert hat). Es ist schon erstaunlich, was wir alles so „nebenbei“ geschafft haben. Bei den Korrekturlesern Daniela, Schmitti, Schrauti, und Micha W. möchte ich mich für die schnelle und gründliche Arbeit bedanken.

Danke auch an den Arbeitskreis Adam für die gute und angenehme Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Aktivitäten. Mein besonderer Dank gilt dabei unserer „AkA-Social-Managerin“ Agi, die sich um so vieles gekümmert hat und immer für den AkA und die SDI da war.

Was wäre ein Doktorand ohne die Unterstützung durch das Technische Personal? Vielen Dank an alle Angestellten des Instituts für Organische Chemie sowie der Zentralwerkstatt.

Und danke an all die Lehramts-Praktikanten, denen nicht nur ich als Assistent hoffentlich etwas beibringen konnte, sondern von denen auch ich eine Menge gelernt habe. Es war eine wunderschöne Zeit in Würzburg, die ich nicht missen möchte.

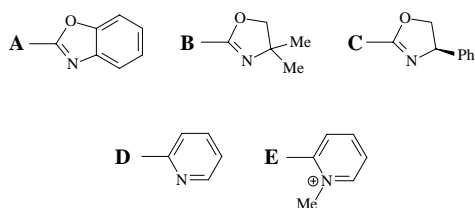
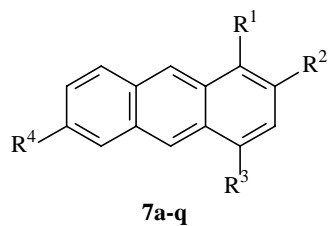
Mein größter Dank gilt natürlich meiner Frau Martina. Sie hat mich nach Kräften unterstützt, meine besonders in den letzten Monaten nicht immer guten Launen ertragen, mir den Rücken freigehalten und somit sehr viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

And though I know I hate to leave from this land that I love,  
there's a new tomorrow waiting, yes it's shining on the freedom road.  
Oh sometimes it's going to be lonely, sometimes it may be sad,  
but I've got to keep on going until I hold that promised land in the palms of my hands.  
Nothing ventured, nothing gained or won without a hard fight.  
We would never reach the sun without trying.  
And when we're a million miles from home out in the starry night,  
we will see we're not alone, in the heavens out on freedom road.

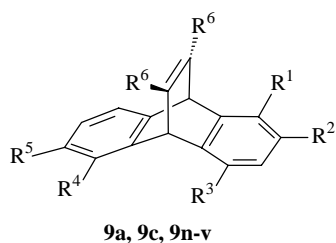
Chris de Burgh, "Leather on my shoes"



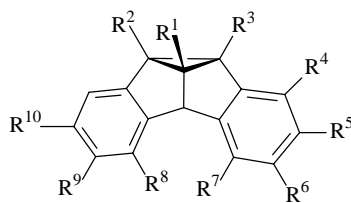
## Strukturtafel



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>7a</b>	H	Me	H	MeO
<b>7b</b>	H	CO <sub>2</sub> H	H	MeO
<b>7c</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	MeO
<b>7d</b>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu	H	MeO
<b>7f</b>	H	CONEt <sub>2</sub>	H	MeO
<b>7g</b>	H	A	H	MeO
<b>7h</b>	H	B	H	MeO
<b>7i</b>	H	C	H	MeO
<b>7j</b>	H	D	H	MeO
<b>7k</b>	H	E	H	MeO
<b>7m</b>	H	H	H	H
<b>7n</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H
<b>7o</b>	H	H	H	MeO
<b>7p</b>	MeO	H	MeO	H
<b>7q</b>	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H

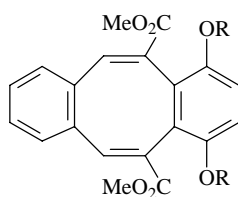


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
<b>9a</b>	H	Me	H	H	MeO	CO <sub>2</sub> Me
<b>9c</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	MeO	CO <sub>2</sub> Me
<b>9m I</b>	H	H	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9m II</b>	H	H	H	H	H	H
<b>9n</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9o</b>	H	H	H	H	MeO	CO <sub>2</sub> Me
<b>9p</b>	MeO	H	MeO	H	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9q</b>	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9r</b>	CN	H	H	CN	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9s</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	H	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9t</b>	Cl	H	H	Cl	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9u</b>	MeO	H	H	MeO	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>9v</b>	H	CN	H	H	H	D



**10a I - 10v I**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>
<b>10a I</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	Me	H	H	H	MeO
<b>10a II</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	Me	H	H	H	MeO
<b>10a III</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	Me	H	H	H	MeO	H
<b>10a VI</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	H	Me	H	H	H	MeO	H
<b>10c I</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	MeO
<b>10m</b>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
<b>10m I</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	H	H	H	H
<b>10n I</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	H
<b>10o I</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	H	H	H	MeO
<b>10o II</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	H	H	H	H	MeO
<b>10o III</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	H	H	MeO	H
<b>10o VI</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	H	H	H	MeO	H
<b>10p I</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	MeO	H	H	MeO	H	H	H
<b>10p II</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	MeO	H	H	MeO	H	H	H
<b>10p III</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	H	MeO	H	H	MeO	H	H	H
<b>10q I</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	H	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	H	H
<b>10q II</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	H	<i>t</i> -BuCH <sub>2</sub> O	H	H	H
<b>10r I</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	CN	H	H	H	CN	H	H
<b>10r II</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	CN	H	H	H	CN	H	H
<b>10s I</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H
<b>10s II</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H
<b>10t I</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
<b>10t II</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	Cl	H	H	H	Cl	H	H
<b>10u I</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	MeO	H	H	H	MeO	H	H
<b>10u II</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	MeO	H	H	H	MeO	H	H
<b>10v I</b>	D	H	D	H	H	CN	H	H	H	H



**11p, q**

**11p:** R = Me

**11q:** R = CH<sub>2</sub>*t*-Bu